



引用格式:王培远,李韶丹,王申,等. 三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 材料的合成及其超级电容性能分析 [J]. 轻工学报,2017,32(2):78-83.

中图分类号:O631.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.2.012

文章编号:2096-1553(2017)02-0078-06

# 三维花状 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 材料的合成及其超级电容性能分析

## Preparation of three dimensional flower-like $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ and its supercapatance properties

王培远,李韶丹,王申,李雁楠,吴琼,孙淑敏

WANG Pei-yuan, LI Shao-dan, WANG Shen, LI Yan-nan, WU Qiong, SUN Shu-min

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料;超级电容;赝电容

### Key words:

three dimensional flower-like  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ; supercapactor; pseudocapacitance

**摘要:**通过水热及后续的热处理过程合成三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料,利用 XRD, XPS 和 SEM 对该材料的晶型、元素构成和表面形貌进行表征,并对其超级电容性能进行分析,结果表明: 1) 所合成的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料结晶度不高. 2) 含有不同价态的 Ni 和 Co 元素,存在的两个氧化还原对  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  为赝电容的产生提供了两个活性中心. 3) 作为超级电容器电极材料,由纳米片组成的三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料表现出良好的超级电容性能.

收稿日期:2016-04-22

基金项目:国家自然科学基金项目(21301159)

作者简介:王培远(1979—),男,河南省南乐县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为电化学材料.

通信作者:孙淑敏(1980—),女,河南省封丘县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能材料.

**Abstract:** Three dimensional flower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was prepared by a hydrothermal method and annealing treatment. XRD, XPS and SEM were used to characterize the crystallization, element composition and morphology of synthesized material. The results showed that: 1) The crystallinity of the synthesized NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material was not high. 2) The material contained Ni and Co elements with different valences. The presence of the Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> provided two active centers for the generation of pseudocapacitance. 3) As supercapacitor electrode material, the three dimensional flower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> displayed excellent electrochemical performance.

## 0 引言

随着能源危机和环境污染的不断恶化,新型储能材料和储能装置的研发,可再生能源(风能、太阳能等)的高效储存与利用,成为当今的研究热点. 超级电容器,又称为电化学电容器,以其功率密度高、可快速充放电和循环寿命长等特点,被认为可以部分替代传统的化学电池用于车辆的牵引电源和启动能源<sup>[1-2]</sup>. 电极材料是超级电容器研究的重点. 根据储能原理,电极材料可分为双电层电极材料和赝电容电极材料. 其中,各类碳材料主要被用作双电层电极材料,金属氧化物和导电高分子材料常被用作赝电容材料. 由于电化学反应发生在两相界面,电子和离子同时参与反应,因此,电极材料的结构和形貌对其电化学性能有很大的影响<sup>[3-5]</sup>. 目前,研制具有特定结构且电化学性能良好的电极材料是提高超级电容器性能的重要途径.

在众多的赝电容金属氧化物材料中,廉价二元金属氧化物 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种典型的尖晶石型混合价态金属复合氧化物, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中存在的两个氧化还原对 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> 和 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 为赝电容的产生提供了两个活性中心. 特别是相比于单一的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 本身具有较好的导电性. 较高的理论比电容和导电性使其成为理想的超级电容器电极材料<sup>[6]</sup>. 目前,多种形状的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料已被制备并用作超级电容器电极材料,如 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米线、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米片和三维海胆状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 这些材料都显示出优异的电化学性能<sup>[7-9]</sup>. 虽然多级结构的

NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料已引起人们的广泛关注,但是其合成过程大多需要精确控制反应参数,比较繁琐. 本文拟通过简单的水热与后续热处理方法制备具有多级结构的三维花状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并研究其作为超级电容器电极材料的电化学性能, 以期为高性能超级电容器电极材料的合成奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂: 四水乙酸镍 Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 四水乙酸钴 Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产; 无水乙醇, 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司产; 泡沫镍, 工业品, 太原力源锂电科技中心产; PTFE, 工业品, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产; 科琴黑, 工业品, 上海翠科化工有限公司产.

