

# NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米花/ECNFs复合分级结构材料制备及电化学性能研究

张金子, 潘超\*, 唐茂勇, 高兆辉, 金冠宇

大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁 大连  
Email: panchao@dlou.edu.cn

收稿日期: 2020年11月13日; 录用日期: 2020年12月17日; 发布日期: 2020年12月24日

## 摘要

高性能电极材料是未来超级电容器性能提升的关键。本文以电纺碳纳米纤维(ECNFs)为基底, 结合水热技术制备了仿梅花状分级结构NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米花/ECNFs复合材料。采用SEM、XPS、XRD和TEM对材料的物性和结构进行了表征。在三电极体系碱性电解液条件下, 测试了样品的电化学性能, 结果表明, 复合材料比单一材料的电容性能更好, 在6 mol·L<sup>-1</sup>的KOH电解液中, 0.1 A·g<sup>-1</sup>电流密度下, 比电容高达884 F·g<sup>-1</sup>, 且具有很好的稳定性(4 A·g<sup>-1</sup>电流密度下循环7500次, 比容量保持在93.4%)。增强的电化学性能可归结为两方面原因: 一方面由于二维NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米片组装的三维纳米花复合一维碳纳米纤维的混合结构特性, 增强了电解液与电极材料的接触面积, 从而提高了电荷存储的有效空间; 另一方面由于ECNFs双电层电容叠加NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的赝电容特性, 提高了材料的整体电容量。

## 关键词

钴酸镍, 碳纳米纤维, 静电纺丝, 电化学性能

# Preparation and Electrochemical Properties of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-Flower/ECNFs Composite Hierarchical Structure Materials

Jinzi Zhang, Chao Pan\*, Maoyong Tang, Zhaohui Gao, Guanyu Jin

Dalian Ocean University, Dalian Liaoning  
Email: panchao@dlou.edu.cn

Received: Nov. 13<sup>th</sup>, 2020; accepted: Dec. 17<sup>th</sup>, 2020; published: Dec. 24<sup>th</sup>, 2020

\*通讯作者。

文章引用: 张金子, 潘超, 唐茂勇, 高兆辉, 金冠宇. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米花/ECNFs 复合分级结构材料制备及电化学性能研究[J]. 材料科学, 2020, 10(12): 963-972. DOI: 10.12677/ms.2020.1012116

## Abstract

High performance electrode materials are the key to the performance improvement of super capacitors in the future. In this paper, a plum-like hierarchical structure NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-flower/electrospun carbon nanofibers (ECNFs) composite material was prepared by electrospinning technology combined with hydrothermal technology. The physical properties and structure were characterized by SEM, XPS, XRD and TEM. The electrochemical properties of the samples were tested in alkaline electrolyte with a three-electrode system. The results showed that the capacitance of the composite was better than that of the single material. The hybrid NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-flower/ECNFs electrode exhibited a high capacitance of 884 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 0.1 A·g<sup>-1</sup> in 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH aqueous solution, and good cycling stability (93.4 % retention after 7500 cycles at a high current density of 4 A·g<sup>-1</sup>). The enhanced electrochemical properties can be attributed to two factors: on the one hand, the contact area between electrolyte and electrode material is enhanced due to the mixed structure of 3D nano-flower and 1D carbon nanofibers assembled by 2D NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoflakes, and on the other hand, the contact area between electrolyte and electrode material is enhanced due to the mixed structure of 3D nano-flower and 1D carbon nanofibers, on the other hand, the pseudo-capacitance of ECNFs double-layer capacitor superimposed with NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> increases the overall capacitance of the material.

## Keywords

Nickel Cobalt Oxide, Carbon Nanofiber, Electrospinning, Electrochemical Properties

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

可再生能源需求的快速增长推动了电化学储能(EES)设备的发展。超级电容器(SC)作为一种新型的有前途的现代能源存储系统,与传统电容器截然不同,它结合了常规介电电容器和可充电电池的特性,从而具有高功率密度、长循环寿命和环境友好性等诸多优点[1] [2] [3] [4]。超级电容器性能在很大程度上取决于其电极材料的物理和化学性质,因此,电极材料是决定超级电容器的核心部件之一。电容器的电极材料按照储能原理可分为三类,即双电层基碳材料,赝电容基导电聚合物和过渡金属氧化物材料。碳基材料循环稳定性好但比电容低,导电聚合物和过渡金属氧化物的比电容较高但循环稳定性差。因此,如何构建兼具双电层和赝电容特性的复合电极材料,对于提升超级电容器的能量密度和功率密度,具有重要的研究意义。

