



超级电容器用 NiCo_2O_4 及其复合材料

李明伟, 杨绍斌, 王 鸣

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘 要: 综述了 NiCo_2O_4 及其复合材料常用的制备方法、 NiCo_2O_4 及其复合材料在超级电容器中的应用。指出直接生长在导电基体上的 NiCo_2O_4 电极材料相比其他通过与粘接剂和导电剂混合制成的电极材料具有更好的电化性能; 三维立体结构和多孔结构的电极材料也拥有较高的电容性能, 其原因可能是由于多孔结构和三维结构为氧化还原反应提供了连续的网络和更多的活性位点。并对 NiCo_2O_4 及其复合材料存在的问题进行了分析并对发展趋势进行了展望。

关键词: 超级电容器; NiCo_2O_4 ; 复合材料; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2283-10

中图分类号: TQ127.1

文献标志码: A

对能源需求的不断增加, 化石燃料的日益枯竭以及愈加恶劣的环境污染问题, 人类迫切需要高效、清洁并且可以循环使用的新型能源, 同时也需要新型高效的能量存储装置^[1], 电池、电容器这些能量存储装置得到了快速的发展。在这些存储装置中, 超级电容器也称为电化学电容器(ECs)因其高功率密度, 长循环寿命和快速充电能力, 已经日益引起研究者的高度重视。按照存储机理不同, 电化学电容器可以分为两类^[2]。一类叫做双电层电容器, 此类电容器用的电极(例如碳材料)没有电化活性, 即在充电和放电时没有电化反应发生, 只是单纯的物理过程, 电容是电极材料和电解质溶液之间界面吸附的静电荷产生的。另外一种被称为法拉第电容器(也称为赝电容器), 此类电容器所用的电极材料(例如金属氧化物)具有电化活性, 可以直接在充电和放电的过程中存储电荷, 电容是电极表面的电解质和电极材料之间的快速可逆的氧化还原反应产生的, 能够提供比双电层电容器更高的比电容和能量密度, 因而吸引的研究者的广泛关注。电极材料的性能是决定超级电容器性能的重要因素。传统的赝电容材料主要包括过渡金属氧化物^[3-4]和聚合物^[5]。对于赝电容器最常见的电极材料 RuO_2 , 具有良好的可逆性和较大的比电容。然而, 它的大规模应用因其高成本和毒性受到限制。最近, 各种替代品被更多的研究者关注, 如 NiO ^[6-7]、 MnO_2 ^[8]、 Co_3O_4 ^[9]。研究已经证实, 这些过渡金属氧化物具有优异的氧化还原活性,

从而具有较高的理论能量储存能力, 而且储量丰富, 成本较低, 是具有应用前景的电极材料。除了这些过渡金属氧化物, 复合金属氧化物, 如 NiCo_2O_4 已引起研究者的广泛兴趣。由于其可通过拓宽点位窗口、改善导电性、提供更多的活性点位来改善电容性能, NiCo_2O_4 及其复合材料在超级电容器应用方面引起广泛的关注^[10]。目前, 设计和合成高电容行为的 NiCo_2O_4 及其复合材料仍然是一个研究热点。本文作者将系统综述作为超级电容器材料的 NiCo_2O_4 及其复合材料在设计、制备和应用方面的最新研究进展, 讨论这种材料所面临挑战和应用前景。

1 NiCo_2O_4 的结构特点及复合材料的制备方法

1.1 NiCo_2O_4 的结构特点

NiCo_2O_4 具有尖晶石结构(空间群 $Fd\bar{3}m$), 如图 1 所示^[11], Ni 离子占据八面体间隙, Co 离子的一半占据八面体间隙, 另一半占据四面体间隙^[12]。O 离子作面心立方最紧密堆积。

NiCo_2O_4 赝电容的储能机理是在电极表面或体相中的二维或准二维空间上, 电活性材料发生欠电位沉积, 发生高度可逆的化学吸附或氧化还原反应, 从而达到产生和电极充电电位相关的电容达到储存电荷的目的^[13]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274119)

收稿日期: 2016-09-02; 修订日期: 2017-05-16

通信作者: 杨绍斌, 教授, 博士; 电话: 13941862976; E-mail: lgdysb@163.com

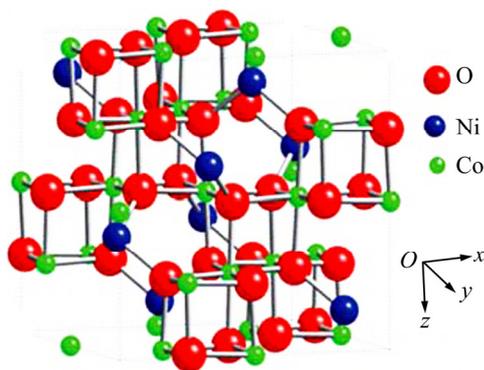


图1 NiCo_2O_4 的晶体结构^[11]

Fig. 1 Crystallographic structure of NiCo_2O_4 ^[11]

1.2 NiCo_2O_4 及其复合材料的主要制备方法

1.2.1 水热法(溶剂热法)

水热法(溶剂热法)是制备 NiCo_2O_4 及其复合材料最常用的技术之一。溶剂热法是水热法的发展,与水热反应的不同之处在于所使用的溶剂为有机物而不是水。该方法通常采用溶剂作为反应介质,通过对反应器加热,创造一个高温高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶^[14]。水热法(溶剂热法)是合成 NiCo_2O_4 及其复合材料最有前途的方法,与其他湿化学方法相比,水热法的优点:1) 是粒子纯度高、分散性好、晶粒形貌和尺寸可控,生产成本低;2) 制备工艺比较简单。水热法的缺点:1) 反应周期长:反应过程在封闭的系统中进行,对反应过程不能进行直接观察,只能从晶体的形态变化和表面结构上获得晶体生长的信息;2) 目前水热法一般只能限于制备氧化物粉体,制备非氧化物还很少;3) 水热法有高温高压步骤,使其对生产设备的依赖性比较强,这也影响和阻碍了水热法的发展。

