

DOI:10.11951/j. issn. 1005 - 0299. 20170333

NiCo₂O₄/氧化石墨烯复合材料制备与电化学性能研究

魏文硕^{1,2}, 宋朝霞², 曾森³, 孙园翻¹, 刘伟¹

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024; 2. 大连民族大学 生命科学学院, 辽宁 大连 116600;
3. 中广核工程有限公司, 广东 深圳 518124)

摘要: 为了研究 NiCo₂O₄/氧化石墨烯 (NiCo₂O₄/GO) 复合材料的电化学性能, 本文通过先水热合成前驱体再煅烧的方法制备了一系列 NiCo₂O₄/GO 复合材料。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和电化学方法对其进行物理表征, 其中以 GO 质量浓度为 1 mg/mL 悬浊液制备出的 NiCo₂O₄/GO - 3 复合材料呈类海胆状结构。在 1 M KOH 水溶液中使用循环伏安法、恒电流充/放电法和交流阻抗法研究了 NiCo₂O₄/GO 复合材料电化学性能。研究表明, 与纯 NiCo₂O₄ 相比, 制备的 NiCo₂O₄/GO 复合材料的比容量和赝电容性能均有明显提高, 这主要是由于 NiCo₂O₄/GO 复合材料中 NiCo₂O₄ 与 GO 纳米片的相互作用形成的高孔隙率复合结构; NiCo₂O₄/GO - 3 复合材料在电流密度为 0.5 ~ 3.0 A/g 时, 比电容超过 650 F/g, 具有良好的倍率性能和高比容量。采用本文方法合成的 NiCo₂O₄/GO 复合材料, 既提高了其倍率性能又保证了高比容量, 是一种良好的超级电容器电极材料。

关键词: 超级电容器; 电极材料; NiCo₂O₄; GO; 复合材料

中图分类号: TM35 文献标志码: A 文章编号: 1005 - 0299(2018)05 - 0047 - 07

Preparation and electrochemical properties of sea urchin-like NiCo₂O₄/Go composites

WEI Wenshuo^{1,2}, SONG Zhaoxia², ZENG Sen³, SUN Nanxuan¹, LIU Wei¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. College of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China; 3. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518124, China)

Abstract: The composites of NiCo₂O₄/graphene oxide nanosheets (NiCo₂O₄/GO) were prepared through a facile hydrothermal route followed by calcination. The morphology and microstructure of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). It was found that the composite materials showed a sea urchin-like structure. Electrochemical properties were investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge in 1 M KOH aqueous solution. In comparison with pure NiCo₂O₄, the specific capacity and rate performance of the as-made NiCo₂O₄/GO composites were significantly improved. This is mainly attributed to the high-density porous structures of the NiCo₂O₄/GO nanocomposites that were formed during the fabrication process. The NiCo₂O₄/GO composites showed good cyclic performance and coulomb efficiency with a specific capacitance over 650 F/g at a current density of 0.5 to 3.0 A/g, therefore they can be considered as a fine electrode material for supercapacitors.

Keywords: supercapacitor; electrode material; NiCo₂O₄; GO; composite material

随着化石能源的日益枯竭和人们对生活环境的重视以及对雾霾、全球变暖等环境问题的担忧,

丰富能源结构, 研究开发清洁绿色、循环利用、安全高效储存电能的装置已经成为全球高度关注领域^[1]。超级电容器是介于电池与传统电容器之间的一种能量储存装置, 具有较高的能量密度、功率密度和长使用寿命等优点, 已得到了广泛研究^[2]。电极材料作为超级电容器的重要组成部分而受到重视, 开发性能优异的电极材料成为一个

收稿日期: 2017 - 09 - 28 网络出版日期: 2017 - 12 - 05

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目 (201602197).

作者简介: 魏文硕(1994—), 男, 硕士生。

通信作者: 宋朝霞, E-mail: szx@dlnu.edu.cn.