在过渡金属氧化物电极材料中,具有尖晶石结构的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 由于具有较高的理论比电容、良好的循环稳定性、较低的成本和环境友好性等特点以及其在电化学过程中能够发生快速的氧化-还原反应从而表现出优异的法拉第准电容特性,近些年来受到广泛研究[5] [6] [7]。但是, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的电化学稳定性差,其较低的表面积和差的导电能力,大大降低了它的电化学性能[8] [9]。研究表明复合具有高导电性的碳材料,可有效改善 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的导电性,从而最大程度提高 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的比电容,充分发挥 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的优势。在众多的碳材料中,碳纳米纤维因其一维结构(有利于离子的定向迁移),高度柔韧性以及作为电极材料具有的整体性的优点,在超级电容器电极材料,尤其是可折叠柔韧性电容器中具有非常大的优势。

静电纺丝技术是制备连续碳纳米纤维最有效的方法之一,具有工艺简单、材料体系广泛、环境友好

等优点,特别是其巨大的纳米表面和网络孔隙结构可调节等特点,在超级电容器领域倍受青睐[10] [11] [12]。本文采用静电纺丝技术制备了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米花/ECNFs 复合分级结构的三维整体式纤维膜电极材料。电化学性能测试结果表明, $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /ECNFs 复合材料在  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中, $0.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下,比电容高达  $884 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 7500 次,比容量保持在 93.4%,具有很好的稳定性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

聚丙烯腈(PAN,  $M_w = 150,000$ )购于 Sigma-Aldrich 公司。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、六亚甲基四胺, N-N 二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钾(KOH),均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。实验所用蒸馏水为实验室自制。

### 2.2. 电纺溶液的配制

将聚丙烯腈(PAN)粉末溶于 DMF 中,室温下磁力搅拌 20 min 至溶胀,再移至恒温水浴中加热到  $60^\circ\text{C}$ ,恒温 4 h 至完全溶解,得到浓度为 8%(wt)聚丙烯腈(PAN)电纺溶液。随后分别向电纺溶液加入 0.3%的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{CoCl}_2$  (质量比为 1:1),搅拌至均匀分散。

### 2.3. 静电纺丝制备 Co-Ni 复合 PAN 纳米纤维

将上述电纺溶液灌制 20 mL 玻璃注射器中,针尖接高压电源的正极,收集装置接高压电源负极。调整电压为 15 kV,针尖到收集装置的接收距离为 10 cm,注射器的推进速度为  $1 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ,得到 Co-Ni 复合纳米纤维膜。置于恒温干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  过夜,待用。

### 2.4. Co-Ni 复合碳纳米纤维制备

将电纺得到的 Co-Ni 复合 PAN 纤维膜置于管式炉中,空气条件下,首先从室温以  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $240^\circ\text{C}$ ,恒温 0.5 h,再升温至  $280^\circ\text{C}$ ,恒温 0.5 h;然后在  $\text{N}_2$  气氛下,以  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率,从  $280^\circ\text{C}$  升温至  $900^\circ\text{C}$  并恒温烧结 1 h,降至室温。得到 Co-Ni 复合碳纳米纤维。

### 2.5. $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /ECNFs 复合材料制备

量取 0.3 g 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 0.47 g 的  $\text{CoCl}_2$  和 0.63 g 的六亚甲基四胺溶解在 40 mL 的去离子水中,室温下磁力搅拌至形成均匀的淡紫色溶液。将溶液转移到 50 mL 衬有聚四氟乙烯的高压釜中,垂直放入 ECNFs 膜,然后在  $120^\circ\text{C}$  的水热条件下反应 2 h。将所制备的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /ECNFs 膜用蒸馏水和乙醇反复冲洗几次,并在真空条件下于  $80^\circ\text{C}$  干燥 12 小时,待用。

作为对比试验, $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极材料制备过程同 1.5,只是不含有 ECNFs。

### 2.6. 电极制备

$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /ECNFs 纤维膜电极制备:将  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /ECNFs 纤维膜剪裁成面积为  $1 \text{ cm}^2$  的圆片,称重后夹在两片泡沫镍(使用前采用  $3 \text{ mol/L HCl}$  预处理表面的氧化层)之间,然后在压片机上以 10 MPa 压力制成电极。

$\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极制备:将  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、乙炔黑和 PVDF 粘结剂(溶剂为 NMP,浓度为 5%wt)按照 85:10:5 的质量比混成匀浆,然后均匀涂抹在预先处理好的泡沫镍(标记为  $W_1$ )上,置于真空干燥箱中,真空状态下  $150^\circ\text{C}$  恒温干燥 12 h,自然冷却后称重(标记为  $W_2$ ),计算出电极材料质量  $W_3$  ( $W_3 = W_2 - W_1$ )。随后用压片机 10 MPa 压力下将泡沫镍压制成圆片状电极,备用。

## 2.7. 表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F, JEOL Co., Japan)对材料的形貌和微观结构进行表征。晶体衍射分析采用 XRD D/Max-RA 型(日本理学 Rigaku 公司)X-射线衍射仪测定,  $2\theta$  测量范围  $0.5^\circ\sim 135^\circ$ , 分辨率(半高宽)  $\leq 0.07^\circ$ 。电极材料的元素构成采用 ECSALAN 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪分析, 测试条件为: 采用 Al K $\alpha$  射线源( $h\nu = 1486.71$  eV)。采用 LabRam-010 型拉曼光谱仪对样品进行分析, 测试条件为: 分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ , 强度为  $1,000\text{ mW}$ , 狭缝宽度为  $3.5\text{ cm}^{-1}$ , 激光束为  $514.53\text{ nm}^{-1}$ 。