1.2.2 微波辅助合成法

水热法因所制备的材料结构、尺寸、形貌可控,是制备 NiCo_2O_4 及其复合材料的常用方法,但它的缺陷也比较明显的,其中最为突出的是反应周期长。毫无疑问,任何一种能缩短合成时间的方法对于科研工作者都是非常具有吸引力的。因此,微波辅助合成的方法作为快速合成技术被广泛应用于合成二元金属氧化物及其石墨烯复合材料^[15]。

自从 1986 年微波技术首次在液相有机合成中应用以来,微波辅助合成技术在有机和无机合成中应用迅速增加。该技术具有加热速度快,节能高效,易于控制,选择性加热,安全无害的优点。微波辅助法可以抑制副反应,并提供快速结晶动力学。但同时也具有合成物相貌难以控制的缺点。微波辅助合成路线已

被应用于多种金属氧化物石墨烯复合材料的一步合成^[16]。

1.2.3 模板法

近年来,模板法制备纳米材料引起了广泛的重视,该方法基于模板的空间限域作用实现对合成纳米材料的大小、形貌、结构等的控制。由于模板法合成纳米材料相比于其他方法有如下显著的优点:1) 模板法合成纳米材料具有相当的灵活性;2) 实验装置简单,操作条件温和;3) 能够精确控制纳米材料的尺寸、形貌和结构;4) 能够防止纳米材料团聚现象的发生,从而引起了广泛的关注^[17]。

模板法根据其自身的特点和限域能力的不同又可分为硬模板和软模板。二者的共性是都能提供一个有限大小的反应空间,区别在于前者提供的是静态的孔道,物质只能从开口处进入孔道内部;而后者提供的是处于动态平衡的空腔,物质可以透过腔壁扩散进出^[18]。

1.2.4 电沉积法

电沉积法是制备 NiCo_2O_4 及其复合材料的另一种方法,和其他方法相比具有惊人的优点,即在整个实验过程中一步合成,电沉积法的原理是基于电化学氧化还原反应。众所周知,当电流通过金属盐溶液时,金属沉积在阴极。这种技术被广泛用于获得金属涂层,氢氧化物,二元金属氧化物及其复合材料。但只能小规模生产对于实际大规模应用仍然是一个主要的问题^[15]。

1.2.5 其他制备方法

溶胶-凝胶法广泛应用于 NiCo_2O_4 及其复合材料的制备。前驱物用金属醇盐或非醇盐均可。方法实质是前驱物在一定条件下水解成溶胶,再制成凝胶,经干燥纳米材料热处理后制得所需纳米粒子。溶胶-凝胶法可以大大降低合成温度。用无机盐作原料,价格相对便宜。

共沉淀法是指在溶液中含有两种或多种阳离子,它们均以均相存在于溶液中,加入沉淀剂,经沉淀反应后,可得到各种成分的均一的沉淀,它是制备含有两种或两种以上金属元素的复合氧化物超细粉体的重要方法。

上述方法在 NiCo_2O_4 及其复合材料的合成中发挥着不同的作用。随着这一领域的深入研究,越来越多的方法将被用于 NiCo_2O_4 及复合材料的开发。

2 超级电容器用 NiCo_2O_4 及其复合材料

NiCo_2O_4 具有尖晶石结构,因其具有较高的比电

容和倍率性能, 是一种具有应用前景的超级电容器电极材料。 NiCo_2O_4 因其具有更好的导电性和更高的电化学反应活性(比常规的单元过渡金属氧化物高出至少两个数量级)而吸引了广泛的关注^[19]。尖晶石结构的 NiCo_2O_4 具有许多优点, 如高的电化学反应活性、低成本、丰富的资源和环境友好等。制备方法包括微波辅助法^[20-22]、电化学沉积法^[23-25]、溶剂热(水热法)^[26-32]、溶胶-凝胶法^[33-34]和溶解法^[35-36]等。制备条件不同, NiCo_2O_4 纳米材料得电化学性能也不同。有纯 NiCo_2O_4 纳米材料; 有在硬导电基板(泡沫镍、不锈钢板、ITO 玻璃等)上制备的 NiCo_2O_4 纳米材料; 还有在软导电基板(碳纤维布、石墨纸等)上制备的 NiCo_2O_4 纳米材料和 NiCo_2O_4 复合材料。近年来 NiCo_2O_4 纳米材料研究发展迅速, 相关报道也逐年增加, 下面对这些重要的成果加以综述。

2.1 纯 NiCo_2O_4

由于 NiCo_2O_4 纳米材料的形貌对电容性能有很大影响, 已经研发出各种形貌的 NiCo_2O_4 纳米材料, 如鲜花状^[20]、海胆状^[27]、纳米片^[27]、纳米棒^[28]、纳米球^[37]、纳米线^[29-38]等。形貌的差别导致电化学性能各不相同。

JOKAR 等^[26]通过溶剂热及热分解法制备了 NiCo_2O_4 纳米棒, 并研究退火速率对所合成纳米棒结构和电化学性能的影响。结果表明: 退火速率直接影响纳米棒的晶体特性和孔隙率及其电化学行为。在退火速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下所制备的纳米棒, 电流密度为 5 A/g 条件下具有高达 600 F/g 的比电容, 在 1500 次循环后有 80% 的高电容保持率。

NGUYEN 等^[39]通过微波辅助法制备了 NiCo_2O_4 纳米棒和纳米片, NiCo_2O_4 纳米棒和纳米片的比表面积分别为 122.3 和 $75.8\text{ m}^2/\text{g}$, NiCo_2O_4 纳米片的比表面积明显大于纳米棒的比表面积, 具有更高的孔隙率。电化学性能测试表明, 所制备的 NiCo_2O_4 纳米片的比电容相比纳米棒的比电容高出 5%~20%, 同时 NiCo_2O_4 纳米片具有良好的循环稳定性, 在 4 A/g 电流密度下 1500 次充放电循环后的电容保持率为 95.3%。纳米片良好电容性能和倍率性能是由于离子扩散路径的缩短和导电性能的提高。