期刊网址: http://hit.alljournals.cn/mst_cn/ch/index.aspx

研究重点。在众多的电极材料中, NiCo_2O_4 具有高理论比容量和易合成等优点。

自 2010 年 Hu 和他的团队^[3] 报道了制备的尖晶石结构镍钴矿气凝胶具备高比电容、优异的可逆性和循环稳定性等电化学性能以来, 纯 NiCo_2O_4 和 NiCo_2O_4 基复合材料受到广泛研究^[4]。其中一个重要思路就是储存更多电荷的同时减少质量负载, 制备具有比表面积大, 形态稳定的新型结构的 NiCo_2O_4 基复合材料。在合成前驱体的过程中加入一定结构的模板材料或表面活性剂、结构引导剂等可以制备出纳米线结构^[5]、纳米片结构^[6]、花状结构^[7]、蒲公英状结构^[8]等结构的 NiCo_2O_4 材料, 均具有大的比表面积, 表现出高的比电容值, 但能量密度、循环寿命和倍率性能有待提高。将 NiCo_2O_4 与碳材料复合是很好的解决问题的方法, Zhu^[9] 等报道了镍、钴双金属氧化物与碳的复合材料作为超级电容器的电极材料, 在电流密度为 0.5 mA/cm² 时比电容为 1 299 F/g. Xu^[10] 等利用简单的共沉淀方法, 将十二烷基硫酸钠作为溶剂成功合成了镍钴氧化物/氧化石墨烯复合材料, 电流密度在 1 A/g 时, 测试比电容到达 1 211.25 F/g. 加入表面活性剂、结构引导剂和模板等方法可以得到具有高比表面积的不同形貌的 NiCo_2O_4 材料, 但这些外来添加剂的加入, 会增加合成过程中的成本且使产品的分离和洗涤过程变得复杂。

本文采用操作简便、安全的水热合成法制备 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料, 系统研究了氧化石墨烯的用量对 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料形貌及电化学性能的影响。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM) 对复合材料的结构和形貌进行表征, 并研究了其在 1 mol/L KOH 溶液中的电化学性能。

1 实验

1.1 氧化石墨烯的制备

以天然石墨鳞片为原料, 利用改进的 Hummers 法^[11] 制备氧化石墨: 称量 1 g 天然石墨和 80 mL 浓硫酸室温下混合均匀, 边搅边加入 4 g NaNO_3 , 然后放在冰水浴中, 一边搅拌一边缓慢加入 8 g KMnO_4 , 保持 0 ℃ 连续搅拌 3 h, 而后升温至 40 ℃ 水浴中搅拌 2 h。结束后加入 200 mL 去离子水稀释, 再放在 98 ℃ 的油浴中 30 min, 加入 30 mL H_2O_2 后趁热过滤, 并用盐酸和去离子水洗涤, 将固体过滤物于 45 ℃ 真空中干燥, 得到氧化石墨。

称量 400 mg 氧化石墨加入到 200 mL 去离子

水中, 超声处理 2 h, 使其均匀分散, 得到 GO(2 mg/mL) 悬浮液。

1.2 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料的制备与表征

量取 20 mL 质量浓度分别为 0、0.5、1、1.5 和 2 mg/mL 的 GO 悬浮液置于 5 个烧杯中; 均先后加入 0.4 mmol 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.8 mmol 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.0 mmol 的尿素, 搅拌 15 min 使 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素溶解; 然后, 将烧杯中反应物转移到不锈钢高压反应釜的聚四氟乙烯内衬中。将不锈钢高压反应釜置于烘箱中 120 ℃ 恒温反应 6 h; 反应结束, 待自然冷却后过滤, 用去离子水洗涤 3 次以除去未反应的离子。洗涤产物在 60 ℃ 下干燥 5 h, 待样品干燥后, 用研钵将样品研磨成粉末转移到小瓷舟中, 在管式炉中 300 ℃ 下焙烧 2 h, 升温速率为 2 ℃/min, 待焙烧结束, 管式炉自然降温至室温后取出小瓷舟。得到样品 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-1$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-2$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-4$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-5$ 。

采用日本 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD), CuK α 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 2°/min, 扫描范围 2 θ 为 10°~80°, 对所制备的样品进行晶体结构分析。用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜对样品进行微观形貌表征, 工作电压为 3.0 kV。

1.3 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 工作电极的制备

以泡沫镍为集流体, 按照 8:1:1 的比例, 称取 4.8 mg 样品、0.6 mg 四氟乙烯(PTFE)(0.6 mg/mL) 和 0.6 mg 乙炔黑, 以少量酒精调和成糊状压在泡沫镍上, 制成泡沫镍担载的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 样品电极, 并 60 ℃ 干燥 12 h。电极标号与复合材料名称一致。