## 2.8. 电化学性能测试

电化学性能测试在 CHI 660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上完成。压制好的电极( $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{ECNFs}$  纤维膜、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ )为工作电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  为参比电极, 铂片( $30 \times 20\text{ mm}^2$ )为对电极, 组装成三电极体系。电极测试前先浸没于  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中, 真空条件下充分浸润。循环伏安测试的电位区间为  $0\sim 0.5\text{ V}$ ; 充放电测试电位区间为  $0\sim 0.4\text{ V}$ ; 阻抗测试的频率区间是  $0.01\sim 105\text{ Hz}$ , 振幅为  $0.005\text{ V}$ 。

电极材料的比电容计算公式为:

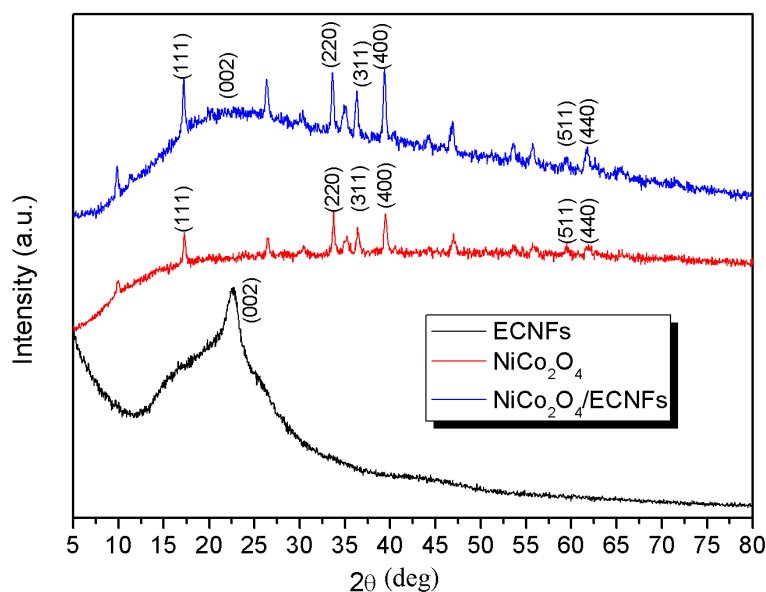
$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

式中:  $I$  为充放电电流, A;  $\Delta t$  为放电时间, s;  $m$  为电极待料的质量, g;  $\Delta V$  为电压窗口, V。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 表征

图 1 为样品的 XRD 图, 从图中可以看出  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{ECNFs}$  在  $2\theta = 24.7^\circ$  处的衍射峰可归结为石墨化碳层的反射(002)峰, 相比于纯 ECNFs, 石墨化碳层的反射峰变宽, 这可能是由于  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的杂化引起的。在  $18.9^\circ$ ,  $33.6^\circ$ ,  $36.5^\circ$ ,  $40.8^\circ$ ,  $59.1^\circ$  和  $61.6^\circ$  的衍射峰, 对应于尖晶石  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  晶体的(111), (220), (311), (400), (511)和(440)面(JCPDS No.20-0781), 这与纯  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的特征衍射峰一致。



**Figure 1.** XRD of spectra of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{ECNFs}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , and ECNFs samples  
**图 1.**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{ECNFs}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  和 ECNFs 样品 XRD 谱图

### 3.2. Raman 表征

图 2 显示了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的拉曼光谱。NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 复合样品在 1330 cm<sup>-1</sup> (D 波段) 和 1583 cm<sup>-1</sup> (G 波段) 显示出两个宽峰, 对应于石墨的 E<sub>2g</sub> 模式的 G 带, 与 2-D 六边形晶格中 sp<sup>2</sup> 键合的碳原子的振动相关, 而 D 带则归因于六边形石墨碳层中的缺陷和无序状态[13] [14]。对于纯 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的拉曼光谱, 受到 Co-O 和 Ni-O 键的振动的影响, 在 181、456、501 和 654 cm<sup>-1</sup> 附近观察到的峰可归因于 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 声子模式的 F<sub>2g</sub>, E<sub>g</sub>, F<sub>2g</sub> 和 A<sub>1g</sub> [15]。

