

CoO@NiMo-O(P)分级复合材料的制备及其超级电容性能

武比 秦丽溶 赵建伟 向源吉

Preparation of hierarchical CoO@NiMo-O(P) composites and its supercapacitive performance

WU Bi, QIN Lirong, ZHAO Jianwei, XIANG Yuanji

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211221.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

静电纺丝法 ZrO_2 /PVDF-PAN超级电容器隔膜的制备及其电化学性能

Preparation of electrospun ZrO_2 /PVDF-PAN membrane and its electrochemical performance as separators in supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(8): 1660–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170517.001>

NiS_2 /三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS_2 /3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

三维多级孔石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of 3D hierarchical porous graphene/polyaniline composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1591–1600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.001>

Au-Pt纳米颗粒/石墨烯-纤维素微纤维复合电极的制备与电化学性能

Preparation and electrochemical performance of Au-Pt nanoparticles/graphene-cellulose microfiber composite electrodes

复合材料学报. 2021, 38(7): 2274–2283 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.005>

混合氨-碱沉淀剂制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /还原氧化石墨烯复合材料及其电化学性能

Ammonia-alkali mixed precipitant route for preparation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /reduced graphene oxide composites and electrochemical performance

复合材料学报. 2017, 34(7): 1589–1595 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161013.002>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211221.003

CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料的制备及其
超级电容性能



分享本文

武比, 秦丽溶*, 赵建伟, 向源吉
(西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715)

摘要: 超级电容器具有充放电快、比电容高、循环稳定性好等优点, 已成为一种重要的储能器件, 其性能主要取决于电极材料的电化学性能。具有高比表面积和环境友好性的复合纳米材料, 是超级电容器的理想电极材料。本文首先采用水热法在碳布基底上制备了氢氧化钴纳米线, 并以纳米线为基体, 在其上二次水热合成镍钼氢氧化物纳米片, 再经过低温退火和磷化, 最终获得了 CoO@NiMo-O(P) 分级复合纳米材料。利用 SEM、TEM 及 XPS 等技术对样品形貌、结构和元素化合价进行了表征和分析。电化学测试结果表明: 该分级复合纳米材料具有良好的电容性能, 在 1 A/g 的电流密度下比电容可达 1 304.55 F/g, 且在 10 A/g 的电流密度下经过 1 000 次充放电后, 比电容保持率高达 87%, 表现出了良好的循环特性。

关键词: 超级电容; 复合材料; 分级结构; 磷化; 电化学性能

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)12-5727-09

Preparation of hierarchical CoO@NiMo-O(P) composites and
its supercapacitive performance

WU Bi, QIN Lirong*, ZHAO Jianwei, XIANG Yuanji
(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Supercapacitor, which has a series of advantages such as fast charge and discharge, high specific capacitance as well as good cycle stability, has become an important energy storage device, whose performance mainly depends on the electrochemical properties of electrode materials. Composite nanomaterials with high specific surface area and environmental friendliness are ideal electrode materials for supercapacitors. In this paper, nickel-molybdenum nanosheets were grown on the surface of cobalt hydroxide nanowires on the carbon cloth substrate by a two-step hydrothermal method to achieve CoO@NiMo-O(P) composite nanomaterials after low temperature annealing and phosphorlation. The morphology, structure and chemical valence of the samples were characterized and analyzed by SEM, TEM and XPS. The results of electrochemical tests show that the hierarchical CoO@NiMo-O(P) composites has good capacitance performance. The specific capacitance reaches 1 304.55 F/g at a low current density of 1 A/g, and a capacity retention of 87% is exhibited after 1 000 charge and discharge at a current density of 10 A/g, showing good cycle stability.

Keywords: supercapacitor; composite materials; hierarchical structure; phosphorlation; electrochemical performance

在新能源开发利用的背景下, 新型高性能绿色储能装置——超级电容器, 因其具有快速充放电、较高比电容、良好的循环稳定性等一系列优点, 成为电子产品、汽车生产、军工业等领域科

研人员的研究重点^[1-3]。超级电容器的性能与电极材料息息相关^[4]。Co、Ni、Mo 等过渡金属元素具有一系列不同的价态, 相应的氧化物或氢氧化物材料表面容易发生氧化还原反应^[5], 表现出良好

收稿日期: 2021-10-22; 修回日期: 2021-11-29; 录用日期: 2021-12-08; 网络首发时间: 2021-12-22 11:37:33
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211221.003>
基金项目: 重庆市自然科学基金 (cstc2019jcyj-msxmX0311); 中央高校基本科研业务费专项资金 (XDJK2020B055)
通信作者: 秦丽溶, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米材料的合成与电化学性能 E-mail: lrqin@swu.edu.cn
引用格式: 武比, 秦丽溶, 赵建伟, 等. CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料的制备及其超级电容性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5727-5735.
WU Bi, QIN Lirong, ZHAO Jianwei, et al. Preparation of hierarchical CoO@NiMo-O(P) composites and its supercapacitive performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5727-5735(in Chinese).

的赝电容特性,因而受到研究者的广泛关注^[6-12]。但这些材料较差的导电性,在一定程度上限制了其实际应用^[13]。因此,开发具有丰富比容量且导电性好的超级电容器电极材料是当务之急。磷化作用可提升过渡金属氧化物的导电性,增加电极表面的活性位点^[14-15],进而提升材料的比电容等性能,被广泛应用于超级电容器领域。例如,Han等^[15]通过水热法制备CoP/P,在1 A/g电流密度时表现出422.4 F/g的优异电容性能,赝电容贡献为81.7%。Xiang等^[16]通过水热法和煅烧法成功合成了富氧空位的磷掺杂钴锰氧化物纳米线电极,在1 A/g电流密度下比容量达到838 F/g,稳定性保持在80.3%。Zhu等^[17]在泡沫镍基底上成功的制备了P-CoCH@NiMoO₄,在电流面密度为2 mA/cm²时,所具有的比电容为5.08 F/cm²,经2 000次循环后,稳定性保持在82.7%。

优良的电极材料可提高器件的电容值,设计具有较大比表面积的结构也是获得良好超级电容器性能有效途径^[18]。本文通过在碳布基底上直接制备Co(OH)₂纳米线,将其作为结构支架进行二次水热反应,进一步生长NiMo-O(OH)片状结构,最后经过退火磷化处理,形成具有中空结构的CoO@NiMo-O(P)分级复合纳米材料。该复合材料具有良好的导电性,大量密集生长的纳米片提供了大的比表面积,中空结构进一步促进电极材料与电解质之间电荷的运输,这些因素都为提高超级电容器的性能提供了良好的条件。循环伏安性能测试、恒电流充放电测试等电化学性能分析结果表明,经低温磷化后的样品具有较高的比电容和良好的稳定性,在1 A/g电流密度下比电容为1 304.55 F/g,经1 000次循环后电容保持率在87%,因此CoO@NiMo-O(P)分级复合纳米材料是一种理想的超级电容器电极材料。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

