

原位 Ni 掺杂 CoMoO_4 电极材料的形貌控制及电容性能

李明伟, 张洪旭, 邹昱涵

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 与添加反应前驱体合成元素掺杂纳米材料不同, 本工作以盐酸预处理泡沫镍上形成的氯化镍为镍源, 采用水热法在酸化预处理泡沫镍上合成了原位 Ni 掺杂 CoMoO_4 电极材料。通过调节水热反应温度(120、150、180、200 $^{\circ}\text{C}$)改变 Ni 掺杂 CoMoO_4 电极材料的形貌, 进而控制其电容性能。随着水热反应温度的提高, Ni 掺杂 CoMoO_4 的形貌由薄纳米片变为厚纳米片, 同时比表面积也逐渐增大, 在反应温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大值。水热温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 时在电流密度 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下具有 4680 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高比电容, 120 $^{\circ}\text{C}$ 时在 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下比电容为 1890 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而未掺杂的 CoMoO_4 纳米材料在 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的比电容仅为 1690 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。利用水热反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 合成的 Ni 掺杂 CoMoO_4 与活性炭(AC)组装的非对称超级电容器(ASC), 在 10 000 次循环后的电容保持率为 95%。通过原位 Ni 掺杂和调节水热反应温度改变 Ni 掺杂 CoMoO_4 的生长方式和微观形貌, 显著改善了 CoMoO_4 的电容性能。

关键词: 泡沫镍酸化预处理; 原位镍掺杂; 钼酸钴形貌控制; 超级电容器

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2013-10

网络出版时间: 2025-05-26



能源、环境和工业生产三者相互联系, 随着世界工业化进程的快速发展, 传统的化石燃料已经接近枯竭, 人类赖以生存的环境也遭到了严重破坏^[1]。因此, 开发高效、清洁和可持续的能源转换和存储技术是当今科学界的重要研究方向, 超级电容器介于传统电容器和电池之间, 其因具有功率密度大、能量输出性能强等特点而被广泛研究^[2]。

电极材料的选择对超级电容器的性能至关重要, 开发具有高比表面积的电极材料, 加快离子迁移速率, 将有效提高超级电容器的能量和功率密度, 从而促进其应用和发展^[3]。

在过渡金属化合物中, 含有金属元素镍、钴、钼等元素的化合物因其具有较高的理论容量而被广泛应用于超级电容器。钴离子能够实现多种价态间的相互转化, 这一特性为其参与氧化还原反应提供了良好基础。而金属钼具备较高的导电性, 当钴与钼结合形成钴钼二元金属氧化物和氢氧化物时, 相较于一元金属氧化物以及氢氧化物, 它们展现出了更出色的导电性和更多样的化合价态, 这使得其电化学性能得到显著提升。并且, 钴、钼元素在自

然界中资源丰富, 价格经济实惠, 这也为二者复合应用于电极材料领域创造了有利条件^[4]。然而, 过渡金属氧化物电极材料在应用于超级电容器中时电阻较大, 并且容易团聚、循环性能较差, 通过掺杂引入微量的新原子可有效提高电化学性能^[5], 其掺杂方式为添加含有新原子的反应前驱体制备元素掺杂纳米材料。例如, Iqbal 等^[6]以铁的掺杂量为变量合成了铁掺杂 NiO 电极材料, 其中, 掺杂含量 5% (质量分数) Fe 的 NiO 表现出最高 1200 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容, 而未掺杂 Fe 合成的 NiO 只表现出了 984 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容, 掺杂 Fe 后有效提高了电化学性能。Li 等^[7]采用水热法以镍铁的摩尔比为变量将 Ni 掺杂进 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 电极材料中, 其中镍:铁的摩尔比为 0.25:1.00 时具有最高比电容, 其在电流密度 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容为 795.97 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未掺杂 Ni 的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 电极材料比电容的 2 倍。Wang 等^[8]在导电碳布(CC)上合成的 Mo 掺杂 $\text{Mo-Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 电极材料在 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容为 3021.3 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未掺杂 Mo 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CC}$ 电极材料的 2.84 倍, 掺杂 Mo 后电极材料的比电容得到明显提升。Ranmale 等^[9]

收稿日期: 2024-12-18。 修订日期: 2025-01-07。

基金项目: 辽宁省科技厅应用基础研究项目(2023JH2/101300213)。

第一作者: 李明伟(1969—), 女, 副教授。

Received date: 2024-12-18. Revised date: 2025-01-07.

First author: LI Mingwei (1969—), female, Associate Professor.

E-mail: lnlmw@163.com

合成的 BiFeO_3 电极材料在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下比电容为 $253.31 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 掺杂 Ni 之后合成的 BiFeO_3 电极材料在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下比电容为 $312.12 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 掺杂 Ni 后电极材料的比电容得到明显提升。以上报道表明, 掺杂金属原子可有效提高电极材料的电化学性能, 其掺杂的方法都是通过外加反应前驱体实现的元素掺杂。

