

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023072201 CSTR:32061.14.hjhx.2023072201

杨泛明, 易志成, 冯蓉. 颗粒状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的制备及其在不同电解液中的电化学性能 [J]. 环境化学, 2025, 44(1): 343-352.

YANG Fanming, YI Zhicheng, FENG Rong. The preparation of granular  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  and the electrochemical performance in different electrolytes [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 343-352.

## 颗粒状 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的制备及其在不同电解液中的电化学性能 \*

杨泛明 \*\* 易志成 冯 蓉

(湖南城市学院材料与化学工程学院, 益阳, 413000)

**摘要** 本文以  $\text{NiCl}_2$  为镍源、 $\text{CoCl}_2$  为钴源, 通过静态水热处理合成  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , 并对其在  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的赝电容行为进行探究。采用 X-射线衍射、X-射线光电子能谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、能量色散谱和  $\text{N}_2$  吸附-脱附技术对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的物相、组成、形貌和孔结构进行分析。结果表明,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  为立方相多晶材料, 并且  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  同时存在于晶格之中。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  为颗粒状多孔材料, 平均孔径为  $4.3 \text{ nm}$ , 孔体积为  $0.137 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。与  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  相比较,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在  $\text{KOH}$  溶液中具有更好的倍率充放电性能。扫描速度由  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  增大至  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在  $\text{KOH}$  和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的伏安放电比容量保持率分别为  $23.7\%$ 、 $17.0\%$ 。电流密度由  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  增大至  $8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在  $\text{KOH}$  的放电比容量保持率为  $31.9\%$ , 是其在  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的 4.3 倍。

**关键词**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 蚍电容。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

## The preparation of granular $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ and the electrochemical performance in different electrolytes

YANG Fanming \*\* YI Zhicheng FENG Rong

(College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang, 413000, China)

**Abstract** In the present study,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  was prepared by a static hydrothermal treatment using  $\text{NiCl}_2$  as Ni source and  $\text{CoCl}_2$  as Co source. Then, the pseudocapacitance behavior of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  was investigated in  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{KOH}$  and the  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solutions. The phase, composition, morphology and pore structure of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  were analyzed using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscope, transmission electron microscope, energy dispersion spectrum and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption techniques. The results show that  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  is a cubic phase polycrystalline material and both of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  exist in the crystal lattice. The  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  is a granular porous material with an average pore size of  $4.3 \text{ nm}$  and a pore volume of  $0.137 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Compared with  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  has a good rate charge/discharge performance in  $\text{KOH}$  solution. With the rise of scanning rate from  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  to  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , the specific volt-ampere discharge capacity retentions of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  are  $23.7\%$  and  $17.0\%$  in  $\text{KOH}$  and  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solutions, respectively. When the current density is improved from  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  to  $8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , the specific discharge

2023 年 7 月 22 日收稿(Received: July 22, 2023).

\* 湖南省自然科学基金(2019JJ50026)和湖南省教育厅科学研究项目(18B447)资助。

Supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (2019JJ50026) and the Scientific Research Projects of Hunan Education Department (18B447).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: ychufei@163.com

capacity retention of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  in KOH is 32%, which is 4.3 times higher than that in  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution.

**Keywords**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , KOH,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , pseudocapacitance.

电化学电容器是重要的储能设备之一,具有放电容量较大、能量密度较高等优点,已经被广泛应用于混动汽车、军工等新能源领域之中<sup>[1,2]</sup>。为了获得优异的充放电性能,研究者开发了多种电极材料,如碳材料<sup>[3~6]</sup>、导电聚合物<sup>[7~9]</sup>、氧化物<sup>[10~16]</sup>及复合材料<sup>[17~19]</sup>。以氧化物为电极材料,可以获得较高的放电比容量和能量密度,并且制备简单,价格便宜。因此,氧化物在电容器中备受关注。Yang 等以镍钴锰混合氧化物 NCM811 为活性物质进行充放电,电流密度为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,放电比容量为  $208.3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,能量密度为  $26 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[11]</sup>。

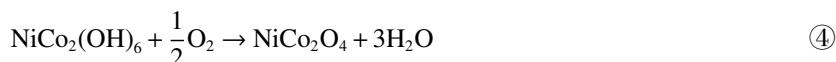
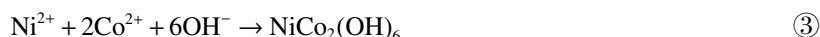
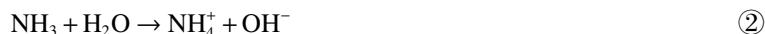
电化学电容器的充放电性能不仅与电极材料有关,还与电解液有关。目前已经有多种电解液被应用于超级电容器之中,如 HCl、KOH、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等<sup>[7,10,12]</sup>。氧化物在不同电解液中产生不同的电化学行为,可以获得不同的充放电性能。以氧化物为电极材料时,电解液多为 KOH 溶液。研究者将颗粒状  $\text{NiO}$  置于  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 中充放电,通过  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  的转变产生赝电容。电流密度为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,放电比容量可达  $254.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。然而,KOH 腐蚀性较强,不利于电容器长时间保存。以中性溶液为电解液可以解决这一问题。Yang 等以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为活性物质,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解液,通过  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  法拉第反应获得较高的电化学性能。电流密度为  $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,放电比容量可达  $306.9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[12]</sup>。然而,将电流密度增大到  $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,容量保持率仅为 31.9%。对电极材料在不同电解液中的电化学行为进行探究,有助于优化电容器并提高充放电性能。