Co(NO₃)₂·6H₂O(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),Na₂MoO₄·2H₂O(天津市瑞金特化学品有限公司),CO(NH₂)₂(成都市科龙化工试剂厂),C₆H₁₂N₄(重庆茂业化学试剂有限公司),Ni(NO₃)₂·6H₂O、NaH₂PO₂(上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2 实验流程

CoO@NiMo-O(P)分级复合材料的制备流程如图1所示。具体实验过程如下:

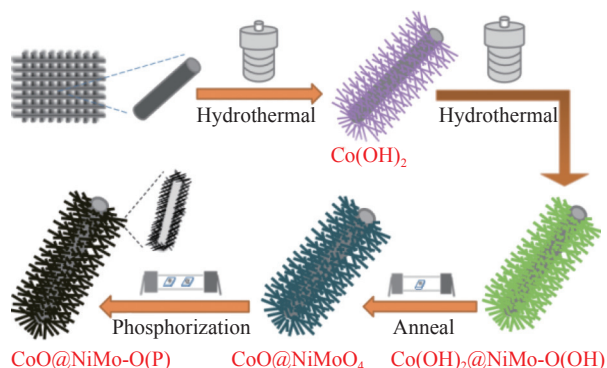


图1 制备CoO@NiMo-O(P)分级复合材料的流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis process of the CoO@NiMo-O(P) composites

(1) 碳布基底上生长Co(OH)₂纳米线

将一片3 cm×3 cm的碳布依次放入无水乙醇与去离子水中用KQ-250DE型数控超声波清洗仪进行15 min超声清洗,将其放入202-00A电热恒温干燥箱中干燥1 h。烧杯、聚四氟乙烯内衬(50 mL)以同样操作方法进行清洗干燥。

称取0.873 g Co(NO₃)₂·6H₂O、0.09 g CO(NH₂)₂和0.21 g C₆H₁₂N₄溶解于30 mL去离子水中,在磁力搅拌器作用下形成颜色澄清溶液。将洗涤好的碳布基底和前驱体溶液一起放入聚四氟乙烯内衬中,最后将高压反应釜闭合,并放置在鼓风干燥箱120℃的环境下反应4 h。反应结束,冷却至室温后取出碳布,并依次用乙醇和去离子水进行超声清洗15 min,再放入真空干燥箱中干燥12 h得到在碳布基底上生长的Co(OH)₂纳米线。

(2) 制备Co(OH)₂@NiMo-O(OH)分级复合结构

称取0.872 g的Ni(NO₃)₂·6H₂O、1.936 g的Na₂MoO₄·2H₂O、0.09 g的CO(NH₂)₂和0.21 g的C₆H₁₂N₄依次溶解在30 mL去离子水中,并在81-2型恒温磁力搅拌器作用下形成绿色澄清溶液。将生长有Co(OH)₂纳米线的碳布和配制好的溶液一起移置到50 mL聚四氟乙烯内衬中,并将其放置在高压釜中,在120℃的鼓风干燥箱中加热4 h。待反应结束后,依次用无水乙醇与去离子水进行15 min超声清洗,放置在干燥箱中干燥12 h,最后得到Co(OH)₂@NiMo-O(OH)分级结构。

(3) 制备CoO@NiMo-O(P)分级复合结构

将前两步水热所制得的样品放在300℃氮气气氛下退火2 h。待反应结束后,在CVD中加入0.264 g NaH₂PO₂,以同样的条件进行磷化过程。反应结束后,依次用去离子水与无水乙醇反复清洗。最后得到磷掺杂的CoO@NiMo-O(P)分级复

