

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.001

溶剂热法制备形貌可控的 NiCo_2O_4 超电材料及其性能研究

苏 展¹, 于金山¹, 裴 锋², 郝春艳¹, 董 浩³, 郭振宇³, 王宏智^{3*}

(1. 国网天津市电力公司电力科学研究院, 天津 300384; 2. 国网江西省电力有限公司电力科学研究院, 江西 南昌 330077; 3. 天津大学化工学院应用化学系, 天津 300350)

摘要: 采用溶剂热法, 通过改变溶剂的组成, 合成了具有微球簇状、片层、针状和海胆结构的 NiCo_2O_4 样品, 探讨了不同相貌结构的形成原因, 考察了样品的电化学性能。实验结果表明, 水热反应中溶剂比例不同, 其介电常数不同, 从而影响合成产物 NiCo_2O_4 形貌。针状结构的 NiCo_2O_4 -15 样品有着 $94.032 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面积, 在 1 A/g 的电流密度下比电容高达 1808.6 F/g , 同时在 10 A/g 电流密度下循环 1000 次后容量保持率为 80 %, 表现出优良的电化学性能和循环稳定性, 在超级电容器材料领域具有应用前景。

关键词: 超级电容器; 钴酸镍; 介电常数; 溶剂热法

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

Preparation of NiCo_2O_4 Supercapacitor Electrode Materials with Controllable Morphology by Solvent-Thermal Method and Research of Their Properties

SU Zhan¹, YU Jinshan¹, PEI Feng², HAO Chunyan¹, DONG Hao³, GUO Zhenyu³,
WANG Hongzhi^{3*}

(1. Tianjin Electric Power Research Institute, State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300384, China; 2. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330077, China; 3. Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: NiCo_2O_4 samples with the structure of microsphere cluster, lamellar, needle and sea urchin were synthesized by solvothermal method with different solvent composition. The formation reasons of different morphologies and structures were discussed and the electrochemical properties of the samples were investigated. The experimental results show that the different proportion of solvent in the hydrothermal reaction will lead to different dielectric constant, and finally affect the morphology of the synthetic product NiCo_2O_4 . The needle structure NiCo_2O_4 -15 sample has a high specific surface area of $94.032 \text{ m}^2/\text{g}$, with a specific capacitance of 1808.6 F/g at the current density of 1 A/g , and a capacity retention rate of 80 % after circulating 1000 times at the current density of 10 A/g . The excellent electrochemical performance and cyclic stability indicate that it has a broad application prospect in the field of supercapacitor materials.

Keywords: supercapacitor; NiCo_2O_4 ; dielectric constant; solvothermal method

收稿日期: 2020-04-24

修回日期: 2020-05-26

*通信作者: 王宏智(1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 新能源材料、金属基复合材料、电沉积与化学沉积等。

超级电容器既具有电容器快速充放电的特性,同时又具有电池的储能特性,由于其高功率密度,长循环寿命和体积小等独特的特性,已获得了大量的关注,在发电系统的能量存储和电动汽车电源使用方面拥有着广泛的应用前景^[1-2]。通常,基于能量存储机制,超级电容器可以定义为两种主要类型,即双电层电容器和赝电容电容器^[3]。相较于双电层电容器,使用过渡金属氧化物作为电极材料的赝电容电容器有着良好的结构和电化学性能。许多过渡金属氧化物如NiO、镍钴氧化物、MnO₂、RuO₂^[4-8],已广泛应用于超级电容器的电极材料。

近年来,二元或三元过渡金属氧化物因其优异的电化学性能和导电性而受到人们的广泛关注。二元金属氧化物,如NiCo₂O₄、MnCo₂O₄、CuCo₂O₄、ZnCo₂O₄在超级电容器中展现了优异的性能^[9-11]。值得注意的是,NiCo₂O₄的电阻比镍氧化物和钴氧化物低得多,表现出更好的氧化还原性和导电性^[12-13]。