MONDAL 等^[21]通过微波辅助加热法制备了 NiCo_2O_4 多孔纳米片, 该材料具有高的比表面积($143\text{ m}^2/\text{g}$), 窄的孔径分布($2\sim 5\text{ nm}$)。电化学性能测试表明, 所制备的 NiCo_2O_4 介孔纳米片在电流密度 5 A/g 条件下, 具有 525 F/g 的比电容。在 10 A/g 条件下, 5000 次循环后具有 95.2% 的电容保持率。

LEI 等^[20]通过微波辅助加热解方法制备了三维立体花状的 NiCo_2O_4 微球(见图 2), 其中花瓣的厚度约 15 nm , 这种结构赋予了该材料大的比表面积($148.5\text{ m}^2/\text{g}$)和窄的孔径分布, 所制备的材料用作超级电容器电极材料, 在高电流密度下表现出了较高的比电容(在 1 A/g 条件下 1006 F/g)优良的倍率性能以及出色的循环稳定性(在 8 A/g 条件下 1000 次充放电后, 93.2% 的电容保持率)。ZHU 等^[40]通过溶剂热和热处理方法制备了 3D 网状介孔 NiCo_2O_4 , 由于其 3D 介孔结构, 使其具有 $170.6\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $5\sim 10\text{ nm}$ 的介孔分布, 电化学性能测试表明在 3 A/g 电流密度条件下具有 931 F/g 的比电容, 在 20 A/g 条件下和 2 A/g 条件下相比具有 85.2% 的电容保持率, 出色的循环稳定性: 在 3 A/g 电流密度条件下 1000 次循环后 125% 的初始电容保持率。

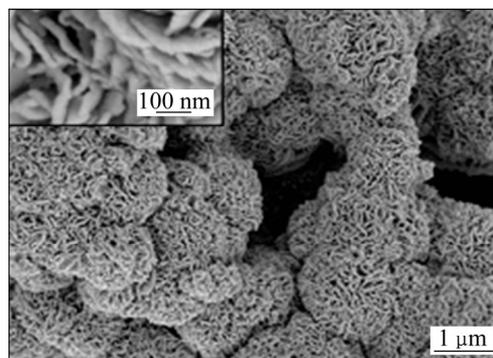


图 2 煅烧后 NiCo_2O_4 微球的 SEM 像^[20]

Fig. 2 SEM image of NiCo_2O_4 microsphere after calcination^[20]

综上所述可知, NiCo_2O_4 纳米材料有一维纳米棒、纳米线, 二维的纳米片和三维纳米颗粒、纳米网络、纳米花等不同结构, 因结构不同, 电化学性能也不同。二维、三维纳米结构相比一维结构, 具有更加优良的电容性能。这是由于二维、三维结构为氧化还原反应提供了更多的连接网络和活性位点, 缩短了离子扩散路径, 有利于电子传输, 从而提高了材料的电化学性能。

2.2 生长在硬导电基板上的 NiCo_2O_4

值得注意的是, 在前面提到的无任何辅助材料参与条件下所制备的纯纳米材料, 在电化学测试时, 使用时都要通过与粘接剂和导电剂混合制成粘稠浆料涂覆在集流体上制作成电极材料。粘接剂和导电剂的使用, 带来了电活性点位与电解质接触不充分的问题, 粘接剂将限制电解质渗透进活性物质内部, 导致电子

不能快速传输而阻碍倍率性能的提高。针对这些问题,研究者考虑将电极材料直接生长在多孔的导电基板上,如泡沫镍、不锈钢网、TiO₂ 玻璃等,这些材料具有高的表面积和良好的导电性,由于电极材料直接和导电基板连接,不需要使用粘接剂和导电剂,解决了电活性点位与电解质接触不充分的问题,能够提供快速的电子传输,电极材料具有良好的电化学性能。

YUAN 等^[23]通过简单两步法制备了生长在泡沫镍上的超薄介孔 NiCo₂O₄ 纳米片。合成过程包括共沉淀镍钴氢氧化物前驱体在泡沫镍上和随后的热转换镍钴氢氧化物前驱体为尖晶石介孔 NiCo₂O₄。所制备的 NiCo₂O₄ 纳米片拥有众多尺寸在 2~5 nm 的粒间介孔,这种介孔 NiCo₂O₄ 纳米片确保了电子和离子的快速传输,并具有较大的活性表面积和良好的结构稳定性。测试结果表明:在 20 A/g 的电流密度条件下获得了高达 1450 F/g 的比电容,同时在高倍率下具有良好的循环性能,表明它作为电化学电容器的电极材料具有良好的应用前景。

LU 等^[30]通过水热加热分解法制备了生长在不锈钢基板上的纳米网/纳米片组合结构的 NiCo₂O₄。利用这种材料所制备的电极具有较高的比电容,同时保持高的倍率性能和良好的循环稳定性。在电流密度为 10 A/g 条件下,比电容达到最大值 911 F/g,10000 次循环后能保持 814 F/g(保持率 94.8%)的比电容,电化学性能的改善是由于所制备的 NiCo₂O₄ 纳米材料的独特结构,其中 NiCo₂O₄ 纳米网因具有较高表面积有利于离子/电子的快速传输,并确保了良好的机械结合;而超薄的纳米片进一步扩展了加快氧化还原反应和高效储能的活性点位。