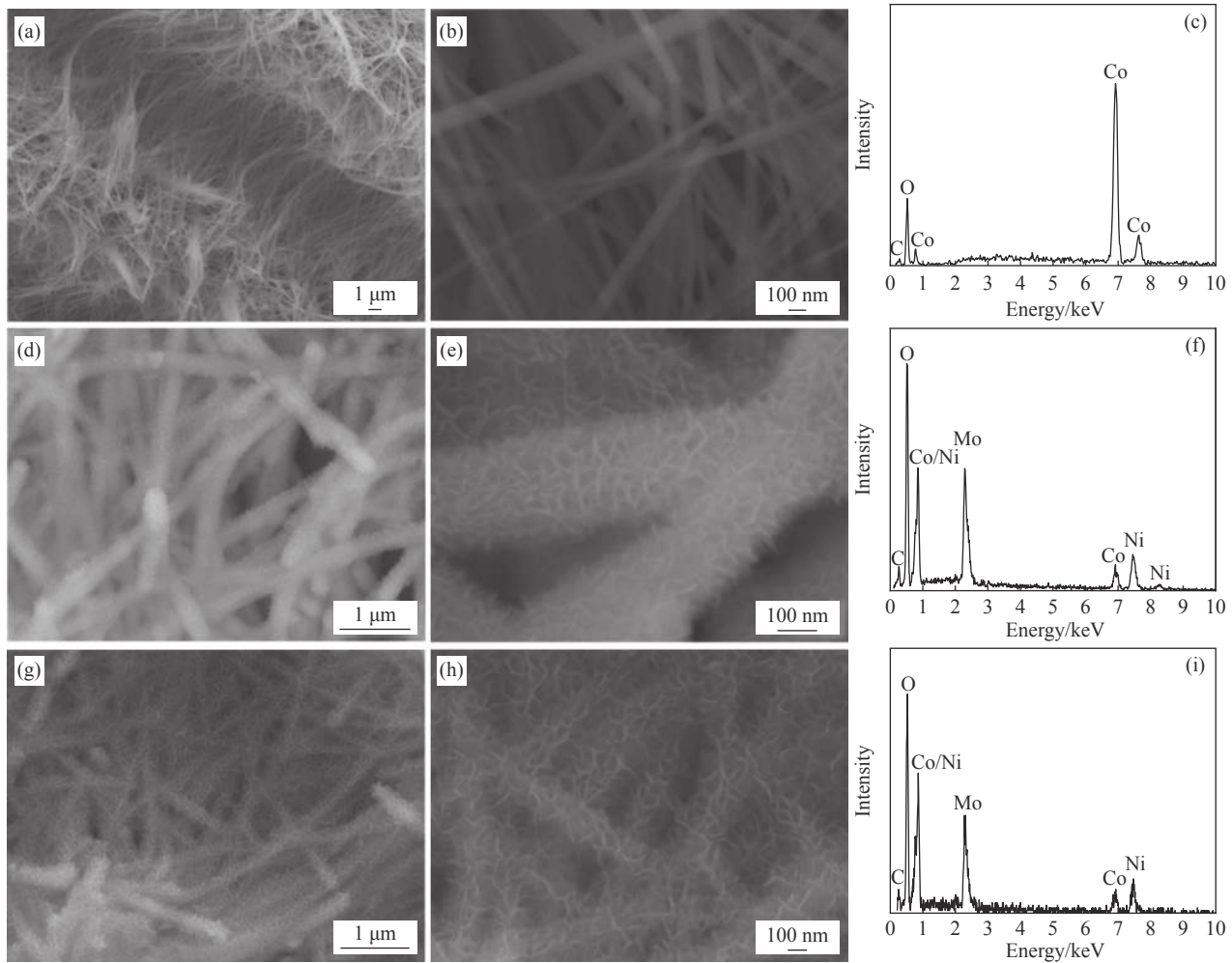
合电极材料。

用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7100F) 和高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Tecnai G20) 观察材料的微观形貌; 使用 X 射线衍射仪 (XRD, THS-107) 对材料进行物相分析; 使用牛津能谱仪 (Oxford Aztec X-ACT) 和 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo scientc ESCALAB250) 对材料的元素组成及价态进行分析; 使用电化学工作站 (上海辰华, CHI660E) 研究材料的电化学性能。

2 结果与讨论

首先对材料制备过程中每一步实验得到的样品进行了形貌和成分表征。图 2(a) 是第一步水热反应所得产物的低倍 SEM 图像。可以看出, 碳布纤维上生长着致密的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线, 由高倍率的图 2(b) 可清晰看出, 每根纳米线的粗细均匀, 表面光滑, 直径大约在 50 ~100 nm 左右。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的形成是在合适的溶液浓度和温度条件下材料成核后发生自发取向生长, 进而在碳布纤维表

面成长为纳米线的结构, 两者总体构成了掸子状的结构。图 2(c) 是对应的 EDS 测试结果。可以看出纳米线含有 Co 和 O 元素。图 2(d) 和图 2(e) 是二次水热反应获得样品的 SEM 图像, 可看出 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线被大量相互交错的纳米片包覆, 这极大地增加了材料的比表面积, 有利于提升材料的电化学性能。图 2(f) 中, EDS 谱图中多出的 Ni 元素和 Mo 元素的峰说明生长的纳米片应当是 $\text{NiMo-O}(\text{OH})$ 。图 2(g) 经退火处理后得到的 CoO@NiMoO_4 复合材料的 SEM 图像。显示材料结构没有明显变化, 由高倍率的放大图 (图 2(h)) 可以观察到此时样品依然保持着良好的线-片复合结构。图 2(i) 是相应的 EDS 表征结果, 由于退火而减少的 H 元素无法被探测到, 因此存在的元素未发生明显变化。最后对样品进行了低温磷化处理, 在图 2(j) 和图 2(k) 中, 可清晰看到所获得的最终产物 CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料的形貌与上一步得到的材料形貌大体相似, 但在结构的端口出现了明显的孔洞, 这



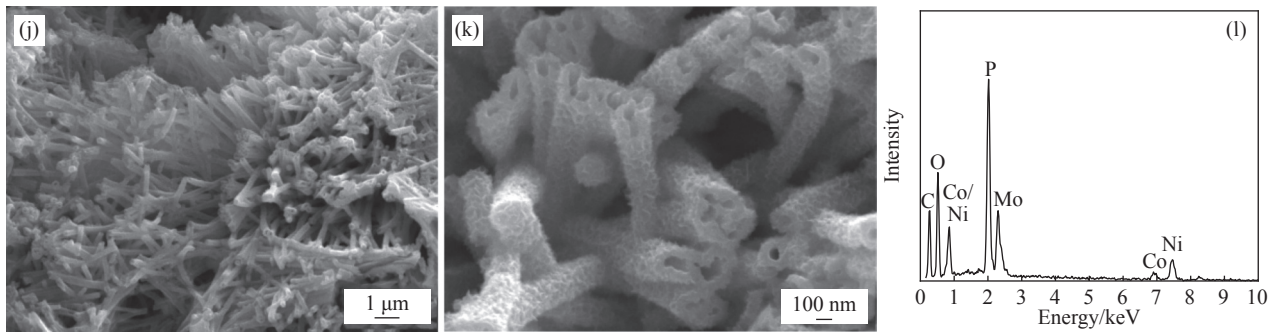


图 2 生长在碳布上的 Co(OH)_2 纳米线的低倍 (a) 和高倍 (b) SEM 图像; (c) Co(OH)_2 纳米线 EDS 谱图; ((d)、(e)) 在 Co(OH)_2 纳米线上生长 NiMo-O(OH) 纳米片后的 SEM 图像; (f) 相应的 EDS 谱图; ((g)、(h)) CoO@NiMoO_4 纳米复合材料的 SEM 图像; (i) CoO@NiMo-O(P) 复合材料的 EDS 谱图; ((j)、(k)) CoO@NiMo-O(P) 的 SEM 图像; (l) CoO@NiMo-O(P) 的 EDS 谱图

Fig. 2 Low (a) and high (b) magnification SEM images of the Co(OH)_2 nanowires grown on carbon cloth; (c) EDS spectrum of the Co(OH)_2 nanowires; ((d), (e)) SEM images of the NiMo-O(OH) nanoflakes grown on the Co(OH)_2 nanowires; (f) EDS spectrum of the nanoflakes; ((g), (h)) SEM images of the CoO@NiMoO_4 composites; (i) EDS spectrum of the composites of CoO@NiMo-O(P) ; ((j), (k)) SEM images of CoO@NiMo-O(P) ; (l) Corresponding EDS spectrum of CoO@NiMo-O(P)

种中空结构的形成可归因于 CoO 材料在磷化过程中特殊而又复杂的物理化学过程，推测可类比柯肯达尔效应^[19]，但具体还需要今后进一步深入研究和分析。对应的 EDS 分析检测到 P 元素 (图 2(l))，说明样品成功将 P 元素掺入在分级材料中。图 3 是 CoO@NiMo-O(P) 分级复合结构的元素面分布图。显示了 P、Mo、O、Co、Ni 五种元素面分布，证实了 CoO@NiMo-O(P) 复合材料的成功合成。

采用 XRD 对各步骤实验样品进行了物相分析，结果如图 4(a) 所示。图中对应各谱线均存在 21.6° 附近的宽衍射峰，应是来自碳布中的单质碳的衍射。除了 C 峰之外，最下方谱线中在 33.8° 和 39.3° 出现的小衍射峰对应 Co(OH)_2 的衍射，再次证明了

