

# 自支撑 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的合成及其 电化学性能表征

李艳华<sup>1,2</sup>, 王书桓<sup>1,2</sup>, 李 群<sup>1,2\*</sup>

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210;  
2. 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室, 河北 唐山 063210)

**摘要:**以泡沫镍(NF)为自支撑集流体,通过溶剂热法和焙烧处理制备了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  自支撑电极,利用 XRD、SEM、TEM、XPS、氮气吸附脱附对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的化学组成及微观结构进行表征,结果发现,由细小纳米颗粒组成的线状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  有序、垂直生长于 NF 骨架表面, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  具有的高比表面积和大量孔结构促进了电解液和电极间的充分接触,NF 作为基底有利于提高  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的结构稳定性。同时,对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  电极进行了电化学测试,结果表明, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  在 0.5 A/g 下的比电容达 1 095 F/g,10 A/g 的容量保持率为 68.3%,说明其具有良好的倍率性能。此外,经过 999 次循环, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的比容量为初始比电容的 82.3%。

**关键词:**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ ; 电极材料; 电化学性能; 高比电容

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0133-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.026

## Synthesis of self-supporting $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ electrode and characterization of its electrochemical performance

LI Yan-hua<sup>1,2</sup>, WANG Shu-huan<sup>1,2</sup>, LI Qun<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;  
2. Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** A self-supporting 3D  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  electrode is synthesized via solvothermal process and calcination treatment with Ni foam (NF) as self-supporting current collector. The chemical composition and microstructure of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  are observed by virtue of XRD, SEM, TEM, XPS and nitrogen adsorption-desorption isotherm. It is found that  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires composed of small nanoparticles vertically grow on NF skeleton surface in order. The high active specific surface area and numerous pores in  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  electrode are beneficial for the complete contact between electrolyte and electrode, and NF as substrate improves the structural stability of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires. What is more, the electrochemical performance of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  is characterized.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  shows a high specific capacitance of 1 095  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$  at 0.5  $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$  and a moderate capacitance retention of 68.3% at 10  $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$  which declares a good rate performance. In addition, the good capacitance retention of about 82.3% is achieved after 999 cycles.

**Key words:**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ ; electrode material; electrochemical performance; high specific capacitance

近年来,化石能源的大量消耗加剧了全球范围内的能源危机和环境污染,基于风能、太阳能、潮汐能等清洁的新能源技术受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。现阶段,超级电容器(SCs)作为一种高效的新型储能装置,具有比二次电池更高的功率密度和更长的循环寿命,弥补了传统电容器与可充电电池之间的差距<sup>[3-4]</sup>,此外,超级电容器还具有快速充放电能力、长循环寿命、工作电压安全等诸多优势<sup>[5-6]</sup>。

电极材料对 SCs 的电化学性能起决定作用<sup>[7]</sup>,过渡金属氧化物(TMOs)由于其多价态产生的高质电容和特有的电子结构<sup>[8-9]</sup>,广泛应用于 SCs 的储

能与转化领域并展现出巨大优势。尖晶石晶体结构型  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  因其高理论电容值(3 560 F/g)、低成本、高导电率、环境友好性、储量丰富等<sup>[10-12]</sup>,成为 SCs 领域极具吸引力和潜力的活性电极材料。柯等<sup>[13]</sup>合成了类花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,1 A/g 下比电容可达到 508 F/g。苏等<sup>[14]</sup>合成了针状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,经过 1 000 次循环,比电容保持在 80%。然而, $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极因其导电性低、氧化还原过程中易发生体积膨胀、活性比表面积低等在充放电过程中表现出局限性<sup>[15-16]</sup>,在三维(3D)自支撑集流体上原位生长  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  可以改善这些不足,并且还可以减少

收稿日期:2022-09-03;修回日期:2023-05-29

基金项目:国家自然科学基金项目((52104329);河北省自然科学基金项目(E2021209141,E2019209597);河北省高等学校科学技术研究项目(BJK2022003)

作者简介:李艳华(1998-),女,博士研究生,研究方向为二维材料的结构调控及性能优化,liyh@stu.ncst.edu.cn;李群(1990-),女,博士,副教授,研究方向为功能材料和高性能陶瓷的制备与应用,通讯联系人,liq@ncst.edu.cn。

$\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的脱落,降低电极电阻<sup>[17]</sup>,有利于促成优异的电化学性能。