采用三电极体系进行电化学性能测试。电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液, 工作电极为制备的样品电极, 参比电极为汞/氧化汞电极(Hg/HgO), 辅助电极为铂片。工作站型号为上海辰华 CH660D, 循环伏安测试的电位窗口为 0~0.55 V, 恒电流充放电测试的电位窗口为 0~0.5 V。

2 结果与讨论

2.1 结构的材料与形貌

图 1 是 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-1$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-2$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-4$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-5$ 样品的 XRD 谱图, 可以看出, 在 19.08°、31.31°、36.72°、44.51°、58.89° 和 65.08° 时的特征衍射峰, 分别对应尖晶石结构 NiCo_2O_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和(440)晶面。

(JCPDS20-0781). 观察到 GO 的添加以及 GO 量的变化并没有改变复合材料的特征衍射峰位置, 说明 GO 的添加并未改变 NiCo₂O₄ 的晶体结构, 而 GO 在 26° 处的特征衍射峰几乎观察不到, 说明 NiCo₂O₄ 很好地覆盖在了 GO 的表面。这是因为 GO 的表面和边缘含有大量的含氧官能团, 如羧基、羟基、环氧基等, 带负电的含氧官能团与带正电的 Ni²⁺、Co²⁺ 结合, 将 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 固定在 GO 的表面, 形成前驱体^[12]。前驱体经 300 °C 下焙烧 2 h 后形成尖晶石结构 NiCo₂O₄ 紧紧的包覆在 GO 片层上。因为同体积下 GO 片层的质量比 NiCo₂O₄ 的质量小, 因此, 在达到相同的活性比表面积时, NiCo₂O₄/GO 复合材料的质量小, 故能显著提高质量比电容。

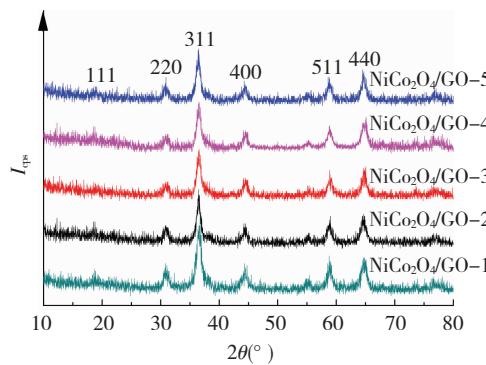


图 1 5 组样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of 5 samples

图 2 是样品 NiCo₂O₄/GO - 1、NiCo₂O₄/GO - 2、NiCo₂O₄/GO - 3、NiCo₂O₄/GO - 4 和 NiCo₂O₄/GO - 5 的高、低倍 SEM 图。复合材料呈纳米线状结构, 可看成 NiCo₂O₄ 纳米颗粒均匀分布在 GO 表面, GO 可抑制 NiCo₂O₄ 纳米颗粒的团聚, 有利于形成大量的介孔结构。随着 GO 的增加, 复合材料的结构逐渐规则, 纳米棒聚集成为类海胆状结构, 其中 NiCo₂O₄/GO - 3 样品的结构为由 1 μm 长的纳米棒聚集而成的直径 2 μm 左右的类海胆状结构。

从图 2(b)、(d)、(f)、(h)、(j) 中容易看出, GO 量增加时, 纳米棒的形状从短粗到细长再到短粗。GO 量少时, 由于 NiCo₂O₄ 晶体的聚集使纳米棒的直径偏大、长度偏短, 随着 GO 量的增加, NiCo₂O₄ 的晶体被分散程度增大, 在 NiCo₂O₄/GO - 3 样品中, NiCo₂O₄ 和 GO 的比例达到最佳, 形成的纳米线最细长, 继续增加 GO 的量, GO 片层发生了一定程度的堆积, 增大了纳米棒的宽度, 减小了复合材料的比表面积。

