

聚乙烯吡咯烷酮辅助合成 NiCo_2O_4 微球及其电化学性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.05.001

张亚琴 颜魏华 谭亚鹏
甘喜文 李福枝

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 为了制备比电容高、循环稳定性良好的电极材料, 采用以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为表面活性剂辅助共沉淀法制备了尖晶石型 NiCo_2O_4 微球, 并探究了表面活性剂 PVP 的添加量、碱源对 NiCo_2O_4 电极材料电化学性能的影响。研究表明, 当 PVP 添加量为 1.5 g、碱源为 NaOH 时, 所制备的 NiCo_2O_4 电极材料具有最佳的电容性能; 在电流密度为 1 A/g 时, 比电容达到 642.8 F/g。同时, 经恒电流充放电循环 1000 次后, 比容量保持率为 73.6%, 显示出较好的循环稳定性。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; 共沉淀法; NiCo_2O_4 微球; 电化学性能

中图分类号: TB334

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)05-0001-08

引文格式: 张亚琴, 颜魏华, 谭亚鹏, 等. 聚乙烯吡咯烷酮辅助合成 NiCo_2O_4 微球及其电化学性能研究 [J]. 包装学报, 2024, 16(5): 1-8.

1 研究背景

当今世界工业化进程不断加快, 传统燃料 (如煤、石油、天然气等) 不断被开发利用, 造成了日趋严重的能源短缺及环境污染问题^[1]。因此, 开发高效的能量储存和转换装置迫在眉睫。超级电容器因经济环保、充放电速度快、循环稳定性好等突出优点而备受关注, 在便携式和可穿戴电子产品、移动通信、混合动力汽车、清洁能源等领域得以应用^[2-3]。

一般来说, 超级电容器根据不同的电荷储存机制常被分为电化学双层电容器和法拉第赝电容器。电化学双层电容器的储能源于电极材料与电解质界面上的电荷分离, 而法拉第赝电容器则源于材料表

面可逆的法拉第氧化还原反应^[4]。众所周知, 在法拉第赝电容类型中, 过渡金属氧化物是一种经济环保、简单易得的活性材料, 在与碱性溶液接触时, 过渡金属氧化物能够进行可逆的法拉第氧化还原反应, 从而展现出更高的电容性能^[5]。通过研究过渡金属氧化物 (如 CoMn_2O_4 、 NiCo_2O_4 、 CuCo_2O_4 等) 发现, 双金属氧化物由于具有更多氧化还原位点和金属离子, 复合后电子结构发生改变, 使其电化学性能优于单一金属氧化物^[6-9]。在众多过渡双金属氧化物中, 镍钴氧化物因具有良好的导电性、较高的氧化还原活性、Ni 和 Co 在可逆的法拉第反应中具有多价跃迁的协同效应而成为有前途的电极材料^[10]。

有研究表明, 微观形态结构工程是设计和构建

收稿日期: 2024-05-23

作者简介: 张亚琴 (2000-), 女, 湖北潜江人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为超级电容器电极材料,

E-mail: yaqin-zhang@qq.com

通信作者: 李福枝 (1978-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学副教授, 主要从事新型高分子材料及新能源材料研究,

E-mail: lifuzhi@hntu.edu.cn

高性能过渡金属氧化物电极材料的有效方法。电极材料的结构设计对进一步提高电极材料的电化学性能具有重要意义^[11]。其中,调整微观形态的有效策略之一是在制备电极材料的过程中加入合适浓度的表面活性剂^[12]。T. A. Sandosh等^[13]采用十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)辅助水热法制备了 CoMn_2O_4 纳米棒。N. Padmanathan等^[14]利用D-葡萄糖辅助溶剂热合成了介孔尖晶石 MnCo_2O_4 氧化物,并在电流密度为 1 A/g 时获得了 346 F/g 的比电容。G. M. Tomboc等^[15]利用聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)开发出了环状 ZnCo_2O_4 -NPs,其作为电极材料表现出优异的电化学性能。黄玲等^[16]添加聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、PVP合成了 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)正极材料,在 0.2 C 充放电过程中首次放电比容量分别为 $210.8, 188.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,优于未添加表面活性剂的正极材料的电化学性能。倪航等^[17]加入不同剂量的表面活性剂十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDS),利用水热法合成 MgCo_2O_4 前驱体,低温煅烧获得 MgCo_2O_4 纳米线。研究表明,表面活性剂SDS不但对 MgCo_2O_4 电极材料的形貌有微观调控作用,同时间接影响了其电化学性能。李明伟等^[18]采用共沉淀法制备了不同PVP添加量的 NiMn_2O_4 电极材料,探究其微观形貌及电容性能与PVP添加量的影响,发现随着PVP添加量的变化,其微观结构由团聚的颗粒状变为疏松的团絮状及细粉末状,电化学性能也随之变化。由此可见,表面活性剂因其特殊的结构和性能在制备纳米粒子方面起到良好的辅助作用,可以改善材料的物理化学结构,控制生长条件并影响了纳米颗粒的形态,提供更多的孔隙和比表面积,从而进一步提高了材料的电化学性能。