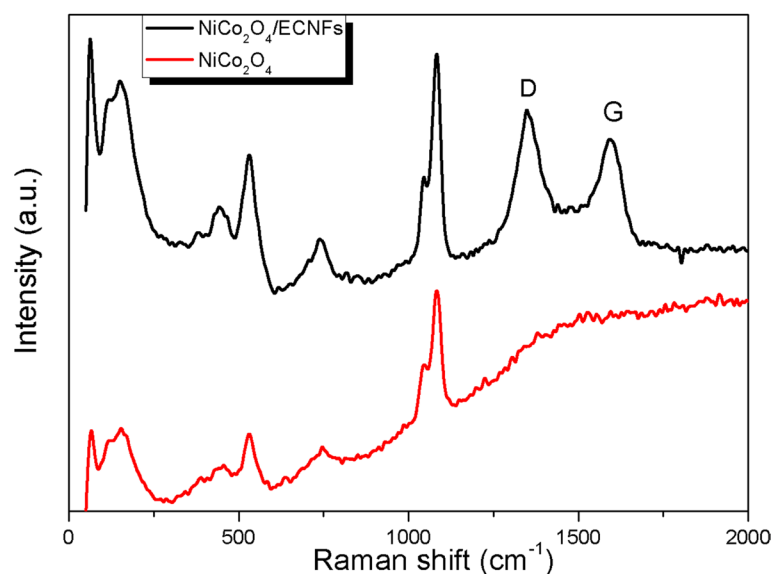


Figure 2. Raman spectra of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples

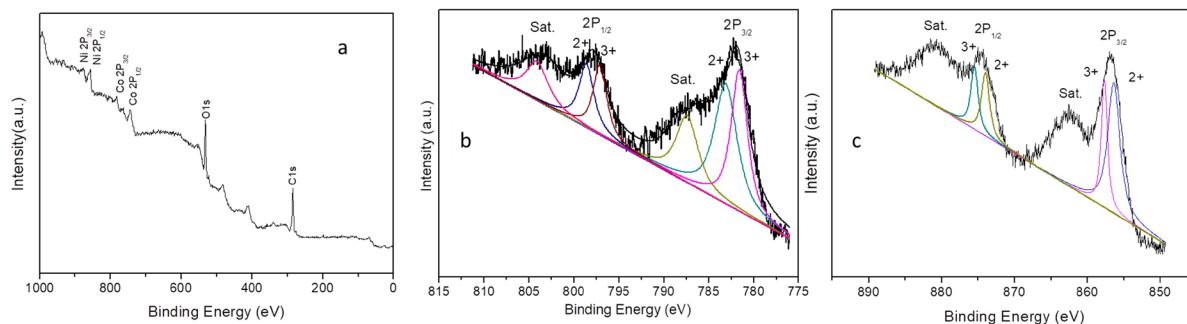
图 2. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品 Raman 谱图

### 3.3. XPS 表征

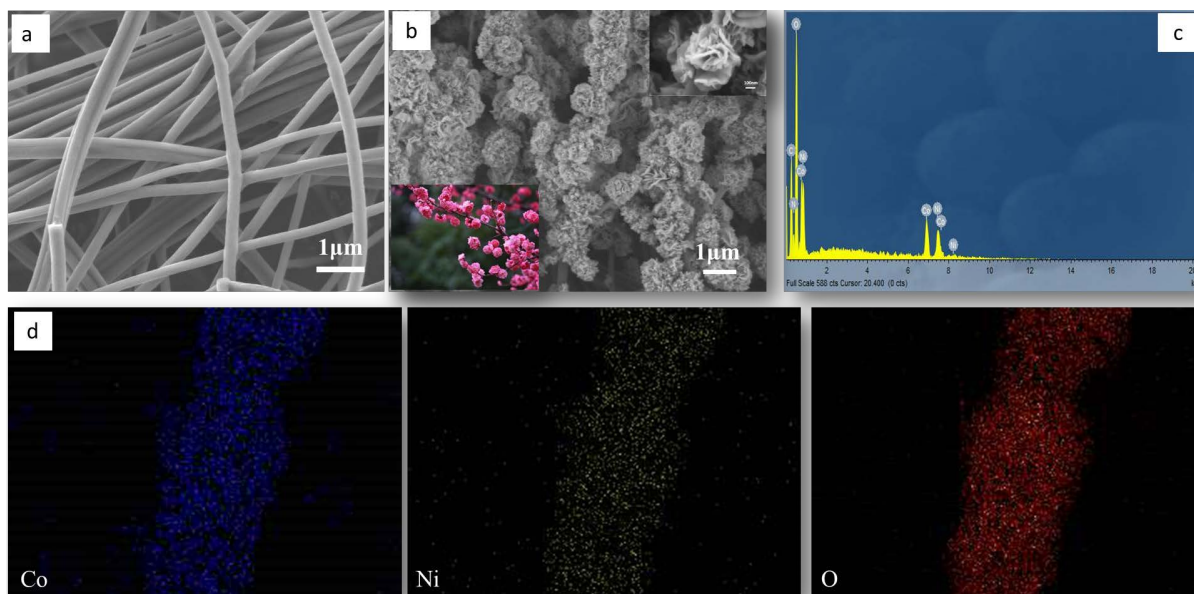
NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的 XPS 光谱如图 3 所示。从 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的 XPS 总体能谱图(图 3(a))中可以看出, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的元素组成为 Ni、Co、O 和 C。使用高斯拟合方法, 分别对 Ni, Co 元素的能谱进行拟合, 结果如图 3(b)-(c)所示。图 3(b)中 Co 2p 发射光谱出现了 Co<sup>2+</sup>和 Co<sup>3+</sup>的两个自旋轨道偶极子和对应的卫星峰(即 sat.), 结合能为 781.11 eV 和 796.95 eV 的峰来自于 Co<sup>2+</sup>, 结合能为 780.12 eV 和 794.85 eV 的峰来自于 Co<sup>3+</sup> [16] [17]。图 3(c)为 Ni 2p 光谱, 可以看到 Ni<sup>2+</sup>和 Ni<sup>3+</sup>的两个自旋轨道偶极子和对应的卫星峰(即 sat.), 结合能为 854.56 eV 和 871.29 eV 为 Ni<sup>2+</sup>, 结合能为 855.28 eV 和 874.12 eV 为 Ni<sup>3+</sup> [18] [19]。这些结果表明 ECNFs 的表面覆盖了 Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>和 Ni<sup>3+</sup>。