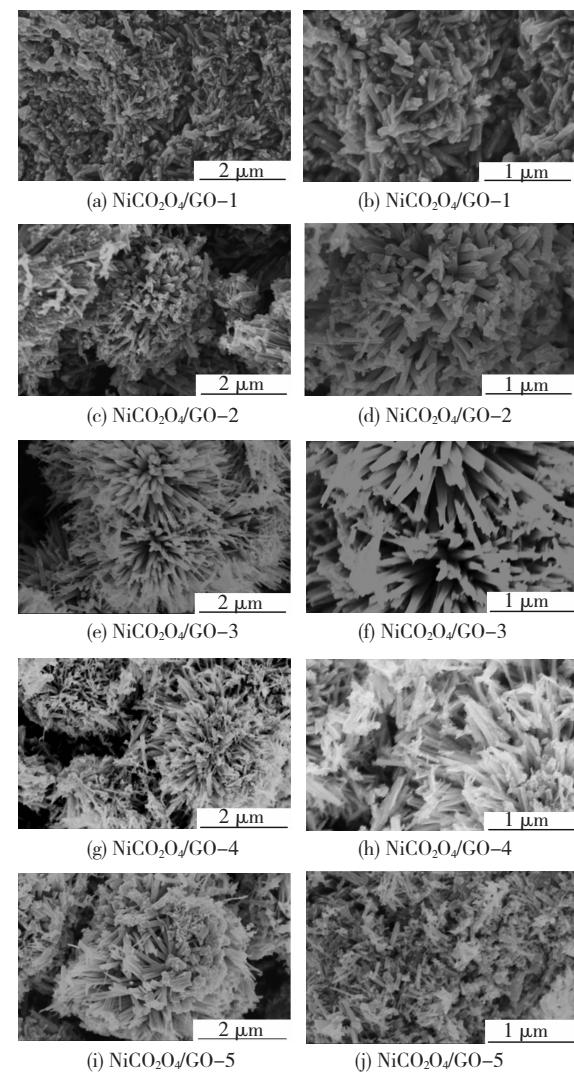


图 2 5 组样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of 5 samples

2.2 电化学性能测试

图 3 是 5 组材料样品在扫描速率为 10 mV/s 时的循环伏安(CV)曲线, 可以看出, 扫描过程中有一对氧化还原峰, 且每个样品图像的峰的位置相同, 说明是同样的活性物质, 与 XRD 测试结果相符合, 随着 GO 量的增加, 峰值的电流密度呈现先增大后减小的趋势, 这也表明合成的一系列产品的活性比表面积随着 GO 量的增加先增大后减小^[12]。其中, NiCo₂O₄/GO - 3 样品循环伏安曲线中峰值的电流密度最大, 说明样品的活性比表面积最大, 电化学性能最佳。这说明 NiCo₂O₄/GO - 3 样品以其类海胆结构具备最大的活性表面积。NiCo₂O₄/GO - 3 样品中 NiCo₂O₄ 与 GO 的比例恰到好处, 既形成了类海胆状结构, 保证了结构的稳定性, 又未发生 GO 的堆积现象。

NiCo₂O₄/GO 复合材料作为电极材料主要是其赝电容性能, NiCo₂O₄/GO 复合材料凭借在 NiCo₂O₄ 和 GO 表面吸附电荷和在 NiCo₂O₄ 表面

发生氧化还原反应来储存电荷。 NiCo_2O_4 是具有多种氧化还原状态和良好导电性的尖晶石结构,由氧原子紧密堆积成尖晶石结构, Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 占据在八面体位置上,而 Co^{2+} 和 Co^{3+} 占据在四面体和八面体的位置上。因此, NiCo_2O_4 材料又可以表达为 $\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Co}_x^{3+}[\text{Co}^{3+}\text{Ni}_x^{2+}\text{Ni}_{1-x}^{3+}] \text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)^[13]。在充放电过程中,电极材料的表面存在 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 以及 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Co}$ 或 Ni) 的价态变化。但发生法拉第反应时, $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 变化的电化学氧化还原电位非常接近^[14],因此,只能观察到一对氧化还原峰。在充放电过程中发生氧化还原反应,即 NiCo_2O_4 在碱性条件下发生的氧化还原反应^[15]。