笔者以 3D 泡沫镍(NF)为自支撑集流体,采用溶剂热法和进一步焙烧处理合成了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  自支撑电极,并对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的形貌结构和电化学性能如比电容、倍率性能、循环稳定性等进行了表征。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

将泡沫镍 NF( $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ )依次在丙酮、6 mol/L 盐酸、去离子水、无水乙醇中超声清洗 15 min,真空下  $60^\circ\text{C}$  干燥,待用。将 0.58 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.16 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 1 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  溶解于 20 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇的混合溶液中,磁力搅拌 20 min,将所得粉色溶液和上述 NF 一起置于反应釜,在烘箱中于  $90^\circ\text{C}$  下溶剂热反应 4 h,待自然冷却至室温后,取出 NF 样品,用去离子水和乙醇各清洗 3 次,在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 10 h;将获得的 NF 样品在  $300^\circ\text{C}$  下空气中焙烧 2 h,最终得到 3D  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  自支撑电极。为对比,在相同条件下合成了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  粉体。

所有的化学试剂均为分析纯,整个实验过程均使用去离子水。

### 1.2 样品的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, smartlab 型,日本 Rigaku 生产)研究样品的物相组成, Cu 靶,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ,扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ ;利用扫描电镜(FE-SEM, Quanta 650 FEG 型,美国 FEI 生产)表征样品的形貌和结构;通过能谱仪(EDS)分析样品的元素组成和分布;利用高分辨率透射电镜(HRTEM, JEM-2100Plus 型,日本 JEOL, 200 kV)观察样品的晶体结构;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha 型,美国 Thermo Scientific,  $\text{AlK}_\alpha$  射线)表征样品的化学价态;通过氮气吸脱附实验(Micromeritics, ASAP 2460 型,美国)表征样品的比表面积和孔径分布,比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算得出,孔径分布通过 Barret-Joyner-Halenda(BJH)方法获得。

### 1.3 样品电化学性能测试

将  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  粉体(3 mg/mL)、聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂、乙炔黑按  $m(\text{NiCo}_2\text{O}_4) : m(\text{PVDF}) : m(\text{乙炔黑}) = 8 : 1 : 1$  的比例溶解于 6 mL 二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,超声均匀,用移液枪吸取 3  $\mu\text{L}$  滴

覆于玻碳电极表面,  $50^\circ\text{C}$  烘干,得到  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极,玻碳电极上活性材料的质量约为 0.009 mg。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  自支撑电极上  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的质量约为 1.5 mg。以  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  自支撑电极为工作电极,铂片电极为对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极为参比电极,6 mol/L KOH 为电解液,在 CHI660E 电化学工作站三电极体系下进行循环伏安曲线(CV)、恒电流充放电曲线(GCD)、电化学阻抗谱(EIS)等电化学表征。

据 GCD 曲线,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  自支撑电极和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极的质量比电容  $C_m(\text{F/g})$  为:

$$C_m = I \times \Delta t / m \times \Delta V$$

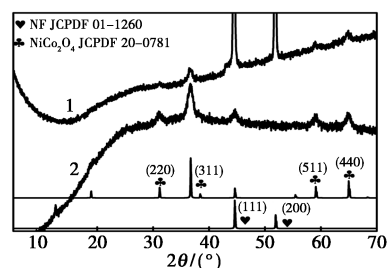
其中:  $I$  为放电电流, A;  $\Delta t$  为放电时间, s;  $m$  为电极活性材料的质量, g;  $\Delta V$  为工作电压窗口, V<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相、元素组成及形貌结构表征

#### 2.1.1 XRD 分析

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  中  $2\theta$  为  $31.2^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 、 $59.0^\circ$ 、 $64.9^\circ$  处的衍射峰分别对应  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (JCPDF 20-781) 的 (220)、(311)、(511) 和 (440) 晶面,  $2\theta$  为  $44.6^\circ$ 、 $52.0^\circ$  处的衍射峰则对应 NF (JCPDF 01-1260) 的 (111) 和 (200) 晶面,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的衍射晶面和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  中代表  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的晶面保持一致。没有其他杂质峰存在,说明样品纯度较高,表明  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的成功制备。相较于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  中  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的峰强明显降低,这是由于 NF 的衍射信号过强所致。



1— $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ ; 2— $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

图 1  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱

#### 2.1.2 SEM 分析

NF、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)~图 2(c)中可以看出,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  以纳米线阵列的形式高度有序、均匀、垂直生长于 NF 基底表面,形成了高效的线型电子传输路径,电极内部的电子传输加快。由图 2(d)中可以看出,球状