纳米线的物质成分。第二步水热合成后，相应 NiMo-O(OH) 纳米片的衍射谱线中出现强弱不一的十余条衍射峰，这些峰可归因于 NiMoO_4 、 Ni(OH)_2 及 MoO_2 的共存；高温退火能够将后两种材料也将转变为 NiMoO_4 ，从下数第三条谱线的衍射峰就印证了这一点；最终的磷化反应发生后，从 XRD 谱图中最上方的谱线可以看出， NiMoO_4 对应的衍射峰变得非常微弱，但并没有增加新的衍射峰，预示着磷化后材料可能是非晶形态^[20]。材料的 HRTEM 表征结果 (图 4(b)) 与 SEM 扫描结果一致，显示了材料的中空结构特征，中空内壁直径大概在 55.6 nm，管壁厚度约为 73 nm。选择区域电子衍射 (图 4(c)) 显示出宽而发散的晕环，进

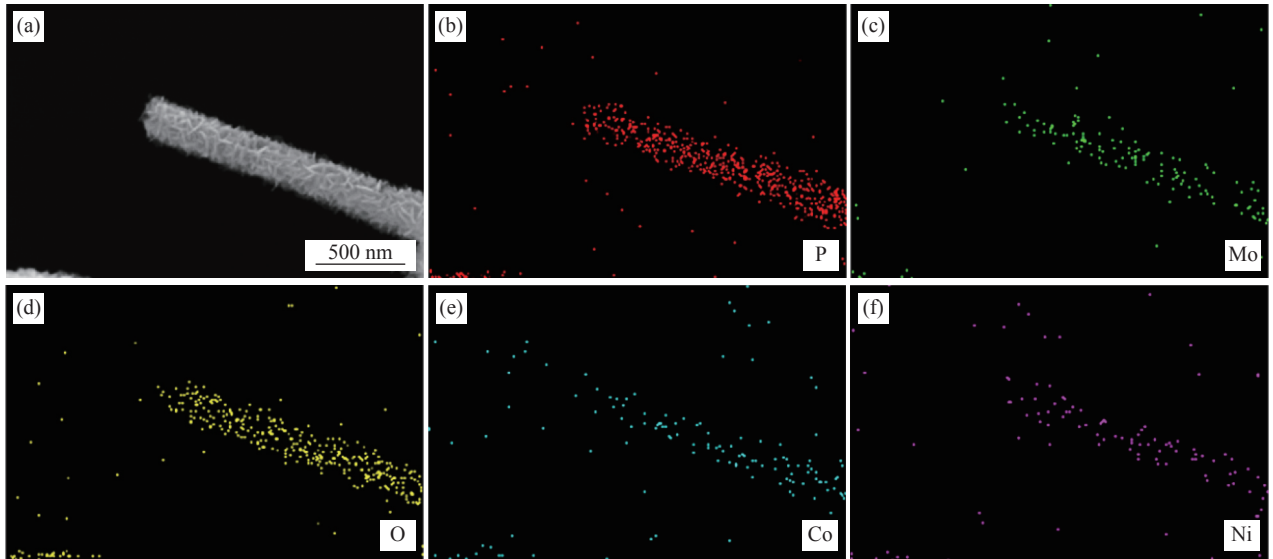


图 3 CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料的 SEM 图像 (a) 及能量色散 X 射线谱图 ((b)-(f))

Fig. 3 SEM image (a) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping ((b)-(f)) of CoO@NiMo-O(P) hierarchical composites

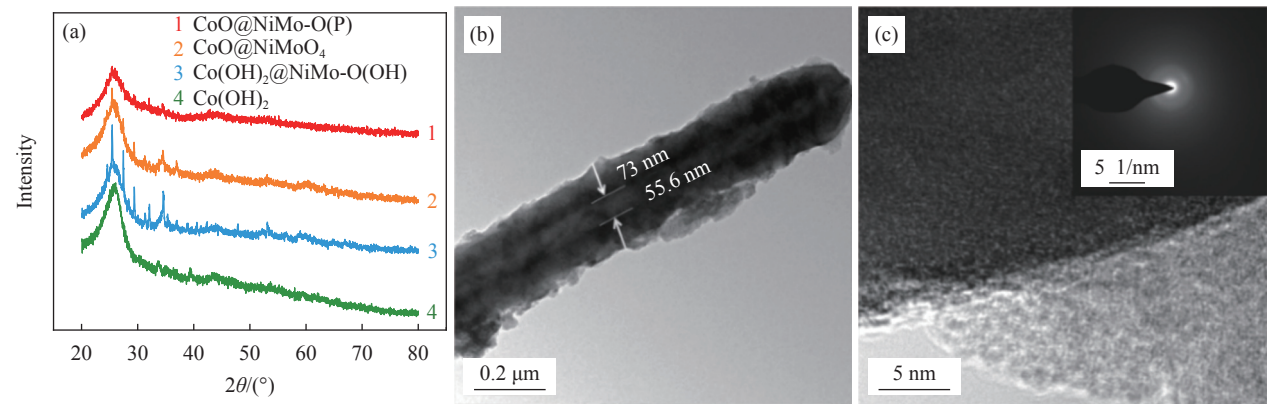


图 4 (a) 实验中各步骤所得样品的 XRD 图谱; (b)、(c) 最终样品 CoO@NiMo-O(P) 的 TEM 图像和相应的 SAED 图谱

Fig. 4 (a) XRD spectra of the materials obtained in the experiment process; (b), (c)) TEM images of the final product and the corresponding SAED pattern of CoO@NiMo-O(P)

一步表明了 CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料是非晶态无定形结构^[21]。

图 5 为 CoO@NiMo-O(P) 复合纳米材料的 XPS 能谱。图 5(a) 中显示了 C、Co、Ni、Mo、O 和 P 元素的总体分布，其中 C 峰来自于负载分级材料的碳布基底。图 5(b) 中，781.69 eV 和 798.89 eV 分别对应 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 的特征峰，785.59 eV 和 804.36 eV 是所对应特征峰的卫星峰^[18,22]，均来自于 Co²⁺。图 5(c) 中，856.83 eV 和 875.30 eV 分别是 Ni³⁺ 的特征峰，其自旋轨道分别为 Ni2p_{3/2} 和

Ni2p_{1/2}，862.90 eV 和 881.04 eV 是所对应特征峰的卫星峰^[18,22-25]。图 5(d) 中，230.50 eV 是对应 Mo3d_{5/2} 轨道的特征峰，证明了 Mo⁵⁺ 的存在；232.40 eV 和 235.50 eV 处的峰值分别对应 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道，由于两个峰值之间存在 3.1 eV 能量差，说明还有 Mo⁶⁺ 的存在^[23,26-27]。图 5(e) 中，O₁ (530.40 eV) 对应金属氧，这是由于 Co、Ni 和 Mo 三个金属均经过水热反应后低温退火形成氧化物；又由于样品在退火过程中并没有完全使之变成氧化物，并与空气接触，因此 O₂ (531.4 eV) 对应 OH⁻，来自于水热