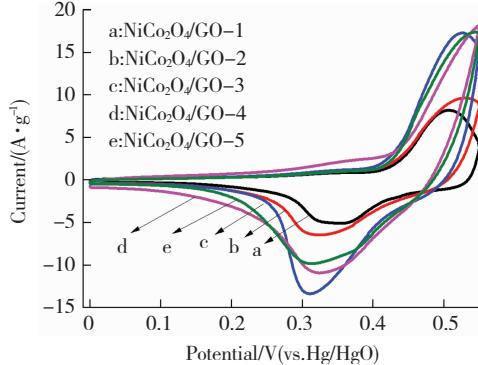


图 3 5 组材料样品在扫描速率为 10 mV/s 时的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of 5 samples recorded at the sweep rate of 10 mV/s

从上述反应机理的方程式可以看出,电荷的储存与释放伴随着镍钴两种元素化合价的变化。充放电时所发生的氧化反应和还原反应也分别对应着循环伏安曲线上的氧化峰和还原峰。当正向扫描时 NiCo_2O_4 发生两步氧化反应,第 1 步反应, NiCo_2O_4 结合水分子和 OH^- 伴随着 M 由正二价变成正三价,生成 NiOOH 和 CoOOH ,失去电子;第 2 步反应, CoOOH 继续结合 OH^- 伴随着 Co 由正三价变成正四价,脱去水分子生成 CoO_2 ,失去电子,表现为循环伏安曲线中的氧化峰。当负向扫描时, CoO_2 先得电子变成 CoOOH , CoOOH 与 NiOOH 结合得电子生成 NiCo_2O_4 ,表现为循环伏安曲线中的还原峰。此外,需要注意的是 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料的循环伏安曲线上很难观察到双电层电容,说明 GO 和 NiCo_2O_4 产生的双电层电容值与 NiCo_2O_4 产生的赝电容值相比太小, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料的电容性能主要由尖晶石结构 NiCo_2O_4 的赝电容性能决定。

图 4 是复合材料 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 在扫描速率分别为 5、20、50、100 mV/s 时的循环伏安(CV)曲线。CV 曲线的形状清楚的显示出复合材料的赝电容特征,但仔细观察发现,随着扫描速率从 5 mV/s 增加到 100 mV/s, 还原峰的位置从 0.3 V 转移到 0.23 V, 这一现象表明制备的电极的电阻相对较低^[16]。这主要有两个原因:1) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料中尖晶石结构 NiCo_2O_4 本身就具有一定导电能力;2) 在制作电极片时添加了少量的乙炔黑,增强了导电性,复合材料与集流体泡沫镍之间的导电良好。

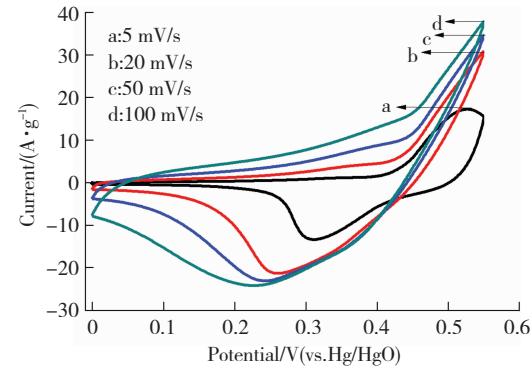


图 4 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 在不同扫描速率时的循环伏安(CV)曲线

Fig. 4 CV curves of sample $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ recorded at different sweep rates

为了研究复合材料的恒电流充放电性能,以 0.5、0.8、1、2、3、5 A/g 的电流密度对复合材料进行恒电流充放电测试。其中, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 复合材料的充放电性能最好, 图 5 为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 复合材料不同电流密度下恒电流充放电曲线, 从曲线形状看, 充放电曲线均高度对称, 电极的电位与时间不成线性关系, 存在充电和放电的平台, 说明材料的电容性能主要由法拉第赝电容产生, 也对应了循环伏安曲线上的氧化峰和还原峰。

比容量的计算公式为

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

式中: C_m 为比电容,F/g; I 为放电电流,A; Δt 为放电时间,s; m 为电极材料中活性物质的质量,g; ΔV 为放电电压范围,V。经计算, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}-3$ 复合材料在电流密度分别为 0.5、0.8、1、2、3、5 A/g 时的比电容分别是 770、741、732、696、659、527 F/g。通常,随着电流密度的增加,复合材料的比容量减小,这种现象可能是因为在较低的电流密度时,离子可以扩散到电极的内部空间,因此,几乎可以使用全部的活性材料发挥作用,而在更高的电流密度可能只有外表面的活性物质发挥作用。