基于以上考虑,本研究以六水合氯化钴和六水合硝酸镍为原料、NaOH为碱源、PVP为表面活性剂,采用共沉淀法合成了球状 NiCo_2O_4 电极材料,并采用三电极体系对 NiCo_2O_4 电极材料进行循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)、恒电流充放电法(galvanostatic charge-discharge, GCD)测试,探究表面活性剂添加量对电极材料电化学性能的影响;同时,在PVP最佳添加量的基础上,探究碱源(NaOH、氨水)对电极材料性能的影响,以期优化 NiCo_2O_4 材料的电化学性能。

2 实验部分

2.1 实验原料

六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化钴($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),广东光华化学厂有限公司;氢氧化钠,天津博迪化工股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮、氨水,湖南汇虹试剂有限公司。以上试剂和材料均为分析纯,使用前无需进一步处理。

2.2 实验仪器与设备

电化学工作站,CHI 760E,上海辰华仪器有限公司;X射线衍射仪,D/Max 2550V,日本理学公司;扫描电子显微镜,Nova Nanosem 230,美国FEI公司;电子天平,AY220,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9625A)、压片机(DY-30)、马弗炉(SX-4-10),上海一恒科学仪器有限公司。

2.3 NiCo_2O_4 微球的制备

将 $2\text{ mmol Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{ mol CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加到 40 mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌 30 min ,充分溶解;接着,将PVP溶解于 40 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min ,形成均匀溶液;然后,将上述两种溶液混合,搅拌均匀,得到的混合液记为A液;再将 9 mmol NaOH 溶解于 20 mL 水中,得到的碱性溶液记为B液;将A液缓慢滴加到B液中,待滴加完毕,搅拌过夜,使其混合均匀充分反应,随后将搅拌好的溶液静置 2 h ,经真空抽滤分离并收集沉淀,将沉淀放置在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下干燥 12 h 。最后,把干燥后的样品研磨成粉末,在马弗炉 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧,保温 2 h ,获得 NiCo_2O_4 微球样品。

为了探究PVP添加量对电容性能的影响,将PVP的添加量分别控制在 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5\text{ g}$,其余操作和反应条件均不改变。另外,在确定最佳PVP添加量的基础上,探究碱源(NaOH、氨水)对电极材料的电化学性能影响,即除了加入不同的碱源外,其他条件和操作均不改变。

2.4 电容性能测试与分析

1)制备工作电极。工作电极是以 NiCo_2O_4 、乙炔黑(导电剂)和聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE,质量分数为 60%)形成的乙醇浆料(质量比为 $8:1:1$),均匀滴涂在泡沫镍上制成的。然后,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h , 10 MPa 压力处理后,在电化学工作站进行电化学测试。

2)电化学测试。选用 2 mol/L KOH 溶液为电解液,

以 Hg/HgO 电极为参比电极、 Pt 板为辅助电极和工作电极构建了标准三电极体系, 采用 CHI 760E 电化学工作站检测 NiCo_2O_4 电极材料的电化学性能。

3) CV 曲线分析。CV 曲线不仅可以对电极材料的充放电性能进行定性分析, 还可以通过 CV 曲线的封闭面积的大小来判断各个电极电化学性能的优劣。当 CV 曲线围成的面积越大, 则该电极材料的比电容越大。

4) GCD 曲线分析。利用 GCD 曲线可以计算电极材料的比电容, 其公式为

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}, \quad (1)$$

式中: C_s 为电极材料中活性物质的比电容; I 为放电电流; Δt 为放电时间; m 为活性物质的质量; ΔV 为电压范围。

3 结果与讨论

3.1 物相表征

为了探究样品的物相组成和晶体结构, 对样品进行了 XRD 表征。图 1 为 PVP 添加量为 1.5 g、碱源为 NaOH 时所制备电极材料的 XRD 图谱。

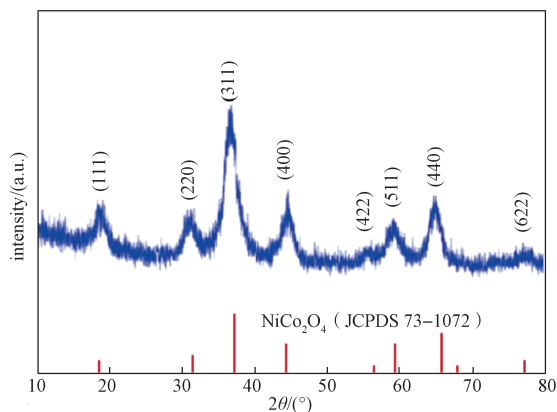


图 1 电极材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD plot of the electrode material