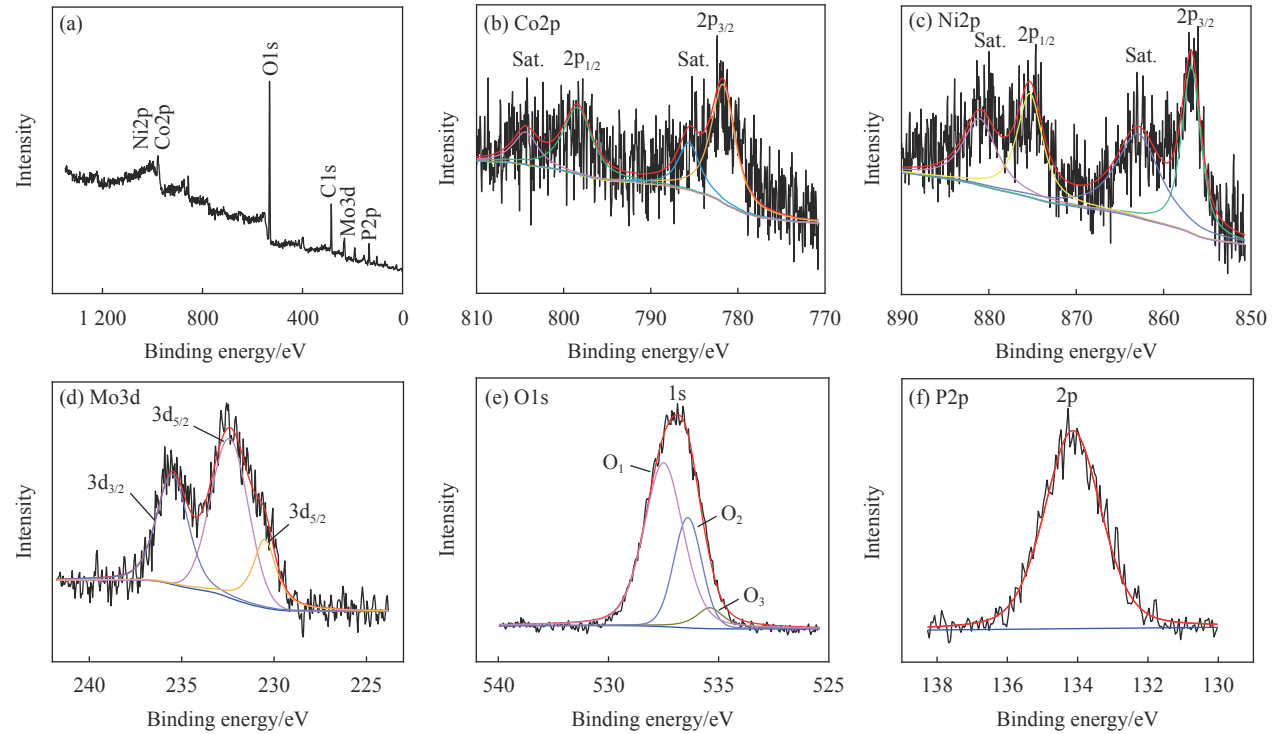


图 5 CoO@NiMo-O(P) 复合纳米材料 XPS 元素测定谱图: (a) 全谱图; (b) Co2p; (c) Ni2p; (d) Mo3d; (e) O1s; (f) P2p

Fig. 5 XPS spectra CoO@NiMo-O(P) hierarchical composites: (a) Survey spectrum; (b) Co2p; (c) Ni2p; (d) Mo3d; (e) O1s; (f) P2p

反应及空气中的氧; $O_3(532.50\text{ eV})$ 对应碳氧双键 ($C=O$), 是由于纳米材料直接在碳布基底上生长^[28-32]。在图 5(f) 中, 134.14 eV 处结合能对应 PO_4^{3-} 的特征峰, 这是由于样品在磷化过程中没有形成良好的结晶态, 部分磷原子掺杂在前驱体中, 反应结束后与空气接触使之氧化, 最终形成 PO_4^{3-} [18,22,29,33-34]。

图 6(a) 是 $CoO@NiMo-O(P)$ 、 $CoO@NiMoO_4$ 、 $NiMo-O(P)$ 和 $Co-O(P)$ 四种材料在扫描速率 30 mV/s 时测得的循环伏安曲线。测试所用溶液为 3 mol/L 的 KOH 溶液, 这也是氧化物/氢氧化物超级电容材料常用的测试溶液。同时也进行了优化对比试验, 验证了 3 mol/L 的溶液浓度为较好的测试条件。所有材料在窗口电压 -1 V 与 0.9 V 之间出现了明显的氧化还原峰, 这是由于电化学测试中激活了较多的活性位点, 促进了材料表面的氧化还原反应。对比可知, $CoO@NiMo-O(P)$ 复合材料的氧化还原峰电流显著高于在碳布上合成的 $Co-O(P)$, 说明 $NiMo-O(P)$ 纳米片对最终产物的电容性能做出了主要贡献。其中 Mo 元素具有较强的金属性, 其与 Ni 元素的协同效应有利于提高镍基材料的电化学性能。 $CoO@NiMo-O(P)$ 分级复合材料的 CV 曲线与碳布上直接生长 $NiMo-O(P)$ 材料的 CV 曲线相比, 前者所包围的面积明显大于后者, 说明在 CoO 纳米线的支撑作用下, 碳布上生长的 $NiMo-O(P)$ 纳米片的数量增加, 相应的增大了比表面积, 提升了材料的电容特性。还可以看出 $CoO@NiMo-O(P)$ 的氧化还原峰电位相较 $NiMo-O(P)$ 材料的峰电位分别向正负电位方向发生明显的移动, 表明 CoO 也能够参与表面电化学反应。 $CoO@NiMo-O(P)$ 的 CV 曲线中氧化还原峰电位比 $CoO@NiMoO_4$ 材料的相应峰位数值略微减小, 可归因于 P 元素的成功掺杂。总体而言, 最终产物 $CoO@NiMo-O(P)$ 的循环伏安曲线包围的面积较大, 表明了该材料电极的比电容较高。图 6(b) 是在 1 A/g 的电流密度下, 所有材料的恒电流充放电曲线。与循环伏安曲线通过调控电位测试反应电流的曲线不同, 恒电流充放电曲线是通过恒定电流, 测试反应电压的曲线, 反映出的是在该电流密度下电极的能达到的实际电压, 由于测试方式不同, 因此反映出的氧化还原电位与循环伏安测试的结果相比略有不同。通过具体计算可知, $CoO@NiMo-O(P)$ 的比电容值最高, 达到 $1\,304.55\text{ F/g}$, 而 $CoO@NiMoO_4$ 的比电容为 566.36 F/g , $NiMo-O(P)$

