

# 水热法-高温煅烧处理制备 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ 纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料及其赝电容性能研究

余大江,郭绍义,袁永锋,张志强

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

**摘要:** 采用水热法-高温煅烧处理制备  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$ ) 纳米片阵列,利用 XRD、FESEM、循环伏安法和恒流充放电测试方法,分析其晶体结构、微观形貌和赝电容性能。研究表明: $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列的晶体结构和微观形貌与 Ni 的相对含量有关;其中,晶体结构为  $\text{NiMoO}_4$  物相的  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  纳米片阵列显示出高的比电容、增强的循环稳定性和高倍率放电能力,是一种性能优异的赝电容材料。

**关键词:** 超级电容器;纳米片阵列;水热法; $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$

**中图分类号:** O614.8      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851 (2016) 06-0855-006      **引用页码:** 110210

## 0 引言

超级电容器具有功率密度高、工作温度范围宽、充放速度快以及生命周期长等优点,是一种高性能的新型储能装置。电极材料是决定超级电容器性能的关键因素之一, $\text{RuO}_2$  被认为是理想的超级电容器电极材料,其理论容量高达  $1300 \text{ F/g}$ ,在酸性电解液中稳定,循环稳定性好<sup>[1]</sup>,但其高昂的价格限制了它的商品化应用。因此,研究人员努力寻找能够代替  $\text{RuO}_2$  的廉价电极材料, $\text{MMoO}_4$  ( $M=\text{Ni}, \text{Co}$ ) 就是其中一种被广泛关注的电极材料。 $\text{NiMoO}_4$  的比电容较高,但其循环稳定性不理想,而  $\text{CoMoO}_4$  具有优异的循环性能,但其实际容量比  $\text{NiMoO}_4$  低得多。如:Yin 等<sup>[2]</sup> 合成的  $\text{NiMoO}_4$  纳米管粉体材料的比电容高达  $864 \text{ F/g}$ ,但充放电 1000 次循环后的容量保持率仅为 70%;Liu 等<sup>[3]</sup> 制备的  $\text{CoMoO}_4$  纳米棒粉体材料在 2000 次循环后的容量保持率接近 100%。针对  $\text{MMoO}_4$  ( $M=\text{Ni}, \text{Co}$ ) 这一问题,目前的解决方法包括两种:a) 将 Ni 或 Co 的化合物与  $\text{MMoO}_4$  复合化,形成复合电极材料。例如, Ma

等<sup>[4]</sup> 制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$  复合电极材料不仅比电容达  $1800 \text{ F/g}$ ,而且 3000 次循环后的容量保持率为 72%,表现出增强的赝电容性能,但该制备方法具有工艺较复杂、合成周期较长等不足。b) 利用其他元素(Ni 或 Co)对  $\text{MMoO}_4$  电极材料进行掺杂改性,形成高电导率的改性材料。Park 等<sup>[5]</sup> 制备的  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$  纳米线粉体负极材料充放电 20 次循环后的比容量达  $520 \text{ mAh/g}$ ,与  $\text{NiMoO}_4$  的比容量相当;同时,其循环稳定性显著提升,与  $\text{CoMoO}_4$  相当。受此启发,本文将电化学性质相似、电化学窗口相近的 Ni 元素引入  $\text{CoMoO}_4$  电极材料中,形成  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  改性材料以改进超级电容器的性能。

此外,超级电容器的性能还与电极材料的晶体结构、微观形貌等因素密切相关,制备有序的、大比表面积的纳米片阵列结构的电极材料可望显著改善其电化学性能。

本文采用水热法-高温煅烧处理,通过调控电极材料中 Ni 的相对含量,在泡沫 Ni 基体上生长具有 3D 网络纳米片阵列结构的  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  改性材

收稿日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51302247)