本工作采用了与常规的通过添加反应前驱体合成元素掺杂纳米材料不同的方法, 利用盐酸预处理镍泡沫上形成的氯化镍作为反应前驱体, 在酸化预处理泡沫镍上合成了原位 Ni 掺杂 CoMoO_4 电极材料。并通过调节水热反应温度, 探讨了不同水热反应温度下合成的原位 Ni 掺杂 CoMoO_4 电极材料的电容性能。研究发现, 随着反应温度的提高, Ni 掺杂 CoMoO_4 的微观形貌由薄纳米片逐渐变为厚纳米片, 比表面积也逐渐增加, 在 180°C 时达到最大, 电容性能也最佳。与未掺杂的 CoMoO_4 相比, 不同反应温度 Ni 掺杂的 CoMoO_4 纳米片由于泡沫镍提供 Ni 离子作为结晶核心, 在泡沫镍表面均匀形核并生长, 纳米片之间的孔隙变小。纳米片之间相互依靠堆积在一起, 相互支撑, 在进行长循环充放电时, Ni 掺杂 CoMoO_4 不易出现结构坍塌和体积变形等问题, 从而可以保持更优异的循环性能。

1 实验

1.1 实验材料

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 购自国药集团, 浓盐酸购自辽宁泉瑞试剂有限公司。实验中使用的所有化学物质都没有经过进一步的提纯。

1.2 泡沫镍的预处理

将泡沫镍 ($1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) 先在 1 mol/L HCl 中超声 5 min 取出, 清洗干净真空干燥后获得常规清洗泡沫镍; 将 4 块泡沫镍 ($1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) 放入 3 mol/L HCl 中浸润 3 min 取出, 真空干燥后获得酸化预处理的泡沫镍。

1.3 CoMoO_4 和原位 Ni 掺杂 CoMoO_4 电极材料的合成

首先将 $1 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1 \text{ mmol Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60 mL 去离子水 (DI) 中搅拌 30 min , 随后将常规清洗泡沫镍以及 4 块酸化预处理泡沫镍分别浸入 5 只烧杯配制的上述溶液中, 将其移入聚四氟乙烯衬里的水热高压反应釜中, 反应

釜放入温度为 180 、 120 、 150 、 180 、 200°C 的烘箱中保持 12 h 。将泡沫镍从冷却后的反应釜中取出, 用 DI 和无水乙醇清洗干净, 并在真空烘箱中 60°C 干燥 12 h 。所合成的材料标记为 CoMoO_4 、 Ni-CoMoO_4 - 120 、 Ni-CoMoO_4 - 150 、 Ni-CoMoO_4 - 180 、 Ni-CoMoO_4 - 200 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为所合成 CoMoO_4 的 X 射线衍射光谱 (XRD), 可以看出, 在 13.1° 、 23.3° 、 26.4° 、 27.3° 、 33.7° 、 36.6° 、 38.9° 、 41.7° 、 47.4° 和 54.5° 处的衍射峰分别对应于 CoMoO_4 (JCPDS 21-0868) 的 (001)、(021)、(002)、($\bar{1}12$)、($\bar{2}22$)、(400)、(040)、(222)、(421)、($\bar{4}40$) 晶面, 证明了 CoMoO_4 的成功合成。但镍掺杂合成的 CoMoO_4 电极材料, XRD 衍射峰整体向左偏移。由于在泡沫镍表面有氯化镍存在, 而且 Ni 和 Co 有相近的离子半径 (分别为 0.069 nm 和 0.065 nm), 在水热反应过程中, Ni 部分取代了 CoMoO_4 中的 Co, 实现了 Ni 元素的少量掺杂。Ni 的离子半径比 Co 的离子半径稍大, 镍的掺杂导致了 CoMoO_4 的晶格间距增大, XRD 衍射峰的整体向小角度产生了偏移^[10]。

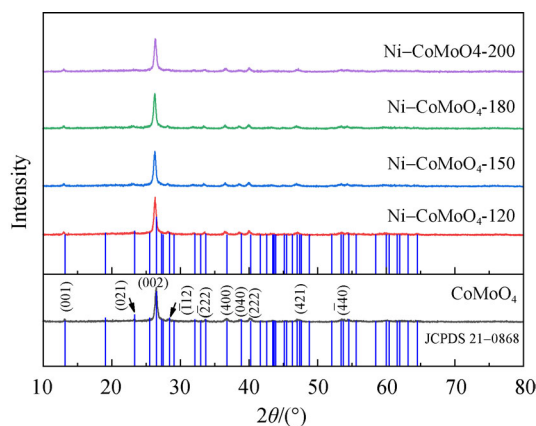


图 1 CoMoO_4 和 Ni 掺杂 CoMoO_4 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of CoMoO_4 and Ni-doped CoMoO_4 samples

扫描电子显微镜 (SEM) 测试结果如图 2 所示。在图 2a 和图 2b 中, 未掺杂的 CoMoO_4 的形貌为具有开放孔隙的超薄纳米片阵列。不同水热温度的 Ni-CoMoO_4 形貌如图 2c~图 2j 所示, 水热反应温度 120°C 时, Ni-CoMoO_4 - 120 的形貌依然是纳米片阵列, 但厚度较未掺杂的 CoMoO_4 有所增加。水

热反应温度为 150 °C 时, Ni-CoMoO₄-150 纳米片的厚度进一步增加, 而水热反应温度为 180 °C 时, CoMoO₄ 形貌的形貌虽然还是纳米片, 但形状由边缘扇形的纳米片变为边缘平直的纳米片, 厚度增加为 Ni-CoMoO₄-150 的几倍。水热反应温度 200 °C 时, 由于反应温度升高, 反应前驱体相互作用增强, 导致纳米片的团聚。与未掺杂的 CoMoO₄ 相比, 不同反应温度 Ni 掺杂的 CoMoO₄ 纳米片由于泡沫镍提供 Ni 离子作为结晶核心, 在泡沫镍表面均匀形核并生长, 纳米片之间几乎没有孔隙。纳米片之间相互依靠堆积在一起, 相互支撑, 在进行长循环充放