ZHANG 等^[41]通过溶剂热和随后的退火法制备了生长在 ITO 玻璃基板上的蜂窝状 NiCo₂O₄ 多孔纳米片,并研究了退火温度对 NiCo₂O₄ 形貌和电化学性能的影响,随着退火温度的增加,材料的孔径逐渐增大,但电化学性能却逐渐变差。研究发现,300 °C 条件下退火后,材料具有最优良的电化学性能。作为无粘接剂的超级电容器电极材料,在 40 A/g 高电流密度条件下,具有 920 F/g 的比电容;在 16 A/g 的电流密度条件下,3000 次循环后,具有 83.6% 的初始电容保持率。以上结果表明,所制备的材料具有高的倍率性能和稳定性,是具有应用前进的超级电容器电极材料。

2.3 生长在软导电基板上的 NiCo₂O₄

对于柔性导电装置,通常所使用的泡沫镍, TiO₂ 玻璃以及其他的金属集流体,由于其较低的机械强度和较差的柔韧性,使用受到了限制。因此,开发和设

计新颖的具有良好的导电性、机械完整性和柔韧性的柔性电极材料也具有非凡的意义。

DU 等^[42]通过电沉积法制备了生长在碳纤维织物上的超薄多孔 NiCo₂O₄ 纳米片,由于 NiCo₂O₄ 纳米片的多孔特性增加了活性点位,有利于电解液的渗透。该材料在 2 A/g 的电流密度下具有 2658 F/g 的比电容,复合电极表现出高的电化学稳定性和长循环寿命(3000 次循环后的电容保持率为 80%)。

YU 等^[27]采用不同盐作为前驱体制备了生长在碳纤维布上不同形貌的 NiCo₂O₄ 纳米材料,用硝酸盐做前驱体制备的 NiCo₂O₄ 形貌为纳米墙网络,用氯化物做前驱体制备的 NiCo₂O₄ 的形貌为纳米片结构。由于其独特的结构特征,他们表现出来了不同电化学活性。NiCo₂O₄ 纳米墙网结构在 5 A/g 的高电流密度下具有 1225 F/g 的最大比电容,而纳米片形貌的 NiCo₂O₄ 在 1 A/g 电流密度下的比电容仅仅 844 F/g。电化学性能的变化是由不同前驱体所制备的 NiCo₂O₄ 结构的差异所造成的。

ZHANG 等^[43]采用电沉积法制备了生长在三维石墨烯上的花状 NiCo₂O₄ 纳米材料,所制备的纳米材料在 1 A/g 电流密度条件下具有 1402 F/g 的比电容。在 5 A/g 电流密度下具有良好的循环稳定性(5000 次循环后的电容保持率为 76.6%)。良好的电化学性能是由于三位石墨烯的高导电性、大的表面积和高催化活性的花状 NiCo₂O₄ 的协同作用。LIU 等^[44]采用溶剂热法制备了生长在三维石墨烯网上的介孔 NiCo₂O₄ 纳米针,该复合材料被用作超级电容器电极,由于 NiCo₂O₄ 纳米针直接生长在三维石墨烯上,无需使用无粘结剂,缩短了离子扩散和电子传输的路径,具有更好的界面化学分布和高导电性,该材料在 20 A/g 电流密度条件下具有 970 F/g 的比电容,3000 次循环后的电容保持率达到 96.5%,该合成方法简单有效,可以扩展作为起到其他金属氧化物和三维石墨烯材料的制备。

表 1 所列为 NiCo₂O₄ 不同的制备方法及其电容性能。通过表 1 可以观察到,无论采用哪种方法,直接生长在导电基体上的 NiCo₂O₄ 电极材料相比其他的通过与粘接剂和导电剂混合制成粘稠浆料涂覆在集流体上制作成电极材料,具有更好的电化学性能。这是由于粘接剂和导电剂的使用,带来了电活性点位与电解质接触不充分的问题,粘接剂将限制电解质渗透进活性物质内部,导致电子不能快速传输而阻碍电化学性能的提高。另外,三维立体结构的和多孔结构的电极材料也拥有较高的电容性能,这些可归因于多孔结构和三维结构为氧化还原反应提供了连续的网络和更多的活性点位,有利于电解质的电子传输。可以得出结

表 1 NiCo₂O₄ 的制备方法形貌及其超级电容性能^[17-31]Table 1 Preparing methods and their supercapacitor performances of NiCo₂O₄^[17-31]

Morphology	Preparation method	Specific capacitance/(F·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Reference
3D porous flower-shaped	Microwave-assisted heating	1006	1	[17]
Mesoporous nanosheet	Microwave-assisted heating	292.5	1	[18]
Mesoporous nanosheet	Microwave method	400	20	[19]
Mesoporous nanosheet	Co-electrodeposition (on conductive Ni foam)	1450	20	[20]
Porous nanosheet	Electrodeposition (on flexible carbon fabric)	2658	2	[21]
Network of nanosheet	Potentiostatic deposition (on stainless-steel)	580	0.5	[22]
3D network-like mesoporous	Solvothermal	931	3	[23]
Nanowall-network	Solvothermal (on carbon cloth)	1225	5	[24]
Nanorod	Hydrothermal	758	1	[25]
Nanowire	Hydrothermal	245	1	[26]
Nanonet/nanoflake	Hydrothermal (grown on stainless steel substrates)	911	10	[27]
Nanoneedle	Hydrothermal	660	2	[28]
Porous	Sol-gel method	1440	5 ¹⁾	[29]
Hierarchical nanosheets	Low-temperature solution method	899	1	[30]
Mesoporous nanosheets	A facile solution method	3.51 ²⁾	1.8 ³⁾	[31]

1) mA/cm²; 2) F/cm²; 3) mA/cm.

