

专栏:电化学能量存储与转换

【特约主持人】王得丽:中组部“海外高层次人才计划”和教育部“新世纪优秀人才支持计划”入选者

【主持人按语】电化学能量存储与转换技术的发展对于我国实现“双碳”目标具有重要的支撑作用,其中超级电容器和氢能作为典型的能量存储和转换系统,在众多的新能源体系中具有明显的特色.超级电容器兼具静电电容器和电池的特点,具有功率密度高、充电时间短、使用寿命长、温度特性好等优势,开发新型的电极材料是实现超级电容器高效储能的关键.氢能作为一种高能量密度、零污染能源载体,如何实现氢能的高效获取和利用是实现我国能源转型的关键.电解水具有电能利用率高和可控等特点,是一种理想的绿氢制备技术,而开发廉价、高效和稳定的电极催化材料是电解水制氢规模化应用的重要因素之一.本专栏围绕电化学能源的高效利用进行讨论,其中《NiCo₂O₄@PANI复合材料的制备及其电化学性能研究》分析了金属氧化物和导电高分子复合材料对超级电容器性能的影响规律,并探讨复合材料对性能提升的本质原因.《纳米片状CuCo₂O₄的合成及析氧性能研究》通过研究发现,催化剂的粗糙表面和片层间隙有利于电解质的充分扩散吸附,表面氧缺陷可调节相邻金属位点价态并能增强催化材料的导电性,最终实现电催化水分解效率的提升.期待本专栏能够从电化学储能电极及催化材料的设计方法创新、影响因素、理论分析等方面为能源材料相关领域的研究者提供参考.

NiCo₂O₄@PANI复合材料的制备及其电化学性能研究

徐甲强,高天歌,卫雪菲,袁安保

(上海大学 理学院化学系;创新能源与传感技术实验室,上海 200444)

摘要:通过水热处理及电化学沉积,在集流体泡沫镍上原位生长出NiCo₂O₄@PANI复合材料.通过扫描电镜观察到泡沫镍上均匀分布着表面粗糙的纳米棒阵列,这种结构有利于电极材料与电解液的充分接触与反应;PANI(聚苯胺)的包覆增加了NiCo₂O₄的导电性,降低了载流子传输的活化能,因而表现出优异的电化学性能.在1 mA·cm⁻²的电流密度下,复合材料的比电容为2 307.15 F·g⁻¹.当电流密度提升到20 mA·cm⁻²后,比电容的保留率为78.13%.在10 mA·cm⁻²电流密度下,循环2 000次后,比电容保留率为85.46%.测试结果证明该复合材料作为电极材料,在超级电容器的应用中有着巨大的潜力.

关键词:NiCo₂O₄ 复合材料;超级电容器;电沉积

中图分类号:TP212.2

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)01-0028-06

收稿日期:2022-03-24;**修回日期:**2022-04-20.

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0102200).

作者简介(通信作者):徐甲强(1963—),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士生导师,研究方向为气体传感器与材料化学,
E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

引用本文:徐甲强,高天歌,卫雪菲,等.NiCo₂O₄@PANI复合材料的制备及其电化学性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(1):28-33.(Xu Jiaqiang,Gao Tiange,Wei Xuefei,et al.Preparation and electrochemical performance of NiCo₂O₄@PANI composites[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2024,52(1):28-33.DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2022.03.24.0007.)

随着化石燃料的逐渐枯竭与环境问题的日益突出,可再生、无污染的能源储存装置受到了大量关注^[1-3],超级电容器作为一种新型的绿色能源器件,拥有快速充放电、高功率密度和长使用寿命等优点^[4-6],受到了许多研究者的青睐。但是同其他电池类储能器件相比,超级电容器较低的能量密度限制了其实际应用与发展,制备出拥有高比电容的超级电容器电极材料,是兼顾超级电容器功率密度和能量密度,实现超级电容器商业化的主要挑战^[7-8]。

在适用于超级电容器的电极材料中,过渡金属氧化物拥有较高的理论比电容,对其进行改性有望制备出高比电容的电极材料^[9-10],以弥补超级电容器能量密度低的缺点。此前已有许多研究报道了各种双金属氧化物材料,如 NiCo₂O₄, NiMoO₄, ZnCo₂O₄ 等^[11-16],双金属元素之间的相互作用以及较传统单金属更加丰富的价态,都有利于法拉第反应的发生,从而提升材料的电化学性能。但是这些材料还存在循环性能差等缺点,其比电容依旧不能满足实际应用的需求,还需要进一步提升性能。