$\text{NiCo}_2\text{O}_4$  呈现互相粘连堆叠的形貌, 相较而言,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  暴露出更多的比表面积和活性位点, 有利于电解液离子的吸附和传递<sup>[19]</sup>。同时 NF 基底支撑了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , 有利于避免充放电过程中因离子嵌入和脱嵌导致的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线的体积膨胀和坍塌。

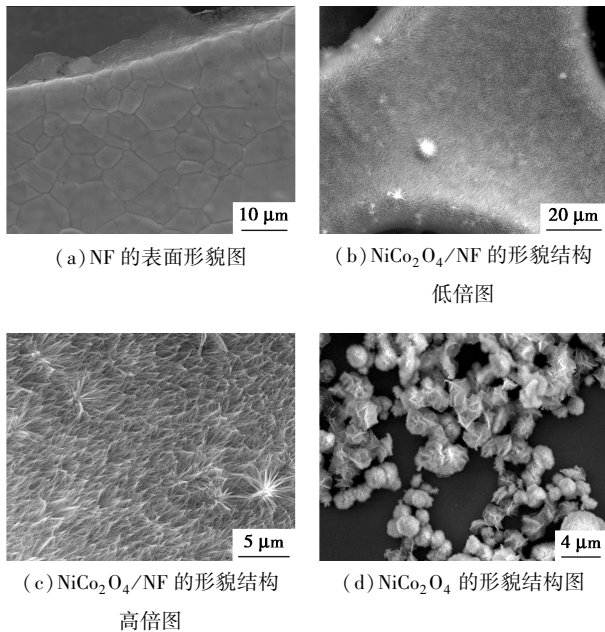


图2 NF、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 SEM 图

### 2.1.3 TEM 分析

为了进一步探究  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的微观结构, 对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  进行了超声, 剥落  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线的 TEM、HRTEM、SADE 和 mapping 图如图 3 所示。由

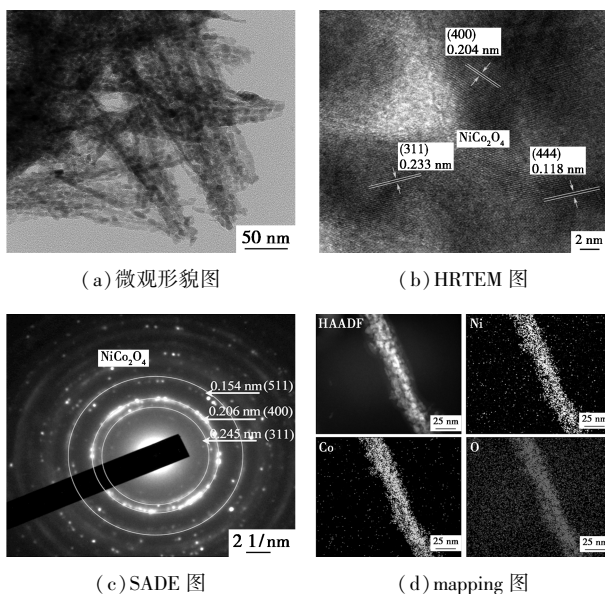


图3 剥落  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线的 TEM、HRTEM、SADE 和 mapping 图

图 3(a) 可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线由大量纳米颗粒组成, 这与文献[20]的研究结果一致。纳米颗粒间存在的大量微孔为离子扩散提供了通道, 极大地缩短了离子传输路径, 提高了离子传输效率。由图 3(b) 中可以看出, 在 0.118、0.204、0.233 nm 处的晶格条纹间距分别对应着  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 (444)、(400)、(311) 晶面。由图 3(c) 中可以看出, 多个衍射环代表了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 (311)、(400)、(511) 晶面<sup>[21]</sup>。由图 3(d) 中可以看出,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 mapping 图表明了 Ni、Co、O 元素在  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线表面的均匀分布。

### 2.1.4 XPS 分析

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的 XPS 图谱如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的全谱图中可以看到 Ni 2p(856 eV)、Co 2p(781 eV)、O 1s(531 eV)、C 1s(285 eV) 特征峰的存在。从图 4(b) 中可以看出, 通过 Gaussian 拟合, Ni 2p 图谱中 855.5/873.5 eV 和 854.0/871.6 eV 处的拟合峰分别对应  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$ <sup>[22-23]</sup>, 从图 4(c) 中可以看出, 位于 781.7/796.6 eV 和 779.8/795.2 eV 处的拟合峰则对应  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$ <sup>[22-23]</sup>, 861.3/879.7 eV 和 786.1/804.1 eV 分别对应于 Ni 2p 和 Co 2p 的卫星峰, Ni 和 Co 元素的混合价态有利于促进  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的高赝电容。从图 4(d) 中可以看出, 529.3 eV(O1)、531.1 eV(O2)、532.9 eV(O3) 处的拟合峰分别对应于金属键氧 (Ni—O 或 Co—O)、氧缺陷和少量的吸附水<sup>[22,24]</sup>。