论, 合成条件影响材料的形态和性能。

2.4 NiCo₂O₄ 复合材料

2.4.1 NiCo₂O₄/C 碳材料

虽然 NiCo₂O₄ 拥有极具吸引力的理论容量, 但倍率性能和循环稳定性较差, 利用率较低。纳米级碳材料具有高的比表面积、高的电导率和稳定的化学性能, 但碳材料的电容一般比过渡金属氧化物低得多, 这在一定程度上限制了它们的实际应用。NiCo₂O₄ 和纳米级碳材料复合可以充分利用碳材料优良的导电性和大的活性表面积以及 NiCo₂O₄ 超高的比电容。使复合材料具有高的能量密度、倍率性能和良好的循环稳定性。许多研究者对 NiCo₂O₄/C 复合材料进行了深入的研究, 并取得了丰硕的成果。

2.4.2 NiCo₂O₄/TNCs 碳纳米管

碳纳米管具有独特的中空结构、良好的导电性、高比表面积、化学稳定性、适合电解质离子迁移的孔隙以及交互缠绕可形成纳米尺度的网络结构等优点, 因此其作为电极材料可以显著提高超级电容器的功率

特性。NiCo₂O₄ 与碳纳米管复合, 由于网状的碳纳米管具有大比表面积、良好的导电性, 提供了更多活性点位, 更加有利于电子传输, 从而提高了复合材料的电化学性能。因此, NiCo₂O₄ 与碳纳米管复合作为超级电容器电极材料近年来受到重视。

SHAKIR 等^[45]通过简单两步法制备了纳米结构 NiCo₂O₄/MWTNCs 复合材料, 作为柔性超级电器的电极材料, 在 1 A/g 的电流密度下, 具有 2032 F/g 的超高比电容, 是纯 NiCo₂O₄ 的 1.62 倍; 良好的倍率性能 (在 30 A/g 条件下 83.96% 的电容保持率); 电流密度为 1 A/g 条件下 5000 次循环后具有 96% 的库伦效率。另外在 480 W·h/kg 的功率密度下具有 48.32 W·h/kg 的能量密度, 相比纯 NiCo₂O₄ 的能量密度提高了 60%。NiCo₂O₄/MWTNCs 复合材料良好的倍率性能和大容量是由于多壁碳纳米管的复合加入提高了电子和离子的导电性, 缩短了离子和电解质的扩散路径。YANG 等^[46]过溶剂热法制备了 NiCo₂O₄/CNTs 复合材料, 电化学测试表明: NiCo₂O₄/CNTs 复合材料的比电容相比纯 NiCo₂O₄ 在 1 A/g 条件下增加了 15.4%, 3000 次循

环后的电容保持率为 97.1%，高出纯 NiCo_2O_4 81.1%。

CAI 等^[47]通过化学共沉淀和煅烧的方法制备了 $\text{CNT@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料。图 3 所示为 $\text{CNT@NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米结构场发射扫描电镜照片。由图 3 可看出， NiCo_2O_4 纳米片均匀地生长在碳纳米管上，相互连接，具有良好的机械强度，完整的导电网络。所制备的材料在 0.5 A/g 条件下具有 1038 F/g 的比电容，在电流密度为 0.5 A/g 条件下 1000 次循环后的电容保持率为 100%，这表明该材料具有良好的结构和循环稳定性。更重要的是，在碳纳米管上实现了较高的负载质量，使得该电极材料的实际应用成为可能。

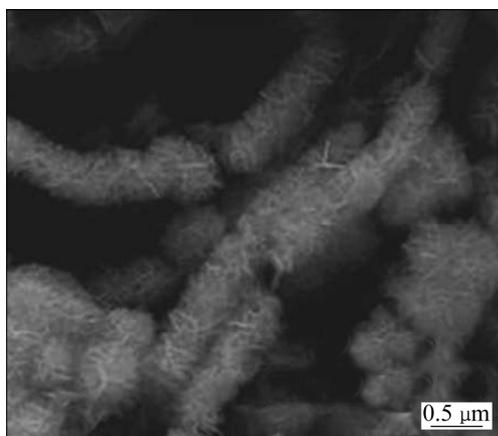


图 3 $\text{CNT@NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米结构场发射扫描电镜照片^[47]

Fig. 3 FESEM images of $\text{CNT@NiCo}_2\text{O}_4$ nanostructure^[47]

由此可见，用碳纳米管作为 NiCo_2O_4 的导电载体，可以使 NiCo_2O_4 大面积的分散其上，有效地阻止了 NiCo_2O_4 团聚，从而确保了活性电极材料的充分利用。另外通过与碳纳米管的复合，增加了复合材料的比表面积，改善了电极与电解质的连接面积，有利于电子和离子的传输，从而提高了材料的电化学性能。

2.4.3 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}(\text{RGO})$ 氧化石墨烯

石墨烯为由碳原子以 sp^2 杂化连接的单原子层构成的新型二维原子晶体，因其优良的力学性能、电学性能、光学性能、热学性能引起了材料科学家的广泛关注。最近，石墨烯因其高表面积、优良的导电性和稳定的化学性质而被广泛应用于非对称化学电容器的电极材料中，它常常与 NiCo_2O_4 复合进一步提高其导电性及其能量密度。一方面，石墨烯为 NiCo_2O_4 的均匀分散提供了良好的平台，抑制 NiCo_2O_4 充放电过程中快速的法拉第反应引起的电极材料结构坍塌、体积形变等问题，弥补其作为电极材料倍率性能差和循环寿命短的缺陷；另一方面纳米级 NiCo_2O_4 覆盖有效防止了石墨烯层间因范德华力容易发生团聚的现象。所

贡献的高赝电容提高了石墨基复合材料的能量密度和比电容值，从而弥补了石墨烯材料的电容量低的不足。

HE 等^[48]通过水热法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{RGO}$ 复合材料，而且制备过程中没有使用表面活性剂， NiCo_2O_4 纳米线以 $80\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ 平均尺寸均匀分布在石墨烯片上，循环伏安和恒流充放电测试表明，所制备的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{RGO}$ 复合材料，在 1 A/g 的电流密度下具有 737 F/g 的比电容。在 4 A/g 的电流密度下，3000 次充放电循环后的初始电容损失仅仅为 6%。