本文通过水热处理以及后续的煅烧过程,在泡沫镍上原位生长一层均匀的 NiCo₂O₄ 纳米线阵列,随后以含有苯胺单体的溶液作为电解液,在三电极体系中进行聚苯胺(PANI)的电沉积,在 NiCo₂O₄ 纳米线周围包覆一层表面粗糙的 PANI,研究了 NiCo₂O₄@PANI 复合材料的电化学性能及其构效关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中所用的主要试剂有:乙醇(CH₃CH₂OH, AR),丙酮(CH₃COCH₃, AR),六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99%(质量分数,下同)),六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O, 99%),氟化铵(NH₄F, 98%),尿素(CH₄N₂O, 98%),苯胺(C₆H₇N, 99%),对甲苯磺酸钠(C₇H₇SO₃Na, 96%),盐酸(HCl, 37%)等。以上试剂均购买于国药集团,使用前无需预处理。表征仪器有扫描电子显微镜(日本电子株式会社, JSM-6700F),透射电子显微镜(日本电子株式会社, JEM-200CX),X射线粉末衍射仪(赛默飞世尔科技公司, Dmax 2500V),X射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司, ESCALAB-250Xi)。

1.2 NiCo₂O₄@PANI 复合材料的合成

在正式实验前,先将泡沫镍(1 cm×1 cm)浸泡于 1 mol·L⁻¹稀盐酸中以除去其表面的氧化层,随后用丙酮、乙醇、蒸馏水依次洗涤,再在 60 °C 下烘干 12 h,以供下一步使用^[17]。将 2 mmol 硝酸镍, 4 mmol 硝酸钴, 9 mmol 尿素和 4 mmol 氟化铵溶解于 40 mL 蒸馏水中,超声 60 min 后将上述溶液连同先前预处理过的泡沫镍一起放入 50 mL 反应釜中,在 120 °C 下保温 6 h。之后在空气氛围中, 300 °C 下煅烧 2 h,得到原位生长在泡沫镍上的 NiCo₂O₄ 纳米线阵列,负载量约为 1.3 mg·cm⁻²。随后以 NiCo₂O₄ 为工作电极,银/氯化银电极(Ag/AgCl)为参比电极,铂片为对电极,电解质溶液为加入不同量苯胺单体(50, 100, 200 μL)的 50 mL 0.6 mol·L⁻¹的对甲苯磺酸钠水溶液,在恒定电势(0.8 V vs Ag/AgCl)下,进行 10 min 电沉积^[18]。随后将工作电极分别用丙酮、乙醇、蒸馏水洗涤,最后真空条件下 60 °C 干燥 12 h。得到 3 个样品,为简便起见,分别用 NiCo₂O₄@PANI-50(1.49 mg·cm⁻², 活性物质的负载量,下同), NiCo₂O₄@PANI-100(1.57 mg·cm⁻²), NiCo₂O₄@PANI-200(1.72 mg·cm⁻²)表示。

1.3 电化学性能测试

测试采用三电极体系:以所制备的 NiCo₂O₄@PANI 为工作电极,汞氧化汞电极(Hg/HgO)为参比电极,铂片为对电极, 3 mol·L⁻¹ KOH 为电解液。在 CHI-760E 电化学工作站上使用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)、恒电流充放电(galvanostatic charge-discharge, GCD)和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)研究该电极材料的电化学性能。其中循环伏安法电压窗口为 0.0~0.8 V,扫描速率从 10 mV·s⁻¹增加到 100 mV·s⁻¹;恒电流充放电电压窗口为 0.0~0.5 V,电流密度从 1 mA·cm⁻¹增加到 20 mA·cm⁻¹;电化学阻抗谱的频率范围是 0.01 Hz 至 100 000 Hz,扰动幅度(perturbation amplitude)为 5 mV,测试电压为稳定下的开路电势。该电极材料比电容(C, F·g⁻¹)的计算公式为

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta U}, \quad (1)$$

其中, I 为放电电流, A; Δt 是放电时间, s; m 是活性材料的负载质量, g; ΔU 为电压窗口, V。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 是 3 种 NiCo_2O_4 @PANI 复合材料及 NiCo_2O_4 和 PANI 的 XRD 谱图,可以观察到 3 种复合材料都保留着单相 NiCo_2O_4 的特征峰^[19],表明 PANI 的复并没有对 NiCo_2O_4 的晶体结构产生影响,材料整体结晶性较好.而随着电沉积时苯胺单体用量的增多,20°附近 PANI 特征峰的相对强度变大^[20],证明 NiCo_2O_4 与 PANI 已成功复合.此外, NiCo_2O_4 的特征峰强度随 PANI 用量的增大而变小,可能是由于 NiCo_2O_4 表面过厚阻挡了 X 射线的进入所致.