作者简介: 余大江(1990-),男,四川南充人,硕士研究生,主要从事超级电容器电极材料方面的研究。

通信作者: 郭绍义, E-mail: syiguo@zstu.edu.cn

料,并利用 XRD、FESEM、循环伏安测试和恒流充放电测试研究了改性材料的晶体结构、微观形貌、赝电容性能与 Ni 的相对含量的关系。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ 纳米片阵列的制备

采用水热法-高温煅烧处理,在泡沫 Ni 基体上制备  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列。为了探讨 Ni 的含量与  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  晶体结构和微观形貌的关系,本文共设计了 5 组水热反应的原料配方: $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$ ,即  $\text{CoMoO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$  和

$\text{NiMoO}_4$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  水热反应液的原料配方及反应条件见表 1。将配制好的 1—5 号水热反应溶液转移至 100mL 特氟龙内衬的反应釜中。然后将 10 片清洗干净  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的泡沫  $\text{Ni}(m_0)$  平均放置在 5 个反应釜中,并将反应釜置于  $160\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温鼓风干燥箱中反应 6 h,待冷却至室温后取出。将 10 片泡沫 Ni 从反应釜中取出,并用乙醇和去离子水交替清洗 3 次,干燥、称量( $m_1$ )。最后,将干燥后的泡沫 Ni 置于氩气(Ar)氛围的石英管式炉中  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (升温速率:约  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ )高温煅烧处理 2 h,待自然冷却至室温后,将泡沫 Ni 取出,并称量( $m_2$ )。

表 1  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  水热反应液的原料配方及反应条件

编号	$\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$		原料/g			溶剂/mL	水热条件
	$x$ 值	样品名称	$\text{NiCl}_2$	$\text{CoCl}_2$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	
1	0	$\text{CoMoO}_4$	0	0.4759			$160\text{ }^\circ\text{C}$ 6 h
2	0.25	$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$	0.1188	0.3569			
3	0.50	$\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$	0.2377	0.2379	0.4839	60	
4	0.75	$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$	0.3565	0.1190			
5	1.00	$\text{NiMoO}_4$	0.4754	0			

### 1.2 样品的结构表征和电化学测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8, ADVANCE)和场发射扫描电子显微镜(FESEM, ULTRA 55)表征  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料的晶体结构和微观形貌。电化学测试在三电极体系的电解池中进行,工作电极为  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料,参比电极为甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片,电解液为  $2\text{ M KOH}$  溶液,测试温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 PARSTAT 2273 电化学工作站,在电位窗口为  $0\sim 0.6\text{ V}$  范围内,以  $20\text{ mV/s}$  的扫描速率,对复合材料进行循环伏安(CV)测试,并采用 LAND CT-3800W 电池测试系统进行恒流充放电测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 样品的 XRD 分析

采用水热法-高温煅烧处理技术制备出  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$ ) /泡沫 Ni 复合材料。在水热反应后,当 Ni 的相对含量由  $x=0$  依次增至  $0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$  时,泡沫 Ni 的表面由银白色分别转变为粉红色、粉色、浅粉色、浅绿色和绿色;在高温煅烧处理后,泡沫 Ni 表面的颜色仅稍微变浅,表明  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  材料已

在泡沫 Ni 上形成。为了揭示制备的  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$ ) 的晶体结构和纯度信息,将经历水热反应和高温煅烧处理后的泡沫 Ni 直接用于 XRD 分析,结果如图 1 所示。