MITCHTZLL 等^[49]采用电沉积法，在泡沫镍上制备了多孔、分层、柔性的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ (氧化石墨烯)复合材料，其显微组织如图 4 所示。通过电化学测试表明： $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料电极在 1 mA 和 5 mA 条件下的比电容分别为 1078 F/g 和 999 F/g，而且具有良好的循环稳定性。优良的电容性能是由于复合材料分层多孔的独特结构，这种独特的结构提供离子快速到达材料表面的路径，降低了离子运输阻力。这种结构增加了电极材料比表面积，从而增加了的进/出电解质离子的液-固界面的面积。因此，复合材料具有较高的比电容和良好的循环稳定性。

WANG 等^[50]采用原位组装和热处理法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 纳米片，电化学性能测试结果表明，

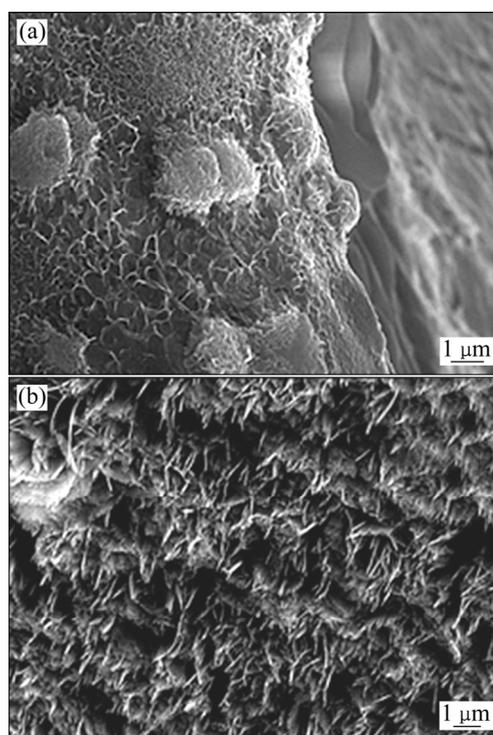


图 4 NiCo_2O_4 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料的 SEM 像^[49]

Fig. 4 SEM images of NiCo_2O_4 (a) and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ (b) composites^[49]

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料具有较高的比电容(在 1 A/g 下 1693 F/g)、良好的倍率性能(16 A/g 条件下 67.6% 的电容保持率)、长的循环稳定性(2000 次循环后 9.2% 的损失)。这些优良的电化学性能表明该材料作为超级电容器电极材料的应用潜力。

因此, 利用石墨烯的高导电性与 NiCo_2O_4 合成复合材料的途径, 因石墨烯具有高的比表面积, 高导电性, 可以提供电子传输通道等优良性能, 是提高材料电容性能的一种潜在方法。

2.5 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/(\text{TMOs})$ 过渡金属氧化物

复合多种金属氧化物构建超级电容器电极材料近年来引起了人们的关注, 由于其巨大的潜力, 以满足不断增长的高能量密度和功率密度在储能应用的要求。复合 NiCo_2O_4 和 TMOs 作为超级电容器电极材料, 实现优势互补, 进一步提高其电化学活性, 一直是研究者探讨的问题, 并取得了许多很好的结果。

YU 等^[51] 制备了生长在泡沫镍上的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ 核-壳结构纳米线, 所制备的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ 核-壳结构纳米线在 20 mA/cm^2 条件下, 具有 1.66 F/cm^2 的面积比电容、良好的倍率性能和电化学稳定性。如此令人满意的电化学性能是由于独特分层的核-壳异质结构以及介孔 NiCo_2O_4 纳米线核和超薄 MnO_2 外壳组合的协同效应。

LIU 等^[52] 通过水热法制备了具有强大附着力的分层 $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{NiO}$ 纳米线, 应用于电化学电容器, 所制备复合电极具有良好的电容性能和较高的比电容(在 20 A/g 条件下 1647), 卓越的倍率性能和良好的循环性能(50 A/g 条件下, 3000 次循环后 93.1 的电容保持率)。良好的电化学性能得益于 NiCo_2O_4 和 NiO 的复合后的协同影响以及其独特的分层结构。

HU 等^[53] 制备复杂中空结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 双壳纳米笼。所制备的材料在 5 A/g 条件下具有 972 F/g 的比电容, 12000 次循环后, 所制备的材料具有 92.5% 的电容保持率, 优于 Co_3O_4 纳米笼和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 双壳纳米笼。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 双壳纳米笼电化学性能的大幅度改善表明了合理设计高度复杂的空心结构的重要性。

综上所述可知, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TMOs}$ 复合材料不仅具有较强的氧化还原能力, 也增强了结构的稳定性。更重要的是, 具有高导电性的 NiCo_2O_4 可以作为支架, 支持和提供与活性电极材料有效的电连接, 可以发挥

每个组元的协同作用。

3 总结

系统综述作为超级电容器材料的 NiCo_2O_4 及其复合材料在设计、制备和应用方面的最新研究进展及前景。众所周知, 对于超级电容器电极材料而言, 导电率和比表面积是决定超级电容器性能的重要因素。 NiCo_2O_4 虽然具有较高的理论容量, 但其导电率较低, 不能支持快速电子传输, 倍率性能较低。而碳材料具有高的比表面积和优良的导电性, 组合 NiCo_2O_4 和碳材料而制备的复合材料, 充分利用 NiCo_2O_4 的赝电容性质和碳材料的良好导电性质, 改善了 NiCo_2O_4 的电化学性能。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TMOs}$ 复合材料不仅具有较强的氧化还原能力, 也增强了结构的稳定性。更重要的是, 具有高导电性的 NiCo_2O_4 可以作为支架, 支持和提供与活性电极材料有效的电连接, 可以发挥每个组元的协同作用。 NiCo_2O_4 及其复合材料作为超级电容器的电极材料, 具有良好的应用前景。