由图 1 可知, 该样品的特征峰与 NiCo_2O_4 的标准谱 (JCPDS 73-1702) 对应一致, 且没有出现其他杂峰^[19]。 NiCo_2O_4 电极材料的 2θ 在 18.8° 、 31.2° 、 36.6° 、 44.5° 、 59.2° 、 65.1° 和 77.6° 处, 分别对应着尖晶石立方相的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 和 (622) 晶面, 主衍射峰尖锐, 清晰可见。因此, 以 PVP 为表面活性剂、 NaOH 为碱源, 通过共沉淀法成功制备了尖晶石型 NiCo_2O_4 电极材料。

3.2 微观形貌

通过 SEM 测试对 NiCo_2O_4 的形貌进行观察, 结果如图 2 所示。图 2a 展现了低倍率下 NiCo_2O_4 的生长状态, 可以看到该样品主要呈颗粒状的微观形貌。图 2b~d 展现了高倍率下 NiCo_2O_4 的形貌, 可以清晰观察到规则的球状形貌, 直径在 $7\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间, 表面光滑。同时, 可以发现该材料是由无序的球体堆叠形成的, 这使得球体与球体之间留有大量的空隙, 有利于电解液的渗透以及增加电解液与材料表面的接触面积, 提供更多的活性位点, 从而进一步提升材料的电化学性能。

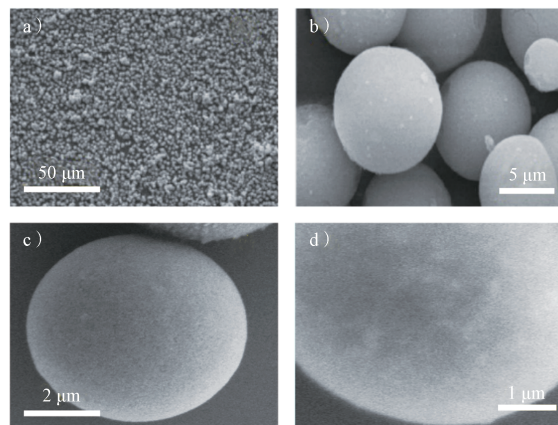


图 2 NiCo_2O_4 材料在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of NiCo_2O_4 material at different magnifications

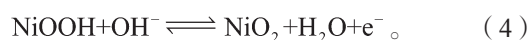
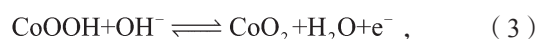
3.3 电化学性能分析