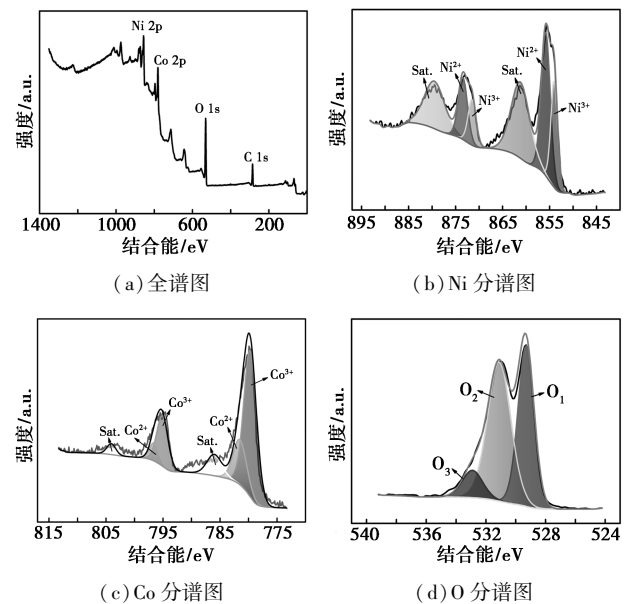
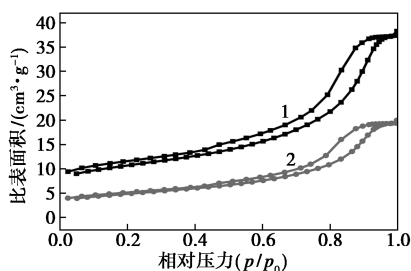


图4  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的 XPS 全谱图及其分谱图

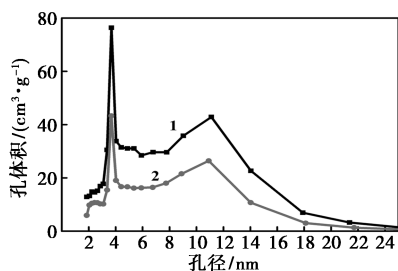
### 2.1.5 氮气吸脱附分析

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的氮气吸/脱附等温线及孔径分布如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 在

相对压力为 0.8 ~ 1.0 的区间内,相较于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的迟滞环更加明显,说明  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  内部具有更丰富的介孔结构,且  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的比表面积明显高于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,进一步证实了 SEM 的分析结果;从图 5(b) 中可以看出,2 种电极材料的孔径大小主要集中在 4 nm 和 11 nm 处,显示  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的孔体积更大。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的大比表面积和丰富的孔结构为离子吸附和传输提供了更多活性位点和传输通道,缩短了离子传输路径,促进了氧化还原反应的发生,有利于获得优异的电化学性能。



1— $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ ; 2— $\text{NiCo}_2\text{O}_4$   
(a)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的氮气吸/脱附等温线



1— $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ ; 2— $\text{NiCo}_2\text{O}_4$   
(b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的孔径分布

图 5  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的  
氮气吸/脱附等温线和孔径分布图

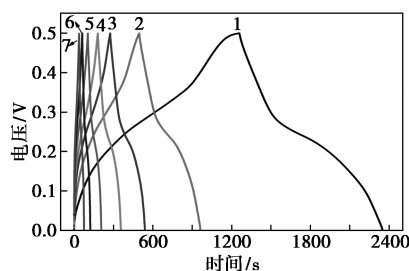
## 2.2 样品的电化学性能表征

### 2.2.1 GCD 曲线分析

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  在不同电流密度下和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 3 A/g 下的 GCD 曲线及比电容如图 6 所示。从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出,样品在充放电过程中都显示出明显的平台区域,对应 M-O/M-O-OH (M 为 Co, Ni) 可逆氧化还原反应的发生<sup>[25]</sup>,这也表明了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料的赝电容储能机制。经过计算,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 3 A/g 下的比电容分别为 1 050 F/g 和 124.8 F/g,表明  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  更高的电化学反应活性和储能力<sup>[26]</sup>,可归因于其充分暴露的活性面积和电极内部较快的电子传输。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  在不同的电流密度甚至 10 A/g 下仍然保持充放电时间几乎一致,这也说明了其优异的可