4 展望

虽然 NiCo_2O_4 及其复合材料的研究取得了许多进展, 但还面临着许多实际的挑战和障碍, 总的来说, 通过简单方法合成满足特定使用需求的 NiCo_2O_4 及其复合材料仍有许多困难。为了充分发挥 NiCo_2O_4 及其复合材料电极材料的应用潜力, 选择合适的制备方法和设计优化合成参数进而提高材料性能是至关重要的。此外, 高的比电容、长的循环稳定性一直是改善 NiCo_2O_4 及其复合材料电化学性能所面临的挑战, 期待着超级电容器领域的进一步发展和长足的进步。

REFERENCES

- [1] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797–828.
- [2] BURKE A. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 37–50.
- [3] YU Z, DUONG B, ABBITT D, THOMAS J. Highly ordered MnO_2 nanopillars for enhanced supercapacitor performance[J]. Advanced Materials, 2013, 25(24): 3302–3306.
- [4] YUAN C Z, WU H B, XIE Y, LUO X W. Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis and energy-related applications[J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(6): 1488–1504.
- [5] LIU X, WU D, WANG H, WANG Q. Self-recovering tough gel electrolyte with adjustable supercapacitor performance[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(25): 4370–4375.
- [6] CAO F, PAN G X, XIA X H, TANG P X S, CHEN H F. Synthesis of hierarchical porous NiO nanotube arrays for supercapacitor application[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264(10): 161–167.
- [7] YANG Z, XU F, ZHANG W, MEI Z, PEI B, ZHU X. Controllable preparation of multi shelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246(3): 24–31.
- [8] LI F, XING Y, HUANG M, LI K L, YU T T, ZHANG Y. MnO₂ nanostructures with three-dimensional (3D) morphology replicated from diatoms for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 7855–7861.
- [9] FENG C, ZHANG J, HE Y, ZHONG C, HU W, LIU L. Sub-3 nm Co₃O₄ nanofilms with enhanced supercapacitor properties[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1730–1739.
- [10] REDDY M V, SUBBA RAO G V, CHOWDARI B V. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5364–5457.
- [11] YUAN C, LI J, HOU L, LIN J, ZHANG X, XIONG S. Polymer-assisted synthesis of a 3D hierarchical porous network-like spinel NiCo₂O₄ framework towards high-performance electrochemical capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 11145–11151.
- [12] LI L, PENG S, CHEAH Y, TEH P, WANG J, WEE G, SRINIVASAN M. Electrospun porous NiCo₂O₄ nanotubes as advanced electrodes for electrochemical capacitors[J]. *Chemistry*, 2013, 19: 5893.
- [13] 车 倩. 超级电容器用过渡金属氧化物 NiCo₂O₄ 及其复合物[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013: 5–6.
CHE Qing. Research on transition metal oxides NiCo₂O₄ and their composites for supercapacitors[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2013: 5–6.
- [14] LIU J, XUE D. Thermal oxidation strategy towards porous metal oxide hollow architectures[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(13): 2622–2627.
- [15] ZHANG Y, LI L, SU H, HUANG W, DONG X. Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 43–59.
- [16] BILECKA I, NIEDERBERGER M. Wave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8): 1358–1374.
- [17] 李 静, 李利军, 高艳芳, 刘进荣. 模板法制备纳米材料[J]. *材料导报*, 2011, 25(18): 5–9.
LI Jing, LI Li-jun, GAO Yan-fang, LIU Jin-rong. Preparation of nanomaterials employing template method[J]. *Material Report*, 2011, 25(18): 5–9.
- [18] 陈彰旭, 郑炳云, 李先学. 模板法制备纳米材料研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(1): 94–99.
CHEN Zhang-xu, ZHENG Bing-yun, LI Xian-xue. Progress in the preparation of nanomaterials employing template method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(1): 94–99.
- [19] WEI T Y, CHEN C H, CHIEN H C, LU S Y, HU C C. 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): 347–251.
- [20] LEI Y, LI J, WANG Y, GU L, CHANG Y, YUAN H. Rapid microwave-assisted green synthesis of 3D hierarchical flower-shaped NiCo₂O₄ microsphere for high-performance supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 1773–1780.
- [21] MONDAL A K, SU D, CHEN S, KRETSCHMER K, XIE X, AHN H A. Microwave synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets as electrode materials for lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Chemphyschem*, 2015, 16(1): 169–175.
- [22] KHALID S, CAO C, AHMAD A, WANG L, TANVEER M, ASLAM I. Microwave assisted synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets as electrode material for advanced flexible supercapacitors[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 33146–33154.
- [23] YUAN C, LI J, HOU L, ZHANG X, SHEN L, LOU X W. Ultrathin mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4592–4597.
- [24] DU J, ZHOU G, ZHANG H, CHENG C, MA J, WEI W. Ultrathin porous NiCo₂O₄ nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7405–7409.
- [25] GUPTA V, GUPTA S, MIURA N. Electrochemically synthesized nanocrystalline spinel thin film for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3757–3760.
- [26] JOKAR E, ZAD A I, SHAHROKHIAN S J. Synthesis and characterization of NiCo₂O₄ nanorods for preparation of supercapacitor electrodes[J]. *Solid State Electrochem*, 2015, 19(1): 269–274.
- [27] YU X Y, YAO X Z, LUO T, JIA Y, LIU J H, HUANG X J. Facile synthesis of urchin-like NiCo₂O₄ hollow microspheres with enhanced electrochemical properties in energy and environmentally related applications[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3689–3695.
- [28] PADMANATHAN N, SELLADURAI S. Controlled growth of spinel NiCo₂O₄ nanostructures on carbon cloth as a superior electrode for supercapacitors[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 8341–8349.
- [29] JOKAR E, ZAD A I, SHAHROKHIAN S J. Synthesis and characterization of NiCo₂O₄ nanorods for preparation of