一般来说,NiCo₂O₄的形貌和尺寸会极大的影响其电化学性能,使用不同的制备方法可以得到不同形貌的NiCo₂O₄。Bhagwan等^[14]通过共沉淀法制备了六角形纳米结构的NiCo₂O₄,组装得到的非对称超级电容器有着24.5 Wh/kg能量密度以及175 W/kg的高功率密度。Wang等^[15]通过添加SDS使NiCo₂O₄的形貌由海胆状转变为花状,其比电容达到了1737 F/g。Zhang等^[16]通过两步阴极电沉积方法成功地合成了直接生长在碳布上的分层NiCo₂O₄/MnO₂核-壳纳米片阵列,在2 mA/cm²时具有3.81 F/cm²的高比电容。

本论文采用溶剂热法,控制相同的水热温度,改变溶剂中水和乙醇的比例,获得了一系列形貌不同的NiCo₂O₄样品,考察了样品的电化学性能。探究了溶剂比例对NiCo₂O₄形貌和电化学性能的影响规律,为溶剂热法制备形貌可控的过渡金属氧化物提供借鉴思路。最佳工艺条件得到的NiCo₂O₄材料在1 A/g的充放电电流密度下比电容达到了1808 F/g的比容量,且具有良好的倍率性能和循环性能。

1 实验

1.1 NiCo₂O₄电极材料的制备

精确称量2 mmol的CoCl₂·6H₂O和1 mmol的NiCl₂·6H₂O并分别溶于总量为30 mL但体积比不同的水和乙醇的混合溶液中,待充分溶解后,用滴管将

NiCl₂溶液逐滴加入到CoCl₂溶液中,搅拌30 min后,向混合液中加入20 mmol尿素,继续搅拌30 min,随后将溶液移入100 mL水热釜内衬中,转移至烘箱并于120 °C下反应12 h,降至室温后取出,使用去离子水与无水乙醇多次抽滤洗涤,然后将样品置于60 °C烘箱内干燥12 h,得到NiCo₂O₄前驱体。之后将前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以1 °C/min的升温速率加热到300 °C,煅烧2 h得到NiCo₂O₄。

实验中控制溶剂水和乙醇总体积30 mL,水与乙醇的体积比分别为1:5,1:2,1:1,5:1,制备的样品分别命名为NiCo₂O₄-5, NiCo₂O₄-10, NiCo₂O₄-15, NiCo₂O₄-25。

1.2 物理表征

借助日本理学的D/MAX-2500 X-射线衍射仪分析(XRD)分析NiCo₂O₄的晶体结构(Cu靶K α 辐射源, $\lambda=1.54056$ Å),扫描范围为10°~80°。采用BEL-Mini仪器分析材料的比表面积及孔径。其中比表面积依据BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算得出,孔径分布通过DFT(Density Functional Theory)方法得到。采用日本S4800场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和JEM-2100F透射电子显微镜(TEM)对制备的材料进行了形貌和微观结构的研究。X射线光电子能谱(XPS)测试在具有Al K α 辐射的PHI 1600光电子能谱仪上进行。

1.3 电化学测试

电极使用泡沫镍作为集流体,将样品、导电炭黑与聚四氟乙烯按8:1:1的比例混合,使用压片机压成薄片,活性物质质量约为2 mg。使用三电极系统进行电化学循环伏安(CV),恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试:表面涂有活性材料的泡沫镍作为工作电极、铂箔和饱和甘汞电极分别作为辅助电极和参比电极。CV测试扫描速率为5、10、20、30、40和50 mV/s。GCD电流密度为1~40 A/g。EIS测量频率为100 kHz~0.01 Hz,开路电位的交流扰动为5 mV。所有电化学测试的电解液为6 mol/L KOH,室温。