### 3.4. SEM 表征

样品的 SEM 图如图 4(a)-(b)所示, 从图 4(a)中看出 ECNFs 纤维表面光滑平直, 生长 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后(图 4(b)), NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 表面覆盖着类梅花状的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米花次级结构, 纳米花由片层结构组成。这是由于在初始反应时, 纤维表面的 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>在六亚甲基四胺的催化作用下发生反应, 形成点状分布在碳纤维表面的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶核, 随着反应进行, 纤维内部的 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>逐渐向纤维表面扩散并沿着晶核生长, 从而逐渐形成片层堆叠结构。随后对 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 进行了局部能量色散 X 射线光谱(EDX)分析, 以判断材料的元素组成。由图 4(c)可知从复合物中检测到 C, Co, Ni 和 O 元素, C 元素来自于炭纳米纤维基底, 而 Co, Ni 和 O 元素则来自于 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。由 mapping 分析可知 Co、Ni、O 元素沿着 C 纤维轴向均匀分布(图 4(d))。



**Figure 3.** (a) General XPS spectra and high-resolution XPS spectra of (b)Co 2p; (c) Ni 2p for the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs sample  
**图 3.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs XPS 谱图, (a)全谱图, (b)Co 2p 高分辨 XPS 谱图; (c) Ni 2p 高分辨 XPS 谱图



**Figure 4.** (a) SEM images of ECNFs and (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs; (c) EDS of C, Co, Ni and O in NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs; (d) elemental mapping of Co, Ni and O for NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs

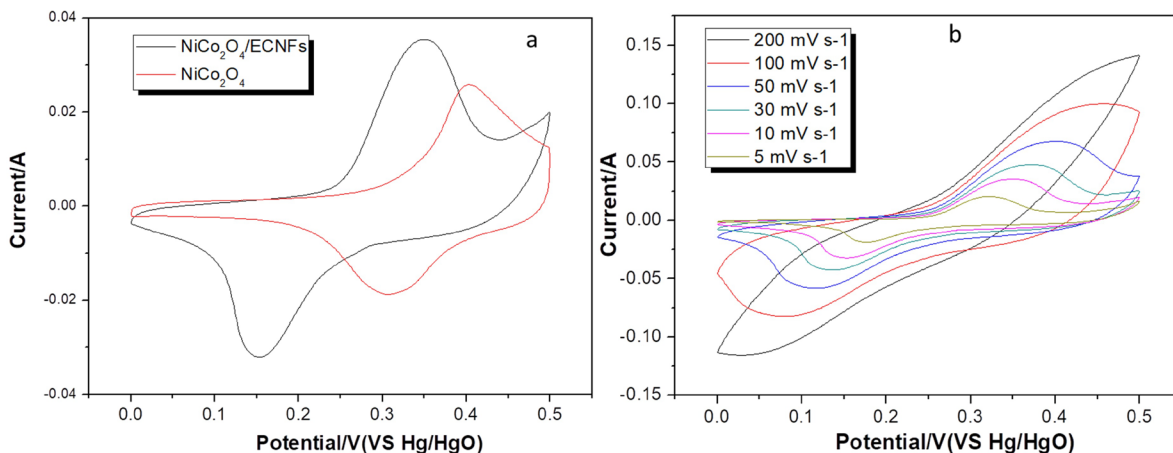
**图 4.** SEM 图; (a) ECNFs; (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs; (c) C、Co、Ni 和 O 的 EDS 图; (d) Co、Ni、O 元素分布 mapping 图

### 3.5. 电化学性能测试

图 5(a)为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在扫速为 5 mV/s 下的循环伏安曲线。从图中看到纯 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分别在 0.26 ± 0.01 V 和 0.53 ± 0.01 V 出现了氧化还原峰, 而 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 在 0.15 ± 0.01 V 和 0.33 ± 0.01 V 出现了氧化还原峰, 表明 2 电极上均发生了氧化还原反应, 氧化还原峰主要来自与 M-O/M-O-OH 相关的氧化还原反应, 其中 M 代表 Ni 和 Co 离子, 方程如下:



说明两种材料均具有赝电容特性, 但氧化还原峰的位置发生了一定的位移, 这可能是由于复合了炭材料后, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的氧化还原电位收到了还原性较强的炭的影响。另一方面, 从图中可以看出 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的 CV 面积大于纯 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 表明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 具有更好的比电容。图 5(b)显示了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 在 5~200 mV s<sup>-1</sup> 的扫描速率下的 CV 图, 可以看出不同扫速下, 图形基本保持一致, 氧化还原电流随着扫描速度的增大而增大, 且氧化和还原峰的峰值也分别移向较高和较低的电位。

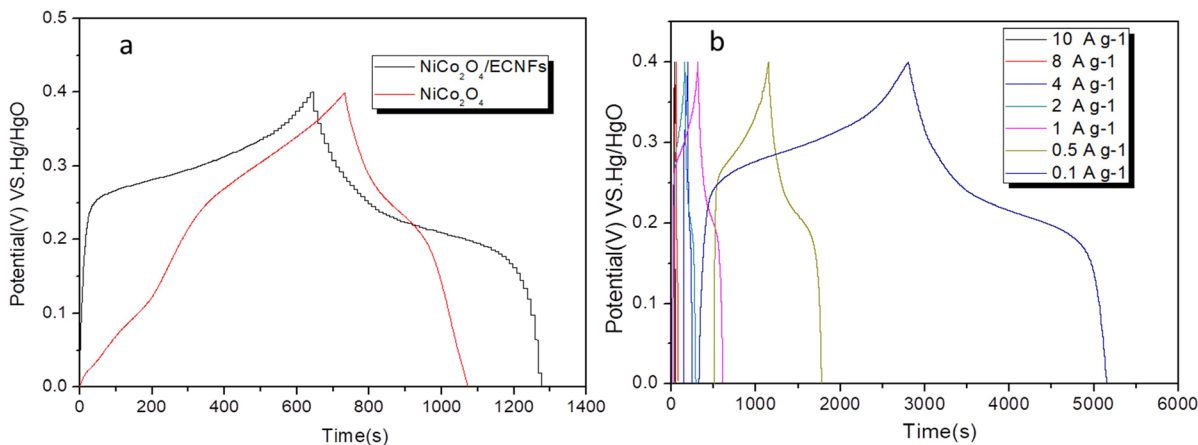


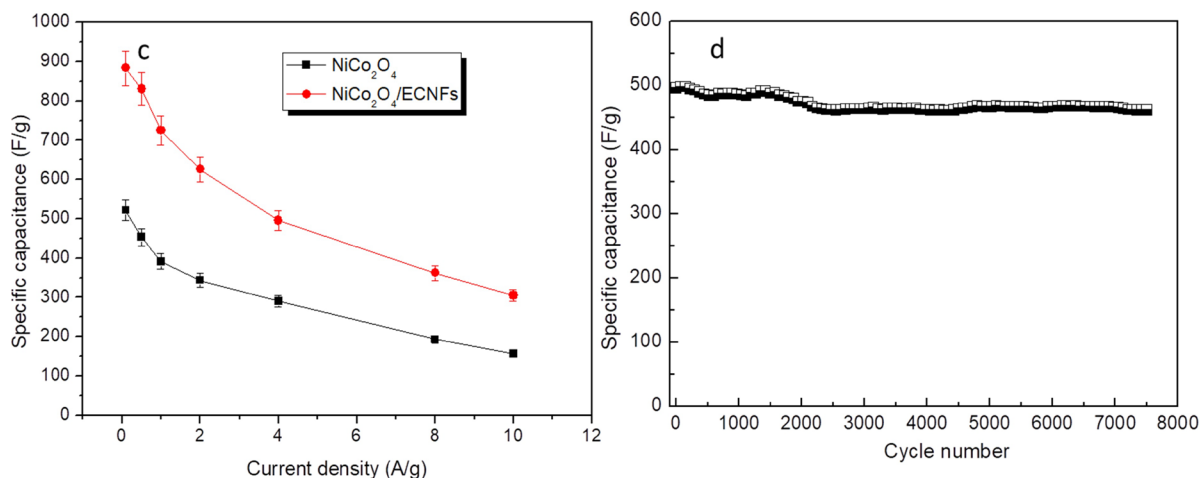
**Figure 5.** Cyclic voltammetry (CV) curves of (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at scan rate of 5 mV/s; (b) CV curves of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs at different scan rate

**图 5.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 5 mV/s 扫速下的 CV 曲线(a),(b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在不同扫速条件下的 CV 曲线

