

# Preparation of $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ Composite and Its Performance Research as Cathode Material of Supercapacitors

Xiaofei Liu, Zhenjie Cui, Hui Liang, Chao Gao, Ge Su, Lixin Cao

School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong  
Email: lxf910915@126.com

Received: Mar. 28<sup>th</sup>, 2018; accepted: Apr. 19<sup>th</sup>, 2018; published: Apr. 26<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Hydrothermal method is used to prepare  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  composite electrode material, which directly grew on Ni foam. The obtained composite structure not only increases active site to accelerate the redox reaction, but also reduces resistance of electrode.  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  as electrode exhibits excellent specific capacitance ( $1462 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  at  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ), which is significantly superior to single  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrode material. Besides, an asymmetric supercapacitor is assembled using  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  as the positive electrode and activated carbon as the negative electrode. Electrochemical result demonstrates a high energy density of  $28 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , which shows excellent electrochemical performance.

## Keywords

Supercapacitors, Composite, Specific Capacitance

# $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的制备及作为超级电容器正极材料的性能研究

刘晓菲, 崔振杰, 梁惠, 高超, 苏革, 曹立新

中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛  
Email: lxf910915@126.com

收稿日期: 2018年3月28日; 录用日期: 2018年4月19日; 发布日期: 2018年4月26日

## 摘要

采用水热法制备了一种直接生长在泡沫镍基底上的 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合结构电极材料。这种复合结

文章引用: 刘晓菲, 崔振杰, 梁惠, 高超, 苏革, 曹立新.  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的制备及作为超级电容器正极材料的性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(4): 332-340. DOI: 10.12677/ms.2018.84037

构的电极在增加活性位点时加快氧化还原反应，又能减少粘结剂和导电剂的使用，减小电阻。 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合结构的比电容在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时为  $1462 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，优于单独的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  电极材料和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料。为了探索器件的实际应用，我们用  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  作为正极材料，活性炭作为负极材料，组装成了非对称的超级电容器。它的能量密度为  $28 \text{ Wh kg}^{-1}$ ，具有良好的电化学性能。

## 关键词

超级电容器，复合，比电容

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

作为新型的储能器件，超级电容器在便捷式电子器件、电子汽车的启动系统、智能电网中具有广泛的应用[1] [2]。在众多电极材料中，赝电容材料具有较大的理论比电容，被用作超级电容器的主要电极材料。能量密度是指在质量物质或空间上储存能量的大小，它是衡量超级电容器性能的重要参数之一。理论上一般有两种常用的方法来提高能量密度。一种方法是采用赝电容电极材料和双电层电极分别做正极和负极，组装成非对称超级电容器，提高器件的电压窗口，从而提高能量密度。另一种方法是选择合适的电极材料设计合适的纳米结构，提高器件的比电容[3]。

迄今为止，过渡金属氧化物  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  作为超级电容器的电极材料具有良好的导电性、结构稳定性以及可逆性等优点。但是  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  电极材料在实际应用中却依然具有较低的比电容，阻碍了它进一步的发展。因此，我们面临的主要挑战是增强  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  电极材料在电化学性能反应的特定比电容。我们设计一种  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  电极材料与其他性能较好的赝电容的氢氧化物/氧化物形成复合结构，提高它的电化学性能[4]。成本较低的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  具有较高热稳定性和理论比电容，它的理论比电容为  $3750 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外，它的形貌结构比较多(纳米花、纳米线、纳米棒等)、阵列结构整齐、结晶度高、与泡沫镍结合能力强[5]。

在本文中，我们设计了一种成本比较低的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  复合结构，将其直接生长在泡沫镍上，作为超级电容器的电极材料。这种复合结构具有以下优点：一、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  的形貌为微米花，作为整个复合材料体系的骨架，可以扩大特定的比表面积。二、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  可以增加与电解质的接触区域，加快氧化还原反应，提高性能。三、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  直接生长在泡沫镍上，可以增大电化学接触的面积，又能减少粘结剂和导电剂的使用，减小电阻。 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  的复合结构的比电容在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  为  $1462 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，优于单独的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  电极材料和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料。为了探索器件的实际应用，我们用  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  作为正极材料，活性炭作为负极材料，组装成了非对称的超级电容器。