用,使活性物质的利用率降低,导致电极材料的电容性能下降。在0.5和1 A/g电流密度下,复合材料的比电容值分别达到770和732 F/g,说明复合材料具有非常好的电容性能。而且在5 A/g的电流密度下,比电容值仍能达到527 F/g,是0.5 A/g时的68%。说明复合材料具有优良的倍率性能。优异的电容性能和倍率性能可以归结于复合材料的结构,由纳米棒聚集成的类海胆状结构,增大了复合材料的比表面积,使得尖晶石结构NiCo₂O₄能更容易接触到电解液。复合材料的利用率增大,表现出高的比容量和优异的倍率性能。

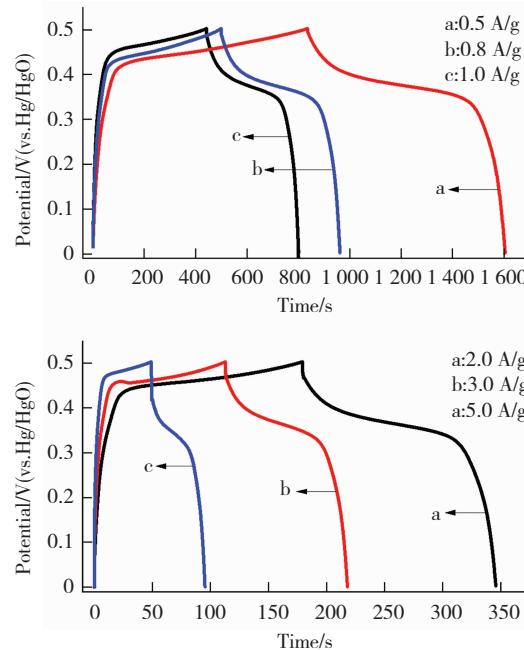


图5 NiCo₂O₄/GO-3在不同电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves of sample NiCo₂O₄/GO-3 recorded at different current densities

图6为5组材料在0.5、1、5 A/g电流密度的充放电曲线,对比发现,在0.5 A/g密度下,随着GO量的增加,材料的比电容值增大。这是由于尖晶石结构NiCo₂O₄赝电容性能远优于相同质量的GO,复合材料的电容性能主要由尖晶石结构NiCo₂O₄提供,GO主要起支撑和导电作用,在0.5 A/g电流密度时,可以使离子扩散到电极材料内部,电极材料反应充分,GO含量越多,相同表面积下质量越小,即比电容越大。当电流密度增大时,电极内部活性物质发挥的作用越来越小,电容性能与电极材料外表面积正相关程度越来越多,在电流密度为1 A/g时已显现出这一特性,随着电流密度的增大,这一现象越来越明显。5 A/g时