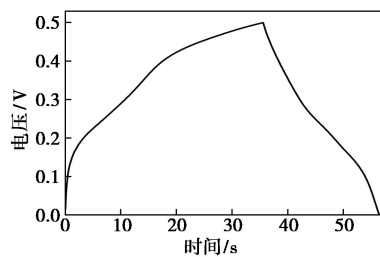
逆性。

从图 6(c) 中可以看出,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  在 0.5 A/g 和 10 A/g 下的比电容分别为 1 095 F/g 和 748 F/g, 10 A/g 下容量保持率约为 68.3%, 反应其良好的倍率性能。从图 6(d) 中可以看出, NF 基底提高了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的结构稳定性, 防止其在循环过程中因离子插层和脱层而坍塌, 经过 999 次循环,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的比电容保持率高达 82.3%, 表明  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  良好的循环性能。将  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的比电容、倍率

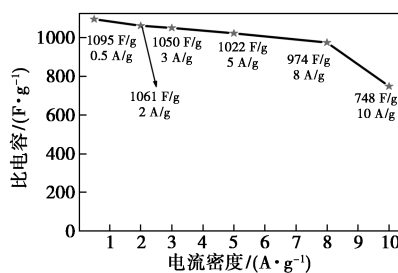


1—0.5 A/g; 2—1 A/g; 3—2 A/g; 4—3 A/g; 5—5 A/g;  
6—8 A/g; 7—10 A/g

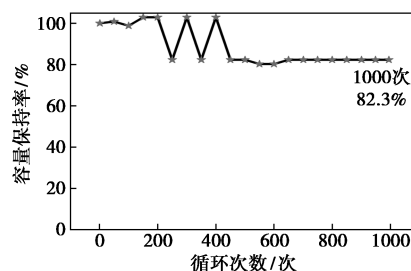
(a)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  在不同电流密度下的 GCD 曲线



(b) 3 A/g 下  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 GCD 曲线



(c)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  在不同电流密度下的比电容



(d)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  的比电容保持率

图 6  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的  
GCD 曲线及比电容

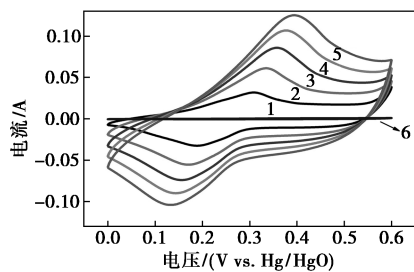
性能和循环稳定性与先前工作中的 Ni-Co 基电极材料的电化学性能进行了对比,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 表现出相对较高的比电容、良好的倍率性能和优异的循环稳定性。

表 1 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 和先前工作 Ni-Co 基电极材料的电化学性能对比

电极材料	比电容/ (F·g <sup>-1</sup> )	倍率性能	循环 稳定性	文献
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	200 (1 A·g <sup>-1</sup> )		90.5% (500 次)	[27]
Ag/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	527.4 (0.5 A·g <sup>-1</sup> )	75% (10 A·g <sup>-1</sup> )		[28]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NF	513.78 (1 A·g <sup>-1</sup> )		78.3% (1400 次)	[29]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NF	1095 (0.5 A·g <sup>-1</sup> )	68.3% (10 A·g <sup>-1</sup> )	82.3% (999 次)	本工作

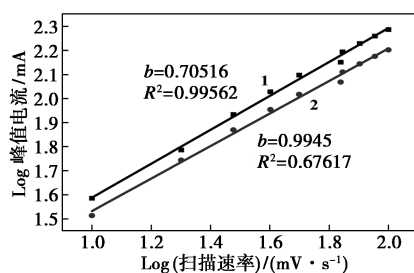
## 2.2.2 CV 曲线分析

NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 CV 曲线和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的 b 值拟合及表面电容贡献比分别如图 7、表 2 所示。从图 7(a) 中可以看出,在 50 mV/s 高扫速下 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 电极的 CV 图形状与 10 mV/s 下的保



1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—30 mV/s;4—40 mV/s;  
5—50 mV/s;6—NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 100 mV/s 下的 CV 曲线

(a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 在不同扫速下和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 100 mV/s 下的 CV 曲线