## 2. 实验

### 2.1. $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的制备

#### 1) $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 的制备

本实验通过水热法制备  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  材料。在 100 ml 的烧杯中，将 1 mmol 氯化锰·四水(99.99%，阿拉丁股份有限公司)、2 mmol 氯化钴·四水(98%，阿拉丁股份有限公司)、5 mmol 氟化铵(98%，阿拉丁股份有限公司)、12 mmol 六次甲基四胺(99%，国药集团化学试剂有限公司)溶解在 80 ml 的水中，在室温的条

件下搅拌均匀呈粉红色的溶液，倒入 100 ml 的反应釜中。在反应釜中加入一片 1 cm\*4cm 的泡沫镍，浸泡在溶液中，设置反应条件为 120℃ 下反应 12 h。当冷却到室温后，将反应后的泡沫镍分别用乙醇和去离子水洗涤三次。放入 60℃ 的干燥箱干燥 10 h。最后，干燥的样品在 350℃ 下煅烧 2 小时，升温速率为 2℃·min<sup>-1</sup>。

## 2) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 复合材料的制备

在 100 ml 烧杯中，加入 24 mmol 氯化镍·六水(98%，阿拉丁股份有限公司)和 24 mmol 六次甲基四胺(99%，国药集团化学试剂有限公司)，倒入 80 ml 去离子水，在室温下搅拌均匀，倒入 100 ml 的反应釜中。并在反应釜中放入上述制备负载 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的泡沫镍。在烘箱中，设置反应温度为 160℃，反应时间为 24 h。冷却到室温后，将二次反应后的泡沫镍分别用乙醇和去离子水洗涤三次，并在 60℃ 的干燥箱干燥 10 h。

## 2.2. 材料表征

采用的 BRUKER D8 型 X 射线衍射仪，仪器的波长为 1.54178 Å，电流为 200 mA，工作电压为 40 kV，扫描速率为 4°/min，以 2θ = 10°~70° 对合成物质进行成分测试。采用的日本的 S-4800 型扫描电子显微镜，对不同合成物质的表面进行观察测试。美国康塔公司 NOVA 4200e BET 比表面积分析仪来测试合成物质的氮气吸附脱附曲线。采用的上海辰华 CHI-760E 型电化学工作站来测试电化学性能。

## 2.3. 电化学性能测试

三电极的测试：本文采用三电极体系来测试单电极片的超级电容器性能。在 1 mmol·L<sup>-1</sup> 的 KOH 电解质中，用铂片作为对电极，Ag/AgCl 电极作为参比电极，采用负载合成物质的泡沫镍作为工作电极。单个电极片的比电容的计算公式可以根据下列公式得出：

$$C_s = I \times \Delta t / (\Delta v \times m_1) \quad (1)$$

其中， $C_s$  代表三电极体系下单电极的比电容， $I$  代表电流密度， $\Delta t$  代表放电时间， $\Delta v$  代表在放电过程中除去电压降的电压变化， $m_1$  代表电极的负载量。

两电极的测试：在 1 mmol·L<sup>-1</sup> 的 KOH 电解质中，我们采用负载合成物质的泡沫镍作为正极，活性炭作为负极，组装成非对称的超级电容器。活性炭电极的制作过程如下：活性炭、聚偏氟乙烯、乙炔黑的质量比 8:1:1 加入到研钵中研磨均匀，滴入 0.2 ml 的甲基吡咯烷酮，超声 30 min。将混合均匀的浆料滴到泡沫镍上，放入真空干燥箱中，在 60℃ 下烘干 24 h。并记录负载在泡沫镍上电极材料的质量。非对称超级电容器的比电容可以根据下列公式计算：

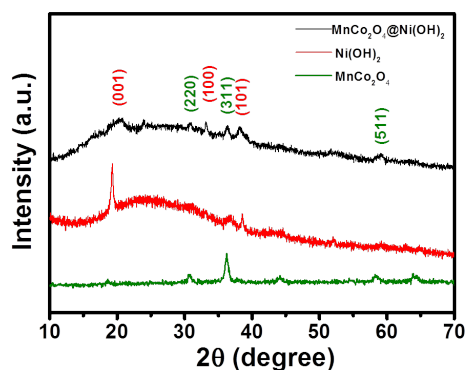
$$C_s = I \times \Delta t / (\Delta v \times m_2) \quad (2)$$