2 结果与讨论

2.1 形态结构表征

图1为样品NiCo₂O₄-15的X射线衍射图。从图中曲线可以看出,样品在 $2\theta=18.9^\circ$ 、 31.1° 、 36.7° 、 44.6° 、 55.4° 、 59.1° 、 64.9° 处出现衍射峰,分别对应

NiCo_2O_4 晶体(JPCDS 20-0781)^[17]的(111), (220), (311), (400), (422), (511), (440)晶面。不同溶剂比例制备的其他样品的 XRD 谱图与样品 NiCo_2O_4 -15 一致, 各衍射曲线的特征峰尖锐且相差微小, 说明所制备的样品的结晶程度和晶粒尺寸基本一致且结晶度较好, 均为 NiCo_2O_4 。图 2 是 NiCo_2O_4 -15 样品的拉曼光谱图, 图中检测到了 NiCo_2O_4 的 Co-O 和 Ni-O 振动峰, 在 183, 455, 503 和 642 cm^{-1} 处的振动峰分别对应 NiCo_2O_4 的 F_{2g} , E_g , F_{2g} 和 A_{1g} 振动模式。拉曼测试结果与 XRD 一致。

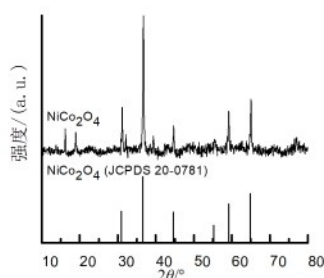


图 1 NiCo_2O_4 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of NiCo_2O_4

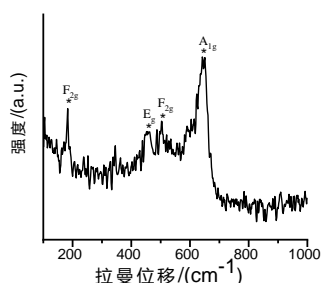


图 2 NiCo_2O_4 -15 的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of NiCo_2O_4 -15

图 3 是不同溶剂比例水热法制备的 NiCo_2O_4 样品的 SEM 照片。由图 3a 可知, 当溶剂中水和乙醇体积比为 1:5, 即水体积 5 mL, 乙醇 25 mL 时制备的 NiCo_2O_4 是以微球为单位的簇状形貌, 随溶剂比例的增大, 球形簇状结构逐渐展开, 大部份发生坍塌, 变成图 3b 所示少量花状片和大量完全平整的片状结构。当溶剂体积比达到 1:1 时, 花状片层结构已基本消失, 呈现大量针状结构, 并夹杂少量的片状结构(图 3c)。随着溶剂体积比增大到 5:1, NiCo_2O_4 散落分布的片状结构消失, 形成了分布紧密的刺状海胆微球。

图 4 为刺状海胆微球 NiCo_2O_4 -25 的 TEM 图和

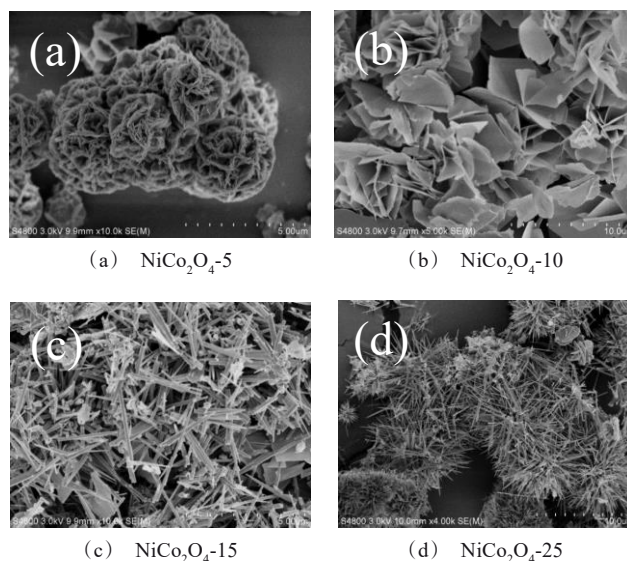


图 3 水热法制备的 NiCo_2O_4 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of NiCo_2O_4 prepared by hydrothermal method