由于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  中含有 Ni 和 Co 两种过渡金属元素,可能同时参与充放电过程,获得较好的充放电性能<sup>[11]</sup>。KOH 可以提供  $\text{OH}^-$  并与 Ni、Co 发生氧化还原反应,产生赝电容,提高放电比容量<sup>[11~12]</sup>。 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液呈中性,并且在电场作用下可能发生氧化还原反应产生赝电容,提高充放电性能。为此,本文通过水热合成法制备  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,分别选用 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  为电解液组装三电极,探究  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的电化学行为和倍率充放电性能。

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的制备

分别以  $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  为 Ni 源、Co 源,尿素为沉淀剂,结合水热合成法和高温固相法制备电极材料  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,制备原理如方程式①—④所示<sup>[11,20~21]</sup>。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的具体步骤如下: 将 1.185 g  $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  和 2.38 g  $\text{CoCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 去离子水中,并将 1.4 g 尿素溶于 20 mL 去离子水和 20 mL 乙醇的混合溶液中。将尿素溶液逐滴加入至  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  混合溶液中,搅拌 2 h。将所得溶液转移至高压反应釜中,并于 160 °C 水热处理 24 h。将产物冷却,并用去离子水洗涤至中性,并于 100 °C 干燥 12 h。将所得产物于 350 °C 焙烧 2 h(升温速率和降温速率均为  $2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),得到产物  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 。



### 1.2 材料表征

利用 XD-6 型 X-射线衍射仪对  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的物相信息进行分析,Cu 靶  $K\alpha_1$ ( $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ),扫描范围  $10^\circ$ — $80^\circ$ 。采用 K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)对电极材料结构进行表征。利用 Sigma 300 型扫描电子显微镜分析材料形貌。通过 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜分析材料精细结构。结合 XPS 和能量色散谱(EDS)分析材料组成。利用 ASAP 2460 型比表面分析仪测定材料孔结构。

### 1.3 三电极组装及电化学性能测试

按照 8 : 1 : 1 的质量比称取 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、超导电碳(SP)和聚偏二氟乙烯(PVDF). 将 PVDF 溶于 8 g N-甲基吡咯烷酮(NMP)之中, 再加入 SP 和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 搅拌 4 h. 将所得浆料涂覆在 1 cm × 1 cm 的泡沫镍表面, 并置于 80 ℃ 干燥箱中保持 12 h. 涂覆浆料前后, 电极片厚度分别为 100 μm、105 μm. 泡沫镍表面的活性物质含量约为 5 mg. 以 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 极片为工作电极、Pt 片为对电极、HgO/Hg 电极为参比电极组装三电极, 并将其分别置于 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH 和 0.5 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 中进行充放电测试, 探究 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在不同电解液中的电化学行为.

分别利用循环伏安(CV)曲线和恒电流充放电(GCD)曲线分析 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 和 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 中的充放电性能. 放电比容量、能量密度和功率密度. 利用 CV 曲线和公式(1)、(2)计算三电极体系的伏安放电比容量和平均能量密度, 通过 GCD 曲线和公式(3)、(4)、(5)计算三电极的放电比容量、能量密度和功率密度<sup>[11,22–24]</sup>. 其中:  $C_s$  为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 和 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 中的伏安放电比容量(F·g<sup>-1</sup>)、 $C_g$  为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 和 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 中的恒流放电比容量(F·g<sup>-1</sup>),  $E_a$ 、 $E_g$  为对应的伏安放电能量密度和恒流放电能量密度(Wh·kg<sup>-1</sup>),  $P_g$  为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在两种电解液中的功率密度(W·kg<sup>-1</sup>),  $I$  为充放电电流(A),  $V$  为电压窗口(V),  $m$  为活性物质的质量(g),  $S$  为扫描速率(V·s<sup>-1</sup>),  $t$  为放电时间(s),  $\int IdV$  为 CV 曲线包围的面积(A·V),  $\int Vdt$  为 GCD 曲线中放电曲线包围的面积(V·s).

$$C_s = \frac{\int IdV}{mVS} \quad (1)$$

$$E_a = \frac{V \int IdV}{2mS \times 3.6} \quad (2)$$

$$C_g = \frac{2I \int Vdt}{mV^2} \quad (3)$$

$$E_g = \frac{I \int Vdt}{m \times 3.6} \quad (4)$$

$$P_g = \frac{3600 \times E_g}{t} \quad (5)$$

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 XRD

图 1 为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图. 由图 1 可知, XRD 曲线中的衍射峰与立方相 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PDF#20-0781 一致, 晶格常数为 0.811 nm, 因此 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 制备成功. 衍射角为 18.906°、31.148°、32.655°、36.696°、44.622°、59.094°、64.980° 处出现(111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和(440)晶面的衍射峰. 面心立方晶体中,  $h$ 、 $k$ 、 $l$  全为奇数或偶数时, 可分别采用公式(6)计算出立方相晶体的晶面间距. 其中:  $d_{hkl}$  为晶面间距,  $a$  为晶格常数,  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为晶面指数. 经过计算, (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和(440) 的晶面间距分别为 0.4682、0.2867、0.2445、0.2028、0.1561、0.1434 nm. PDF#20-0781 对应 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶面间距分别为 0.4690、0.2869、0.2447、0.2029、0.1562、0.1434 nm. 实际晶面间距与标准晶面间距吻合度较高, 因此所制备的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为面心立方结构.