为了验证上述观点,对样品进行了电镜表征.图 2 是 NiCo_2O_4 ,PANI 和 3 种 NiCo_2O_4 @PANI 复合物的 SEM 图.可以看出, NiCo_2O_4 纳米棒均匀生长在泡沫镍的表面(图 2(a)),而泡沫镍上的 PANI 是表面粗糙的无规则形貌(图 2(b,c)).图 2(d-f)分别为 NiCo_2O_4 @PANI-50, NiCo_2O_4 @PANI-100 以及 NiCo_2O_4 @PANI-200 的 SEM 图,可以看出, NiCo_2O_4 @PANI 复合材料的纳米棒相比较于单相 NiCo_2O_4 来说更加粗糙,且随着电沉积时苯胺单体加入量的增多,粗糙程度逐渐变大,纳米棒的直径加粗,这样的形貌有利于增强材料与电解液之间的接触面积,使得电子的转移更加迅速,从而提高材料的电化学性能.

图 3 是材料的 TEM 图.由图 3(a)可以看出 NiCo_2O_4 是直径约为 50 nm 的多孔棒状材料,图 3(b)可以观察到在 NiCo_2O_4 纳米棒外层包裹了一层 4.51 nm 左右的无晶格条纹的 PANI 非晶薄膜.以上结果证明了 NiCo_2O_4 @PANI 复合材料的成功制备,并与之前的 XRD 结果保持一致.

2.2 电化学性能测试

在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 的电解液中,对 NiCo_2O_4 ,PANI 以及 3 种 NiCo_2O_4 @PANI 复合物进行电化学性能测试,由图 4(a)可以看出,5 种样品的 CV 图均只有 1 组氧化还原峰,对应其赝电容特性以及良好的可逆性^[21].图 4(b)是 5 种样品在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的充放电测试图,3 种复合材料的放电时间均大于 NiCo_2O_4 和 PANI 对比

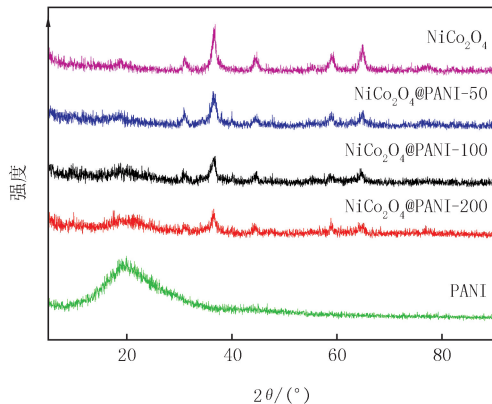
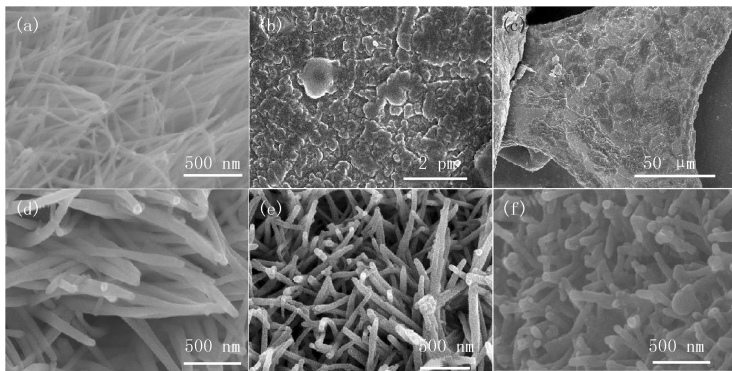


图1 样品的XRD图谱

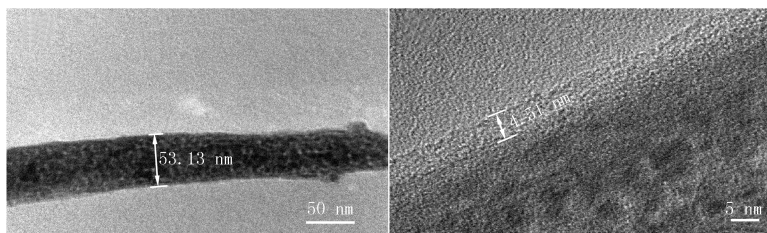
Fig.1 XRD patterns of samples



(a) NiCo_2O_4 ; (b, c) PANI; (d) NiCo_2O_4 @PANI-50; (e) NiCo_2O_4 @PANI-100; (f) NiCo_2O_4 @PANI-200.