的比电容为 927.73 F/g , $Co-O(P)$ 的比电容为 448.19 F/g , 表明 $CoO@NiMo-O(P)$ 电极材料具有较好的充放电性能和较高的电荷存储能力(因所用碳布的比电容数值极小, 以上材料比电容值的计算均扣除了碳布的质量)。进一步对 $CoO@NiMo-O(P)$ 的循环伏安特性与恒电流充放电性能做了不同扫速与不同电流密度的测试。图 6(c) 是 $CoO@NiMo-O(P)$ 在 $10\sim50\text{ mV/s}$ 扫描速率下的循环伏安特性曲线。可以看出, 随着扫描速率的增大, 循环伏安曲线形状基本相似, 扫描速率越大所对应的循环伏安面积越大, 这是由于扫描速率越大电极材料表面发生氧化还原反应越迅速, 表明了 $CoO@NiMo-O(P)$ 电极材料具有良好的反应动力学与倍率性能。此外, 随着扫描速率的增加, 材料表面极化增强, 氧化还原峰位略有偏移^[35-36]。图 6(d) 是 $CoO@NiMo-O(P)$ 在 $1\sim10\text{ A/g}$ 电流密度下的恒电流充放电曲线图。电流密度在 1 A/g 、 2 A/g 、 3 A/g 、 5 A/g 及 10 A/g 时所对应的比电容分别是 $1\,304.55\text{ F/g}$ 、 $1\,189.1\text{ F/g}$ 、 $1\,110.69\text{ F/g}$ 、 $1\,002.25\text{ F/g}$ 、 854.55 F/g , 由 1 A/g 增大到 10 A/g 时, 复合材料的比电容仍保留原来的 66% , 显示出良好的倍率性能。图中曲线表明了电流密度越大则比电容值越小, 这是由于电流密度越大, 离子与电极活性部位的有效接触越少造成的^[37]。在同样的电流密度下, 相比于他人制备的磷化物电极, $CoO@NiMo-O(P)$ 电极材料表现出了优异的充放电性能, 具体对比如表 1 所示。图 6(e) 是 $CoO@NiMo-O(P)$ 、 $NiMo-O(P)$ 、 $Co-O(P)$ 在 10 A/g 的电流密度下, 经过 $1\,000$ 次充放电循环后的稳定性图。通过对比不同材料磷化后的稳定性测试结果可以看出, $CoO@NiMo-O(P)$ 的稳定性相较于其他物质更突出, $1\,000$ 次充放电循环后容量保持率在 87% 。虽然 $Co-O(P)$ 的稳定性在 98% , 但由于其比容量太小, 并没有很好的实际应用价值。图 6(f) 是对 $CoO@NiMo-O(P)$ 复合材料进行 $1\,000$ 次充放电循环前后的阻抗测试图。可以看出 $1\,000$ 次循环前后, 高频区出现几乎重合的小半圆, 表明了 $CoO@NiMo-O(P)$ 材料电活性较好, 表面电荷转移电阻较低, 具有良好的循环稳定性; 在低频区直线倾斜角远大于 45° , 说明电解质离子向电极表面扩散速度较快, 电极表面的氧化还原反应比较活跃。

以上电化学分析测试表明, $CoO@NiMo-O(P)$ 的性能最好, 表现出较高的电容性能、快速的充放

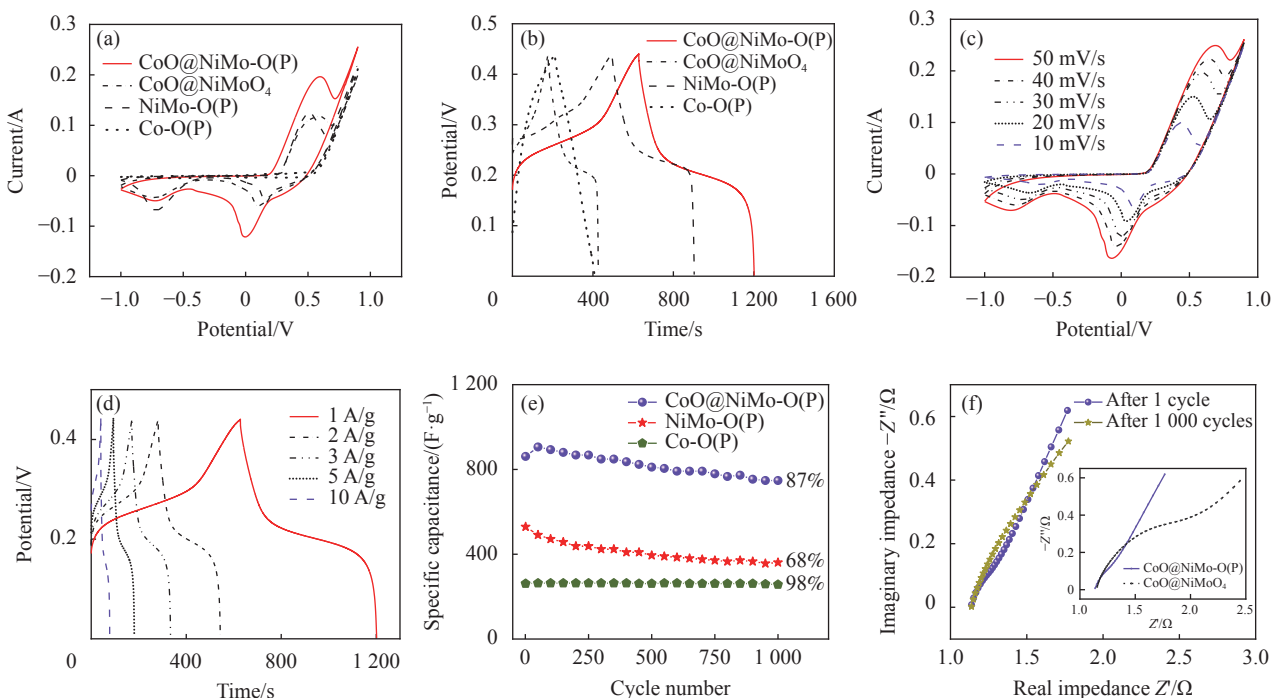


图 6 (a) CoO@NiMo-O(P)、CoO@NiMoO₄、NiMo-O(P)、Co-O(P) 在 30 mV/s 扫速下的循环伏安特性; (b) 上述四种材料在 1 A/g 电流密度下的恒电流充放电性能; (c) CoO@NiMo-O(P) 不同扫速下的循环伏安特性; (d) CoO@NiMo-O(P) 在不同电流密度下的恒电流充放电特性; (e) CoO@NiMo-O(P)、NiMo-O(P) 和 Co-O(P) 在 10 A/g 电流密度下充放电 1 000 次的稳定性; (f) CoO@NiMo-O(P) 复合材料稳定性测试前后的阻抗对比图 (插图为 CoO@NiMo-O(P) 与 CoO@NiMoO₄ 的阻抗对比图)