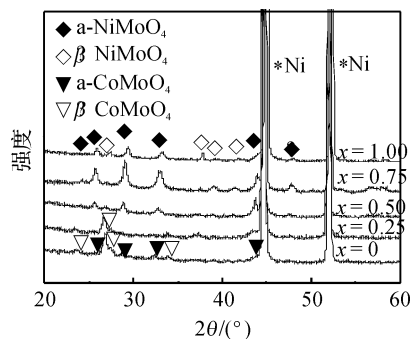


图 1  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  /泡沫 Ni 复合材料的 XRD 谱

XRD 图谱表明,当 Ni 的相对含量为  $x=0$  ( $\text{CoMoO}_4$ ) 时,  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  的衍射峰与单斜结构的  $\text{CoMoO}_4$  相的标准峰一一对应,而且该  $\text{CoMoO}_4$  结构中同时拥有  $\alpha$  型(JCPDS No. 25-1434)和  $\beta$  型(JCPDS No. 21-0868)两种晶胞。据报道, $\alpha$  和  $\beta$  型晶胞能分别在缓慢冷却和快速冷却下制备<sup>[5]</sup>,本实验选择随炉冷却,这是形成  $\alpha/\beta$  混合结构的原因所在。当  $x=0.25$  ( $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$ ) 时,其晶体结构仍为  $\alpha/\beta$ - $\text{CoMoO}_4$ ,但  $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$  的衍射峰增强,并向小衍射角度方向移

动, Park 等<sup>[5]</sup> 已证实  $\text{CoMoO}_4$  晶体结构中引入 Ni 元素后,  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  的相对含量会增加, 这说明 Ni 已成功掺入  $\text{CoMoO}_4$  材料中。当  $x=0.50$  ( $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$ ) 时, 其衍射峰的形状、位置发生明显变化, 晶体结构转变为  $\text{NiMoO}_4$  相, 而且也含有  $\alpha$  型 (JCPDS No. 33-0948) 和  $\beta$  型 (JCPDS No. 45-0142) 两种晶胞。当  $x=0.75$  ( $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$ ) 和  $x=1.00$  ( $\text{NiMoO}_4$ ) 时, 两种材料的晶体结构仍为  $\alpha/\beta\text{-NiMoO}_4$  相, 唯一的区别可能是  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  和  $\beta\text{-NiMoO}_4$  在晶体中的相对含量不同。在样品的 XRD 谱中, 除了泡沫 Ni (图 1 中“\*”) 之外, 未检测到  $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$  或  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等其他物质的衍射峰, 这表明制备的样品为纯  $\alpha/\beta\text{-CoMoO}_4$  或  $\alpha/\beta\text{-NiMoO}_4$  材料。

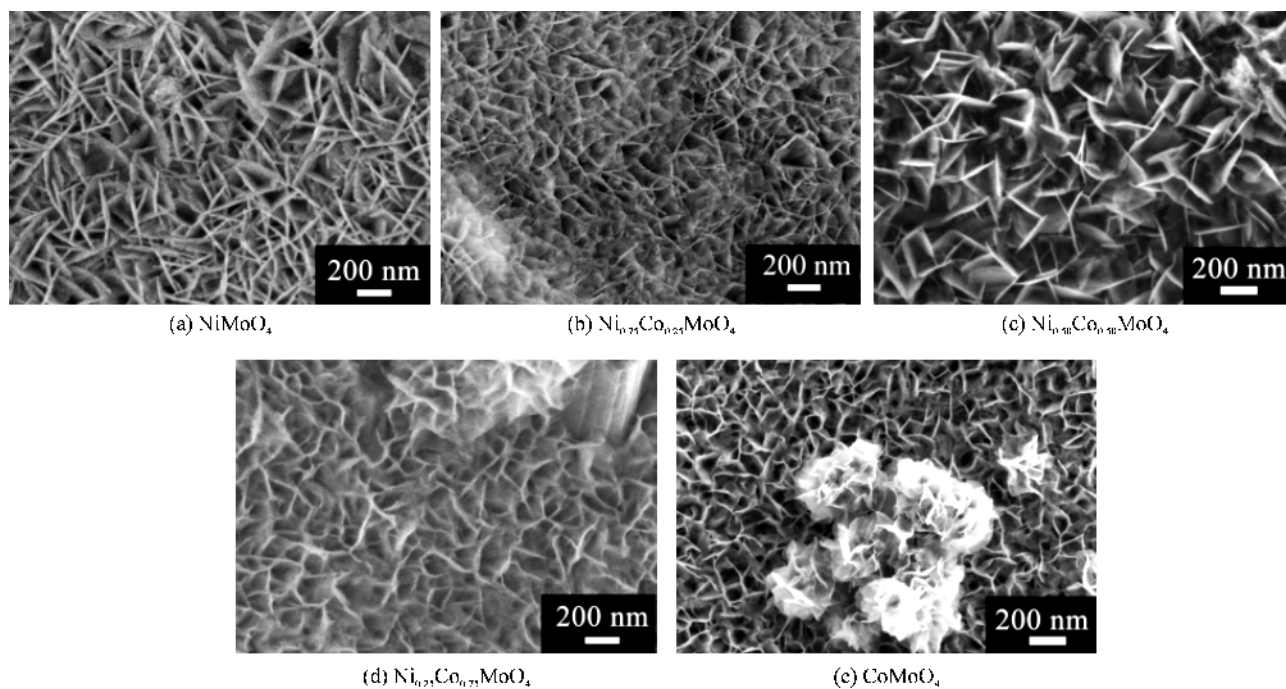
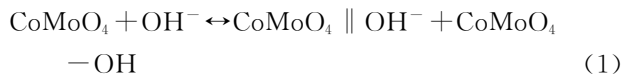