图2 NiCo_2O_4 , PANI和 NiCo_2O_4 @PANI的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of NiCo_2O_4 , PANI and NiCo_2O_4 @PANI



(a) NiCo_2O_4

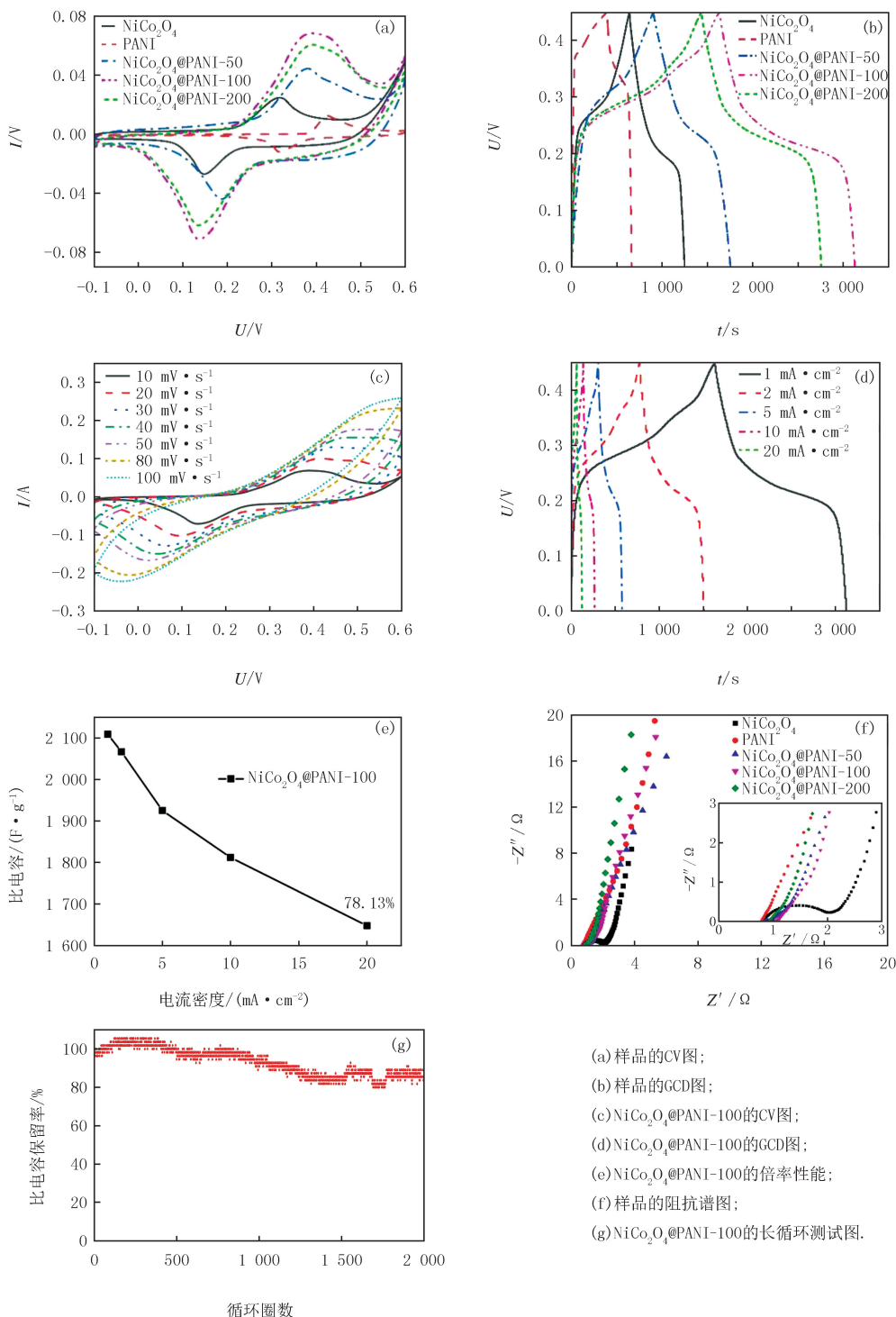
(b) NiCo_2O_4 @PANI-100

图3 NiCo_2O_4 和 NiCo_2O_4 @PANI-100的透射电镜图

Fig.3 TEM images of NiCo_2O_4 and NiCo_2O_4 @PANI-100

的放电时间最长,表明其拥有最高的比电容,这一结果也与 CV 图相对应.推测其原因应该是 NiCo_2O_4 @PANI-200 中过厚的 PANI 包覆膜阻碍了电解液离子的渗透与传输,且直径过大的纳米棒之间相互挤压,造成有效