这一现象已非常明显。

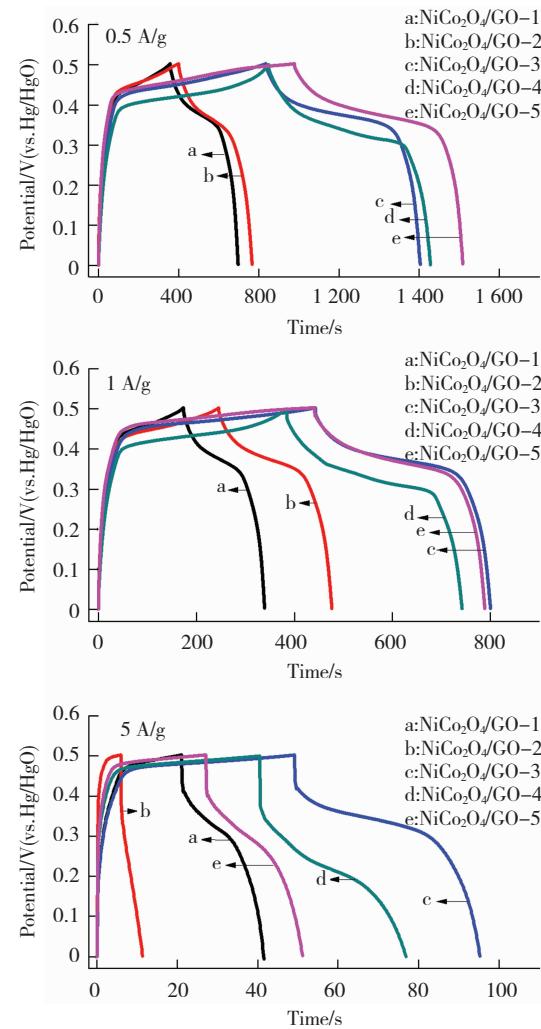


图6 5组材料分别在0.5、1、5 A/g电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig. 6 Charge-discharge curves of 5 samples recorded at current density of 0.5, 1 and 5 A/g

图7为经计算后5组材料不同电流密度下的比电容值的变化趋势,综合不同电流密度下比电容值大小,NiCo₂O₄/GO-3复合材料的电化学性能最好。在电流密度超过1 A/g时的比电容最大,说明其类海胆状结构能够最好的保障尖晶石结构NiCo₂O₄既能分散在GO表面又能维持结构的稳定,与电解液充分的接触。也与图4所示的各复合材料的SEM图像相验证,NiCo₂O₄/GO-3复合材料的结构能最好的使活性物质与电解液充分接触,提供最大的比表面积。

图8是5个样品制备的电极的交流阻抗图,阻抗图显示了高频区域的半圆和低频区域的直线。半圆对应于由氧化还原反应引起的电荷转移电阻(R_{ct})和恒定相元素(Z_{CPE})的组合。直线是由于Warburg电阻(Z_w),这与电解质中的离子扩散/传输有关。实轴上半圆的高频截距是内阻

(R_s)，它是接触电阻，等于电解质溶液电阻和材料电阻之和。通过使用 ZSimpWin 软件用在插图示出的等效电路对测量的阻抗谱进行建模。样品 NiCo₂O₄/GO-1、2、3、4、5 的电荷转移阻力分别是 4.42、0.99、0.70、0.58、0.49 Ω。结果表明，GO 含量越高，电荷转移阻力越小。

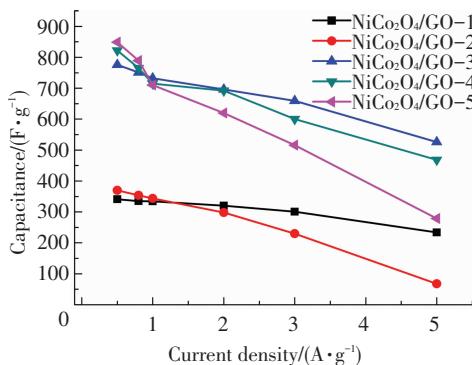


图 7 5 组材料分别在不同电流密度下的比电容值

Fig. 7 Specific capacitances of 5 samples at different current densities

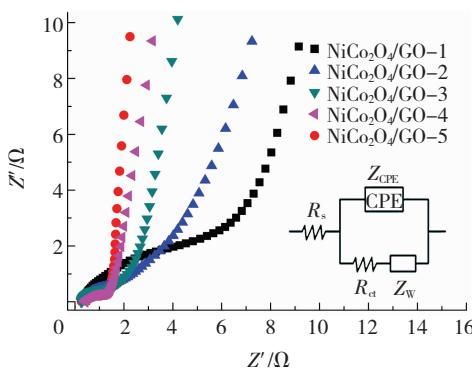


图 8 5 个样品电极的交流阻抗图以及等效电路示意图

Fig. 8 Exchange impedance curves of 5 electrodes and equivalent circuit of the Ac impedance

3 结 论

1) 通过先水热合成前驱体再煅烧的方法制备一系列 NiCo₂O₄/GO 复合材料。GO 的添加使 NiCo₂O₄/GO 复合材料的导电性大大优于 NiCo₂O₄，且在微观结构上也存在很大优势，GO 质量浓度为 1 mg/mL 时，合成出的 NiCo₂O₄/GO-3 复合材料结构为由 1 μm 长的纳米棒聚集而成的直径约为 2 μm 的类海胆状结构。