图2  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  / 泡沫 Ni 复合材料的 SEM 照片

## 2.2 电化学测试性能

### 2.2.1 循环伏安特性

图3为  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$ ) 纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料在扫描速率为  $20\text{ mV/s}$  时的 CV 测试信息。在电位为  $0\sim 0.6\text{ V}$  范围内,  $\text{CoMoO}_4$  ( $x=0$ ) 阵列显示了一对明显的氧化/还原峰, 这表明  $\text{CoMoO}_4$  材料的比电容应主要来自于法拉第赝电容反应行为, 具体的电化学过程可以描述为<sup>[6-7]</sup>:



其中:  $\text{CoMoO}_4 \parallel \text{OH}^-$  指充电时  $\text{CoMoO}_4$  与  $\text{OH}^-$

### 2.1.2 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ 的微观结构

图2是  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  / 泡沫 Ni 复合材料的 SEM 照片, 为了便于描述, 先对  $x=1.00$  ( $\text{NiMoO}_4$ ) 进行分析。从图2(a)中可以发现,  $\text{NiMoO}_4$  材料呈二维纳米片形貌生长在泡沫 Ni 上, 并相互紧密交织在一起, 构成了一种三维网络纳米片阵列结构。图2(b)~(e)分别为  $x=0.75$  ( $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$ )、 $x=0.50$  ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{MoO}_4$ )、 $x=0.25$  ( $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$ ) 和  $x=0$  ( $\text{CoMoO}_4$ ) 的 SEM 照片。制备的  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  材料均呈纳米片阵列生长在泡沫 Ni 基体上。当 Ni 的相对含量由  $x=1.00$  渐降至  $0.75, 0.50, 0.25$  和  $0$  时, 纳米片的尺寸和厚度会减小, 纳米片间的孔隙变大, 这有利于电解液充分浸润电极材料, 提高其离子电导率。

发生物理吸附形成的双电层电容,  $\text{CoMoO}_4 - \text{OH}$  为充电时电极材料表面发生法拉第反应形成的赝电容。当 Ni 的相对含量由  $x=0$  增至  $x=0.25$  ( $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$ ) 时, CV 曲线上仍显示出一对氧化/还原峰, 而且峰电流比  $\text{CoMoO}_4$  ( $x=0$ ) 大, 但阳极峰的电位增大而阴极峰减小, 一方面可能是电极极化所致, 另一方面也可能是因为  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Ni}^{3+}$  间的法拉第反应行为导致氧化还原峰的电位发生了移动。当 Ni 由  $x=0.25$  继续增至  $0.50, 0.75$  和  $1.00$  时, CV 曲线上的氧化/还原峰的峰电流继续增加, 而且  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$  和  $\text{NiMoO}_4$  峰电位的变化趋势恰好与  $\text{CoMoO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$