主要仪器: D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 产; ESCALab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国热电公司产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 日本电子公司产; CHI660D 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司产; KQ-300GVDV 型超声仪, 昆山市超声仪器有限公司产; DZF-6020 型真空干燥箱, 上海一恒仪器产; RH basic-1 型搅拌器, 艾卡(广州)仪器设备有限公司产; 100-ML 反应釜, 天合科研协作中心产.

### 1.2 实验

#### 1.2.1 三维花状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的制备 称取

2 mmol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 4 mmol  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于 40 mL 无水乙醇和 20 mL 去离子水的混合液中, 在室温下磁力搅拌 0.5 h, 超声处理 0.5 h. 然后将混合溶液装入聚四氟乙烯反应釜中, 在 180 °C 下恒温反应 6 h. 待反应完全冷却至室温, 抽滤, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤, 并将滤渣在 60 °C 下真空干燥 12 h. 最后将得到的粉末在 300 °C 于管式炉中煅烧 4 h, 即可得到产物.

**1.2.2 材料的表征** 采用 X 射线衍射仪对所得产物进行 XRD 测定: 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, Cu  $\text{K}\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ , 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ . 利用扫描电子显微镜观察产物的形貌: 将样品置于导电胶带上, 加速电压 20 kV. 采用 XPS 对所得材料的成分和氧化态进行分析: 以 Mg  $\text{K}\alpha$  为激发源, 所得谱图的结合能以 C 的标准峰位进行校正. 使用 CHI660E 电化学工作站进行电化学测试: 采用三电极体系, 饱和甘

汞为参比电极, 活性炭为辅助电极, 电解液为  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ . 产品的比电容计算:

$$C = It/\Delta V \quad \text{①}$$

其中,  $C$  为比电容/ $(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ ,  $I$  为电流密度/ $(\text{A} \cdot \text{g}^{-1})$ ,  $t$  为放电时间/s,  $\Delta V$  为测试电压范围/V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 材料的 XRD 和 XPS 图谱分析

$\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的 XRD 图谱如图 1a) 所示. 由图 1a) 可以看出, 在  $19.08^\circ, 31.31^\circ, 36.72^\circ, 44.51^\circ, 58.89^\circ$  和  $65.08^\circ$  时的特征衍射峰, 分别对应尖晶石结构  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的 (111), (220), (311), (400), (511) 和 (440) 晶面 (JCPDS card no. 20 - 0781), 但衍射峰强度不高, 说明经水热和热处理后得到的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料结晶度不高. 利用 XPS 仪对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的成分和氧化态进行分析, XPS 全扫描图谱见图 1b).