#### 2.1.2 XPS

图 2 为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XPS 图. 由全谱图(图 2A)可知, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中含有 Ni、Co、O 和 C 元素. 其中, C 元素可能是由于吸附在 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的孔道内部的 CO<sub>2</sub> 未被完全排出所致<sup>[24]</sup>. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 Ni、Co 和 O 元素占比分别为 11.6%、25.56%、50.31%, 比值约为 1 : 2.2 : 4.3, 因此 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的化学式可以记为 NiCo<sub>2.2</sub>O<sub>4.3</sub>. 由 O 1s 分谱图(图 2B)可知, 532.4、531.6、529.5 eV 处出现 3 个能级峰, 即 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的 O 元素主要以 3 种形式存在, 分别为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面—OH、M—O 骨架中的 O<sup>2-</sup> 离子(M 为 Ni 或 Co)和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中的晶格氧<sup>[10,11]</sup>. 由 Ni 2p、Co 2p 分谱图(图 2C、图 2D)可知, 874.1、855.8 eV 处的谱峰

为  $\text{Ni}^{3+}$  的  $\text{Ni } 2\text{p}_{1/2}$ 、 $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$  自旋轨道分裂峰, 872.3、853.7 eV 处的谱峰为  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{Ni } 2\text{p}_{1/2}$ 、 $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$  自旋轨道分裂峰(图 2C)<sup>[10,11]</sup>。796.6 eV、780.6 eV 处的谱峰为  $\text{Co}^{2+}$  的  $\text{Co } 2\text{p}_{1/2}$ 、 $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$  自旋轨道分裂峰, 794.5、778.7 eV 处的谱峰为  $\text{Co}^{3+}$  的  $\text{Co } 2\text{p}_{1/2}$ 、 $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$  自旋轨道分裂峰(图 2D)<sup>[10,11]</sup>。由 XPS 结果可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  中 Ni、Co 元素同时以  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  形式存在。

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

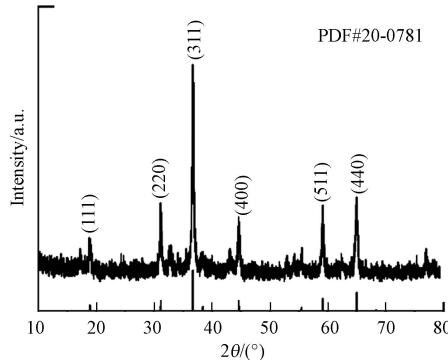


图 1  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 XRD 图

Fig.1 XRD diagram of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

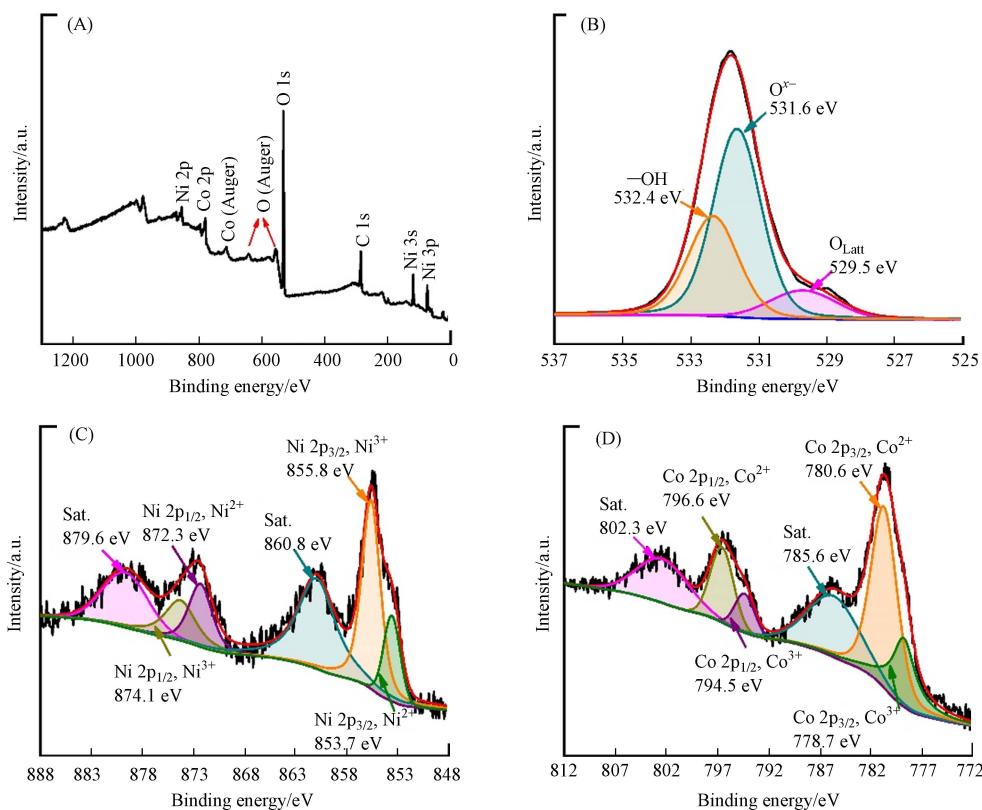


图 2  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 XPS 图

Fig.2 XPS spectra of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

### 2.1.3 SEM、TEM 和 EDS

图 3 为  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 SEM、TEM 和 EDS 测试结果。由图 3A 可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  由小颗粒堆积而成, 相互堆积的小颗粒之间含有较多小孔。与 SEM 结果一致, 在 TEM 图中也可以看到小颗粒和小颗粒之间的空隙(图 3B)。由图 3B 可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  衍射花样中含有多个亮斑, 并且形成同心圆。此外, 由图 3C 中可以看到(220)和(311)晶面的晶格条纹。由 SEM 和 TEM 结果可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  为多晶材料。由  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的能谱 mapping 测试结果可知(图 3D),  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  中含有 Ni、Co 和 O 元素, 并且 Ni、Co、O 的原子百分比