和  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  相反,这表明产生峰电位的变化应归因于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  间的电化学反应行为,而且增加 Ni 的含量提升了  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  阵列的比电容。

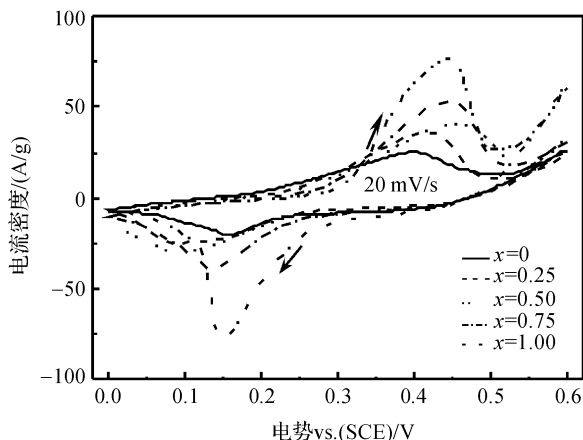


图3  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料的循环伏安曲线

## 2.2.2 恒流充放电性能

图4(a)为  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料在电流密度为  $16\text{ mA/cm}^2$  时的充放电曲线。 $\text{CoMoO}_4$  ( $x=0$ ) 阵列的曲线上显示了一对明显的充放电平台,这种非线性的曲线轮廓证实了  $\text{CoMoO}_4$  材料拥有优异的赝电容特性。当 Ni 的含量由  $x=0$  依次增至 0.25、0.50、0.75 和 1.00 时,  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  阵列的充放电时间逐渐增加,充放电平台逐渐延长,这充分表明  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$  和 1.00) 阵列具有比  $\text{CoMoO}_4$  强

的赝电容特性,而且增加 Ni 的含量对电极材料的比电容有贡献,这与 CV 测试的分析结果一致。

图4(b)为复合材料充放电 4000 次的循环性能曲线。在首次循环中,  $\text{CoMoO}_4$  ( $x=0$ ) 的比电容为  $1102\text{ F/g}$ ,并维持这一水平直到 500 次循环后;在第 501 次循环中,比电容迅速降至  $1050\text{ F/g}$ ,这可能是由于  $\text{CoMoO}_4$  阵列表面的材料因持续的充放电循环发生部分失活或脱落,导致电活性材料减少,进而致使  $\text{CoMoO}_4$  的比电容下降。这种因电极材料失活而导致比电容迅速衰减的现象,在过渡金属氧化物电极材料中普遍存在;在后续循环过程中,比电容呈阶梯式缓降至 4000 次循环的  $940\text{ F/g}$ ,最终的电容保持率为 86%。当 Ni 的相对含量由  $x=0$  依次增至 0.25、0.50、0.75 和 1.00 时,  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  阵列的首次比电容逐渐增大,分别约为  $1275, 1296, 1299\text{ F/g}$  和  $1430\text{ F/g}$ ,这表明 Ni 元素能够提升  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  材料的比电容;在后续循环过程中,  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$  和 1.00) 的容量表现出不同的衰减趋势。其中,  $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$  ( $x=0.25$ ) 阵列由首次循环的  $1275\text{ F/g}$  线性降至 4000 次循环的  $550\text{ F/g}$ ,容量保持率仅 43%;  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  和  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$  阵列的比电容则表现出相似的线性衰减,第 4000 次循环的比电容分别为  $1072\text{ F/g}$  和  $1137\text{ F/g}$ ,容量保持率分别约为 83% 和 87%;  $\text{NiMoO}_4$  阵列的比容量则主要丧失在前 400 次循环中,由首次循环的  $1430\text{ F/g}$  线性降至  $1006\text{ F/g}$ ,在后续 3600 次循环过程中,比电容缓慢减小,第 4000 次循环中的比电容为  $780\text{ F/g}$ ,容量保持率约为 55%。