SAED 图。图 4(a)中插图为样品针状边缘放大图。由图可知, 所制备的 NiCo_2O_4 样品表面由大量纳米针排列而成, 而中心区域颜色较深, 没有光线透过的孔隙结构, 这表明内部排列致密。图 4(b)为相应的 SAED 图, 根据计算得出衍射环从内向外依次对应 NiCo_2O_4 晶体的(311)、(400)、(511)、(400)晶面, 与 XRD 测试结果一致。

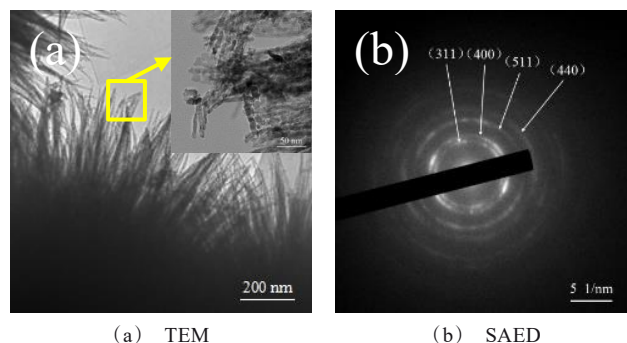


图 4 NiCo_2O_4 -25 晶体的 TEM 图(a)和 SAED 图(b)

Fig.4 TEM image (a) and SAED image (b) of NiCo_2O_4 -25 crystal

由 SEM 和 TEM 分析可知, NiCo_2O_4 的形貌与水热反应的溶剂组成有关, 溶剂的组成比例不同导致溶剂的介电常数发生变化, 进而影响产物的形貌^[18-19]。随着溶剂中 H_2O 的比例逐渐增加, NiCo_2O_4

的形貌由片状逐渐转换为针状。这一现象可由动力学控制的成核-溶解-再结晶的机理来解释^[20]。乙醇介电常数较小(24.5),溶解能力较弱,片状结构的 NiCo_2O_4 在其中可以保持稳定。而相比于乙醇, H_2O 介电常数更大(78.5),有着更强的溶解效应,因此片状结构的 NiCo_2O_4 在 H_2O 中进一步溶解,进而形成新的核子。当水和乙醇体积比=15 mL:15 mL时,溶剂的介电常数介于纯水和乙醇之间,因此 NiCo_2O_4 从片状转化为针状,得到了针状与少量片层相掺杂的形貌。

图5为针状结构的 NiCo_2O_4 -15的氮气吸-脱附曲线和孔径分布曲线。由图可知,样品的吸、脱附曲线不一致,等温吸附曲线为典型的IV型,且在相对压力 p/p_0 为0.6~1的区间内存在着清晰的脱附迟滞环,表明样品存在着多孔微观结构。溶剂体积比影响 NiCo_2O_4 样品的形貌,进而影响样品的孔径和比表面积。表1统计了样品 NiCo_2O_4 -5、 NiCo_2O_4 -11、 NiCo_2O_4 -15和 NiCo_2O_4 -25的孔径大小和比表面积,其孔径大小分别为15、10、8、20 nm,对应的比表面积分别为53.39、85.13、94.03、57.66 m^2/g 。可以看出,具有介孔结构的 NiCo_2O_4 -15具有更高的比表面积,因此相较于其他样品拥有更多的电化学反应活性位点,与电解液中离子接触更加充分,可以预测 NiCo_2O_4 -15将具备更优秀的电化学性能^[21-22]。