其中， $C_s$  代表两电极器件的比电容， $I$  代表电流密度， $\Delta t$  代表放电时间， $\Delta v$  代表在放电过程中除去电压降的电压变化  $m_2$  代表正极和负极的总负载量。

## 3. 结果与讨论

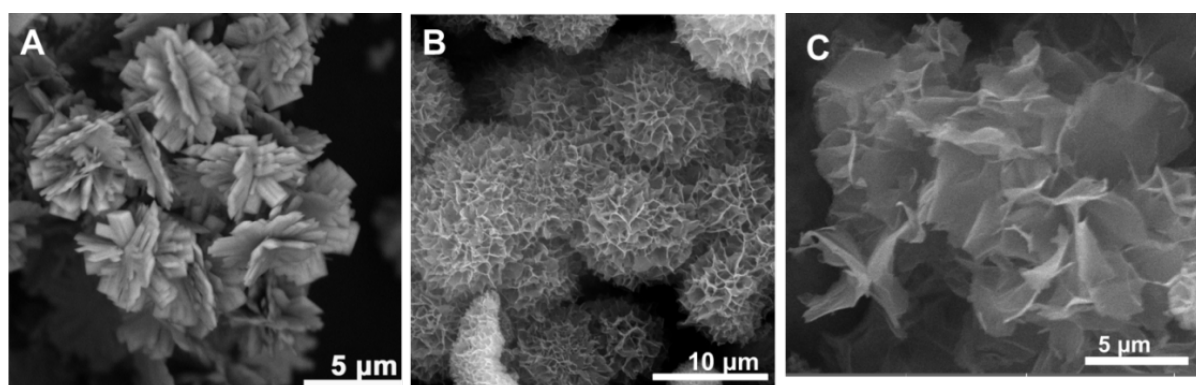
图 1 表示的是从泡沫镍超声下来的 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。复合后的样品显示出了两种组分。其中衍射峰 2θ 位置的 30.69°、36.19°、58.36° 分别对应着 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(220)、(311)、(511)晶面(JCPDS 卡 01-1130)。其它的衍射峰在 19.26°、33.06°、38.54° 的位置分别对应着 Ni(OH)<sub>2</sub> 的(001)、(100)、(101)晶面(JCPDS 卡 14-0117)

图 2(A)表示 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图，从图中可看出它的形状为微米花，花瓣的表面显现出许多的密布条纹，表面较为粗糙，有利于发生电化学反应。这些 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的尺寸为 5 μm 左右，它们相互交叉，相互联系，彼此靠近。图 2(B)表示 Ni(OH)<sub>2</sub> 的 SEM 图，它的形貌为微球，平均粒径尺寸为 10 μm 左右，这



**Figure 1.** XRD patterns of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , and  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$

**图 1.**  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  的 XRD 图谱



**Figure 2.** (A) SEM of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . (B) SEM of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . (C) SEM of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$

**图 2.** (A)  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  的扫描图。(B)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的扫描图。(C)  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  复合样品的扫描图

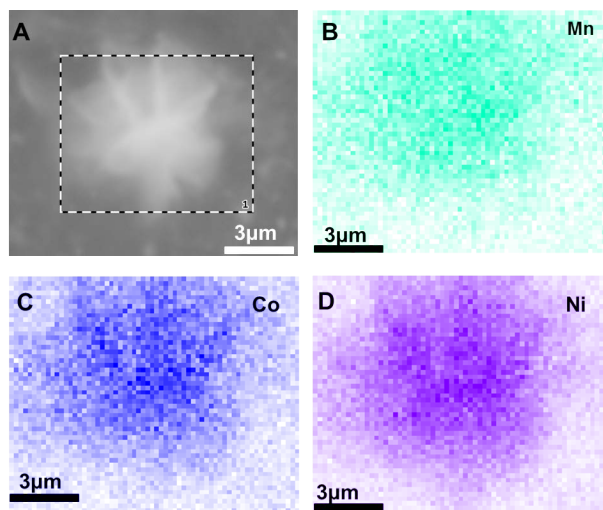
些微球是由片状结构相互交错形成的结构，具有多孔性。图 2(C) 表示  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  复合样品的 SEM 图，可以观察到复合后的样品的形貌不同于单组分的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。复合后的样品的大体形貌仍然为微米花状，花瓣相互层叠盘错。