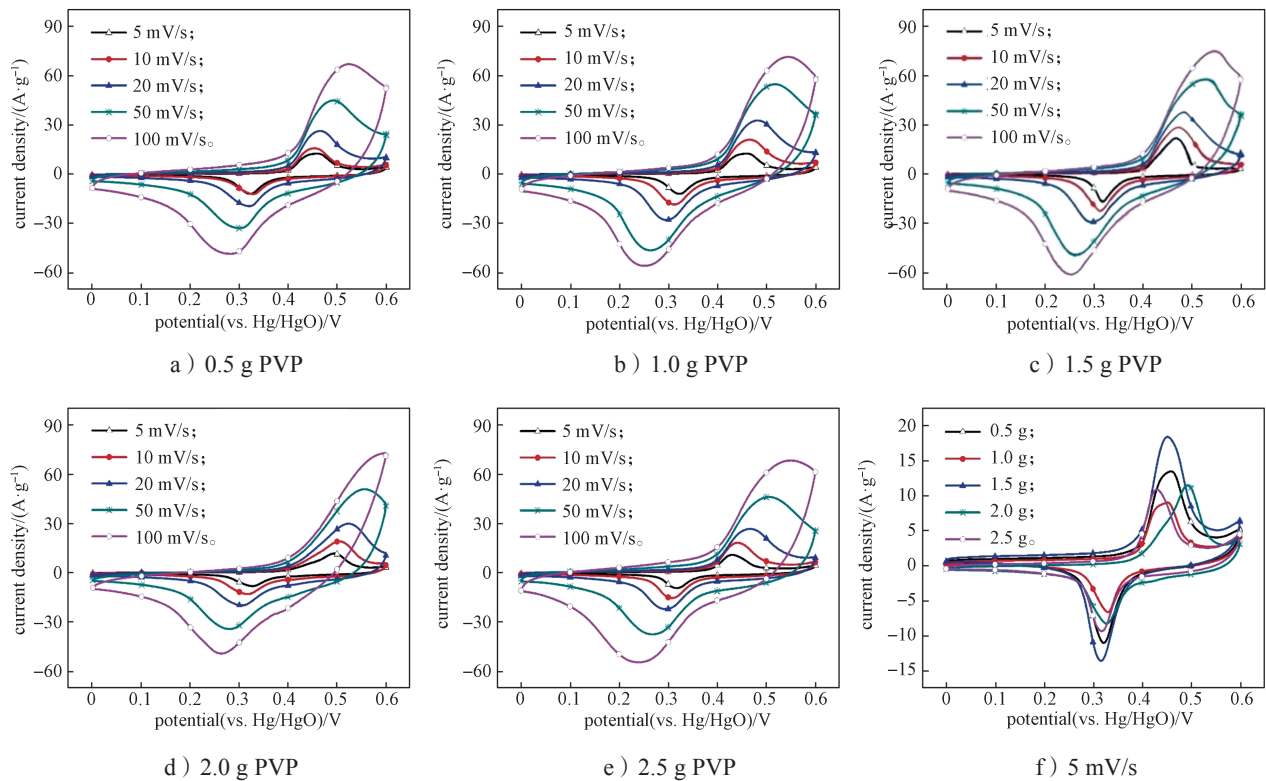
3.3.1 PVP 添加量对电化学性能的影响

1) 循环伏安测试

为了探究 PVP 添加量对 NiCo_2O_4 材料电化学性能的影响, 采用三电极体系对其进行 CV 和 GCD 测试。图 3 是分别以 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g 的 PVP 作为表面活性剂、 NaOH 作为碱源得到的 NiCo_2O_4 电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线。

由图 3 可知, 在 $0\sim 0.6\ \text{V}$ 的扫描区间内, 每条 CV 曲线均表现出较强的氧化还原峰, 表示 NiCo_2O_4 材料的赝电容储能过程^[20]。该过程由 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 在 $2\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾电解液中发生的氧化还原反应产生的, 其电化学机理可表示为^[21]:



图3 不同PVP添加量及不同扫描速率下 NiCo_2O_4 电极材料的CV曲线Fig. 3 CV curves of NiCo_2O_4 electrode materials with different PVP additions and different scan rates

由图3c还可以观察到,扫描速率为5 mV/s时,氧化峰值电位在0.45 V处,随着扫描速率的增加,氧化还原峰的电势位置会向右偏移,相对应的还原峰值也会向左偏移,这是因为扫描速率的增加使电解液中的离子进入电极材料的阻力增加, CV曲线发生极化^[22]。但扫描速率从5 mV/s增加到100 mV/s时, CV曲线的形状保持不变,表明PVP添加量为1.5 g时制备的 NiCo_2O_4 电极材料具有良好的可逆性和倍率能力^[17]。

图3f为PVP添加量分别是0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g制得的 NiCo_2O_4 电极材料在5 mV/s扫描速率下的CV曲线。通过对比CV曲线发现,当加入1.5 g的PVP时 NiCo_2O_4 电极材料的CV曲线具有最大的峰值电流和集成面积,表明其具有最高的比容量。

2) 恒电流充放电测试

为了进一步分析 NiCo_2O_4 电极材料电化学性能的优劣,对其进行了恒电流充放电测试。在电势范围为0.10~0.55 V的情况下,不同PVP添加量的 NiCo_2O_4 电极材料分别以1, 2, 5, 10, 20 A/g的电流密度进行充放电测试,结果如图4所示。

由图4a~e可观察到, NiCo_2O_4 电极材料的GCD曲线均呈现非线性且具有明显的电压平台,这与电极的赝电容特性较好地吻合^[23]。图4f为不同PVP添加量制得的 NiCo_2O_4 电极材料在电流密度为1 A/g下的GCD曲线。根据图4f中的GCD曲线和式(1),计算得到PVP添加量为1.5 g的 NiCo_2O_4 电极材料在1 A/g下的比容量高达642.8 F/g,优于PVP添加量为0.5 g (226.4 F/g)、1.0 g (433.2 F/g)、2.0 g (455.6 F/g)、2.5 g (388.8 F/g)电极材料的。观察数据可得,电极材料的比容量随着PVP添加量的增加呈现先增加后减少的趋势,在PVP添加量为1.5 g时具有最大比容量,该结果与CV曲线相匹配。这可归因于适量表面活性剂(PVP)的加入辅助共沉淀法调整了 NiCo_2O_4 的微观形态,形成了形状规则、无序的微球,球体与球体之间留有大量空隙,有利于电解液的浸润,从而提升了 NiCo_2O_4 电极材料的电化学性能。