电时, Ni-CoMoO₄ 不易出现结构坍塌和体积变形等问题, 可以保持更优异的循环性能。

通过透射电子显微镜(TEM)进一步研究了 Ni 掺杂 CoMoO₄ 的微观结构。图 3 是 Ni-CoMoO₄-180 的 TEM 图像。显示晶面间距为 0.271 nm 与 0.338 nm。由于镍离子的掺杂, (222) 和 (002) 的晶面间距由 0.266 nm 和 0.336 nm 分别增大到 0.271 nm 和 0.338 nm, 晶面间距的增大归因于 Ni 掺杂引起的晶格畸变^[11-12]。

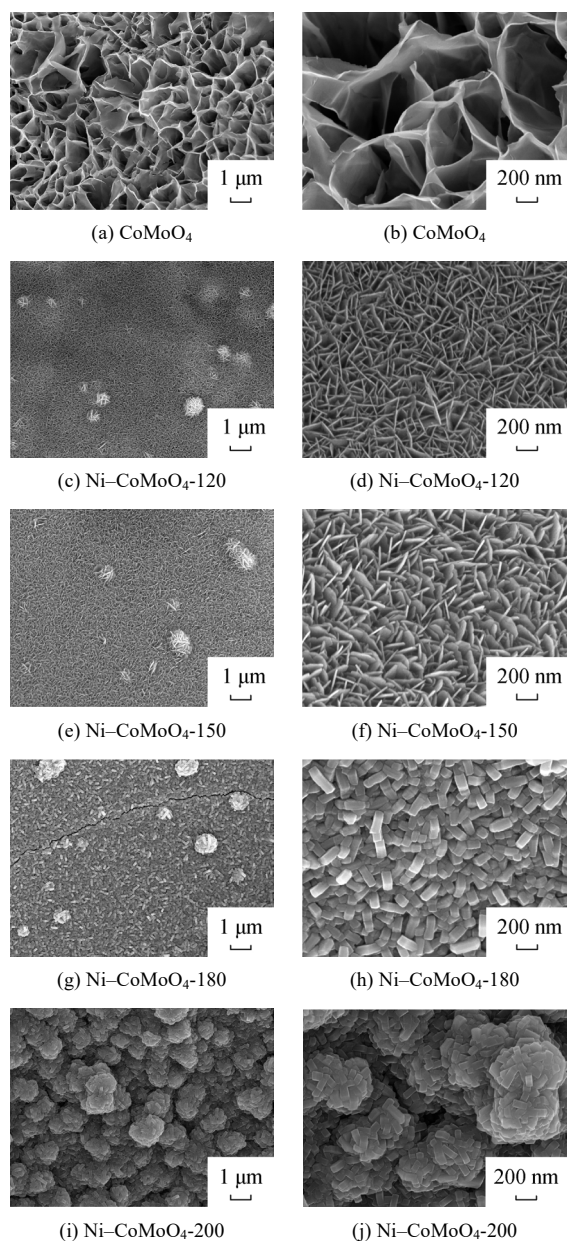


图 2 CoMoO₄ 和 Ni 掺杂 CoMoO₄ 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of CoMoO₄ and Ni-doped CoMoO₄ samples

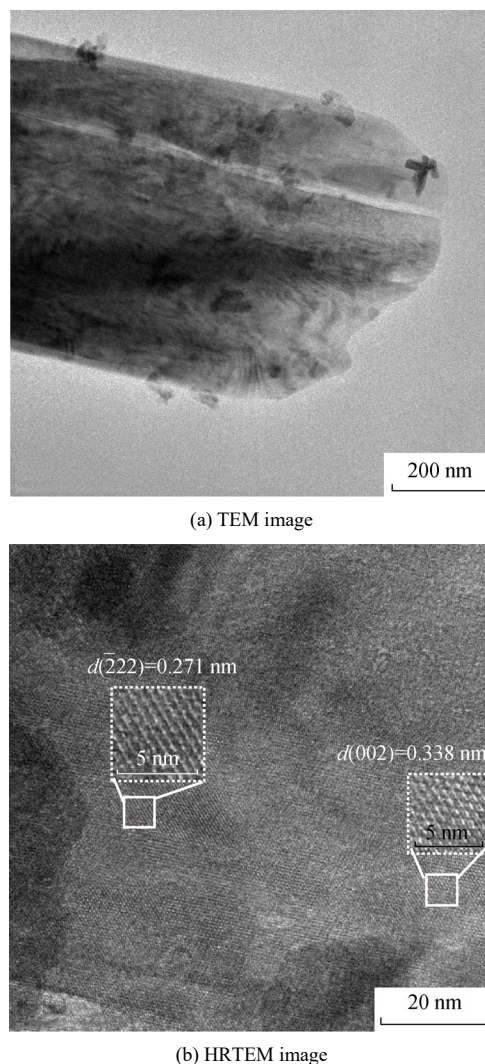


图 3 Ni-CoMoO₄-180 的 TEM 照片和 HRTEM 照片
Fig. 3 TEM and HR TEM images of Ni-CoMoO₄-180