比表面积变小,从而影响其电化学性能,当 NiCo_2O_4 @PANI-100 中 PANI 薄膜厚度为 4.51 nm 时,这样的厚度不仅保证了电解液离子向材料内部的传输,也最大化利用了 PANI 的导电性.



(a) 样品的CV图;
 (b) 样品的GCD图;
 (c) NiCo_2O_4 @PANI-100的CV图;
 (d) NiCo_2O_4 @PANI-100的GCD图;
 (e) NiCo_2O_4 @PANI-100的倍率性能;
 (f) 样品的阻抗谱图;
 (g) NiCo_2O_4 @PANI-100的长循环测试图.

图4 样品的电化学测试图

Fig. 4 Electrochemical performance of samples

图 4(c)是 NiCo_2O_4 @PANI-100 在不同扫描速率下的 CV 曲线,可以看到,随着扫描速率的增加,CV 曲线的面积变大,且依旧保持良好的对称性,表明材料良好的可逆性.图 4(d)是 NiCo_2O_4 @PANI-100 在不同电流密度下的充放电曲线,该材料在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的比电容为 $2\ 307.15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,由该图以及式(1)

可以计算出材料在不同电流密度下的比电容,得到其倍率性能(图 4(e)),当电流密度从 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升到 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 后, $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{PANI-100}$ 复合材料的比电容保留率为 78.13%。图 4(f) 是样品的阻抗谱测试,阻抗曲线半圆的直径与电荷转移电阻成正比, PANI 的半圆直径明显小于 NiCo_2O_4 , 说明其拥有更小的电荷转移电阻, PANI 的包覆对于电解液离子的渗透与传输有着增进作用,也使得 $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{PANI}$ 复合材料的导电性优于纯 NiCo_2O_4 纳米棒。图 4(g) 为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{PANI-100}$ 复合材料在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的长循环测试图,经过 2 000 圈充放电循环后,比电容保留率为 85.46%,表明该材料具有优异的循环稳定性。

3 结 论

通过水处理,结合煅烧以及电化学沉积制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{PANI}$ 复合材料,利用导电聚合物 PANI 优异的导电性,对拥有高比表面积以及高理论比电容的 NiCo_2O_4 进行改性,并通过调节电沉积过程中苯胺单体的量,使得该棒状材料拥有最合适的尺寸及高导电性,从而表现出最高的比电容。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{PANI}$ 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的比电容为 $2\,307.15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,当电流密度提升到 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 后,比电容保留率为 78.13%。在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下经过 2 000 圈充放电循环后,比电容保留率为 85.46%。本文在不牺牲循环寿命的情况下,使用简便的方法制备出低成本的超级电容器电极材料,希望能以此材料设计为思路,拓展到其他金属氧化物中,并依此思路制备出高比电容的超级电容器电极材料与高能量密度的超级电容器全器件。