图 3(A) 表示的是复合之后单个复合微米花的形貌。为了验证  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合在一起，我们将复合后的样品从泡沫镍超声下来，用扫描电镜 EDS 表征样品，得到各元素的分布图像。图 3(B)~(D) 分别对应锰元素、钴元素和镍元素。在复合结构的微米花上，能观测到这三种元素，证明  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合在一起。

比表面积分析测试技术对研究合成物质的氮气吸附脱附曲线、比表面积等。图 4(A) 所示  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  的吸附 - 脱附曲线，它们的曲线为典型的 IV 型曲线。表现出明显的介孔特征。计算出各产物的比表面积，得出图 4(B)，它们的比表面积分别为  $58.46$ 、 $32.58$ 、 $76.69 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中，复合后的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  比面积最高，在电化学反应中可以提供更多的反应活性位点。

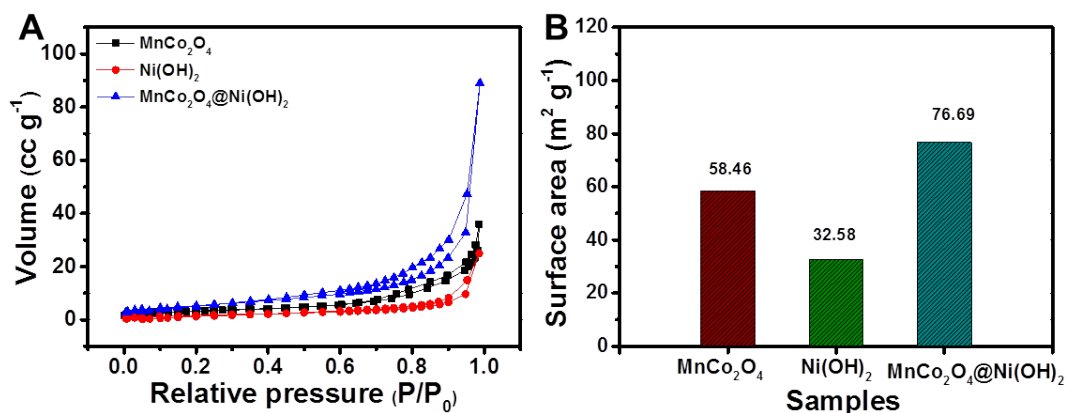
在  $1.0 \text{ M}$  的氢氧化钾的电解质中，用负载物质的泡沫镍做工作电极，用铂片作为对电极， $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极作为参比电极，在三电极装置中测试了合成物质的电化学性能。图 5(A) 展示了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$  电极在三电极体系的循环伏安曲线。在  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫速下，可观察到氧化还原峰， $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  发生的反应表述如下。

在  $1.0\text{M}$  的氢氧化钾的电解质中，用负载物质的泡沫镍做工作电极，用铂片作为对电极， $\text{Ag}/\text{AgCl}$



**Figure 3.** (A) SEM of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>. Elements of the mapping (B) Mn, (C) Co, (D) Ni

**图 3.** (A) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 复合样品的扫描图和元素分布图 (B) Mn, (C) Co, (D) Ni



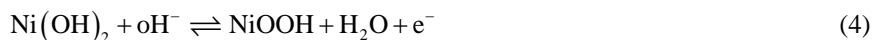
**Figure 4.** (A) The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>. (B) BET surface area of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>

**图 4.** (A) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 的吸附 - 脱附曲线。(B) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 的比表面积的柱形图