1—氧化峰;2—还原峰  
(b) 氧化和还原过程的 b 值拟合

图 7 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 CV 曲线和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的 b 值拟合及表面电容贡献比

表 2 不同扫描速率下 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 表面电容的贡献比

能量储存	扫描速率/(mV·s <sup>-1</sup> )				
	10	20	30	40	50
电容	25	39	59	63	67
扩散	75	61	41	37	33

持一致,表明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 电极优异的速率性能。同时氧化峰位和还原峰位随扫描速率的增大分别向电压的正向和负向偏移,这是由于电极材料阻力的增加<sup>[30]</sup>。此外,NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 封闭图形的面积远大于 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的面积,说明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 具有更高的储能能力。依据 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 在不同扫速下的 CV 曲线,可以探究 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的复合储能机理,公式  $i = av^b$  中, $i$  为峰值电流, $v$  为扫描速率, $a$  和  $b$  为可调的参数, $b=1$  为表面电容控制的储能行为, $b=0.5$  为扩散控制的储能行为<sup>[31]</sup>,由图 7(b) 可知,NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的氧化和还原过程经过拟合后的  $b$  值分别为 0.705 和 0.676,表明电极表面电容和扩散控制对电流的共同贡献。此外根据  $i = k_1v + k_2v^{1/2}$  可以将不同扫描速率下表面电容( $k_1v$ )和扩散控制( $k_2v^{1/2}$ )对电流的贡献分开<sup>[31]</sup>。从表 2 中可以看出,随扫描速率的升高,表面电容的贡献比呈上升趋势,表明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 内部的快速电荷转移和离子扩散。

## 2.2.3 EIS 分析

EIS 检测反应了电极内部的电化学反应动力学,NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的 Nyquist 曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,高频区曲线与实轴的截距  $R_s$  约为 0.65  $\Omega$ ,说明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的等效串联电阻较低,此外较小的半圆直径  $R_{ct}$  代表着低电荷转移阻力,得益于电极内部高效的电子传输路径,NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 拥有的丰富孔隙和大比表面积,提高了离子扩散速率,低频区直线的斜率较高。

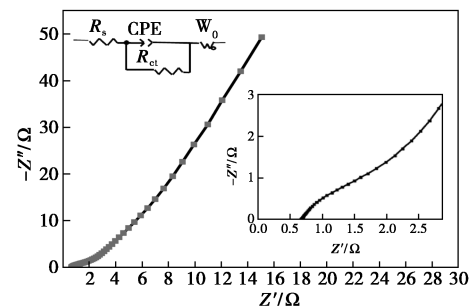


图 8 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 的 Nyquist 曲线  
(插图为曲线与实轴截距的放大图)

### 3 结论

采用溶剂热处理和焙烧处理,以泡沫镍(NF)为自支撑集流体,实现了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米线在 NF 表面的有序、垂直生长,形成具有稳定结构的自支撑 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 具有大活性比表面积、丰富的孔结构和高效的电子传递途径,电极内部电、离子传输能力强。NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 电极呈现优异的电化学性能,0.5 A/g 下的比电容可达 1 095 F/g,10 A/g 下的比电容达 748 F/g,保持率为 68.3%,说明其良好的倍率性能。此外 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 还具有良好的循环稳定性,经过 999 次循环,比电容保持为初始比电容的 82.3%。