CoMoO₄ 的比表面积和孔径分布分析结果如 4 所示, 由图 4a 可见, 所合成的电极材料的等温线是一个典型的 IV 型 H3 回滞环, 表明电极材料由介孔构成。其展示出的比表面积分别为 CoMoO₄ (12.0 m²·g⁻¹)、Ni-CoMoO₄-120 (18.3 m²·g⁻¹)、Ni-CoMoO₄-150 (19.6 m²·g⁻¹)、Ni-CoMoO₄-180 (25.4 m²·g⁻¹)、Ni-CoMoO₄-200 (22.5 m²·g⁻¹), 水热

反应温度为 180 °C 时比表面积最大, 未掺杂时比表面积最小。200 °C 时由于温度升高, 前驱体的相互作用增强, 导致纳米颗粒的团聚, 比表面积反而有所下降。Ni-CoMoO₄ 的孔径主要分布在 6 nm 左右(见图 4b)。较大的比表面积意味着材料表面可以提供更多的活性位点, 从而增大电化学反应的效率, 提高电容器的充放电速率。

图 5 为 Ni-CoMoO₄-180 的 X 射线光电子能谱(XPS)。图 5a 是 Ni-CoMoO₄-180 的全扫描谱。Ni、Co、O、Mo 的特征峰表明电极材料中存在这些元素。在图 5b 中可观察到 855.6 eV 和 872.8 eV 处的 2 个峰为 Ni²⁺ 的主要特征峰, 856.6 eV 和 874.8 eV 则是 Ni³⁺ 的主要特征峰^[12–13]。图 5c 为 O 1s 光谱, 显示结合能峰位于 530.2 eV 和 531.1 eV, 分别为—OH

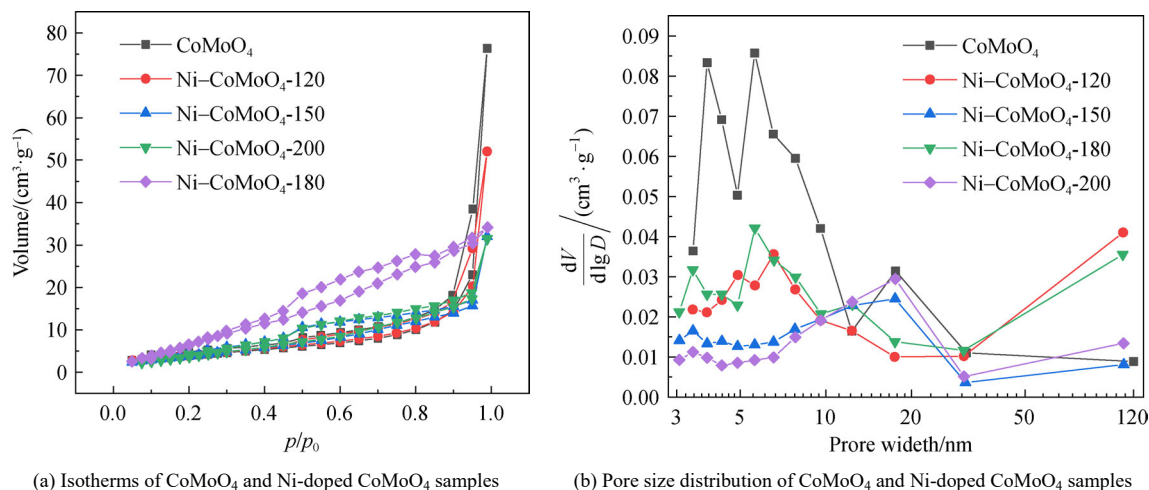


图 4 CoMoO₄ 和 Ni 掺杂 CoMoO₄ 样品的等温线和孔径分布

Fig. 4 Isotherms and pore size distribution of CoMoO₄ and Ni-doped CoMoO₄ samples