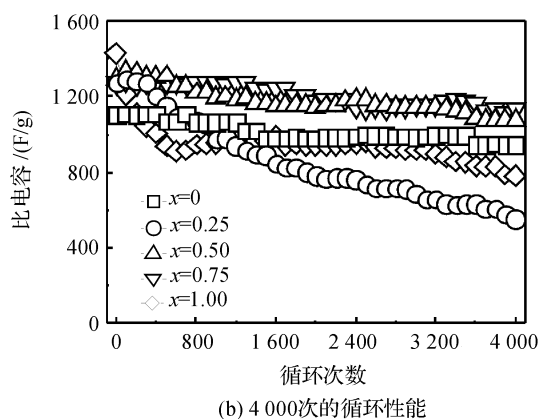
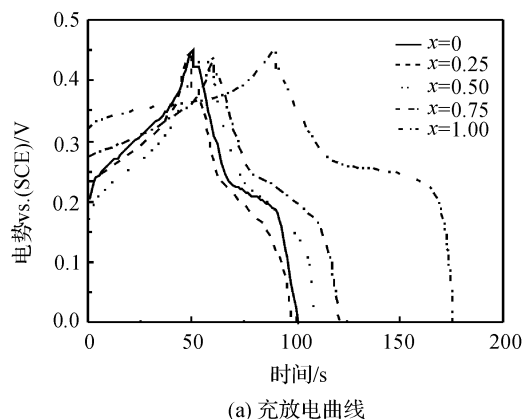


图4  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料性能(电流密度为  $16\text{ mA/cm}^2$ )

图5为  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料在电流密度为  $1\sim 20\text{ mA/cm}^2$  范围内的倍率

性能。在经历  $1\text{ mA/cm}^2$  充放电 30 次循环后,  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和 1.00) 阵

列的比电容分别稳定在 1535、1676、1760、1630 F/g 和 1700 F/g。当电流密度由  $1 \text{ mA/cm}^2$  依次增至  $2$ 、 $5$ 、 $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $20 \text{ mA/cm}^2$  时,  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  纳米片阵列均显示出最高的比电容, 分别为 1638、1583、1576 F/g 和 1582 F/g, 即使由  $20 \text{ mA/cm}^2$  恢复至  $2 \text{ mA/cm}^2$ , 其 20 次循环中的平均比电容仍为 1616 F/g, 达到初始  $2 \text{ mA/cm}^2$  下的 92%, 显示出优异的大电流能力和循环稳定性。此外,  $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4$  和  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$  阵列也显示出比  $\text{CoMoO}_4$  和  $\text{NiMoO}_4$  增强的倍率放电能力, 这归因于掺杂改性提升了电极材料的电导率, 进而改善了倍率性能。

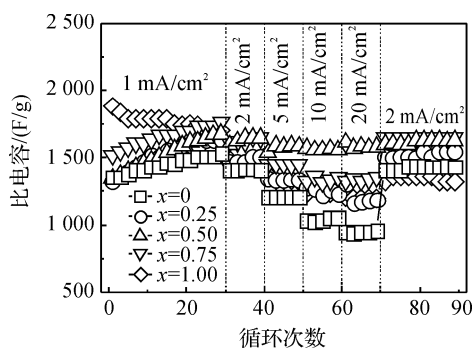


图 5  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料的倍率性能(电流密度为  $2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ )

由图 5 可知,  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  阵列表现出最理想的综合赝电容性能, 包括较高的比电容、优异的循环稳定性以及增强的高倍率放电能力, 主要原因有以下几个方面: a) 晶体结构。  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  的晶体结构为  $\text{NiMoO}_4$  相, 而具有  $\text{NiMoO}_4$  结构的材料的比电容通常比具有  $\text{CoMoO}_4$  结构的高得多, 而且 Co 作为掺杂元素, 对改善材料的结构稳定性有贡献。 b) 微观形貌。与  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4$  和  $\text{NiMoO}_4$  相比,  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  阵列的微观结构, 包括纳米片尺寸和片间孔隙, 有利于提高电活性材料的利用率和离子电导率。 c) Ni 的相对含量。电极材料的晶体结构、微观形貌等均与 Ni 的相对含量有关, 当 Ni 的相对含量为  $x=0.50$  时, 能够从晶体结构、微观形貌以及禁带宽度等方面来提高电极材料的电子或离子电导率, 进而改善电化学性能。

### 3 结 论

本文采用水热法-高温煅烧处理制备了  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.00$ )

纳米片阵列/泡沫 Ni 复合电极材料, 制备的复合电极材料的晶体结构和微观形貌均与 Ni 的相对含量有关, 而且这种因 Ni 的相对含量差异产生的晶体结构和微观形貌的变化, 对复合电极材料的电化学性能将带来较大的影响。在晶体结构、微观形貌等协同作用下,  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  纳米片阵列显示出与  $\text{NiMoO}_4$  阵列相近的实际比电容, 与  $\text{CoMoO}_4$  相当的循环性能, 同时还表现出增强的倍率放电能力。这一研究结果表明, 合理的掺杂改性设计能够显著改进电极材料的电化学性能, 为进一步提高超级电容器的性能提供了一定的理论依据。

### 参考文献:

- [1] SUBRAMANIAN V, HALL S C, SMITH P H, et al. Mesoporous anhydrous  $\text{RuO}_2$  as a supercapacitor electrode material [J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 511-515.
- [2] YIN Z X, ZHANG S, CHEN Y J, et al. Hierarchical nanosheet-based  $\text{NiMoO}_4$  nanotubes: synthesis and high supercapacitor performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 739-745.
- [3] LIU M C, KONG L B, LU C, et al. Facile fabrication of  $\text{CoMoO}_4$  nanorods as electrode material for electrochemical capacitors [J]. Materials Letters, 2013, 94(3): 197-200.
- [4] MA X J, KONG L B, ZHANG W B, et al. Design and synthesis of 3D  $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{MMoO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2014, 130: 660-669.
- [5] PARK K S, SEO S D, SHIM H W, et al. Electrochemical performance of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanowire anodes for lithium-ion batteries [J]. Nanoscale Research Letter, 2012, 7: 35-41.
- [6] MA X J, KONG L B, ZHANG W B, et al. Facile fabrication and perfect cycle stability of 3D  $\text{NiO} @ \text{CoMoO}_4$  nanocomposite on Ni foam for supercapacitors [J]. RSC Advances, 2014, 4: 17884-17890.
- [7] WANG Q F, WANG X F, XU J, et al. Flexible coaxial-type fiber supercapacitor based on  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheet electrodes [J]. Nano Energy, 2014, 8: 44-51.

## Preparation of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ Nanosheet Array/Nickel Foam Composite by Hydrothermal Method and High-temperature Calcination and Its Pseudocapacitance Performance

YU Dajiang, GUO Shaoyi, YUAN Yongfeng, ZHANG Zhiqiang

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:**  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1.00$ ) nanosheet array was prepared through hydrothermal method and high-temperature calcination. The crystal structure, micromorphology and pseudocapacitance performance of the samples prepared above were analyzed by using XRD, FESEM, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charging-discharging method. The results indicate that the crystal structure and micromorphology are related to the relative content of Ni element in  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$  materials. Among them,  $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4$  nanosheet array with the crystal structure of  $\text{NiMoO}_4$  phase exhibits high specific capacitance, enhanced cycling stability and desired rate capability. So, it was an advanced pseudocapacitance material.

**Key words:** supercapacitor, nanosheet array; hydrothermal method;  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$

(责任编辑: 康锋)