### 参考文献

- [1] Yan W, Meng Z, Zou M, *et al.* Neutralization reaction in synthesis of carbon materials for supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122547.
- [2] Jin J, Dai Y, Lu J, *et al.* Hydrothermal synthesis of NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials for applications in electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(1): 354–366.
- [3] Yuan R, Chen W, Zhang J, *et al.* Crumpled graphene microspheres anchored on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an advanced composite electrode for asymmetric supercapacitors with ultralong cycling life [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(11): 4491–4501.
- [4] Meng D, Gu H, Lu Q, *et al.* Advances and perspectives for the application of perovskite oxides in supercapacitors [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17353–17371.
- [5] Li L, Qin L, Fan X, *et al.* Chestnut shell-like N-doped carbon coated NiCoP hollow microspheres for hybrid supercapacitors with excellent electrochemical performance [J]. *Frontiers of Materials Science*, 2022, 16(1): 1–15.
- [6] Zhai X, Pan H, Wang F, *et al.* Controlled growth of 3D interpenetrated networks by NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and graphdiyne for high-performance supercapacitor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(16): 18283–18292.
- [7] Gong L, Xu M, Ma R, *et al.* High-performance supercapacitor based on MOF derived porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle [J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(8): 1470–1477.
- [8] Somsongkul V, Thong-Em A, Chaojeen P, *et al.* Electrochemical performance of binder-free and flexible spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2022, 1234(1): 012028.
- [9] Wang C, Wu X, Qin Y, *et al.* Reduced Mo-doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with rich oxygen vacancies as an advanced electrode material in supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(33): 5120–5123.
- [10] Zhang H, Han J, Xu J, *et al.* Self-assembled NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres for hybrid supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(9): 5566–5576.
- [11] Chaudhary G, Sharma A K, Bhardwaj P, *et al.* NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> decorated PANI-CNTs composites as supercapacitive electrode materials [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(1): 175–181.
- [12] Chao Y, Peng W, Wang W, *et al.* Facile synthesis of fluorinated graphene/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods composite with high supercapacitive performance [J]. *Applied Nanoscience*, 2022, 12(2): 3177–3184.
- [13] 柯稳, 王会强, 田志平, 等. 水热法制备花状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及其电化学性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 116–119.
- [14] 苏展, 于金山, 裴锋, 等. 溶剂热法制备形貌可控的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 超电材料及其性能研究 [J]. *电镀与精饰*, 2021, 43(12): 1–6.
- [15] Guo C, Wang H, Liu Y, *et al.* One-dimensional/two-dimensional homo-orientation Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoarray toward ultrastable hybrid supercapacitor [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(5): 4524–4532.
- [16] Gopalakrishnan A, Badhulika S. Hierarchical architected dahlia flower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiCoSe<sub>2</sub> as a bifunctional electrode for high-energy supercapacitor and methanol fuel cell application [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(11): 9646–9659.
- [17] Qian Y, Zhang J, Jin J, *et al.* Flexible solid-state asymmetric supercapacitor with high energy density and ultralong lifetime based on hierarchical 3D electrode design [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, 5(5): 5830–5840.
- [18] Yang R, Bai X, Guo X, *et al.* Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructured arrays decorated over the porous Ni/C as battery-type electrodes for supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152574.
- [19] Wang S, Zou Y, Xu F, *et al.* Morphological control and electrochemical performance of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiCo layered double hydroxide as an electrode for supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: 102862.
- [20] Sivakumar P, Vikraman D, Raj C J, *et al.* Hierarchical NiCo/NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite formation by solvothermal reaction as a potential electrode material for hydrogen evolutions and asymmetric supercapacitors [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(14): 19947–19961.
- [21] Lu Z, Xuan D, Wang D, *et al.* Reagent-assisted hydrothermal synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials as electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(20): 9230–9242.
- [22] Gao J S, Li S, Wang H, *et al.* Carbon nanotubes aerogels dispersed by thermal excitation on Ni Foam@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoneedles with enhanced properties for supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157963.
- [23] Shi Z, Sun G, Yuan R, *et al.* Scalable fabrication of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composites by ultrasonic spray as binder-free electrodes for supercapacitors with ultralong lifetime [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 99: 260–269.
- [24] Ouyang Y, Zhang B, Wang C, *et al.* Bimetallic metal-organic framework derived porous NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets arrays as binder-free electrode for hybrid supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148621.

于 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的分离。PDMS-B 复合膜的 CO<sub>2</sub> 分离性能已经达到工业化的最低标准,为 CO<sub>2</sub> 分离提供了又一有利选择。后期的工作重心应放在如何继续提高 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性等方面。