2) 在电化学性能方面，NiCo₂O₄/GO-3 电极在 0.5 A/g 电流密度下比电容达到 770 F/g，表现出优异的电容性；在 0.5 ~ 3 A/g 电流密度下均能达到 650 F/g 以上；在 5 A/g 的高电流密度下，电容值仍保持 527 F/g，是 0.5 A/g 时的 68%，表现出优良的倍率性能。通过此种方法合成的

NiCo₂O₄/GO 复合材料是理想的超级电容器的电极材料。

参 考 文 献：

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON JM. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. Science, 2011, 334(6058):928 – 935.
DOI: 10.1126/science.1212741
- [2] ZHANG Yong, FENG Hui, WU Xingbing, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(11):4889 – 4899.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.005
- [3] WEI Teyu, CHEN Chunhung, CHIEN Hsingchi, et al. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process [J]. Advanced Materials, 2010, 22(3):347 – 351.
DOI: 10.1002/adma.200902175
- [4] 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.
DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.11.013
- [5] ZHANG Yufei, MA Mingze, YANG Jun, et al. Selective synthesis of hierarchical mesoporous spinel NiCo₂O₄ for high-performance supercapacitors [J]. Nanoscale, 2014, 6(8):4303 – 4308.
DOI: 10.1039/c3nr06564b
- [6] SUN Yujing, XIAO Xiangping, NI Pengjuan, et al. DNA-templated synthesis of nickel cobaltite oxide nanoflake for high-performance electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2014, 121(4):270 – 277.
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.152
- [7] XU Kaibing, YANG Jianmao, LI Shijie, et al. Facile synthesis of hierarchical mesoporous NiCo₂O₄, nanoflowers with large specific surface area for high-performance supercapacitors [J]. Materials Letters, 2017, 187:129 – 132.
DOI: 10.1016/j.matlet.2016.10.083
- [8] KUANG Min, ZHANG Wei, GUO Xiaolong, et al. Template-free and large-scale synthesis of hierarchical dandelion-like NiCo₂O₄, microspheres for high-performance supercapacitors [J]. Ceramics International, 2014, 40(7):10005 – 10011.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.099
- [9] ZHU Jianhui, JIANG Jian, SUN Zhipeng, et al. 3D carbon/cobalt-nickel mixed-Oxide hybrid nanostructured arrays for asymmetric supercapacitors

- [J]. Small, 2014, 10(14):2937–2945.
DOI: 10.1002/smll.201302937
- [10] XU Yanjie, WANG Lincai, CAO Peiqi, et al. Mesoporous composite nickel cobalt oxide/graphene oxide synthesized via a template-assistant co-precipitation route as electrode material for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306:742–752.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.106
- [11] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of GraphiticOxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6):1339–1339.
- [12] CHEN Hongyuan, ZENG Sha, CHEN Minghai, et al. Graphene-assisted synthesis of three-dimensional Ni/Co hydroxide nanowire network with enhanced electrochemical capacitive performance [J]. Applied Materials Today, 2016, 5:260–267.
DOI: 10.1016/j.apmt.2016.10.003
- [13] WU Zhibin, ZHU Yirong, JI Xiaobo. NiCo₂O₄-based materials for electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (36): 14759–14772.
- [14] LI Yangguang, HASIN P, WU Yiyi. Ni_xCo_{3-x}O₄ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution [J]. Advanced Materials, 2010, 22 (17): 1926–1929.
DOI: 10.1002/adma.200903896
- [15] WANG Xu, HAN Xuanding, LI Mengfang, et al. Nickel cobalt Oxide-single wall carbon nanotube composite material for superior cycling stability and high-performance supercapacitor application [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116 (23): 12448–12454.
DOI: 10.1021/jp3028353
- [16] ZHANG Genqiang, LOU Xiongwen. 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.
DOI: 10.1002/adma.201204128

(编辑 吕雪梅)

本刊引用格式:

魏文硕,宋朝霞,曾森,等. NiCo₂O₄/氧化石墨烯复合材料制备与电化学性能研究[J]. 材料科学与工艺,2018,26(5):47–53. DOI:10.11951/j.issn.1005–0299.20170333.

WEI Wenshuo, SONG Zhaoxia, ZENG Sen, et al. Preparation and electrochemical properties of sea urchin-like NiCo₂O₄/Go composites[J]. Materials Science and Technology,2018,26(5):47–53. DOI:10.11951/j.issn.1005–0299.20170333.