3) 循环性能测试

为了评估 NiCo_2O_4 (PVP添加量为1.5 g、碱源为NaOH)电极材料的稳定性,在3 A/g的电流密度下进行重复性充放电测试,结果如图5所示。

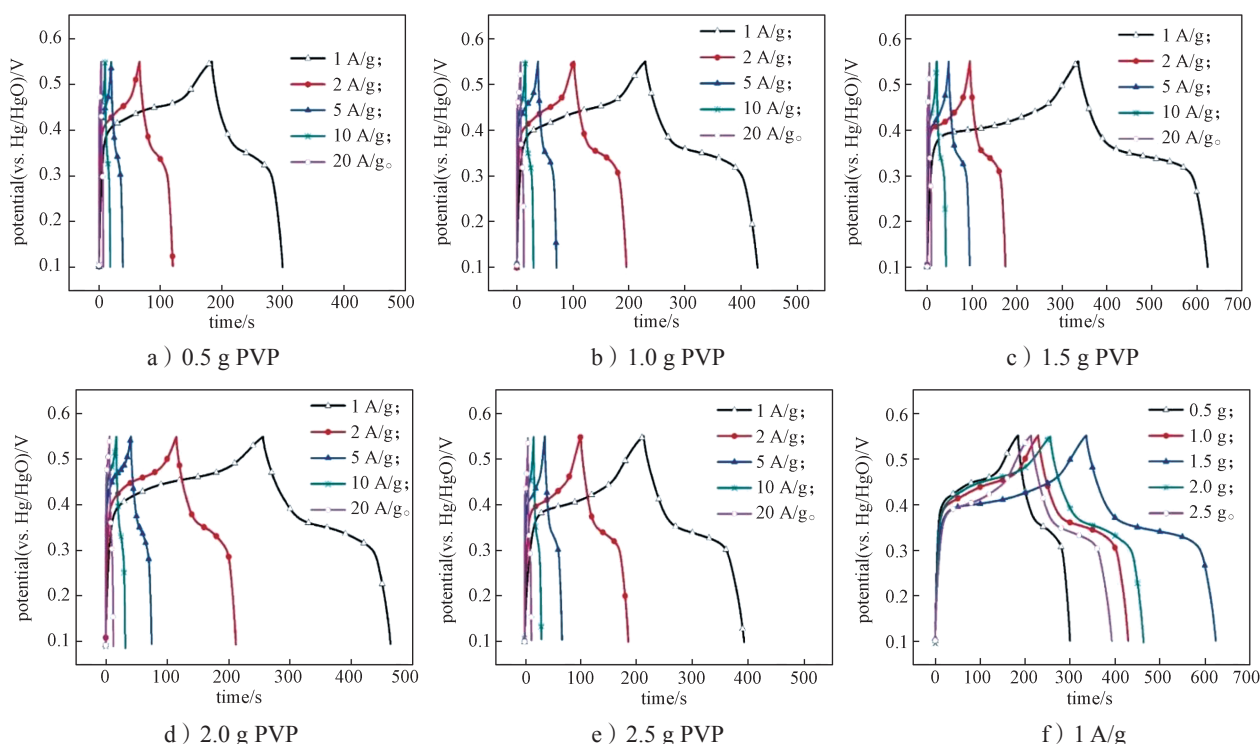
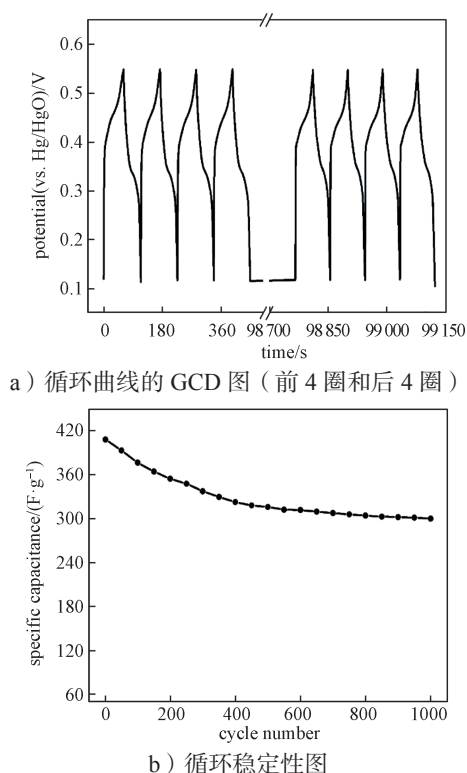
图 4 不同 PVP 添加量及不同电流密度下 NiCo_2O_4 电极材料的 GCD 曲线Fig. 4 GCD curves of NiCo_2O_4 electrode materials with different PVP additions and different current densities

图 5 循环曲线的 GCD 图及循环稳定性图

Fig. 5 GCD diagram of the cyclic curve and cycle stability diagram

由图 5a 可知, 循环前后的恒电流放电曲线形状

轮廓相似, 表明 NiCo_2O_4 电极材料具有良好的稳定性。由图 5b 可知, 在循环次数 400 次之前, NiCo_2O_4 电极材料的比容量下降比较快; 当循环次数超过 400 次后, 比容量基本保持稳定; 经过 1000 次循环后, 比容量保持率为 73.6%, 库伦效率为 97.8%。以上结果表明, NiCo_2O_4 电极材料具有良好的周期稳定性。

3.3.2 碱源对电化学性能的影响

由上述实验, 可以确定 1.5 g 为 PVP 最佳添加量。在此条件下, 采用同等物质的量氨水替代氢氧化钠作为碱源, 并保持其它条件不变, 探究不同的碱源对 NiCo_2O_4 电极材料电化学性能的影响。

1) 循环伏安电化学测试

以同等物质的量氨水替代氢氧化钠作为碱源, 在不同扫描速率下的 NiCo_2O_4 电极材料的 CV 曲线, 以及两种碱源 (氢氧化钠和氨水, 5 mV/s) 的 CV 曲线对比图如图 6 所示。