量分别为 13.6%、28.6%、57.8%，即：1 : 2.1 : 4.25，与 XPS 结果吻合度较高。

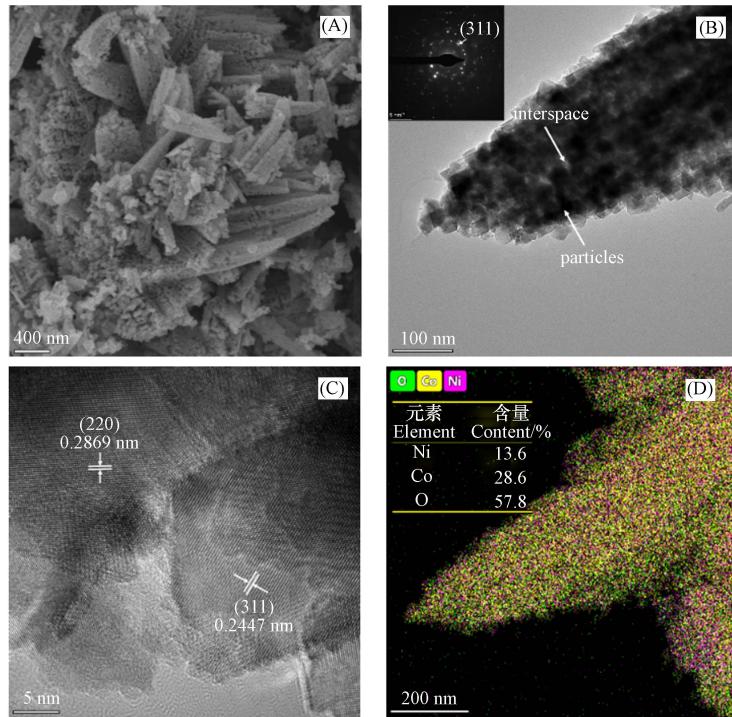


图 3  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 SEM、TEM 和 EDS 测试结果

A: SEM; B, C: TEM; D: Mapping

Fig.3 SEM, TEM and EDS tested results of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

A: SEM; B, C: TEM; D: Mapping

#### 2.1.4 $\text{N}_2$ 吸附-脱附

图 4 是  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线图。由图 4A 可知，随着相对压力变化， $\text{N}_2$  吸附量先增大后减少，并且起点与终点重合，即吸附等温线闭合。等温线形状为第Ⅲ型吸附等温线。相对压力( $P/P_0$ )处于 0.8—1.0 时，产生回滞环，这是由于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  表面产生毛细管凝聚效应所致。由  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的孔径分布测试结果可知(图 4B)， $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  中微孔、介孔和大孔比例分别为 2.6%、95.8%、1.6%，平均孔径为 4.3 nm，孔体积为  $0.137 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此， $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  以介孔为主。

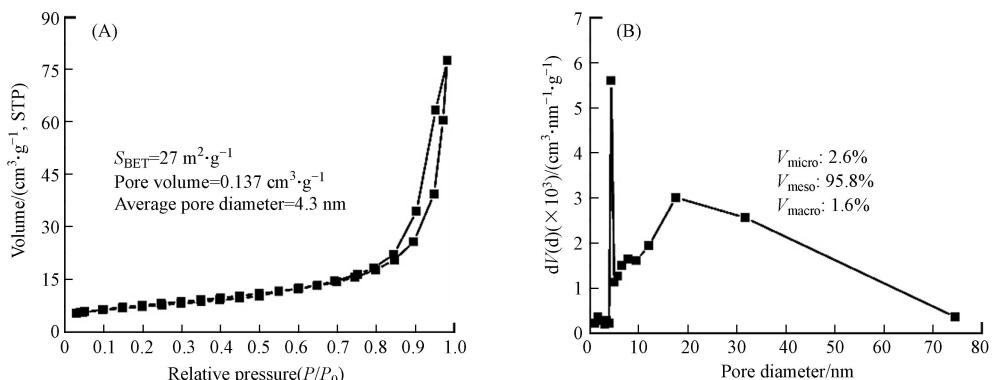


图 4  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试结果

A:  $\text{N}_2$  吸附等温线；B: 孔径分布曲线

Fig.4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption tested results of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

A:  $\text{N}_2$  adsorption isotherm; B: pore diameter distribution curve

## 2.2 电化学性能

### 2.2.1 循环伏安(CV)测试

图 5 是  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  电解液中的 CV 测试结果。根据文献可知<sup>[10-11]</sup>，理想电容器