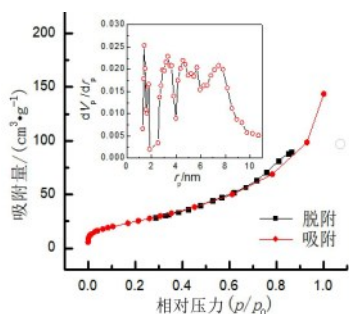


图5 NiCo_2O_4 -15样品的 N_2 吸-脱附曲线及孔径分布图

Fig. 5 N_2 absorption - desorption curves and pore size distribution of NiCo_2O_4 -15 samples

2.2 电化学测试

图6(a)为 NiCo_2O_4 -5、 NiCo_2O_4 -10、 NiCo_2O_4 -15和 NiCo_2O_4 -25四种电极材料在电位范围为0~0.4 V(vs SCE)的循环伏安曲线(CV),扫速20 mV/s。图6(b)为 NiCo_2O_4 -15样品在不同扫速下的CV曲线。由图可知,CV曲线上均存在明显的氧化还原峰,表明法

表1 不同 NiCo_2O_4 样品的孔径大小和比表面积

Tab.1 Pore diameter and specific surface area of different NiCo_2O_4 samples

样品	孔径大小/nm	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
NiCo_2O_4 -5	15	53.39
NiCo_2O_4 -10	10	85.13
NiCo_2O_4 -15	8	94.03
NiCo_2O_4 -25	20	57.66

拉第氧化还原反应是电极材料容量的主要来源。CV曲线所围成的面积与比电容呈正比,与其他材料相比, NiCo_2O_4 -15电极有更高的比电容。此外,当扫描速率从5 mV/s增加到50 mV/s时, NiCo_2O_4 -15电极的极化效应导致阳极峰向高电位方向移动,阴极峰向低电位方向移动。碱性电解质中相应的氧化还原反应可表示为下式^[23]。

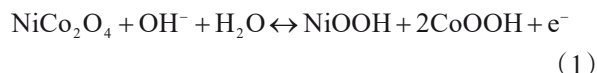
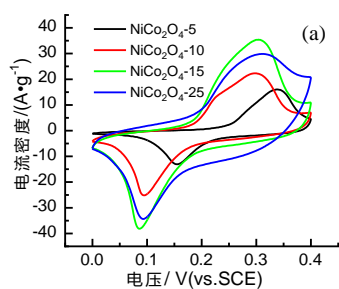
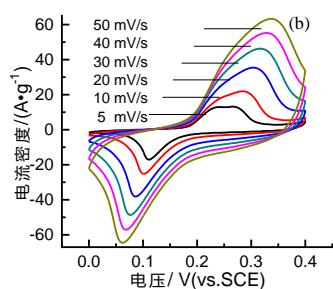


图7(a)为不同电流密度下 NiCo_2O_4 -15电极材料的GCD曲线。比电容可由以下公式计算得到: $C = It/m\Delta V$, I (A)是当前用于充放电过程中电流大小, t (s)是放电时间, m (g)是电极活性材料的质量, ΔV (V)为放电电压窗口。图7(b)为四种电极材料的倍率性能图。由图可知,随溶剂体积比的升高,即随着溶剂中 H_2O 的比例增加,同一电流密度下材料的比电容先升高后下降,在当体积比为1:1时达到比电容最高,为1808.6 F/g。同时,在10 A/g电流密度下, NiCo_2O_4 -5、 NiCo_2O_4 -10、 NiCo_2O_4 -15和 NiCo_2O_4 -25相对于1 A/g时的电容保持率分别为62.9%、60.8%、72.2%、80.8%。图8为四种 NiCo_2O_4 电极材料在10 A/g的大电流密度下1000次充放电循环寿命图。经计算, NiCo_2O_4 -15电极材料的电容保持率为80%,均高于 NiCo_2O_4 -5、 NiCo_2O_4 -11和 NiCo_2O_4 -25,说明针状结构的 NiCo_2O_4 -15电极材料具有更好的电化学性能。