### 参考文献

- [1] 钱狄鑫,周轩宇.中国碳排放变化的因素分解与减排途径分析[J].能源与节能,2022,2:67-68.
- [2] 肖筱瑜,谷娟平,梁文寿,等.二氧化碳捕集、封存与利用技术应用状况[J].广州化工,2022,50(3):26-29.
- [3] 于海江,苏志远.气体膜分离技术的应用[J].油气田环境保护,2005,1:34-36,61.
- [4] 李光亮.有机硅高分子化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [5] Rao H X, Liu F N, Zhang Z Y. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 303(1-2): 132-139.
- [6] 由涛,陈龙祥,张庆文,等.聚二甲基硅氧烷膜在渗透汽化技术中的研究进展[J].化工新型材料,2009,9:1-4.
- [7] 吴学谦,张井鲁,李学成,等.利用聚二甲基硅氧烷/聚醚酰亚胺改性膜分离二氧化碳研究[J].中外能源,2022,27(9):83-89.
- [8] Kim D, Hossain I, Kim Y, et al. PEG/PPG-PDMS-adamantane-based crosslinked terpolymer using the ROMP technique to prepare a highly permeable and CO<sub>2</sub> selective polymer membrane[J]. Polymers (Basel), 2020, 12(8): 1674.
- [9] Pan Y, Guo Y, Liu J, et al. PDMS with tunable side group mobility and its highly permeable membrane for removal of aromatic compounds[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2022, 61(6): e202111810.
- [10] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 584: 56-65.
- [11] Hu L, Cheng J, Li Y, et al. Amino-functionalized surface modification of polyacrylonitrile hollow fiber-supported polydimethylsiloxane membranes[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 27-34.
- [12] 郭猛,钱俊明,徐荣,等.二氧化碳捕集用桥架有机硅复合膜的制备[J].常州大学学报(自然科学版),2022,34(3):47-53.
- [13] Xu R, Zou L, Lin P, et al. Pervaporative desulfurization of model gasoline using PDMS/BTESE-derived organosilica hybrid membranes[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 154: 188-196.
- [14] Xu R, Wang J, Kanezashi M, et al. Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis[J]. Langmuir, 2011, 27(23): 13996-13999.
- [15] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Amino-decorated organosilica membranes for highly permeable CO<sub>2</sub> capture[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118328.
- [16] Li J Y, Wang D K, Tseng H H, et al. Solvent effects on diffusion channel construction of organosilica membrane with excellent CO<sub>2</sub> separation properties [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118758.
- [17] Kanezashi M, Sasaki T, Tawarayama H, et al. Experimental and theoretical study on small gas permeation properties through amorphous silica membranes fabricated at different temperatures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(35): 20323-20331.
- [18] Yu L, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Fabrication and CO<sub>2</sub> permeation properties of amine-silica membranes using a variety of amine types [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 447-456.
- [19] Merkel T C, Lin H, Wei X, et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359(1-2): 126-139.
- [20] Chen J T, Fu Y J, Tung K L, et al. Surface modification of poly (dimethylsiloxane) by atmospheric pressure high temperature plasma torch to prepare high-performance gas separation membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 440: 1-8.
- [21] Liu S N, Liu G P, Wei W, et al. Ceramic supported PDMS and PEGDA composite membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21(4): 348-356.
- [22] Berean K, Ou J Z, Nour M, et al. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas permeation [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 96-104.
- [23] Orme C J, Stewart F F. Separation of dimethyl ether from syn-gas components by poly (dimethylsiloxane) and poly (4-methyl-1-pentene) membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 178-183.
- [24] Park J, Ha H, Yoon H W, et al. Gas sorption and diffusion in poly ( dimethylsiloxane ) ( PDMS )/graphene oxide ( GO ) nanocomposite membranes [J]. Polymer, 2021, 212: 123185.
- [25] Gurr P A, Scofield J M P, Kim J, et al. Polyimide polydimethylsiloxane triblock copolymers for thin film composite gas separation membranes [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(23): 3372-3382.
- [26] Fu Q, Wong E H H, Kim J, et al. The effect of soft nanoparticles morphologies on thin film composite membrane performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(42): 17751-17756. ■
- [27] BoopathiRaja R, Parthibavarma M. Desert rose like heterostructure of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF@PPy composite has high stability and excellent electrochemical performance for asymmetric super capacitor application [J]. Electrochimica Acta, 2020, 346: 136270.
- [28] He X, Li R, Liu J, et al. Hierarchical FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1573-1583.
- [29] 倪亮亮,盛绍顶,田恐虎. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米材料的球磨法制备及电化学性能 [J]. 功能材料, 2022, 53(1): 1161-1168.
- [30] Dai Z, Ren P G, Guo Z, et al. Silver nanoparticles as a conductive bridge for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor [J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(2): 1813-1825.
- [31] 吴宗键,马婷婷,陈江东,等. 钴酸镍/泡沫镍复合材料组装不对称超级电容器的研究 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(8): 91-95.
- [32] Liu H, Zhu J, Li Z, et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/N doped rGO anode hybridized with NiCo LDH/Co(OH)<sub>2</sub> cathode for battery-like supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126325.
- [33] Yewale M A, Kadam R A, Kaushik N K, et al. Hydrothermally synthesized microrods and microballs of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for supercapacitor application [J]. Ceramics International, 2022, 48(15): 21996-22005. ■

(上接第 138 页)