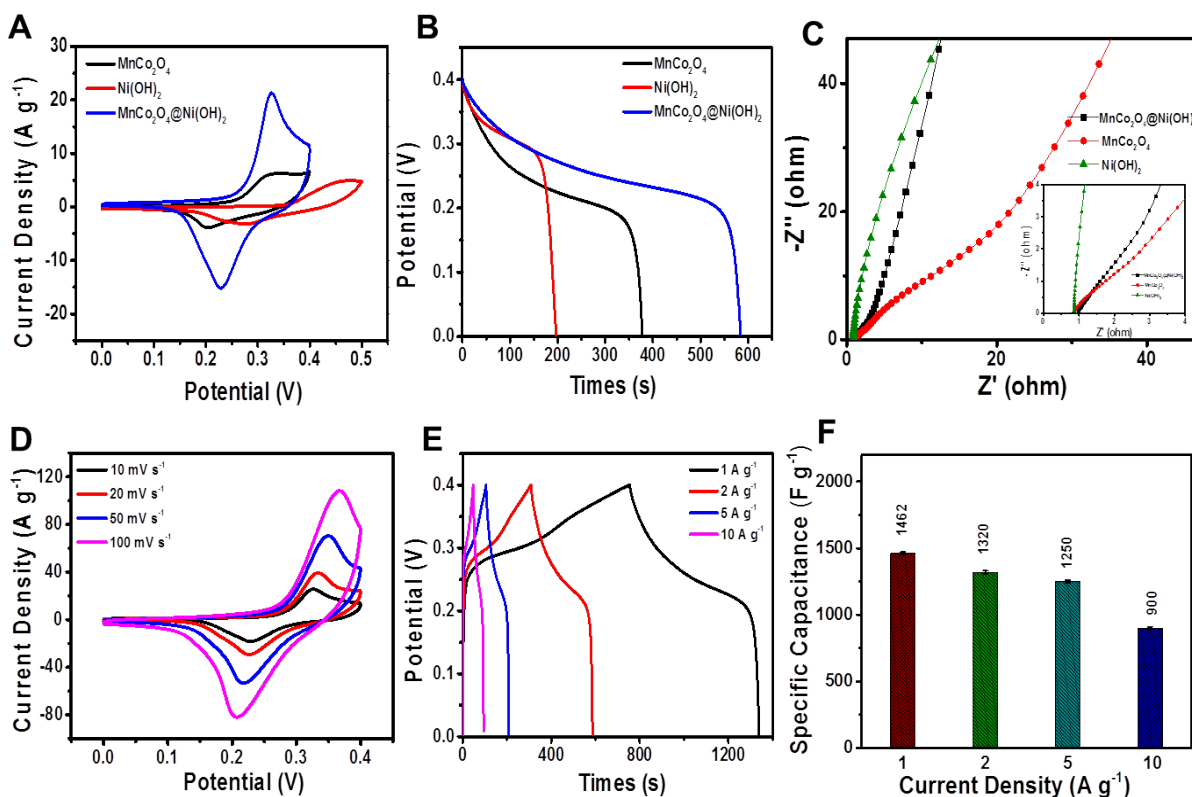
电极作为参比电极，在三电极装置中测试了合成物质的电化学性能。图 5(A)展示了 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 电极在三电极体系的循环伏安曲线。在 10 mV·s<sup>-1</sup> 的扫速下，可观察到氧化还原峰，MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 发生的反应表述如下：



Ni(OH)<sub>2</sub> 发生的反应表述如下：



当两种物质复合后，MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 的曲线的面积变大，表明它的比电容要优于 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 Ni(OH)<sub>2</sub>。这应该归因于复合之后的 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 的比表面积大于单独的 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ni(OH)<sub>2</sub>，为电化学反应提供了更多的电化学活性位点，提高了性能。图 5(B)表示 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 电极在相同的电流密度下的放电曲线。在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下，MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>



**Figure 5.** (A) CV of  $MnCo_2O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  at same scan rates. (B) Galvanostatic discharge curves of  $MnCo_2O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  at same current densities. (C) EIS spectrums of  $MnCo_2O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  at same current densities (Inserted spectrum is an enlarged view of high frequency EIS). (D) CV curves of  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  at different scan rates. (E) Galvanostatic charge-discharge curves of  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  at different current densities. (F) The specific capacitances of  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$