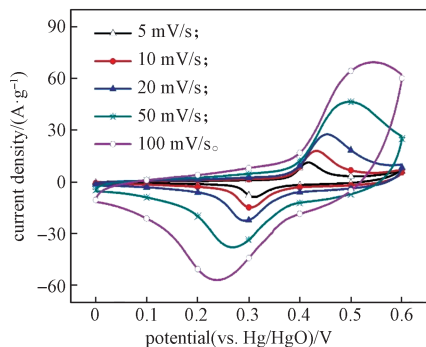
由图 6a 可知, 当碱源为氨水时, NiCo_2O_4 电极材料的 CV 曲线仍有明显的氧化还原峰, 即电极表现出赝电容行为, 氧化还原峰的电势位置偏差不大^[24]。由图 6b 可知, 由氢氧化钠作碱源时得到的 CV 曲线的氧化还原峰高于氨水作碱源时的峰, 且图形围成的面积更大, 表明以氢氧化钠为碱源时得到的 NiCo_2O_4

电极材料的比容量更高。

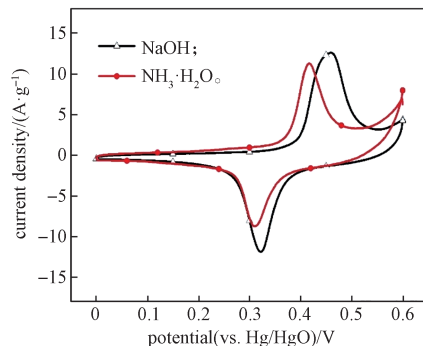
2) 恒电流充放电测试

图 7a 为在 PVP 添加量为 1.5 g、以氨水为碱源制备的 NiCo_2O_4 电极材料在不同电流密度下的 GCD 曲线；图 7b 为相同条件下 (1.5 g PVP、1 A/g) 氨水、氢氧化钠两种碱源的 GCD 曲线。

由图 7a 可知，GCD 曲线存在非线性的充放电曲



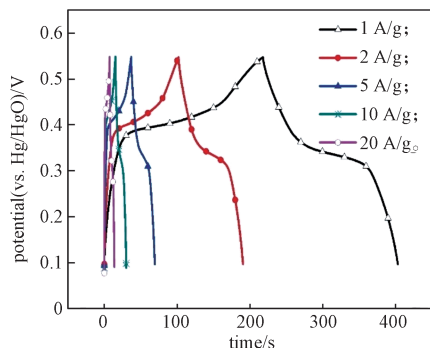
a) 不同扫描速率下氨水为碱源时的 CV 曲线



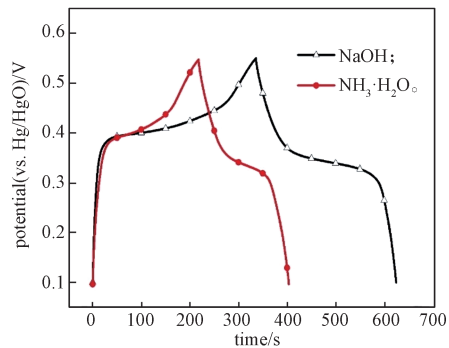
b) 两种碱源的 CV 曲线对比

图 6 CV 曲线

Fig. 6 CV curves



a) 氨水为碱源时不同电流密度的 GCD 曲线



b) 两种碱源的 GCD 曲线对比

图 7 GCD 曲线

Fig. 7 GCD curve

4 结论

本研究以 PVP 为表面活性剂辅助共沉淀法制备了尖晶石型 NiCo_2O_4 微球电极，探究了 PVP 添加量对 NiCo_2O_4 电极材料电化学性能的影响，并在 PVP 最佳添加量的基础上，探究了不同碱源对电极材料电容性能的影响。所得结论如下：

1) 当 PVP 添加量为 1.5 g、碱源为 NaOH 时，所制得的 NiCo_2O_4 电极材料表现出最高比电容 (642.8 F/g)。

2) 良好的比电容主要得益于 NiCo_2O_4 电极材料是由无序的球体堆叠形成的，球体与球体之间留有大量空隙，利于电解液的渗透，从而增加了电解液

线和电压平台，这与图 6a 的 CV 曲线吻合，验证了电极材料的赝电容行为^[25]。由图 7b 可知，与以氢氧化钠为碱源相比，以氨水为碱源制备的 NiCo_2O_4 电极材料的放电时间短得多。因此，以 NaOH 做碱源时制备的 NiCo_2O_4 电极材料的电化学性能更加优异。由此说明，碱源对电极材料的电化学性能会产生一定的影响，选择合适碱源对制备电极材料至关重要。

与材料表面的接触面积，提供了更多的活性位点。

3) NiCo_2O_4 电极材料具有良好的循环稳定性，在 3 A/g 的电流密度下，1000 次循环后的比容量保持率为 73.6%。

综上所述，以 PVP 为表面活性剂、NaOH 为碱源制备的 NiCo_2O_4 电极材料具有良好的电化学性能，有望较好地应用于超级电容器领域。

参考文献:

- [1] LIU R, ZHOU A, ZHANG X R, et al. Fundamentals, Advances and Challenges of Transition Metal

- Compounds-Based Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128611.
- [2] 代小龙, 王立艳. 两步水热法制备硫化钴纳米片电极材料及电化学性能研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2023, 40(4): 71-74.
- DAI Xiaolong, WANG Liyan. Preparation and Electrochemical Properties of Cobalt Sulfide Nanosheet Electrode Materials by Two-Step Hydrothermal Method[J]. Journal of Jilin Jianzhu University, 2023, 40(4): 71-74.
- [3] 翟冬梅, 郭鹏卓, 黄宏斌, 等. 超级电容器电极材料及电解液的研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(1): 47-53.
- ZHAI Dongmei, GUO Pengzhuo, HUANG Hongbin, et al. Research Progress of Electrode Materials and Electrolytes for Supercapacitors[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(1): 47-53.
- [4] 袁丹丹, 王 林, 尚随军. 赝电容型超级电容器电极材料的研究进展[J]. 电池工业, 2023, 27(4): 199-204.
- YUAN Dandan, WANG Lin, SHANG Suijun. Research Progress of Electrode Materials for Supercapacitors Based on Pseudocapacitors[J]. Chinese Battery Industry, 2023, 27(4): 199-204.
- [5] 曲恩霖. 超级电容器过渡金属化合物电极材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2023(13): 8-10.
- QU Enlin. Research Progress of Transition Metal Compound Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Modern Chemical Research, 2023(13): 8-10.
- [6] LICHCHHAVI, KANWADE A, SHIRAGE P M. A Review on Synergy of Transition Metal Oxide Nanostructured Materials: Effective and Coherent Choice for Supercapacitor Electrodes[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105692.
- [7] MURUGESAN M, NALLAMUTHU N, RANJITHKUMAR R, et al. Synthesis and Electrochemical Investigation of Hetero Bimetallic Complexes CoMn_2O_4 Micro Rods for Novel Supercapacitor Electrode[J]. Electronic Materials Letters, 2023, 19(1): 108-118.
- [8] BOOPATHIRAJA R, PARTHIBAVARMAN M, NISHARA BEGUM A. Hydrothermal Induced Novel CuCo_2O_4 Electrode for High Performance Supercapacitor Applications[J]. Vacuum, 2019, 165: 96-104.
- [9] 朱 彬, 刘 盼, 吕东风, 等. NiCo_2O_4 纳米线 /SiC 复合纤维制备及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(7): 1684-1694.
- ZHU Bin, LIU Pan, LÜ Dongfeng, et al. Preparation and Electrochemistry Properties of NiCo_2O_4 Nanowire/SiC Composite Fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(7): 1684-1694.
- [10] 李 群, 张 阔, 李艳华, 等. 三维多级钴酸镍结构的形貌调控及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 281-292.
- LI Qun, ZHANG Kuo, LI Yanhua, et al. Morphology Control and Electrochemical Properties of Three-Dimensional Hierarchical NiCo_2O_4 Structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 281-292.
- [11] 李 雪, 贺格格, 田亮亮, 等. NiCo_2O_4 纳米笼的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 化工新型材料, 2022, 50(11): 229-233, 239.
- LI Xue, HE Gege, TIAN Liangliang, et al. Preparation of NiCo_2O_4 Nanocages and Its Applications in Supercapacitors[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(11): 229-233, 239.
- [12] 张秀玲, 杜依洋, 李晓楠, 等. 表面改性对超级电容器正极材料性能的影响[J]. 山西化工, 2024, 44(1): 11-14.
- ZHANG Xiuling, DU Yiyang, LI Xiaonan, et al. Effect of Surface Modification on Properties of Positive Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Shanxi Chemical Industry, 2024, 44(1): 11-14.
- [13] SANDOSH T A, SIMI A. Morphology Controlled Synthesis of One-Dimensional CoMn_2O_4 Nanorods for High-Performance Supercapacitor Electrode Application[J]. Chemical Papers, 2021, 75(6): 2295-2304.
- [14] PADMANATHAN N, SELLADURAI S. Mesoporous MnCo_2O_4 Spinel Oxide Nanostructure Synthesized by Solvothermal Technique for Supercapacitor[J]. Ionics, 2014, 20(4): 479-487.
- [15] TOMBOC G M, JADHAV H S, KIM H. PVP Assisted Morphology-Controlled Synthesis of Hierarchical Mesoporous ZnCo_2O_4 Nanoparticles for High-Performance Pseudocapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 202-213.
- [16] 黄 玲, 王 英, 唐仁衡, 等. 表面活性剂对 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的结构和性能影响[J]. 无机化学学报, 2020, 36(8): 1465-1474.
- HUANG Ling, WANG Ying, TANG Renheng, et al. Effect of Surfactant on Structure and Properties of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(8): 1465-1474.
- [17] 倪 航, 刘万能, 柯尊洁, 等. 高容量 MgCo_2O_4 纳米线的制备及电化学性能研究[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2021, 49(6): 5-19.
- NI Hang, LIU Wanneng, KE Zunjie, et al. Preparation and Electrochemical Properties of High-Capacitance MgCo_2O_4 Nanowires[J]. Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition), 2021, 49(6): 5-19.