图 6(a)为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在 0.5 A/g 电流密度下的充放电行为, 2 个样品都表现出明显的赝电容特性, 相比于纯 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的放电时间明显增大。图 6(b)为 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 在不同电流密度下的 GCD 曲线, 可以看出充放电时间随着电流密度的增大而同步变化, 即使在 10 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下, 充放电曲线依然保持较好的对称性, 说明材料的可逆性和稳定性较好。进一步根据公式(1)计算了材料的比电容, 结果如图 6(c)所示, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 和 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的比电容均随着电流密度的增加而减小, 且在相同的电流密度下, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的比电容明显好于纯 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。图 6(d)为 4 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 循环 7500 次的比电容图, 电容保持率为 93.4%, 仅衰减 6.6%, 表明电极材料具有很好的循环稳定性。增强的电化学性能可以归因于独特的 3D 纳米体系结构, 生长在高导电性碳纳米纤维表面的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米花次级结构优化了离子扩散路径, 从而增加了电极和电解质之间有效的快速接触, 提高了存储容量。

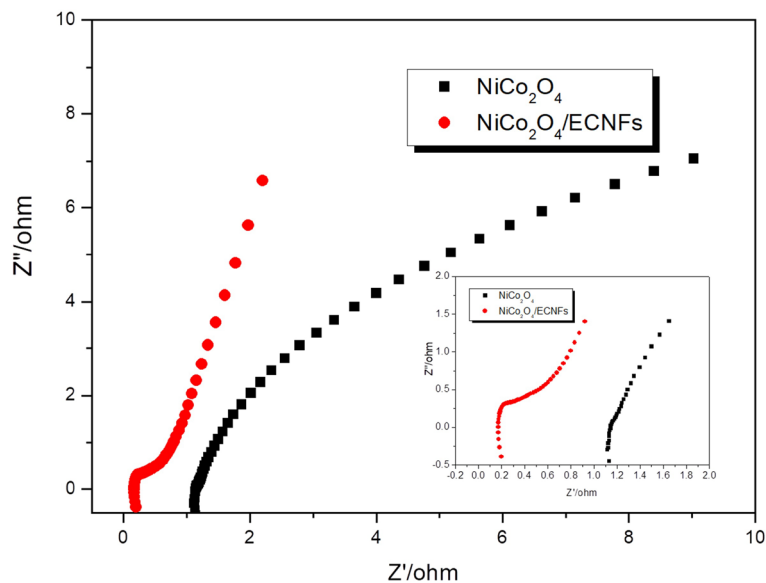
进一步研究了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 电化学阻抗特性, 测试条件为施加的交流电为 0.4 V 且频率范围为 100 kHz 至 0.01 Hz, 结果如图 7 所示。半圆的直径代表电极和电解液之间的电荷转移阻值, 通常用 R<sub>ct</sub> 来表示。高频与实轴的截距反映了电极材料的内阻, 包括电解质溶液、活性材料的固有电阻以及活性物质/集流体的接触电阻, 通常用 R<sub>c</sub> 表示。低频区的直线反映的是电极材料的双电层电容特性, 斜率越高, 双电层特性越显著。从曲线可以看出, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的阻抗曲线表现出在高频区域有一个半圆, 且半圆半





**Figure 6.** GCD curves of (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 0.5 A·g<sup>-1</sup> current density, GCD curves of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs at different current densities (b), specific capacitance of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs at different current densities (c), and cycling performance of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs during 7500 cycles at a scan rate of 4 A·g<sup>-1</sup> (d)

**图 6.** (a) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 0.5 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下的充放电曲线, (b) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 在不同电流密度下的充放电曲线, (c) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 在不同电流密度下的比电容曲线, (d) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 在电流密度为 4 A·g<sup>-1</sup> 下, 循环 7500 次的比电容图



**Figure 7.** Nyquist plots of the AC impedance spectra of the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs electrode in the frequency range from of 100 kHz to 0.01 Hz

**图 7.** NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 电极在频率为 100 KHz~0.01 Hz 的交流阻抗图

径明显小于纯 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 表明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 具有最小的 R<sub>ct</sub>, 且 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 比 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有更小的曲线与实轴截距, R<sub>c</sub> 最小, 这表明 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 独特的混合结构具有更小的电荷转移电阻, 可促进溶液与电极活性中心之间的离子转移, 从而 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 具有最佳的电化性能。

#### 4. 结论

本文通过静电纺丝技术结合水热合成技术, 成功地在柔性碳纳米纤维基底生长了三维纳米片组成的球状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料。采用三电极体系评价了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs 的电化性能。结果发现 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ECNFs



复合纳米结构表现出更高的比电容和较好的循环稳定性,在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下的比电容为  $884 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且在  $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下 7500 次循环后仅可有 6.6% 的电容损耗。这种增强电化学的性能一方面归因于材料的结构特性,二维  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米片组装的三维纳米花复合一维碳纳米纤维的混合结构特性,使得电极液离子可充分渗透到材料内部,增强了电解液与电极材料的接触面积,从而提高了电荷存储的容量。另一方面,炭材料的双电层电容叠加  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的赝电容,增加了材料的整体比电容。这种新型电极材料有望在高性能超级电容器中得到应用。