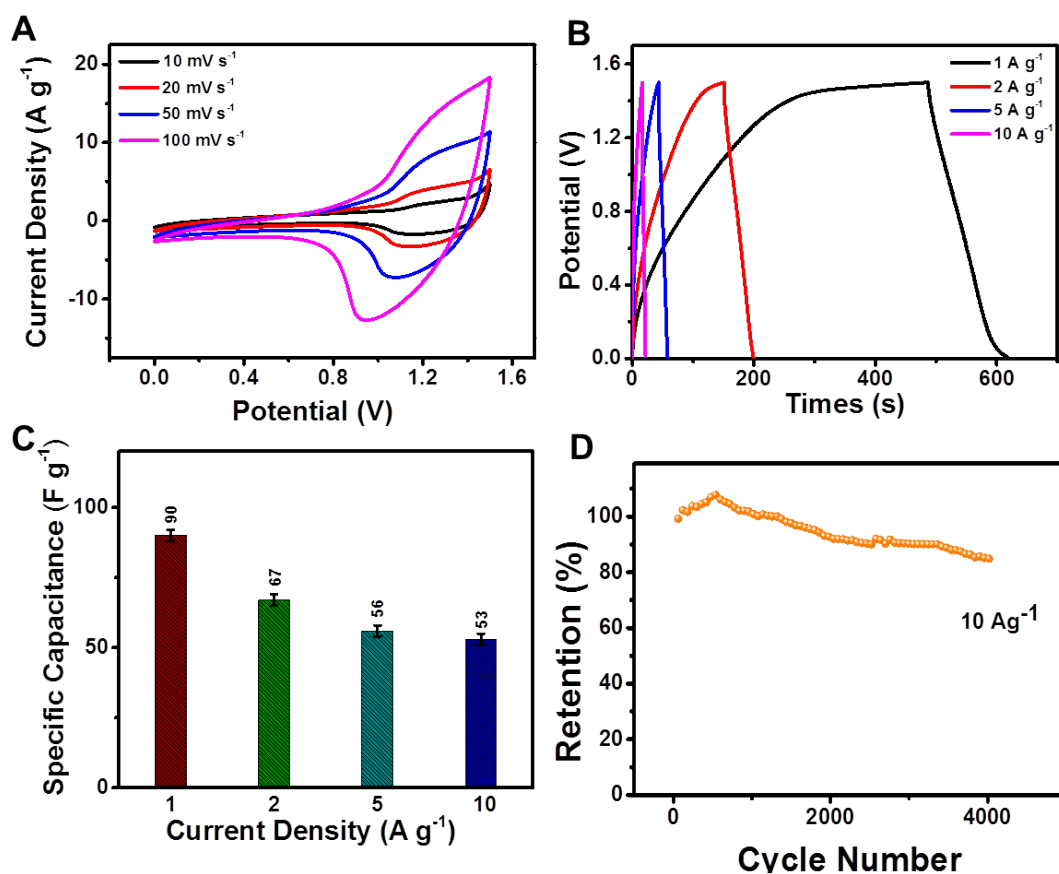
**图 5.** (A)  $MnCo_2O_4$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极在相同的扫描速率下的循环伏安曲线。(B)  $MnCo_2O_4$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极在相同的电流密度下的放电曲线。(C)  $MnCo_2O_4$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极的阻抗(插入的图谱为阻抗高频的放大图)。(D)  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极在不同扫速下的循环伏安曲线。(E)  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极在不同电流密度下的充放电曲线。(F)  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极的比电容

电极的放电时间分别为 378、200 和 585 s, 对应的比电容分别为 945、500、1462  $F \cdot g^{-1}$ 。图 5(C) 表示  $MnCo_2O_4$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极的阻抗(插入的图谱为阻抗高频的放大图)。阻抗图谱一般由低频的直线和高频的半圆两部分组成。在低频区域, 斜线表示电极中电解质离子的扩散阻力。在高频区域, x 轴的截距表示电化学系统的接触电阻( $R_e$ ), 半圆形表示电荷转移电阻( $R_{ct}$ )。在复合之后,  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极的电荷转移阻抗要小于  $MnCo_2O_4$  的阻抗。这是由于  $Ni(OH)_2$  的阻抗比较小, 它能够增加  $MnCo_2O_4$  的导电性。图 5(D) 为  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极在扫描速度为 10~100  $mV \cdot s^{-1}$ , 电位区间在 0~0.4 V 的循环伏安曲线。在曲线中的氧化还原峰, 表示电极材料发生了电子转移。随着扫速的增加, CV 的形状保持较好, 说明了合成的复合样品在充放电过程有较好的动力学可逆性。随着扫描速度的增加, 阴极的峰值位置移向较低的电位, 这是由于极化效应[6]。当扫描速度增加时, 电流也会随之增大, 导致在短时间内大量的电解液离子吸附在电极表面上, 然而电解液离子的扩散速率比较慢。在电极/电解液界处的电解质离子浓度迅速减小, 电极充放电的离子数不够。即使外加电源不断增加, 但是电极中的电荷不会以相应的速度升高, 导致电极极化而引起循环伏安曲线倾斜。图 5(D) 表示  $MnCo_2O_4@Ni(OH)_2$  电极在电流密度为 1~10  $A \cdot g^{-1}$  下的恒流充放电曲线。根据比电容的计算公式计算得出图 5(E)。它在电流密度为 1、2、5、10  $A \cdot g^{-1}$  下的比电容分别为 1462、1320、1250、900  $F \cdot g^{-1}$ , 表明了电极材料具有良好的电化学性能。