的CV曲线形状接近矩形。电容器中产生赝电容时，曲线形状偏离矩形。赝电容行为越明显，偏离程度越大。由图5A可知，NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在KOH溶液中的CV曲线偏离矩形较大。与文献报道一致<sup>[13]</sup>，电压为0.4—0.5 V时，开始产生氧化峰。由于电压上限较低，氧化峰未显示完全。电压为0.22、0.33 V时，产生两个还原峰。由XRD和XPS结果可知，所制备的电极材料为立方相NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，并且Ni<sup>2+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>和Co<sup>3+</sup>同时存在于材料之中。充电过程中，OH<sup>-</sup>进入到多孔材料NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的体相之中并与晶格中的Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>发生氧化反应（方程式⑤、⑥），产生赝电容，因此在CV曲线上形成氧化还原峰。放电过程中，NiOOH和CoO<sub>2</sub>还原为NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，并释放OH<sup>-</sup>。增大扫描速率，P<sub>1</sub>和P<sub>2</sub>处的还原峰电位逐渐减小，但变化幅度较小，说明NiOOH和CoO<sub>2</sub>较易还原为NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。与以上结果相似，NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>溶液中的CV曲线偏离矩形较大，并且出现明显的还原峰（0.32 V），说明充放电过程中产生氧化还原反应，反应式如方程式⑦所示<sup>[25]</sup>。扫描速度为5、10、20、30、50 mV·s<sup>-1</sup>时，还原峰电位分别为0.29、0.28、0.27、0.26、0.25 V，即还原峰电位逐渐降低，并且变化较大，因此充放电可逆性和倍率充放电性能较差。由图5C和图5D可知，随着扫描速度增大，NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在KOH和K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>溶液中的伏安放电比容量和平均能量密度均逐渐降低。根据文献报道<sup>[10-11,13]</sup>，扫描速度增大，电流随之增大，导致三电极体系的极化增大，比电容和能量密度随之降低。与K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>相比，NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在KOH溶液中具有更好的倍率性能。扫描速度由5 mV·s<sup>-1</sup>增大至50 mV·s<sup>-1</sup>时，KOH和K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>溶液中的三电极的伏安放电比容量保持率分别为23.7%、17.0%。增大扫描速度，NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>中的还原电位降低幅度较大，在KOH中还原电位变化较小，即：与Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>的转变相比较，Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>转变更容易实现，因此NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在KOH溶液中的倍率性能更好。

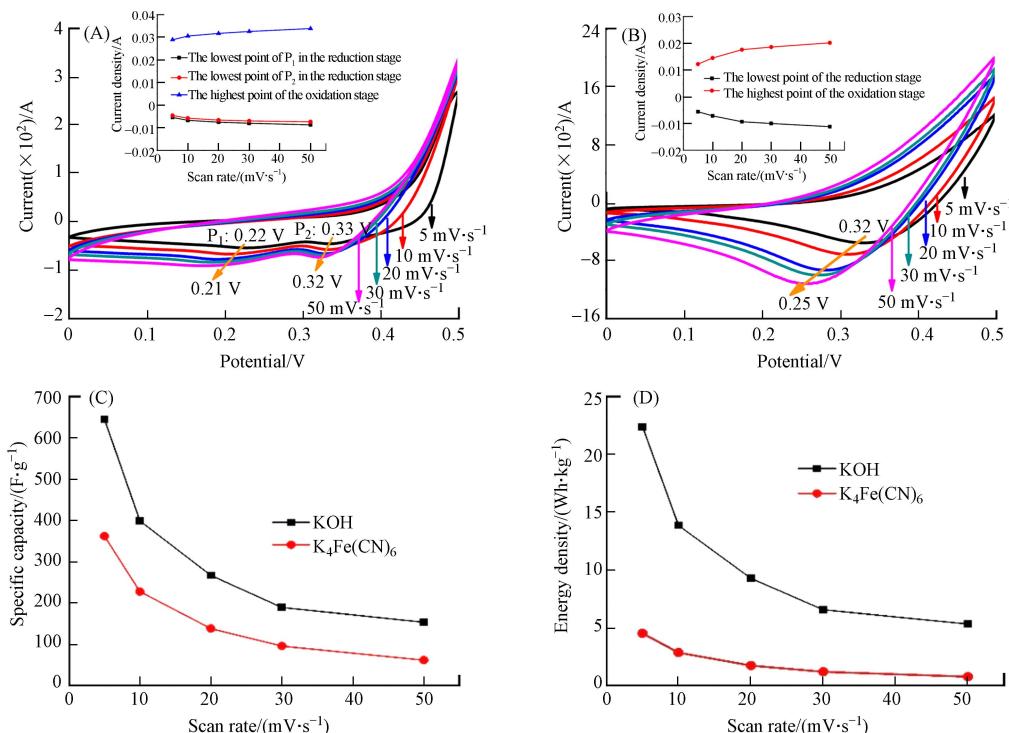
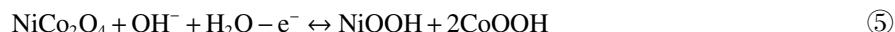


图5 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的CV测试结果  
A、B: CV曲线; C、D: 放电比容量和能量密度

Fig.5 CV tested results of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A, B: CV curves; C: discharge specific capacity and energy density



### 2.2.2 恒电流充放电(GCD)测试

图 6  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的 GCD 测试结果。由图可知,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 溶液中的充放电曲线上出现充电平台和放电平台, 充电平台电压为 0.35—0.5 V, 放电平台电压为 0.2—0.35 V(图 6A)。此结果与 CV 测试结果一致, 是由于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  的氧化还原转变所致。与此相似, 由于存在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的转变,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的充放电曲线上也出现充电平台(0.4—0.5 V)和放电平台(0.3—0.45 V)(图 6B)。随着电流密度增大, 库伦效率( $C_{\text{放}} \times 100\% / C_{\text{充}}$ )逐渐降低。电流密度为 0.5、1、2、4、8  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 溶液中的库伦效率分别为 90.4%、85.3%、77.5%、65.6%、56.1%, 在  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的库伦效率分别为 87.7%、81.6%、70.4%、51.5%、49.6%。结合 CV 和 GCD 结果可知, 电流密度增大时, 还原峰电位逐渐降低,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  还原为  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的难度增大, 导致库伦效率降低。然而,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 溶液中的还原峰电位变化较小, 因此库伦效率更高。同时, 随着电流密度增大, 放电比容量和能量密度逐渐减低。电流密度为 8  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  时, KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的三电极的放电比容量为 147.2、21.6  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 能量密度分别为 5.1  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.7  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据文献报道<sup>[10-11,13]</sup>, 电流密度增大时, 电流逐渐增大, 导致三电极体系中极化增大, 放电比容量和能量密度逐渐降低。电流密度由 0.5  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  增大到 8  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在 KOH 溶液中的比容量保持率是其在  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的 4.3 倍。结合 CV 曲线可知, 增大电流密度时,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  的转变更容易实现。此外,  $\text{OH}^-$  的半径远小于  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的半径, 更容易进入  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的体相, 获得更好的倍率放电性能。