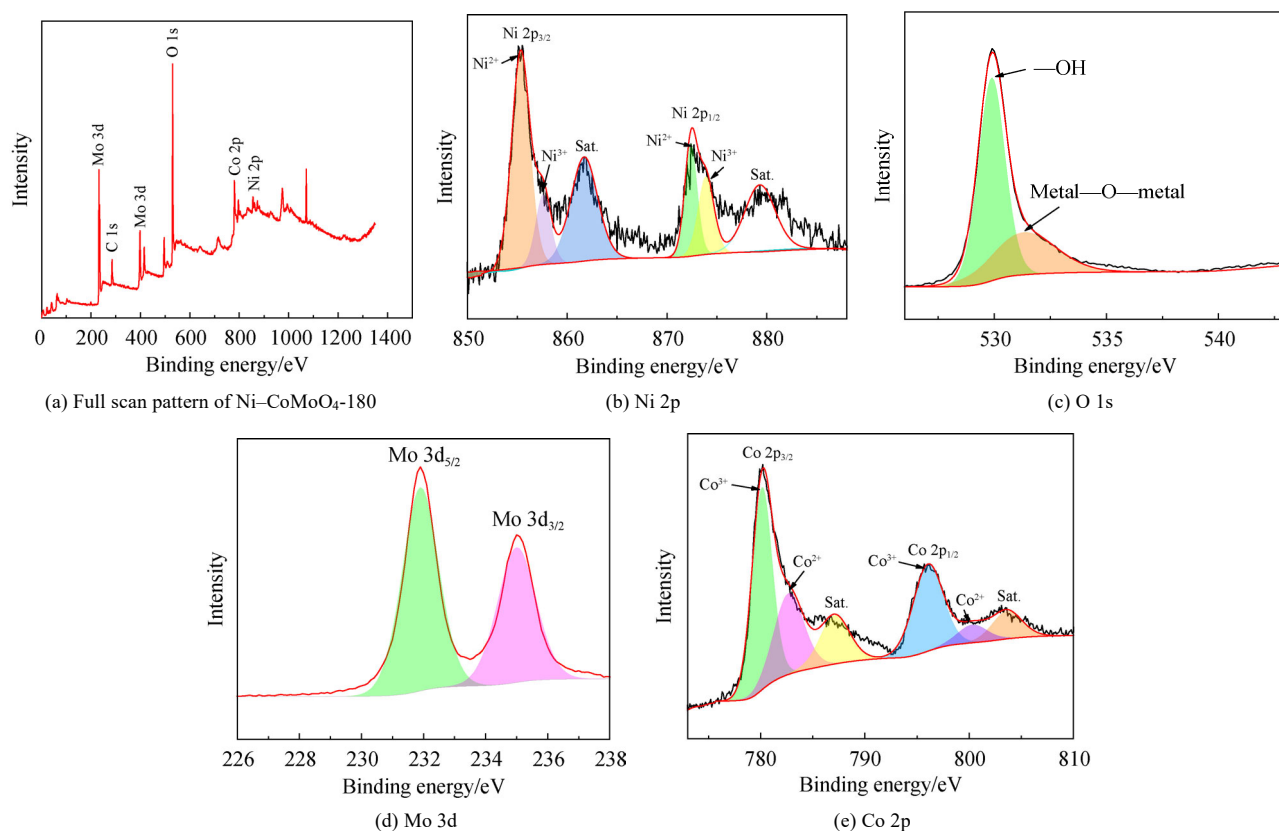


图 5 Ni-CoMoO₄-180 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS patterns of Ni-CoMoO₄-180

与金属—O—金属。图 5d 为 Mo 3d 区域的光谱, 其中 232.15 eV 和 235.28 eV 处的 2 个峰分别对应于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 这表示 Mo 以 Mo⁶⁺ 的形式存在于电极材料中^[14]。图 5e 为 Co 2p 光谱, 其中 Co 2p_{3/2} 在 780.4 eV 处展示特征峰, 798.3 eV 处为 Co 2p_{1/2} 的特征峰, 此外, 在 786.9 eV 以及 803.2 eV 处为 2 个卫星峰(标记为 Sat.)。拟合结果表明, 在 CoMoO₄-H 中同时存在 Co³⁺ 和 Co²⁺^[15]。XPS 结果表明 Ni 掺杂的 CoMoO₄ 纳米片的合成。

2.2 电化学性能分析

2.2.1 三电极体系电化学性能分析 图 6a 为所合成的 CoMoO₄ 在 5 mV·s⁻¹ 循环伏安(CV)曲线对比。原位 Ni 掺杂 CoMoO₄ 的 CV 曲线所围成的面积均大于未掺杂 CoMoO₄ 所围成的 CV 曲线的面积。由 SEM 照片可知, 与未掺杂的 CoMoO₄ 相比, 原位 Ni 掺杂 CoMoO₄ 纳米片的厚度和生长的致密度增大, 比表面积增大, 较大的比表面积意味着材

料表面可以提供更多的活性位点, 从而增大电化学反应的效率, 提高电容器的充放电速率。不同水热温度 Ni 掺杂 CoMoO₄ CV 曲线所封闭的面积中, Ni-CoMoO₄-180 电极材料曲线封闭的面积最大, 意味着容量也最大。这是由于随着反应温度的提高, 反应前驱体在水溶液中的相互作用增强, 导致纳米颗粒的聚集, 纳米片厚度逐渐增加。厚度的增加导致 Ni-CoMoO₄ 比表面积的增大, 水热反应温度为 180 °C 时 Ni-CoMoO₄-180 的比表面积达到最大值。200 °C 时由于温度升高, 导致纳米颗粒的团聚严重, 比表面积反而有所下降。较大的比表面积使得离子和电子更容易在界面渗透和扩散, 从而提高 Ni-CoMoO₄ 的比电容。Ni-CoMoO₄-180 电极材料具有较其他电极材料更大的比表面积, 更大程度地增加了其与电解液的接触面积, 使得离子和电子更容易在界面渗透和扩散, 容量也最大。图 6b 是不同 CoMoO₄ 的氧化峰值电流密度(*i_p*)与扫描速率的平方