Fig. 6 (a) CV curves of CoO@NiMo-O(P), CoO@NiMoO₄, NiMo-O(P), Co-O(P) at a scan rate of 30 mV/s; (b) GCD curves of the above fore materials at a current density of 1 A/g; (c) CV curves of CoO@NiMo-O(P) composite at different scanning rates; (d) GCD curves of CoO@NiMo-O(P) at different current densities; (e) Cycling performance of CoO@NiMo-O(P), NiMo-O(P) and Co-O(P) electrode at a current density of 10 A/g; (f) Nyquist plots of CoO@NiMo-O(P) before and after 1 000 cycles (Inset: Nyquist plots of CoO@NiMoO₄ and CoO@NiMo-O(P))

表 1 不同超级电容器电极材料充放电性能对比

Table 1 Comparison of GCD with different electrode materials for supercapacitor				
Electrode materials	Electrolyte KOH/(mol·L ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Specific capacity/(F·g ⁻¹)	Reference
CoO@NiMo-O(P)	3	1	1 304.55	This work
Ni _{1.4} Mn _{0.6} P	6	1	1 060	[38]
Ni ₂ P@CoP ₃	3	1	776.8	[39]
Ni-CoP@C@CNT	3	1	708.1	[40]
CoP	2	1	302.9	[41]

Note: CNT—Carbon nanotube.

电性能及良好的稳定性，其原因可归纳为以下几个方面：首先，由于磷化作用，磷离子的掺入增强了电极材料的导电性能，加快了电化学反应中电荷的传输速率，使电化学性能优于相应未被磷化的金属氧化物。本文所合成的 CoO@NiMo-O(P) 复合材料在磷化前后的阻抗对比如图 6(f) 的插图所示，对比可知，CoO@NiMo-O(P) 阻抗谱线在高频区域与实轴的交点和磷化前 CoO@NiMoO₄ 电极材料的相应交点非常接近，说明两者相应的电解液离子电阻和界面电阻变化不大。但 CoO@NiMo-O(P) 材料阻抗谱线中半圆形状的直径明显

小于磷化前材料的相应直径，表明 CoO@NiMo-O(P) 电极材料表面发生的氧化还原反应的电荷转移电阻 (0.22 Ω) 小于磷化前 CoO@NiMoO₄ 电极材料的转移电阻 (1.44 Ω)，证明磷化可加速电极表面的氧化还原反应的电荷传导，提升材料电化学性能^[42]。其次，对于相同条件磷化下的产物，三元金属磷化物 (CoO@NiMo-O(P)) 表现出了优异的电化学性能，这是由于三元金属之间的协同效应更强，电子转移效率更高效，使之形成的三元金属磷化后的复合材料性能优于二元金属化合物 (NiMo-O(P)) 与一元金属化合物 (Co-O(P))；最后，

通过两步水热法所形成的纳米片包覆纳米线这种分级结构,大大增加了电极材料的比表面积,增多了电极表面的活性位点;此外,由于退火磷化所形成的中空管状结构增加了电子的传输通道,缩短了离子传输距离,进一步提高了电极材料的导电率,这些结构特征都极大提升了 CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料的超级电容性能。

3 结论

(1) 通过水热法与低温磷化法成功制备了空心管状 CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料。

(2) 利用该复合材料作为超级电容器的电极,在 1 A/g 的电流密度下,其比电容高达 1 304.55 F/g,在 10 A/g 的电流密度下经过 1 000 次充放电后,该电极的容量保持率仍能在 87%。

(3) 实验过程操作简单,成本低廉,且制得样品性能优异,CoO@NiMo-O(P) 分级复合材料对超级电容器有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 苏小辉,谢启星,何青青,等. α -MnO₂@氮掺杂TiO₂/碳纸多孔结构构筑高性能超级电容器[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1628-1637.
SU X H, XIE Q X, HE Q Q, et al. Building a high-performance supercapacitor with α -MnO₂@nitrided TiO₂/carbon fiber paper porous structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1628-1637(in Chinese).
- [2] 韦会鸽,李桂星,王同,等. 聚乳酸基聚苯胺柔性可降解超级电容器的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 193-202.
WEI H G, LI G X, WAN T, et al. Polyaniline growing on polylactic acid substrate towards flexible and biodegradable supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(1): 193-202(in Chinese).
- [3] 胡彬,张红平,姜丽丽. 碳化氧化石墨烯/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 661-667.
HU B, ZHANG H P, JIANG L L. Preparation of carbonized graphene oxide/chitosan composites and their application as electrode composites for supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 661-667(in Chinese).
- [4] 董永光,李生娟,罗意,等. 高性能NiCoP基超级电容器电化性能[J]. 无机化学学报, 2021, 37(6): 1062-1070.
DONG Y G, LI S J, LUO Y, et al. Electrochemical performance of nicop-based supercapacitor[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(6): 1062-1070(in Chinese).
- [5] YAO P Y, LI Z, ZHU J C, et al. Controllable synthesis of NiCo-LDH/Co(OH)₂@PPY composite via electrodeposition at high deposition voltages for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875: 160042.
- [6] ACHARYA J W, PARK M, KIM B J, et al. Leaf-like integrated hierarchical NiCo₂O₄ nanosheets electrodes for high-rate asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 884: 161165.
- [7] ZHOU Q F, GONG Y, TAO K Y. Calcination/phosphorization of dual Ni/Co-MOF into NiCoP/C nanohybrid with enhanced electrochemical property for high energy density asymmetric supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2019, 320: 134582.
- [8] HE S X, GUO F J, YANG Q, et al. Design and fabrication of hierarchical NiCoP-MOF heterostructure with enhanced pseudocapacitive properties[J]. Small, 2021, 17(21): 2100353.
- [9] LI Z, MA K J, GUO F J, et al. Construction of homologous Ni₂P/NiCoP heterostructure for enhanced pseudocapacitive properties[J]. Materials Letters, 2021, 288: 129319.
- [10] XU F, XIA Q, DU G P, et al. Coral-like Ni₂P@C derived from metal-organic frameworks with superior electrochemical performance for hybrid supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2021, 380: 138200.
- [11] WANG F M, CHEN J W, QI X P, et al. Increased nucleation sites in nickel foam for the synthesis of MoP@Ni₃P/NF nanosheets for bifunctional water splitting[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1403-1411.
- [12] YANG Y Y, ZHOU Y, HU Z A, et al. 3D thin-wall cell structure nickel-cobalt-molybdenum ternary phosphides on carbon cloth as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 683-692.
- [13] XU Z Y, DU C C, YANG H K, et al. NiCoP@CoS tree-like core-shell nanoarrays on nickel foam as battery-type electrodes for supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 421(12): 127871.
- [14] LIU Y, MA Z L, XIN N, et al. High-performance supercapacitor based on highly active P-doped one-dimension/two-dimension hierarchical NiCo₂O₄/NiMoO₄ for efficient energy storage[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 601: 793-802.
- [15] HAN R X, GUAN L X, ZHANG S, et al. Boosted cycling stability of CoP nano-needles based hybrid supercapacitor with high energy density upon surface phosphorization[J]. Electrochimica Acta, 2020, 368: 137690.
- [16] XIANG F F, ZHOU X Y, YUE X Q, et al. An oxygen-deficient cobalt-manganese oxide nanowire doped with P designed for high performance asymmetric supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2021, 379: 138178.
- [17] ZHU Z N, TIAN W, LV X B, et al. P-doped cobalt carbonate hydroxide@NiMoO₄ double-shelled hierarchical nanoarrays anchored on nickel foam as a bi-functional electrode for energy storage and conversion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 587: 855-863.
- [18] LIU J N, DENG X Y, ZHU S, et al. Porous oxygen-doped Ni-