为了进一步研究电极材料的电化学性能,对 NiCo_2O_4 -15、 NiCo_2O_4 -25电极进行了EIS测试。测试结果见图9a,图中插图为高频区放大图。EIS谱图包括高—中频区的圆弧和低频区的直线部分。图9b为拟合等效电路图,拟合电路由溶液电阻(R_s)、法拉第电荷转移电阻(R_{ct})、膜电容元件(C_p)和常数相元件(CPE)组成拟合结果可知, NiCo_2O_4 -15材料的溶液电阻和电荷转移电阻分别为0.76 Ω 和



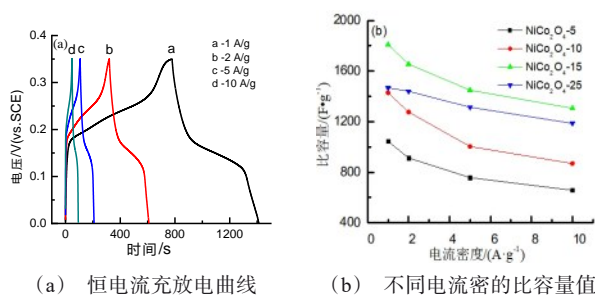
(a) CV 曲线



(b) CV 曲线

图 6 四种 NiCo_2O_4 样品在 20 mV/s 扫速下的 CV 曲线(a) 和 NiCo_2O_4 -15 样品不同扫速下的 CV 曲线(b)

Fig. 6 CV curves (a) of four NiCo_2O_4 samples at 20 mV/s scanning speed and CV curves (b) of NiCo_2O_4 -15 sample at different scanning speed



(a) 恒电流充放电曲线

(b) 不同电流密的比容量值

图 7 NiCo_2O_4 -15 的恒电流充放电曲线(a) 和四种电极材料在不同电流密度下的比容量值(b)

Fig. 7 The galvanostatic charge-discharge curves (a) of NiCo_2O_4 -15 and specific capacity of four electrode samples at various current densities (b)

0.93Ω , 均小于 NiCo_2O_4 -25 ($R_s: 1.29 \Omega, R_{ct}: 1.05 \Omega$), 证明其有着更好的界面接触效果, 电荷传递速度更快, 与充放电结果相吻合。

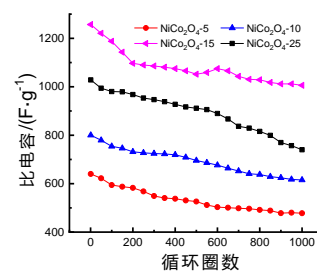
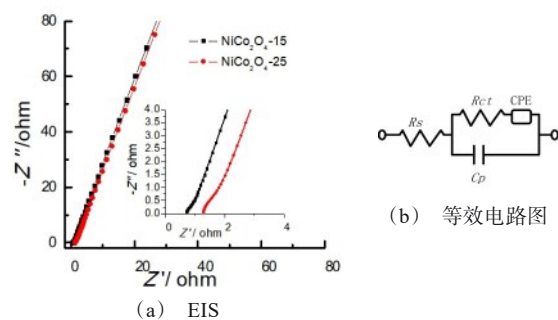


图 8 四种 NiCo_2O_4 电极材料的循环性能图

Fig. 8 Cyclic properties of four NiCo_2O_4 electrode materials



(a) EIS

(b) 等效电路图

图 9 NiCo_2O_4 -15 和 NiCo_2O_4 -20 电极材料的 Nyquist

Fig. 9 The Nyquist images of NiCo_2O_4 -15 and NiCo_2O_4 -20 and electrical equivalent circuit (b)

3 结论

(1) 本研究通过调节水热溶剂中水和乙醇的比例, 制备了不同形貌的 NiCo_2O_4 , 并对其进行了材料表征和电化学测试。

(2) 形貌分析可知, NiCo_2O_4 的形貌与溶剂组成有关, 溶剂的组成比例导致溶剂的介电常数发生变化, 进而会对影响产物的形貌, 水热反应产物形貌变化遵循成核-溶解-再结晶的机理。