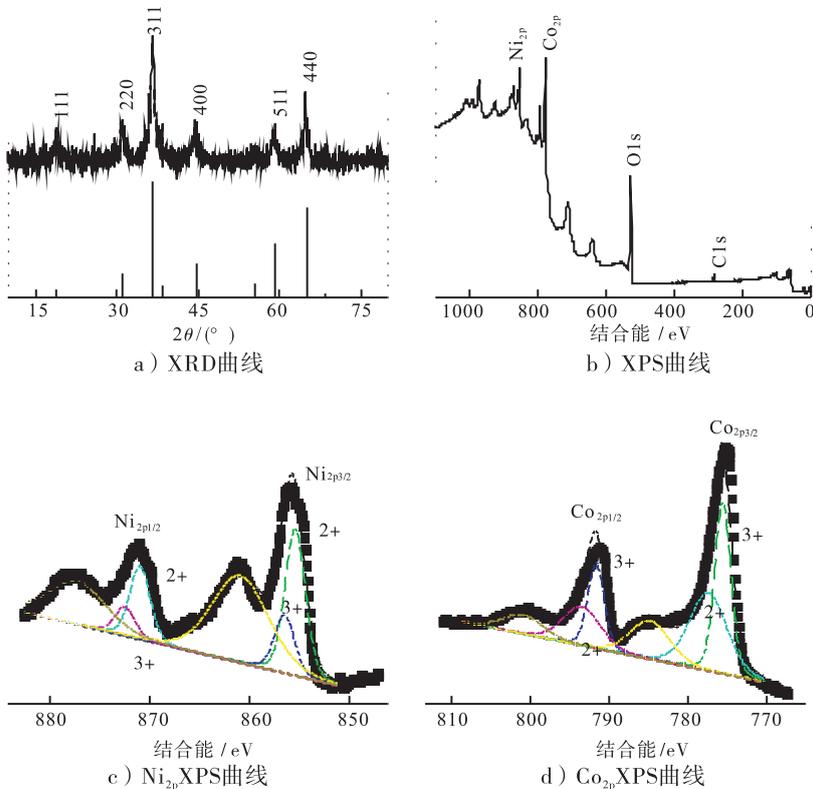


图 1  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的 XRD 和 XPS 曲线

Fig. 1 XRD pattern and XPS spectra of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

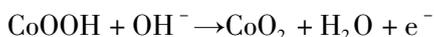
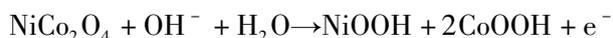
从图 1b)可以看出, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料含有 Ni, Co 和 O 元素. 图 1c)为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的 Ni<sub>2p</sub> XPS 图谱及拟合曲线. 由图 1c)可以看出, 结合能为 854.68 eV 的峰归属为 Ni<sup>2+</sup>, 结合能为 855.88 eV 的峰归属为 Ni<sup>3+</sup>. 图 1d)为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的 Co<sub>2p</sub> XPS 图谱及拟合曲线. 由图 1d)可以看出, 781.78 eV 的峰归属为 Co<sup>2+</sup>, 结合能为 779.88 eV 的峰归属为 Co<sup>3+</sup>[<sup>10</sup>]. 综合以上 XPS 结果可知, 合成的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料含有不同价态的 Ni 元素和 Co 元素, 其中存在的两个氧化还原对 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> 和 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 为赝电容的产生提供了两个活性中心.

## 2.2 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的形貌分析

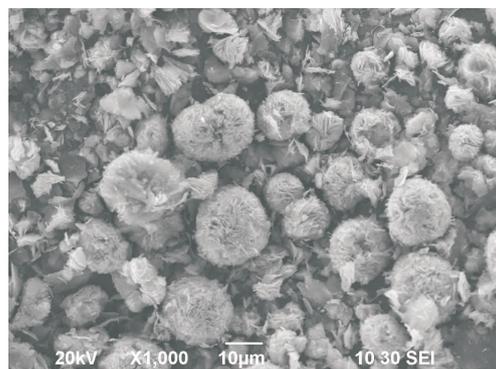
图 2 为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的 SEM 图. 由图 2a)可以看出, 合成的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料为直径 10 ~ 15 μm 的微米球. 通过更高倍率的 SEM 图片 (图 2b)—d)) 可以清晰地看出, 这些三维花状微米球由纳米片组成, 其三维结构有利于电解质的传递, 而纳米片的二维结构为表面电化学反应提供了更多活性位, 使所制得的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料具有较好的电容性能 [<sup>11-13</sup>].

## 2.3 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的电化学性能分析

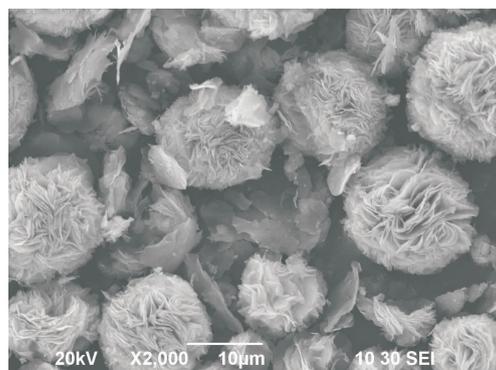
利用三电极体系对所合成的三维花状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的电化学性能进行了测试, 结果见图 3. 图 3a)为在 6 mol/L KOH 溶液中, 不同扫描速率下 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的循环伏安曲线. 由图 3a)可以看出, 在 -0.1 ~ 0.5 V 电压范围内, 循环伏安曲线存在明显的氧化还原峰, 表明三维花状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料具有明显的赝电容特性, 其电容主要来自 MO/MO—OH (M = Ni 和 Co) 相关的法拉第氧化还原反应 [<sup>14-15</sup>]. 其储能机理如下:



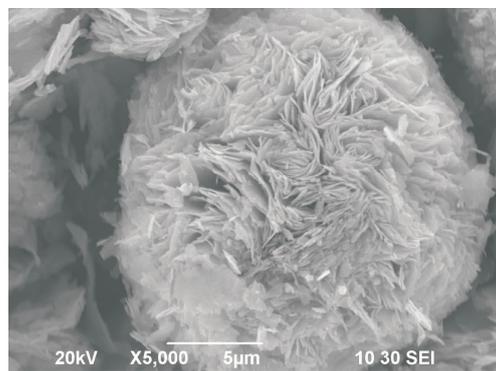
另外, 在不同的扫描速率下, 循环伏安曲线几乎保持了相同的形状, 且在每个电压逆转时



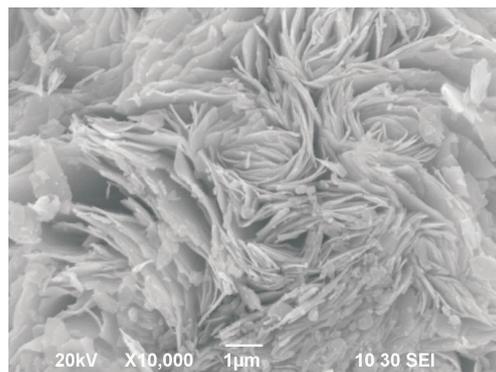
a) × 1000



b) × 2000



c) × 5000



d) × 10 000

图 2 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的 SEM 图Fig. 2 SEM images of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

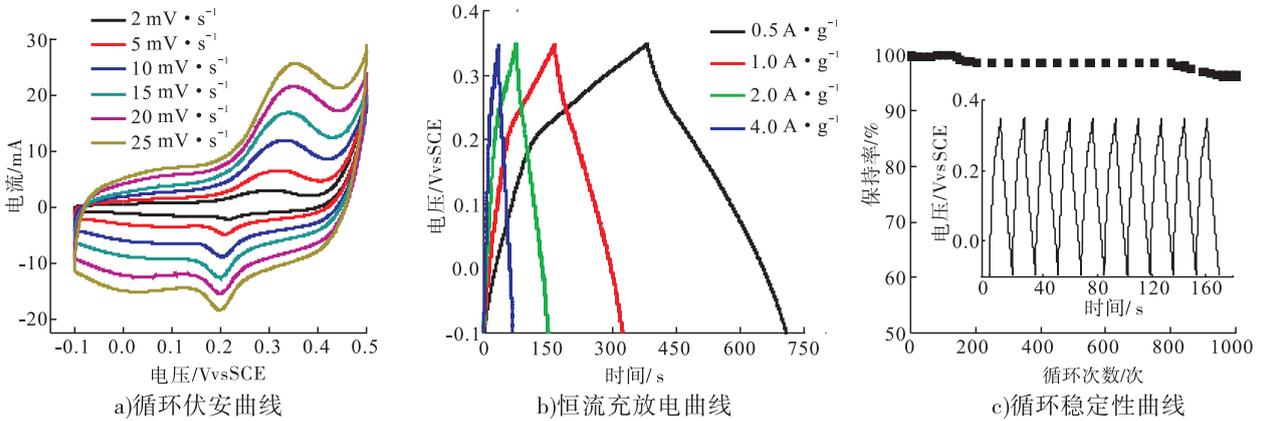


图3  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的循环伏安曲线、恒流充放电曲线和循环稳定性曲线

Fig. 3 CP, CV and cycle stability of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

电流都能快速响应,说明该材料具有优异的电化学电容性质。

为了更好地了解三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的电容性能,在不同电流密度下进行了恒流充放电测试,结果见图 3b)。由图 3b) 可以看出,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的充放电电压与时间呈非直线型关系,表现出赝电容特性。根据公式①,在  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $4.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,该材料的比电容分别为  $362 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $355 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $328 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $293 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知,当电流密度从  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  增大到  $4.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ,该材料比电容的保持率为 80.9%,结合 SEM 结果可知,其优异的倍率特性是由其三维花状多级结构所致。