为了进一步评估  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料在电化学装置中的性能, 在  $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  电解质中, 用  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  作为正极, 活性炭作为负极, 组装非对称超级电容器, 表现出优异的性能。为了保持电荷平衡, 非对称超级电容器的正极和负极之间的质量平衡将遵循方程:

$$m^-/m^+ = (c^+ \times \Delta v^+) / (c^- \times \Delta v^-) \quad (5)$$

其中  $m$  是电极的质量,  $c$  是比电容,  $v$  是电压窗口, 上标 “+” 和 “-” 分别是正极和负极。图 6(A) 显示了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  的非对称电容器在扫描速率为 10、20、50、100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时的循环伏安曲线。非对称超级电容器的循环伏安曲线显示了一个准矩形的几何形状, 表示它既具有双电层的电容特性, 又与三电极体系下的测试的循环伏安曲线不同。图 6(B) 显示了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  的非对称电容器在不同电流密度 ( $1\sim 10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 下恒流充放电曲线。由于它具有赝电容器和双电层电容器的优点, 因此, 其工作电压达到 1.5 V。如图 6(C) 恒电流充放电曲线可知,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  非对称超级电容器在电流密度为 1、2、5、10  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  时比电容分别为 90、67、56、53  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 6(D) 显示了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$  非对称超级电容器在  $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 6000 次的性能。比电容开始略有增加, 主要是由于激活作用。电极通过插入离子完全被活化, 并通过一些循环脱嵌, 导致活性部位增加, 所以比电容开始逐渐增加。在经过 4000 次循环过程中, 比电容保持在 85%。



**Figure 6.** (A) CV curves of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  ASC at different scan rates. (B) Galvanostatic charge-discharge curve of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  ASC at different current densities. (C)  $C_s$  of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  ASC. (D) Cycle life performances of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  ASC

**图 6.** (A) 不同扫描速率下的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  非对称电容器的循环伏安曲线。(B) 不同电流密度下的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  非对称电容器的恒流充放电曲线。(C)  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  非对称电容器的比电容。(D)  $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$  非对称电容器的循环性能

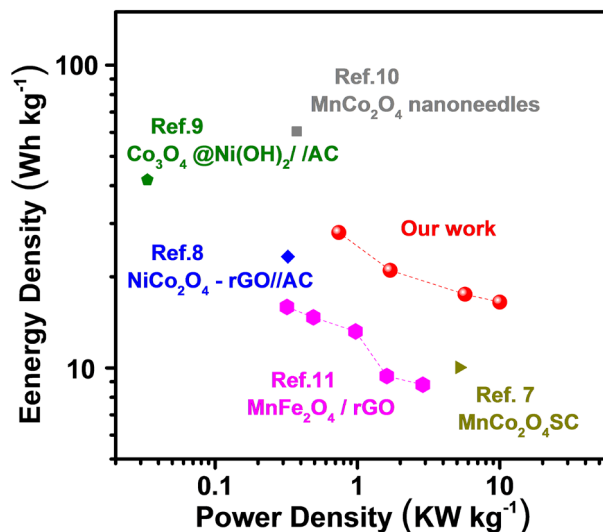


Figure 7. Ragone plots of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>//AC ASC

图 7. MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>//AC 非对称电容器的能量密度与功率密度曲线