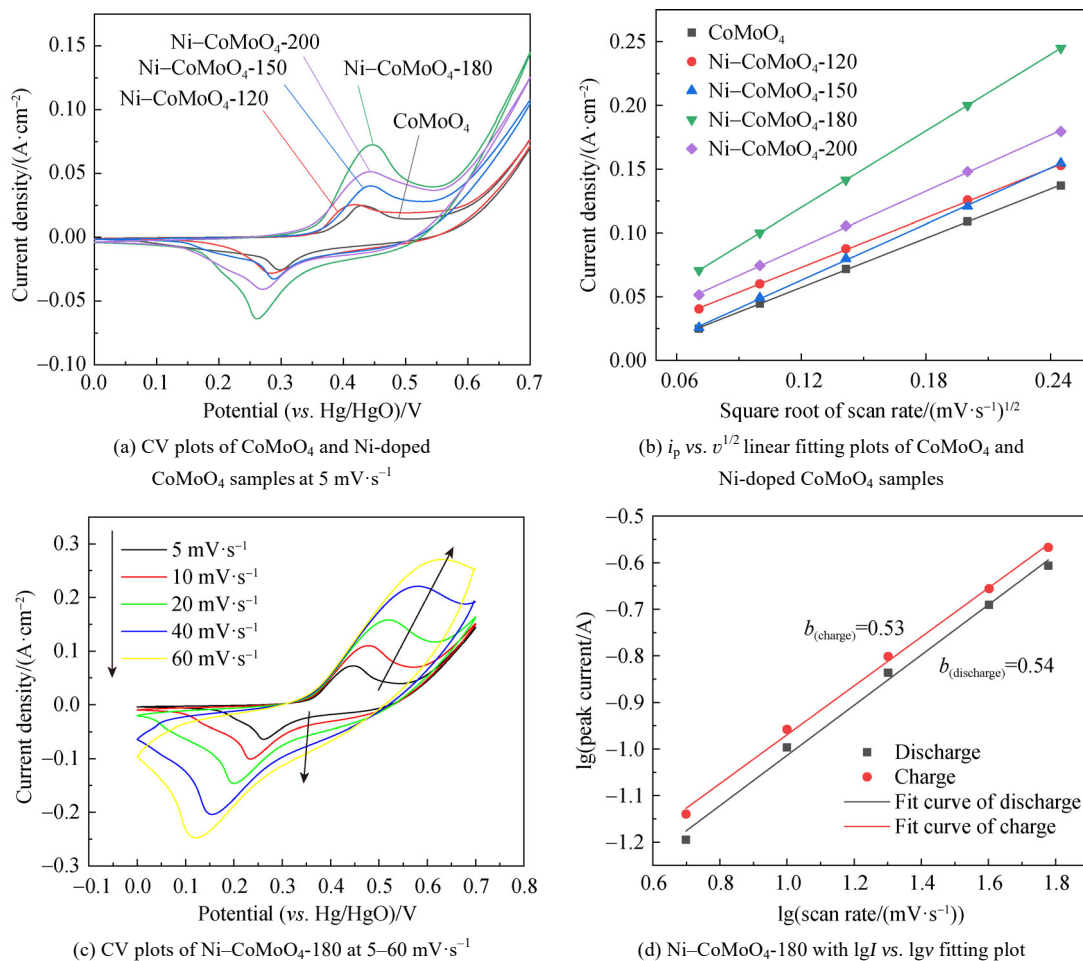


图 6 CoMoO₄ 和 Ni 掺杂 CoMoO₄ 样品的 CV 曲线, 氧化峰值电流密度与扫描速率的平方根的线性拟合关系; Ni-CoMoO₄-180 电极材料的 CV 曲线和 lgI 与 lgv 拟合图

Fig. 6 CV plots and *i_p* vs. *v*^{1/2} linear fitting plots of CoMoO₄ and Ni-doped CoMoO₄ samples, CV plots and lgI vs. lgv fitting plots of Ni-CoMoO₄-180 electrodes

根($v^{1/2}$)的线性拟合曲线图,可以看出其成正比关系,这是扩散控制过程的典型特征。 i_p 对 $v^{1/2}$ 的斜率决定了离子扩散系数(D)的大小,通过图拟合得到不同曲线的斜率从大到小依次为: Ni-CoMoO₄-180(1.12)、Ni-CoMoO₄-200(1.01)、Ni-CoMoO₄-150(0.87)、Ni-CoMoO₄-120(0.82)、CoMoO₄(0.64)。原位 Ni 掺杂 CoMoO₄ 的斜率普遍大于未掺杂 CoMoO₄。而且 Ni-CoMoO₄-180 具有最大的扩散系数,意味着其具有最大的离子和电子的传输速率,从而具有最大的充放电速率,从而比其他的 Ni-CoMoO₄ 电极材料具有更好的电化学性能。图 6c 是 Ni-CoMoO₄-180 在 5~60 mV·s⁻¹ 下的 CV 曲线。氧化峰与还原峰始终保持对称,说明电化学反应是可逆的。图 6d 是 Ni-CoMoO₄-180 电极材料峰值电流与扫描速率的关系图,计算出充放电过程的 b 值分别为 0.53 和 0.54,这表明电化学反应中容量贡献主要是受扩散控制的电池型法拉第过程。

图 7a 为不同 CoMoO₄ 在 5 mA·cm⁻² 下的恒流充放电(GCD)曲线。由 GCD 可知,原位 Ni 掺杂 CoMoO₄ 的放电时间普遍大于未掺杂 CoMoO₄,其中,在反应温度为 180 °C 时合成的 Ni 掺杂 CoMoO₄