作为超级电容器电极材料,循环稳定性也是一个重要的参数。图 3c) 为三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极材料的循环稳定性曲线。由图 3c) 可以看出,140 次循环之后,比电容下降较明显,这可能是因为循环过程中  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极材料表面活性物质脱落所致。另外,在经过 800 次循环后,比电容也明显下降,这可能是由于多次充放电循环后电极材料的结构发生一定变化所致。1000 次充放电循环后,电极材料比电容保持率仍维持在 96.4%,这说明由二维纳米片组成、

有独特三维花状结构的该电极材料,在高倍率下充放电具有良好的循环稳定性。

### 3 结论

本文利用简单的水热及后续的热处理过程合成了由二维纳米片组成的三维花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料。通过对该材料的晶型、元素构成及表面形貌进行表征,以及对其超级电容性能进行分析得出结论: 1) 该材料结晶度不高。2) 含有不同价态的 Ni 和 Co 元素,存在的两个氧化还原对  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  为赝电容的产生提供了两个活性中心。3) 作为超级电容器电极材料表现出良好的超级电容性能。当电流密度为  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,比电容为  $326 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 当电流密度为  $4.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,比电容为  $293 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,电容保持率为 80.9%; 在电流密度为  $4.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下,经 1000 次循环后,比电容保持率为 96.4%,仅衰减了 3.6%。对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的结构优化能够提高其电化学性能,同时促进新型电极材料的研究和发展。

### 参考文献:

- [1] FAGGIOLI E, RENA P, DANIEL V, et al. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 1999, 84

- (2):261.
- [2] YANG Z B, REN J, ZHANG Z, et al. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11):5159.
- [3] SUN S M, WANG P Y, FANG S M, et al. Fabrication of MnO<sub>2</sub>/nanoporous 3D graphene for supercapacitor electrodes [J]. *Materials Letters*, 2015, 145:141.
- [4] ZEIGER M, JACKEL N, MOCHALIN V N, et al. Review: carbon onions for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2013, 4(9):3172.
- [5] 闫福丰, 张园厂, 董晓东, 等. MnO<sub>2</sub>/石墨烯/聚噻吩复合材料的制备与充放电性能研究 [J]. *郑州轻工业学院学报(自然科学版)*, 2014, 29(4):1.
- [6] LIU S N, WU J, ZHOU J, et al. Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoneedles grown on three dimensional graphene networks as binder-free electrode for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176:1.
- [7] DU J, ZHOU G, ZHANG H, et al. Ultrathin porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15):7405.
- [8] JIANG H, MA J, LI C. Hierarchical porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires for high-rate supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(37):4465.
- [9] CHEN Y J, QU B, HU L, et al. High-performance supercapacitor and lithium-ion battery based on 3D hierarchical NH<sub>4</sub>F-induced nickel cobaltate nanosheet-nanowire cluster arrays as self-supported electrodes [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20):9812.
- [10] KHALID S, CAO C, AHMAD A, et al. Microwave assisted synthesis of mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets as electrode material for advanced flexible supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(42):33146.
- [11] SUN S, WANG S, WANG P Y, et al. Hydrothermal synthesis of MnOOH/three dimensional reduced graphene oxide composite and its electrochemical properties for supercapacitors [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2015, 3(42):20944.
- [12] CHEN H, JIANG J, ZHANG L, et al. Facile synthesized porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> flowerlike nanostructure for high-rate supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248:28.
- [13] WANG Y, SHI Z, HUANG Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30):13103.
- [14] AN C, WANG Y, HUANG Y, et al. Novel three-dimensional NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hierarchitectures: solvothermal synthesis and electrochemical properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(3):385.
- [15] ZHANG D, YAN H, LU Y, et al. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure materials: morphology control and electrochemical energy storage [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(42):15887.