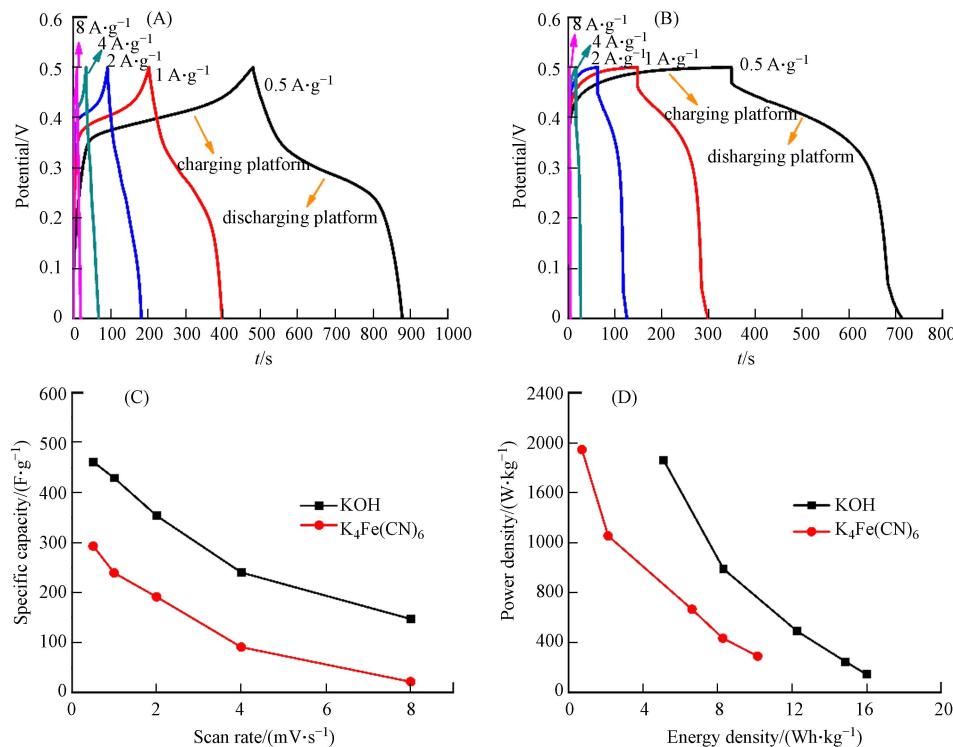


图 6  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 GCD 测试结果  
A: KOH 溶液中的 GCD 曲线; B:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的 GCD 曲线; C, D: 放电比容量和能量密度

Fig.6 GCD tested results of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

A: GCD curves in KOH solution; B: GCD curves in  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution; C, D: discharge specific capacity and energy density

为了验证实验结果的准确性, 以泡沫镍为工作电极、Pt 片为对电极、 $\text{HgO}/\text{Hg}$  电极为参比电极组装三电极, 并将其置于相同的条件下进行电化学测试。如图 7A 所示, 泡沫镍在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  电解液中的 CV 曲线形状均接近矩形, 即: 不产生赝电容。扫描速度为 5  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 泡沫镍在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  中的伏安放电比容量分别为 1  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.7  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 远小于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的比容量(644.6  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、361.7  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 可以忽略不计。由图 7B 知, 泡沫镍在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  电解液中的充放电曲线为线性

直线,放电比容量为 $0.8\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,远低于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的比容量( $461.2\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $292.8\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ),因此也可以忽略不计.

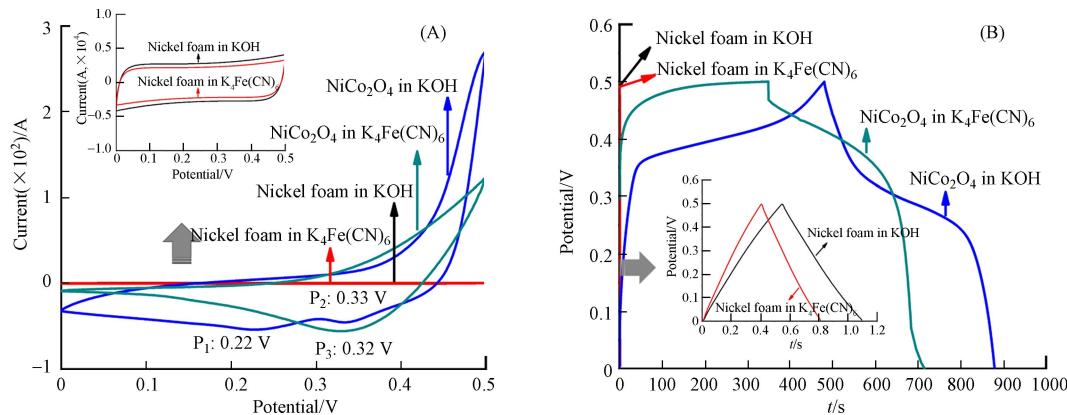


图 7 泡沫镍与 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的充放电性能

A: CV 曲线; B: GCD 曲线

Fig.7 The charge-discharge performance of nickel foam and  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  in KOH and  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  solutions