## 基金项目

本文作者感谢辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0734),辽宁省教育厅基金(L201617),辽宁省海洋与渔业厅基金(201726),大连海洋大学“湛蓝学者”基金对本论文的资助。

## 参考文献

- [1] Burke, A. (2000) Ultracapacitors: Why, How, and Where Is the Technology. *Journal of Power Sources*, **91**, 37-50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- [2] Winter, M. and Brodd, R.J. (2004) What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, **104**, 4245-4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- [3] Miller, J.R. and Simon, P. (2008) Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, **321**, 651-652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>
- [4] Liu, C., Li, F., Ma, L. and Cheng, H. (2010) Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, **22**, E28-E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
- [5] Wang, X.H., Fang, Y., Shi, B., Huang, F.F., Rong, F. and Que, R.H. (2018) Three-Dimensional  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Core-Shell Nanocones Arrays for High-Performance Supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **344**, 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.061>
- [6] Pan, C., Sun, H.Y., Gao, J.Y., Hu, Y.C. and Wang, J. (2018) Simplified Synthesis of 3D Flexible Reduced Graphene Oxide-Wrapped  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanowires for High-Performance Supercapacitor. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **10**, 358-364. <https://doi.org/10.1166/nnl.2018.2626>
- [7] Liu, R.Y., Wu, H.R., Wang, Z., Wei, H. and Mai, Y.Y. (2020) Bowl-Shaped  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanosheet Clusters as Electrode Materials for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Science China Materials*, **63**, 2456-2464. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1422-5>
- [8] Zhu, Y.R., Pu, X.L., Song, W.X., Wu, Z.B., Zhou, Z., He, X., Lu, F., Jing, M.J., Tang, B. and Ji, X.B. (2014) High Capacity  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanorods as Electrode Materials for Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **617**, 988-993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.064>
- [9] Wei, Y.Y., Chen, S.Q., Su, D.W., Sun, B., Zhu, J.G. and Wang, G.X. (2014) 3D Mesoporous Hybrid  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @graphene Nanoarchitectures as Electrode Materials for Supercapacitors with Enhanced Performances. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 8103-8109. <https://doi.org/10.1039/C3TA15423H>
- [10] Liu, X.H., Marlow, M.N., Cooper, S.J., Song, B.W., Chen, X.L., Brandon, N.P. and Wu, B. (2018) Flexible All-Fiber Electrospun Supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **384**, 264-269. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.081>
- [11] Ramadan, M., Abdellah, A.M., Mohamed, S.G. and Allam, N.K. (2018) 3D Interconnected Binder-Free Electrospun  $\text{MnO}/\text{C}$  Nanofibers for Supercapacitor Devices. *Scientific Reports*, **8**, Article No. 7988. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26370-z>
- [12] Liang, J., Zhao, H.T., Yue, L.C., Fan, G.Y., Li, T.S., Lu, S.Y., Chen, G., Gao, S.Y., Asiri, A.M. and Sun, X.P. (2020) Recent Advances in Electrospun Nanofibers for Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 16747-16789.
- [13] Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. and Govindaraj, A. (2009) Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 7752-7777. <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>
- [14] Wang, L., Wang, X.H., Xiao, X.P., Xu, F.G., Sun, Y.J. and Li, Z. (2013) Reduced Graphene Oxide/Nickel Cobaltite Nanoflake Composites for High Specific Capacitance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **111**, 937-945. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.094>
- [15] Wang, J.Y., Li, N., Guo, S.H., Su, Y.Z., Wang, H.J., Zhang, J.H. and Chen, S. (2013) Facile Hydrothermal Synthesis of Urchin-Like  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Spheres as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *International Journal of*

- Hydrogen Energy*, **38**, 6657-6662. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.092>
- [16] Cui, B., Lin, H., Liu, Y.Z., Li, J.B., Sun, P., Zhao, X.C. and Liu, C.J. (2009) Photophysical and Photocatalytic Properties of Core-Ring Structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoplatelets. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14083-14087. <https://doi.org/10.1021/jp900028t>
- [17] Marco, J.F., Gancedo, J.R., Gracia, M., Gautier, J.L., Ríos, E.I., Palmer, H.M., Greavesc, C. and Berry, F.J. (2001) Cation Distribution and Magnetic Structure of the Ferrimagnetic Spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 3087-3093. <https://doi.org/10.1039/b103135j>
- [18] Roginskaya, Y.E., Morozova, O., Lubnin, E., Ulitina, Y.E., Lopukhova, G. and Trasatti, S. (1997) Characterization of Bulk and Surface Composition of Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> Mixed Oxides for Electrocatalysis. *Langmuir*, **13**, 4621-4627. <https://doi.org/10.1021/la9609128>
- [19] Yuan, C.Z., Li, J.Y., Hou, L.R., Zhang, X.G., Shen, L.F. and Lou, X.W. (2012) Ultrathin Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets Supported on Ni Foam as Advanced Electrodes for Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, **22**, 4592-4597. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200994>