- CoP nanoneedles for high performance hybrid supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 368: 4686.
- [19] YUAN Z, WANG H Y, SHEN J L, et al. Hierarchical Cu₂S@NiCo-LDH double-shelled nanotube arrays with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(43): 22163-22174.
- [20] LV X, HUANG W X, SHI Q W, et al. Synthesis of amorphous NiCo₂V_xO_y nanosphere as a positive electrode materials via a facile route for asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 492: 229623.
- [21] HUANG C H, HU Y Z, JIANG S P, et al. Amorphous nickel-based hydroxides with different cation substitutions for advanced hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 325: 134936.
- [22] LIU C L, ZHANG G, YU L, et al. Oxygen doping to optimize atomic hydrogen binding energy on NiCoP for highly efficient hydrogen evolution[J]. *Small*, 2018, 14(22): 1800421.
- [23] LEI X Y, GE S C, YANG T Y, et al. Ni-Mo-S@Ni-P composite materials as binder-free electrodes for aqueous asymmetric supercapacitors with enhanced performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: 229022.
- [24] LU Y, YU H, CHEN C, et al. Sulfide@hydroxide core-shell nanostructure via a facile heating-electrodeposition method for enhanced electrochemical and photoelectrochemical water oxidation[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 58: 431-440.
- [25] HU Z Y, MIAO Y D, XUE X L, et al. CuO@NiCoFe-S core-shell nanorod arrays based on Cu foam for high performance energy storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 34-45.
- [26] LI J X, ZHAO J W, QIN L R, et al. Hierarchical Co(OH)₂@Ni-MoS₄ nanocomposite on carbon cloth as electrode for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(38): 22606-22615.
- [27] MIAO C X, ZHOU C L, WANG H E, et al. Hollow Co-Mo-Se nanosheet arrays derived from metal-organic framework for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 490: 229532.
- [28] LEI N, MA P P, YU B, et al. Anion-intercalated supercapacitor electrode based on perovskite-type SrB_{0.875}Nb_{0.125}O₃ (B=Mn, Co)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 421: 127790.
- [29] MIAO W K, HAN Q H, ZHANG H M, et al. Uniform phosphorus doped CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites for asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160301.
- [30] FANG X T, WU P C, FU J W. Facile construction of N, P and O ternary self-doped hollow carbon microspheres with hierarchical porous structure for environmental applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 321: 111135.
- [31] ZHENG G F, HUANG Z C, LIU Z. Cooperative utilization of beet pulp and industrial waste fly ash to produce N/P/O self-co-doped hierarchically porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 482: 228935.
- [32] ZHAO F, ZHENG D H, LIU Y, et al. Flexible Co(OH)₂/NiO_x-H_y@Ni hybrid electrodes for high energy density supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415(7411): 128871.
- [33] LI P F, ZHANG M, YIN H F, et al. Hierarchical mesoporous NiCoP hollow nanocubes as efficient and stable electrodes for high-performance hybrid supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147751.
- [34] BAASANJAV E, BANDYOPADHYAY P, SAEED G, et al. Dual-ligand modulation approach for improving supercapacitive performance of hierarchical zinc-nickel-iron phosphide nanosheet-based electrode[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 99: 299-308.
- [35] WAN L, WANG Y M, ZHANG Y, et al. Designing FeCoP@Ni-CoP heterostructured nanosheets with superior electrochemical performance for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230096.
- [36] LIU Z Q, LIU Y, ZHONG Y X, et al. Facile construction of MgCo₂O₄@CoFe layered double hydroxide core-shell nanocomposites on nickel foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 484: 229288.
- [37] WANG X W, LI W X, WANG X E, et al. Electrochemical properties of NiCoO₂ synthesized by hydrothermal method[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 50420-50424.
- [38] WANG Y, CHEN L J, LIN S M, et al. Bimetallic Ni_{0.4}Mn_{1.6}P derived from nickel functionalized a new Mn metal-organic framework for supercapacitor[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102057.
- [39] 汪明, 蔡园园, 杨艺, 等. Ni₂P@CoP₃核壳纳米球的制备、表征及其用于超级电容器性能[J]. *无机化学学报*, 2021, 37(9): 1633-1641.
- WANG M, CAI Y Y, YANG Y, et al. Synthesis and characterization of Ni₂P@CoP₃ core-shell nanospheres for supercapacitors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 37(9): 1633-1641(in Chinese).
- [40] GU J L, SUN L, ZHANG Y X, et al. MOF-derived Ni-doped CoP@C grown on CNTs for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 385: 123454.
- [41] ZHANG X J, HOU S J, DING Z B, et al. Carbon wrapped CoP hollow spheres for high performance hybrid supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 822(13): 153578.
- [42] ZHOU K, ZHOU W J, YANG L J, et al. Ultrahigh-performance pseudocapacitor electrodes based on transition metal phosphide nanosheets array via phosphorization: A general and effective approach[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(48): 7530-7538.