A: CV curves; B: GCD curves

### 2.2.3 电化学阻抗谱(EIS)测试

图 8 为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的 EIS 测试结果.由图 8A 可知:(1)EIS 曲线均由高频区、中频区半圆和低频区直线组成.高频区表示欧姆阻抗,由正负离子和电子在立方相 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、KOH 或  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电解液、泡沫镍及外部导线上传输过程所产生的电阻组成<sup>[10]</sup>.电解液为 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 时,欧姆阻抗分别为 $1.81\Omega$ 、 $3.22\Omega$ .(2)中频区半圆表示电化学转移阻抗,由 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 法拉第反应引起<sup>[11,13,25]</sup>.在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电解液中,电化学转移阻抗分别为 $0.63\Omega$ 、 $1.43\Omega$ . $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 电解液中的电化学转移阻抗更小,其充放电可逆性可能更好.(3)低频区直线为 Warburg 阻抗.直线斜率偏离垂线程度越大,说明正负离子在 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 体相中的迁移阻抗越高.与  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 相比较, $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 电解液中的低频区直线斜率更高( $3.4$  Vs  $8.8$ ),离子迁移速度更快,更有利实现 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 转变,完成充放电过程.

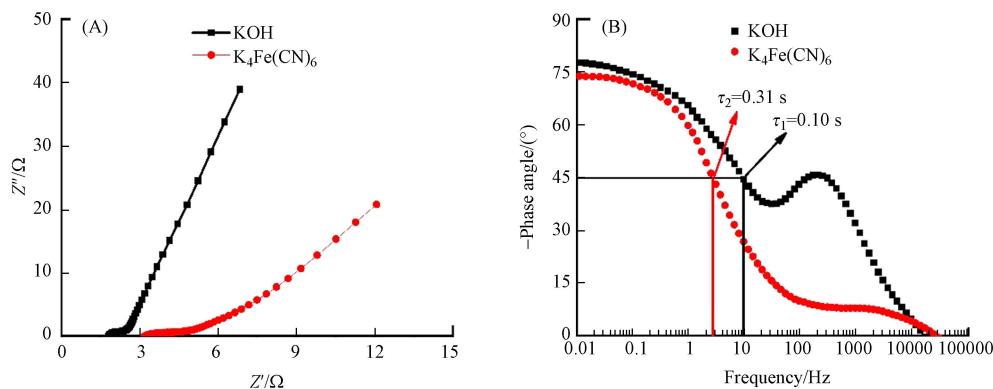


图 8  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 EIS 测试结果

A: EIS 曲线; B: 相位角变化曲线

Fig.8 EIS tested results of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

A: EIS curves; B: phase angle change curves

根据文献报道<sup>[10,11,26]</sup>,相位角 $\varphi$ 为 $-45^\circ$ 时,阻抗与容抗相等.由 Bode 图(图 8B)可知:(1)相位角 $\varphi$ 为 $-45^\circ$ 时, $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的频率 $f_1$ 和 $f_2$ 为 $10\text{ Hz}$ 、 $3.162\text{ Hz}$ ,弛豫时间常数 $\tau_1$ ( $\tau_1 = 1/f_1$ )、 $\tau_2$ ( $\tau_2 = 1/f_2$ )分别为 $0.10\text{ s}$ 、 $0.31\text{ s}$ . $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 溶液中的弛豫时间常数较小,说明倍率充放电性能可能更好.电流密度由 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大至 $8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 在 KOH 溶液中的比电容保持率为 $31.9\%$ ,是其在  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中的 $4.3$ 倍.(2) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电解液中,低频区相位角约为 $-74.3^\circ$ ,与 $-90^\circ$ 差值

为 15.7°, 说明该三电极体系中存在一定的界面接触。电解液为 KOH 时, 低频区相位角更低 ( $-77.6^\circ$ ), 与  $-90^\circ$  差值更小 ( $12.4^\circ$ ), 说明界面接触阻抗更低, 更有利于 KOH 电解液中正负离子进入 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 体相之中并完成 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 氧化还原转变, 获得更好的倍率充放电性能。

#### 2.2.4 循环性能

图 9 是 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的循环性能测试结果。由图 9 可知, 电流密度为 0.5 A·g<sup>-1</sup>, 循环 10000 次后, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 和 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的放电比容量保持率分别为 87.8%、71.7%。由 CV、GCD 和 EIS 结果可知: (1) 与 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 相比较, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 电解液中的 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 转变更容易实现; (2) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 溶液中充放电时的库伦效率更高 (90.4% Vs 87.7%); (3) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 溶液中的阻抗更低。因此, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 电解液中的充放电可逆性更好, 容量保持率更高。

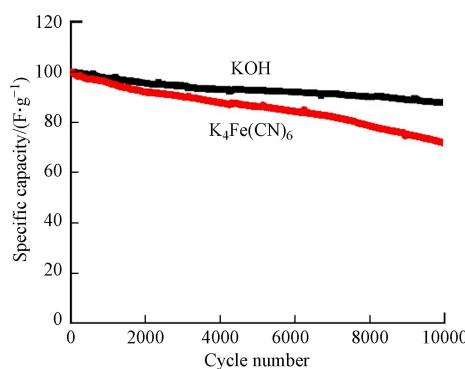


图 9 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的循环测试结果  
Fig.9 Cyclic tested results of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 3 结论(Conclusion)

本文制备了一种立方相颗粒状多孔 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料, 并对其在 KOH 和 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 电解液中的充放电性能进行了测试与分析。NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的 Ni 和 Co 分别以 Ni<sup>2+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup> 形式存在, 并且通过 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 的协同转变过程产生赝电容。NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中通过 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 的氧化还原反应产生赝电容。电流密度为 0.5 A·g<sup>-1</sup>、8 A·g<sup>-1</sup> 时, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 KOH 电解液中的放电比容量分别是在 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的 1.6 倍和 7 倍。