- supercapacitor electrodes[J]. *Solid State Electrochem*, 2015, 19(1): 269–274.
- [30] LU Y, YAN H, ZHANG D, LU J, XUE Y, LI J. Hybrid nanonet/nanoflake NiCo₂O₄ electrodes with an ultrahigh surface area for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(11): 3143–3152.
- [31] WANG H, WANG X. Growing nickel cobaltite nanowires and nanosheets on carbon cloth with different pseudocapacitive performance[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(13): 6255–6260.
- [32] ZHANG D, YAN H, LU Y, QIU K, WANG C, TANG C. Hierarchical mesoporous nickel cobaltite nanoneedle/carbon cloth arrays as superior flexible electrodes for supercapacitors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 355–359.
- [33] WU Y Q, CHEN X Y, JI P T, ZHOU Q Q. Properties of NiCo₂O₄ crystals as electrode materials for application[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(22): 7517–7522.
- [34] KONG L B, LU C, LIU M C, LUO Y C, KANG L. Effect of surfactant on the morphology and capacitive performance of porous NiCo₂O₄[J]. *Solid State Electrochem*, 2013, 17(5): 1463–1471.
- [35] GAO G, WU H B, DING S, LIU L M, LOU X W. Hierarchical NiCo₂O₄ nanosheets grown on Ni nanofoam as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. *Small*, 2015, 11(7): 804–808.
- [36] 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.
- [37] 郑文庆, 郑玉婴, 张 祥, 周 珺. NiCo₂O₄ 微球的制备及其电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(9): 1982–1988.
- ZHENG Wen-qing, ZHENG Yu-ying, ZHANG Xing, ZHOU Jun. Synthesis and electrochemical properties of NiCo₂O₄ microsphere[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(9): 1982–2988.
- [38] 于丽秋, 陈书礼, 常 莎, 李云虎, 高胤义, 王贵领, 曹殿学. 泡沫镍负载的 NiCo₂O₄ 纳米线阵列电极的超级电容性能[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(3): 615–619.
- YU Li-qiu, CHEN Shu-li, CHANG Sha, GAO Yin-yi, WANG Gui-ling, CAO Dian-xue. Supercapacitance of NiCo₂O₄ nanowire arrays grown on nickel foam[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2011, 27(3): 615–619.
- [39] NGUYEN V H, SHIM J J. Microwave-assisted synthesis of porous nickel cobaltite with different morphologies in ionic liquid and their application in supercapacitors[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2016, 176(6): 6–11.
- [40] ZHU Y, WU Z, JING M, SONG W, HOU H, YANG X. 3D network-like mesoporous NiCo₂O₄ nanostructures as advanced electrode material for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 149(10): 144–151.
- [41] ZHANG Y, GUO Z. Honeycomb-like NiCo₂O₄ films assembled from interconnected porous nanoflakes for supercapacitor[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2016, 171(3): 208–215.
- [42] DU J, ZHOU G, ZHANG H, CHENG C, MA J, WEI W. Ultrathin porous NiCo₂O₄ nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7405–7409.
- [43] ZHANG C, KUILA T, KIM N H, LEE S H, LEE J H. Facile preparation of flower-like NiCo₂O₄/three dimensional graphene foam hybrid for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2015, 89(3): 328–339.
- [44] LIU S, WU J, ZHOU J, FANG G, LIANG S. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles grown on three dimensional graphene networks as binder-free electrode for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176(9): 1–9.
- [45] SHAKIR I. High performance flexible pseudocapacitor based multiwall carbon nanotubes[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132(3): 490–495.
- [46] YANG D. Facilely Synthesized NiCo₂O₄/CNTs nanocomposites for supercapacitors with enhanced performance[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(8): 7262–7268.
- [47] CAI F, KANG Y, CHEN H, CHEN M, LI Q. Hierarchical CNT@ NiCo₂O₄ core-shell hybrid nanostructure for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 11509–11515.
- [48] HE G, WANG L, CHEN H, SUN X, WANG X. Preparation and performance of NiCo₂O₄ nanowires-loaded graphene as supercapacitor material[J]. *Materials Letters*, 2013, 98(5): 164–167.
- [49] MITCHELL E, JIMENEZ A, GUPTA R K, GUPTA B K, KARTHIK R, SHAHABUDDIN U. Ultrathin porous hierarchically textured NiCo₂O₄-graphene oxide flexible nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(3): 2181–2187.
- [50] WANG L, WANG X, XIAO X, XU F, SUN Y, LI Z. Reduced graphene oxide/nickel cobaltite nanoflake composites for high specific capacitance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111(6): 937–945.
- [51] YU L, ZHANG G, YUAN C, LOU X W. Hierarchical NiCo₂O₄@MnO₂ core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(2): 137–139.
- [52] LIU X, LIU J, SUN X. NiCo₂O₄@ NiO hybrid arrays with improved electrochemical performance for pseudocapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 13900–13905.
- [53] HU H, GUAN B, XIA B, LOU X W. Designed formation of Co₃O₄/NiCo₂O₄ double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(16): 5590–5595.

NiCo₂O₄ and their composite materials for supercapacitors

LI Ming-wei, YANG Shao-bin, WANG Ming

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The commonly used prepare methods of NiCo₂O₄ and their composite materials and application of in supercapacitors were reviewed. The NiCo₂O₄ electrode material directly growth on a conductive substrate has better electrochemical performance comparing to the electrode material prepared by mixing adhesive and conductive agent, three-dimensional and porous electrode materials structure have high capacitance performance, which is attributed to that the porous structure and 3 d structure provides continuous networks and more active site for redox reaction. The problems existing in the NiCo₂O₄ and their composites materials were analyzed and the development trend was prospected.

Key words: supercapacitor; NiCo₂O₄; composite; electrochemical performance

Foundation item: Project(51274119) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-09-02; **Accepted date:** 2017-05-16

Corresponding author: YANG Shao-bin; Tel: +86-13941862976; E-mail: lgdysb@163.com

(编辑 李艳红)