具有最大的比电容,这与 CV 曲线测试的结果一样。由于反应温度影响溶剂的过饱和度,从而影响晶体的生长方向和形态,导致 Ni-CoMoO₄ 形貌的改变。随着反应温度的提高, Ni-CoMoO₄ 纳米片厚度逐渐增加,比表面积逐渐增加,温度为 180 °C 时的比表面积达到最大值。图 7b 为 Ni-CoMoO₄-180 在 5~50 mA·cm⁻² 下的 GCD 曲线,曲线的形状基本一致,表明了 Ni-CoMoO₄-180 电极材料在大电流密度下的稳定性。通过计算得到不同 CoMoO₄ 电极材料的比电容如表 1 所示。图 7c 为所合成的 5 种 CoMoO₄ 电极材料 GCD 曲线倍率性能的比较图,通过计算得到未掺杂 CoMoO₄ 的电容保持率为 35%,原位 Ni 掺杂 CoMoO₄ 的电容保持率分别为 Ni-CoMoO₄-120(46%)、Ni-CoMoO₄-150(39%)、Ni-CoMoO₄-180(47%)、Ni-CoMoO₄-200(45%), Ni 掺杂 CoMoO₄ 的倍率性能明显大于未掺杂的 CoMoO₄, Ni-CoMoO₄-180 的倍率性能最大。

图 7d 为不同 CoMoO₄ 拟合后的阻抗图。根据等效电路分别计算出不同 CoMoO₄ 的 R_s 和 R_{ct} 值如表 2 所示。由表 2 可知, Ni 掺杂的 CoMoO₄ 的阻抗(EIS)值均小于未掺杂的 CoMoO₄, 其中 Ni-

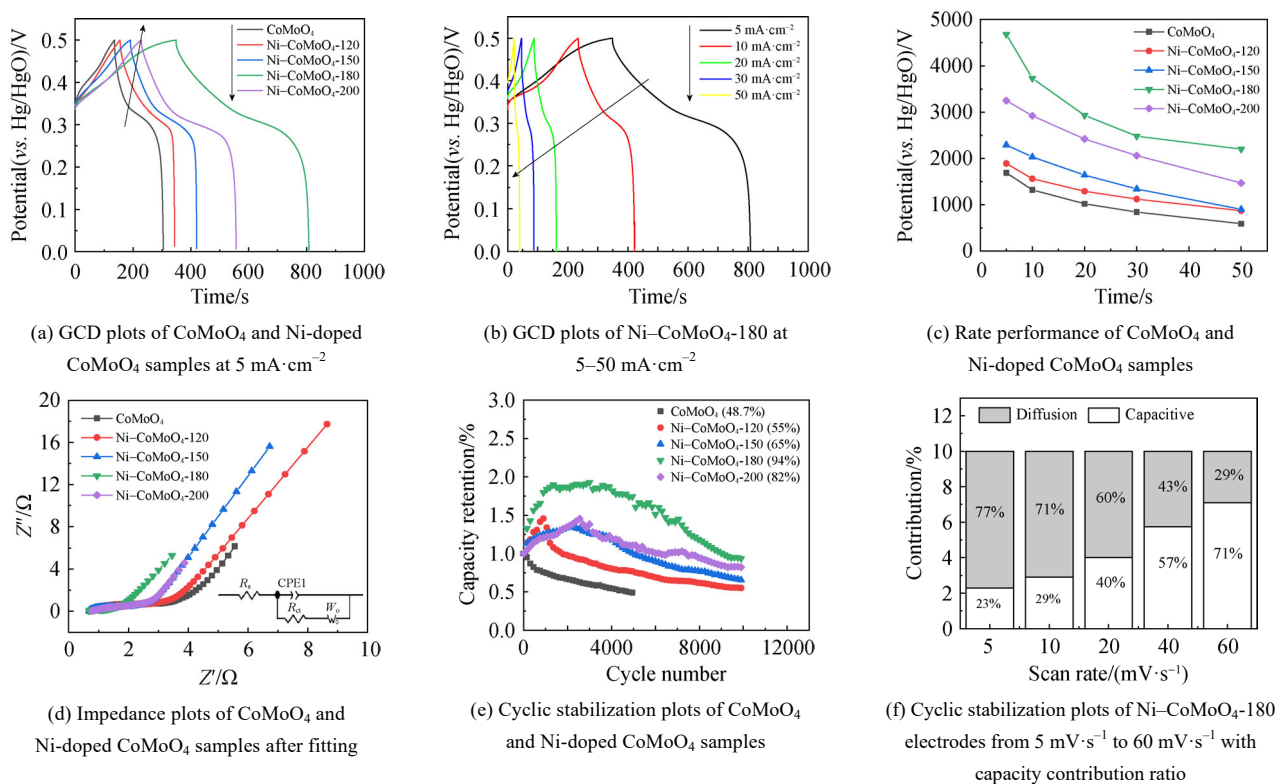


图 7 CoMoO₄ 和 Ni 掺杂 CoMoO₄ 样品的 GCD 曲线、倍率性能比较、阻抗图和循环稳定性, 以及 Ni-CoMoO₄-180 电极材料的 GCD 曲线和容量贡献比

Fig. 7 GCD plots, rate performance, impedance plots, cyclic stabilization plots of CoMoO₄ and Ni-doped CoMoO₄ samples; GCD plots and capacity contribution ratios of Ni-CoMoO₄-180 electrodes