(3) 电化学测试结果表明, 针状结构 NiCo_2O_4 较微球簇状结构、片状结构和海胆结构相比, 拥有更大的比表面积和更多的活性位点, 更有利与离子和电子传输, 材料的电化学性能最好。该电极材料在 1 A/g 的电流密度下具有 1808.6 F/g 的比电容, 在 10 A/g 的大电流密度下循环 1000 次后容量保持率为 80% 。

参考文献

- [1] Lin Z, Taberna P L, Simon P. Graphene-based supercapacitors using eutectic ionic liquid mixture electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 206: 446-451.
- [2] Zhou D, Lin H, Zhang F, et al. Freestanding MnO₂ nano-flakes/porous carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 161: 427-435.
- [3] Hsieh T H, Keh H J. Boundary effects on electrophoresis of a colloidal cylinder with a nonuniform zeta potential distribution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1): 343-354.
- [4] Zheng D, Zhao F, Li Y, et al. Flexible NiO micro-rods/nanoporous Ni/metallic glass electrode with sandwich structure for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 767-777.
- [5] Castro E. Electrochemical characterization of porous nickel-cobalt oxide electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(3): 255-261.
- [6] Chai Y, Li Z, Wang J, et al. Construction of hierarchical holey graphene/MnO₂ composites as potential electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1206-1212.
- [7] Zhang Y, Park S J. Incorporation of RuO₂ into charcoal-derived carbon with controllable microporosity by CO₂ activation for high-performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2017, 122: 287-297.
- [8] Yan Y, Li B, Guo W, et al. Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 329: 148-169.
- [9] Zhang Y, Li L, Su H, et al. Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors[J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 43-59.
- [10] Dubal D P, Gomez-Romero P, Sankapal B R, et al. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 377-399.
- [11] Li Y, Han X, Yi T, et al. Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 54-78.
- [12] Hu J, Li M, Lv F, et al. Heterogeneous NiCo₂O₄@polypyrrole core/sheath nanowire arrays on Ni foam for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 120-127.
- [13] Yang, M Y, Lv F C, Wang Z Y, et al. Binder-free hydrogenated NiO-CoO hybrid electrodes for high performance supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(40): 31725-31731.
- [14] Bhagwan J, Nagaraju G, Ramulu B, et al. Rapid synthesis of hexagonal NiCo₂O₄ nanostructures for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 509-517.
- [15] Wang H, Lu J, Yao S, et al. Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of flower-like NiCo₂O₄ microspheres with large specific surface area for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 187-195.
- [16] Zhang J, Wang Y, Yu C, et al. Hierarchical NiCo₂O₄/MnO₂ core-shell nanosheets arrays for flexible asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(2): 688-700.
- [17] Xu K, Yang J, Hu J. Synthesis of hollow NiCo₂O₄ nanospheres with large specific surface area for asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 511: 456-462.
- [18] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1025-1102.
- [19] Wu J, Lü X, Zhang L, et al. Dielectric constant controlled solvothermal synthesis of a TiO₂ photocatalyst with tunable crystallinity: a strategy for solvent selection [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(19): 2789-2795.
- [20] Xi G, Xiong K, Zhao Q, et al. Nucleation-dissolution-recrystallization: a new growth mechanism for -selenium nanotubes[J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(2): 577-582.
- [21] Feng X, Huang Y, Li C, et al. Controllable synthesis of porous NiCo₂O₄/NiO/Co₃O₄ nanoflowers for asymmetric all-solid-state supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 51-60.
- [22] Liu Z, Zhou W, Wang S, et al. Facile synthesis of homogeneous core-shell Co₃O₄ mesoporous nanospheres as high performance electrode materials for supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 137-144.
- [23] Wang X, Fang Y, Shi B, et al. Three-dimensional NiCo₂O₄@NiCo₂O₄ core-shell nanocones arrays for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 311-319.