参 考 文 献

- [1] ZHONG C, ZHONG C, DENG Y, et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7484-7539.
- [2] HAO C R, GAO T G, YUAN A B, et al. Synthesis of iron oxide cubes/reduced graphene oxide composite and its enhanced lithium storage performance[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 113-118.
- [3] 汤宏伟, 秦亚雷, 侯燕, 等. 沉淀法制备 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 及其水基超级电容器性能测试[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(3): 102-105.
TANG H W, QIN Y L, HOU Y, et al. $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ via chemical precipitation synthesis as an electrode material for aqueous Na-ion supercapacitors[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2017, 45(3): 102-105.
- [4] LIU Y M, AN Z X, WU M X, et al. Peony pollen derived nitrogen-doped activated carbon for supercapacitor application[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(6): 1644-1647.
- [5] DU W, BAI Y L, XU J Q, et al. Advanced metal-organic frameworks(MOFs) and their derived electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 402: 281-295.
- [6] LI Z N, GADIPELLI S, LI H C, et al. Tuning the interlayer spacing of graphene laminate films for efficient pore utilization towards compact capacitive energy storage[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(2): 160-168.
- [7] YUAN Z, WANG H Y, SHEN J L, et al. Hierarchical $\text{Cu}_2\text{S} @ \text{NiCo-LDH}$ double-shelled nanotube arrays with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(42): 22163-22174.
- [8] LI J H, LIU Z C, ZHANG Q B, et al. Anion and cation substitution in transition-metal oxides nanosheets for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 22-33.
- [9] JAVED M, SHAHEEN N, HUSSAIN S, et al. An ultra-high energy density flexible asymmetric supercapacitor based on hierarchical fabric decorated with 2D bimetallic oxide nanosheets and MOF-derived porous carbon polyhedra[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 946-957.
- [10] LIU P B, YANG M Y, ZHOU S H, et al. Hierarchical shell-core structures of concave spherical NiO nanospines@carbon for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 294: 383-390.
- [11] ENSAFI A A, HEYDARI-SOURESHJANI E, TAGHIPOUR-JAHROMI A R, et al. Bimetallic metal organic framework-derived for both battery-like supercapacitor(electrolyte study) and hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 395: 139192.
- [12] HUNGE Y M, YADAV A A, KANG S W, et al. Nanoflakes-like nickel cobaltite as active electrode material for 4-nitrophenol reduction and supercapacitor applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126453.
- [13] CHEN J F, ZHANG H Y, WANG H W, et al. Design and construction of hollow nanocube NiMoO_4 electrode with high performance for asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2022: 1-10.
- [14] HUSSAIN S, JAVED M S, ASIM S, et al. Novel gravel-like NiMoO_4 nanoparticles on carbon cloth for outstanding supercapacitor applica-

- tions[J].Ceramics International,2020,46(5):6406-6412.
- [15] TIWARI N,KADAM S,KULKARNI S.Synthesis and characterization of ZnCo₂O₄ electrode for high-performance supercapacitor application[J].Materials Letters,2021,298:130039.
- [16] EUM J H,MANDAL D,KIM H.A novel synthesis of 2D porous ZnCo₂O₄ nanoflakes using deep eutectic solvent for high-performance asymmetric supercapacitors[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2021,892:115299.
- [17] ZHANG G,LOU X W.General solution growth of mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors[J].Advanced Materials,2013,25(7):976-979.
- [18] WANG C,DING Y,YUAN Y,et al.Multifunctional,highly flexible,free-standing 3D polypyrrole foam[J].Small,2016,12(30):4070-4076.
- [19] YANG W L,GAO Z,MA J,et al.Hierarchical NiCo₂O₄@NiO core-shell hetero-structured nanowire arrays on carbon cloth for a high-performance flexible all-solid-state electrochemical capacitor[J].Journal of Materials Chemistry A,2014,2(5):1448-1457.
- [20] SHAO F,NIU Y Q,LI B,et al.Binary nanosheet frameworks of graphene/polyaniline composite for high-areal flexible supercapacitors[J].Materials Chemistry and Physics,2021,273:125128.
- [21] CHEN Q,JIN J L,KOU Z K,et al.Cobalt-doping in hierarchical Ni₃S₂ nanorod arrays enables high areal capacitance[J].Journal of Materials Chemistry A,2020,8(26):13114-13120.

Preparation and electrochemical performance of NiCo₂O₄@PANI composites

Xu Jiaqiang, Gao Tiange, Wei Xuefei, Yuan Anbao

(Department of Chemistry, College of Sciences; Novel Energy and Sensing Technology Laboratory, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: A facile hydrothermal method and subsequent electrodeposition process were carried out to form NiCo₂O₄@PANI composite materials on the surface of foam nickel directly. The morphology and microstructure of materials were observed by scan electron microscopy. It is found that a nanorod array with a rough surface uniformly grown on the surface of nickel foam, improving the contact and reaction between the electrode materials and the electrolyte. The coating of PANI(polyaniline) also enhanced the conductivity of NiCo₂O₄, decreasing the active energy of carrier transport. The as-prepared material shows excellent electrochemical performance as supercapacitor electrode material. At a current density of 1 mA · cm⁻², the specific capacitance of the composite can reach 2 307.15 F · g⁻¹. When the current density is increased to 20 mA · cm⁻², the retention rate of specific capacitance is 78.13%. At the current density of 10 mA · cm⁻², after 2 000 cycles, the retention rate of specific capacitance is 85.46%. The test results imply the composite material, as an electrode material, has great potential in the application of supercapacitors.

Keywords: NiCo₂O₄ composite materials; supercapacitors; electrodeposition

[责任编辑 赵晓华 陈留院]