通常使用能量密度(Wh·kg<sup>-1</sup>)和功率密度(KW·kg<sup>-1</sup>)来评估超级电容器的性能。它们可以用以下公式计算:

$$E = CV^2/2 \quad (6)$$

$$P = E/\Delta t \quad (7)$$

其中  $E$  是能量密度,  $P$  是功率密度,  $V$  是非对称电容器的工作电压,  $\Delta t$  是放电时间。图 7 中能量密度与功率密度曲线图中, 计算 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>//AC 器件最大能量密度为 28 Wh·kg<sup>-1</sup>, 最大功率密度为 16.50 kW·kg<sup>-1</sup>。与图中的其他器件相比, 它有良好的电化学性能[7] [8] [9] [10] [11]。

#### 4. 结论

本文设计了一种比较新颖且成本比较低 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ Ni(OH)<sub>2</sub> 的复合结构, 直接生长在泡沫镍上, 它的比电容在 1 A·g<sup>-1</sup> 为 1462 F·g<sup>-1</sup>, 优于单独的 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料和 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料。为了探索器件的实际应用, 我们用 MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> 作为正极材料, 活性炭作为负极材料, 组装成了非对称的超级电容器。在 1.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的 KOH 电解质中, MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub>//AC 器件最大能量密度为 28 Wh·kg<sup>-1</sup>, 表明了其潜在的应用价值。

#### 基金项目

国家自然科学基金(51372234 和 21301187)。

#### 参考文献

- [1] Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z.J. (2014) Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials*, **4**, 43. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300816>
- [2] Yu, L., Zhang, G., Yuan, C. and Lou, X.W. (2013) Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> Core-Shell Heterostructured Nanowire Arrays on Ni Foam as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Chemical Communications*, **49**, 137-139. <https://doi.org/10.1039/C2CC37117K>
- [3] Kong, D., Cheng, C., Wang, Y., Wong, J.I., Yang, Y. and Yang, H.Y. (2015) Three-Dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Sandwich-Structured Nanoneedle Arrays: Towards High-Performance Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, **5**, 1401001. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401001>



- citors. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 16150-16161. <https://doi.org/10.1039/C5TA03469H>
- [4] Xu, Y., Wang, X., An, C., Wang, Y., Jiao, L. and Yuan, H. (2014) Facile Synthesis Route of Porous  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  Nanowires and Their Excellent Electrochemical Properties in Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16480-16488. <https://doi.org/10.1039/C4TA03123G>
- [5] Kim, S.I., Lee, J.S., Ahn, H.J., Song, H.K. and Jang, J.H. (2013) Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 1596-1603. <https://doi.org/10.1021/am3021894>
- [6] Yan, J., Fan, Z., Sun, W., Ning, G., Wei, T., Zhang, Q., Zhang, R., Zhi, L. and Wei, F. (2012) Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Graphene}$  and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density. *Advanced Functional Materials*, **22**, 2632-2641. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
- [7] Sahoo, S., Naik, K.K. and Rout, C.S. (2015) Electrodeposition of Spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  Nanosheets for Supercapacitor Applications. *Nanotechnology*, **26**, 8. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/45/455401>
- [8] Wang, X., Liu, W.S., Lu, X. and Lee, P.S. (2012) Dodecyl Sulfate-Induced Fast Faradic Process in Nickel Cobalt Oxide-Reduced Graphite Oxide Composite Material and Its Application for Asymmetric Supercapacitor Device. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 23114-23119. <https://doi.org/10.1039/c2jm35307e>
- [9] Tang, C.H., Yin, X. and Gong, H. (2013) Superior Performance Asymmetric Supercapacitors Based on a Directly Grown Commercial Mass 3D  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$  Core-Shell Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 10574-10582. <https://doi.org/10.1021/am402436q>
- [10] Hui, K.N., Hui, K.S., Tang, Z., Jadhav, V.V. and Xia, Q.X. (2016) Hierarchical Chestnut-Like  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  Nanoneedles Grown on Nickel Foam as Binder-Free Electrode for High Energy Density Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **330**, 195-203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.116>
- [11] Tabrizi, A.G., Arsalani, N., Mohammadi, A., Namazi, H., Ghadimi, L.S. and Ahadzadeh, I. (2017) Facile Synthesis of a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  Nanocomposite for an Ultra-Stable Symmetric Supercapacitor. *New Journal of Chemistry*, **41**, 4974-4984. <https://doi.org/10.1039/C6NJ04093D>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)