#### 参考文献 (References)

- [1] 展长振, 曾晓婕, 吕瑞涛, 等. 石墨质多孔炭的制备及其双离子电容储能机理 [J]. 新型炭材料 (中英文), 2023, 38(3): 576-582.  
ZHAN C Z, ZENG X J, LV R T, et al. Preparation of porous graphitic carbon and its dual-ion capacitance energy storage mechanism [J]. New Carbon Materials, 2023, 38(3): 576-582 (in Chinese).
- [2] 郝生阳, 张雨婷, 王晓清. Mo 掺杂 NiMnSe<sub>2</sub> 的制备及其超级电容器性能 [J]. 无机化学学报 (中英文), 2023, 39(6): 1091-1102.  
HAO S Y, ZHANG Y T, WANG X Q. Preparation and supercapacitor performance of Mo-doped NiMnSe<sub>2</sub> [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2023, 39(6): 1091-1102 (in Chinese).
- [3] LIU C F, LIU Y C, YI T, et al. Carbon materials for high-voltage supercapacitors [J]. Carbon, 2019, 145: 529-548.
- [4] CHEN X L, PAUL R, DAI L M. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage [J]. National Science Review, 2017, 4(3): 453-489.
- [5] JI H X, ZHAO X, QIAO Z H, et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3317.
- [6] 魏良, 王健恺, 刘凯歌, 等. 纳米纤维素/还原氧化石墨烯复合材料用于高性能超级电容器 [J]. 无机化学学报 (中英文), 2023, 39(3): 456-464.  
WEI L, WANG J K, LIU K G, et al. Nanocellulose/reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2023, 39(3): 456-464 (in Chinese).
- [7] KUTTAN S S, GIRIJA N, DEVAKI S J, et al. Modulating electrochemical performance of interfacially polymerized, MoS<sub>2</sub> decorated polyaniline composites for electrochemical capacitor applications [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(7): 8510-8525.

- [ 8 ] ANANDHU T P, MOHAN R, CHERUSSERI J, et al. High areal capacitance and enhanced cycling stability of binder-free, pristine polyaniline supercapacitor using hydroquinone as a redox additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 425: 140740.
- [ 9 ] HALDAR S, RASE D, SHEKHAR P, et al. Incorporating conducting polypyrrole into a polyimide COF for carbon-free ultra-high energy supercapacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(34): 2200754.
- [10] 杨泛明, 贺国文. 颗粒状 NiO 的制备及其电化学性能和 CO<sub>2</sub> 吸附性能 [J]. 化工进展 (中英文), 2023, 42(2): 907-916.  
YANG F M, HE G W. Preparation of granular NiO for the electrochemical performance and CO<sub>2</sub> adsorption performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(2): 907-916 (in Chinese).
- [11] YANG F M, ZHOU X Y, LI X D, et al. Hollow urchin-shaped NCM811 ternary-structure for high rate charge/discharge capability and efficient CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109445.
- [12] YANG S H, SONG X F, ZHANG P, et al. Self-assembled  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesocrystals/graphene nanohybrid for enhanced electrochemical capacitors[J]. *Small*, 2014, 10(11): 2270-2279.
- [13] LIU X. Y, ZHANG Y Q, XIA X H, et al. Self-assembled porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hetero-structure array for electrochemical capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239: 157-163.
- [14] ZHANG M, CHEN Y, YANG D Y, et al. High performance MnO<sub>2</sub> supercapacitor material prepared by modified electrodeposition method with different electrodeposition voltages[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29: 101363.
- [15] NUMAN A, RAMESH KUMAR P, KHALID M, et al. Facile sonochemical synthesis of 2D porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflake for supercapattery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153019.
- [16] ADHIKARI H, GHIMIRE M, RANAWEERA C K, et al. Synthesis and electrochemical performance of hydrothermally synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructured particles in presence of urea[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 708: 628-638.
- [17] XU J, LI L, GAO P, et al. Facile preparation of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanobelts/graphene composite for electrochemical capacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 166: 206-214.
- [18] 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.
- [19] ASKARI M B, SALARIZADEH P, BEHESHTI-MARNANI A, et al. NiO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -rGO as an efficient electrode material for supercapacitors and direct alcoholic fuel cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(15): 2100149.
- [20] MOLLAMAHALE Y B, LIU Z, ZHEN Y D, et al. Simple fabrication of porous NiO nanoflowers: Growth mechanism, shape evolution and their application into Li-ion batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 7202-7211
- [21] SREEKANTH T V M, SINDHU R, KUMAR E P, et al. Controllable synthesis of urea-assisted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures as an effective catalyst for urea electrooxidation[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130576.
- [22] MAI L Q, MINHAS-KHAN A, TIAN X C, et al. Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2923.
- [23] SUN K J, ZHANG Z G, PENG H, et al. Hybrid symmetric supercapacitor assembled by renewable corn silks based porous carbon and redox-active electrolytes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 218: 229-238.
- [24] YANG P H, MAI W J. Flexible solid-state electrochemical supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2014, 8: 274-290.
- [25] TIAN Y, YAN J W, XUE R, et al. Capacitive properties of activated carbon in K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(7): A818.
- [26] LIU Z, XIAO K K, GUO H, et al. Nitrogen-doped worm-like graphitized hierarchical porous carbon designed for enhancing area-normalized capacitance of electrical double layer supercapacitors[J]. *Carbon*, 2017, 117: 163-173.