- [18] 李明伟, 杜梦蝶, 杨芳, 等. 表面活性剂对 NiMn_2O_4 电极材料形貌及超级电容性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1209–1214.
LI Mingwei, DU Mengdie, YANG Fang, et al. Effect of Surfactant on Morphology and Supercapacitor Properties of NiMn_2O_4 Electrode Material [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(5): 1209–1214.
- [19] 李宽, 曾紫涵, 何文良, 等. 聚吡咯包覆的 NiCo_2O_4 复合材料的制备及电化学性能 [J]. 微纳电子技术, 2022, 59(10): 1011–1016, 1042.
LI Kuan, ZENG Zihan, HE Wenliang, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Polypyrrole-Coated NiCo_2O_4 Composites [J]. Micronanoelectronic Technology, 2022, 59(10): 1011–1016, 1042.
- [20] 张新雨, 樊珊, 蒋立君, 等. 蒲公英状 NiCo_2O_4 超级电容器电极材料制备 [J]. 高师理科学刊, 2023, 43(3): 52–55, 72.
ZHANG Xinyu, FAN Shan, JIANG Lijun, et al. Preparation of Dandelion-Shaped NiCo_2O_4 Electrode Material for Supercapacitors [J]. Journal of Science of Teachers' College and University, 2023, 43(3): 52–55, 72.
- [21] 杨欢, 张校飞, 胡守远, 等. 水热法合成 NiCo_2O_4 电极材料的电化学性能 [J]. 湖北理工学院学报, 2022, 38(3): 35–39.
YANG Huan, ZHANG Xiaofei, HU Shouyuan, et al. Electrochemical Performances of NiCo_2O_4 Electrode Materials Prepared by Hydrothermal Method [J]. Journal of Hubei Polytechnic University, 2022, 38(3): 35–39.
- [22] 曾昭锋. 羽毛状 Co_3O_4 材料的制备及电化学性能的研究 [J]. 电源技术, 2023, 47(6): 772–775.
ZENG Zhaofeng. Preparation and Electrochemical Performance of Feather-Like Co_3O_4 Electrode Materials [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(6): 772–775.
- [23] 蔡丹, 张忠洋, 武智慧, 等. $\text{NiMoS}_4@\text{MoS}_3$ 复合电极的制备及电化学性能研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(4): 47–51.
CAI Dan, ZHANG Zhongyang, WU Zhihui, et al. Study on Preparation and Electrochemical Performance of $\text{NiMoS}_4@\text{MoS}_3$ [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(4): 47–51.
- [24] 牛婷婷, 毛喜玲, 闫欣雨, 等. 三维纳米花 NiCo-MOF 非对称超级电容器储能特性 [J]. 微纳电子技术, 2024, 61(1): 7–16.
NIU Tingting, MAO Xiling, YAN Xinyu, et al. Energy Storage Characteristics of Three-Dimensional Nanoflower NiCo-MOF Asymmetric Supercapacitor [J]. Micronanoelectronic Technology, 2024, 61(1): 7–16.
- [25] 曹伟强, 王忠强, 张国栋, 等. 高性能 Ni-Cu-S 电极材料在超级电容器中的应用 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2023, 55(4): 28–35.
CAO Weiqiang, WANG Zhongqiang, ZHANG Guodong, et al. Application of High-Performance Ni-Cu-S Electrode Material in Supercapacitors [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2023, 55(4): 28–35.

(责任编辑: 李玉华)

Polyvinyl Pyrrolidone-Assisted Synthesis of NiCo_2O_4 Microspheres and Their Electrochemical Properties

ZHANG Yaqin, YAN Weihua, TAN Yapeng, GAN Xiwen, LI Fuzhi

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to prepare electrode materials with high specific capacitance and good cycling stability, spinel-type NiCo_2O_4 microspheres were prepared by surfactant-assisted co-precipitation using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a surfactant, and the effects of surfactant dosage and alkali source on the electrochemical performances of NiCo_2O_4 materials were explored. The results show that the prepared NiCo_2O_4 electrode material has the best capacitance performance when the dosage of polyvinylpyrrolidone is 1.5 g and the alkali source is NaOH, and the specific capacitance reaches 642.8 F/g at a current density of 1 A/g. Meanwhile, the capacity retention rate of 73.6% is achieved after 1000 cycles of constant-current charging/discharging, showing a good cycling stability.

Keywords: polyvinylpyrrolidone; coprecipitation method; NiCo_2O_4 microsphere; electrochemical property