表 1 不同电极材料在 5~50 mA·cm⁻² 下的比电容
Table 1 Specific capacitance of different electrode materials at 5~50 mA·cm⁻²

Electrode material	Specific capacitance/(mF·cm ²)				
	5 mA·cm ⁻²	10 mA·cm ⁻²	20 mA·cm ⁻²	30 mA·cm ⁻²	50 mA·cm ⁻²
CoMoO ₄	1690	1320	1020	840	590
Ni-CoMoO ₄ -120	1890	1560	1290	1120	870
Ni-CoMoO ₄ -150	2290	2030	1640	1340	900
Ni-CoMoO ₄ -180	4680	3730	2930	2480	2200
Ni-CoMoO ₄ -200	3250	2920	2420	2060	1470

表 2 不同电极材料的 R_s 和 R_{ct} 值
Table 2 R_s and R_{ct} values for different electrode materials

Electrode materials	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
CoMoO ₄	0.74	3.02
Ni-CoMoO ₄ -120	0.72	2.05
Ni-CoMoO ₄ -150	0.68	1.83
Ni-CoMoO ₄ -180	0.61	1.59
Ni-CoMoO ₄ -200	0.64	1.63

CoMoO₄-180 的 R_s 和 R_{ct} 值均为最小, 说明 Ni-CoMoO₄-180 相较于其他电极材料的阻抗最小, Ni-CoMoO₄-180 较小的 EIS 值使电荷能够更快速、更有效地传输, 从而提高了电容器的功率密度和能量转换效率。

不同 CoMoO₄ 电极材料在 30 mA·cm⁻² 下的循环稳定性测试曲线如图 7e 所示。其中, 未掺杂 CoMoO₄ 电极材料在 5000 次恒电流充放电之后电容保持率只有 48.7%, Ni 掺杂 CoMoO₄ 循环 10 000 圈后的电容保持率分别为 Ni-CoMoO₄-120(55%)、Ni-CoMoO₄-150(65%)、Ni-CoMoO₄-180(94%)、Ni-CoMoO₄-200(82%)。未掺杂的 CoMoO₄ 呈超薄纳米片状, 在大电流下充放电时, 结构不稳定容易坍塌, 循环稳定性较差。而 Ni 掺杂的 CoMoO₄, 酸化预处理泡沫镍表面 Ni 离子参与了 CoMoO₄ 的合成, Ni-CoMoO₄ 与泡沫镍二者结合为一体, 在大电流充放电时, 结构更稳定。图 8f 是 Ni-CoMoO₄-180 在 5~60 mV·s⁻¹ 容量贡献比例图, 通过式(1)和式(2)定量分析了电容控制和扩散控制在能量存储过程中的百分比:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\frac{i(V)}{v^{\frac{1}{2}}} = k_1 v^{\frac{1}{2}} + k_2 \quad (2)$$

式中: i 表示电流密度; V 表示电位; v 表示扫描

速率; $k_1 v$ 为电容控制型电容; $k_2 v^{1/2}$ 为扩散型电容。

在电压窗口固定的情况下, 在扫描速率为 5、10、20、40、60 mV·s⁻¹ 时, 通过对 k_1 和 k_2 的线性拟合计算, 其对应的电容控制型容量贡献比例分别为 23%、29%、40%、57%、71%, 这表明电容控制型容量的贡献比例随着扫描速率的增加而增加。在较低的扫描速率下, 电极界面能够更充分地进行电荷的吸附和脱附, 从而表现出更多的扩散型特征。在较高的扫描速率下, 电解液中的离子没有足够的时间通过扩散过程到达电极表面, 导致电荷存储机制从扩散型行为转变为电容控制的过程, 进一步表明 Ni-CoMoO₄-180 的氧化还原反应是由扩散和电容共同主导^[16]。

2.2.2 Ni-CoMoO₄-180//AC 器件的电化学性能

基于上述研究, 进一步对 Ni-CoMoO₄-180 电极材料的双电极体系的储存性能进行了探讨。以 Ni-CoMoO₄-180 作为正极、AC 作为负组组装了 Ni-CoMoO₄-180//AC 的非对称超级电容器(ASC)。图 8a 是在电压为 1.6 V 下 Ni-CoMoO₄-180//AC 非对称超级电容器在不同扫描速率下的循环伏安曲线, 由于 Ni-CoMoO₄-180 的高容量, Ni-CoMoO₄-180//AC 表现出双电层与赝电容结合的特征。图 8b 是 ASC 装置在不同电流密度下的 GCD 曲线。经过计算, 得到其比电容分别为 860.6 mF·cm⁻² (5 mA·cm⁻²)、686.3 mF·cm⁻² (10 mA·cm⁻²)、513.8 mF·cm⁻² (20 mA·cm⁻²)、459.4 mF·cm⁻² (30 mA·cm⁻²)。

图 8c 是 ASC 装置在 30 mA·cm⁻² 下循环 10 000 圈的测试图, 其电容保持率为 96%, 说明该装置具有优良的循环稳定性。图 8d 是 ASC 装置与最近报道的 ASC 装置的拉贡图。整理后的数据如表 3 所示, 由表 3 中数据可知, 所组装的 Ni-CoMoO₄-180//AC ASC 器件的能量密度高于或接近最近已报道的 ASC 器件的能量密度, 表明所组装的 Ni-CoMoO₄-180//AC ASC 器件具有良好的储能性能。

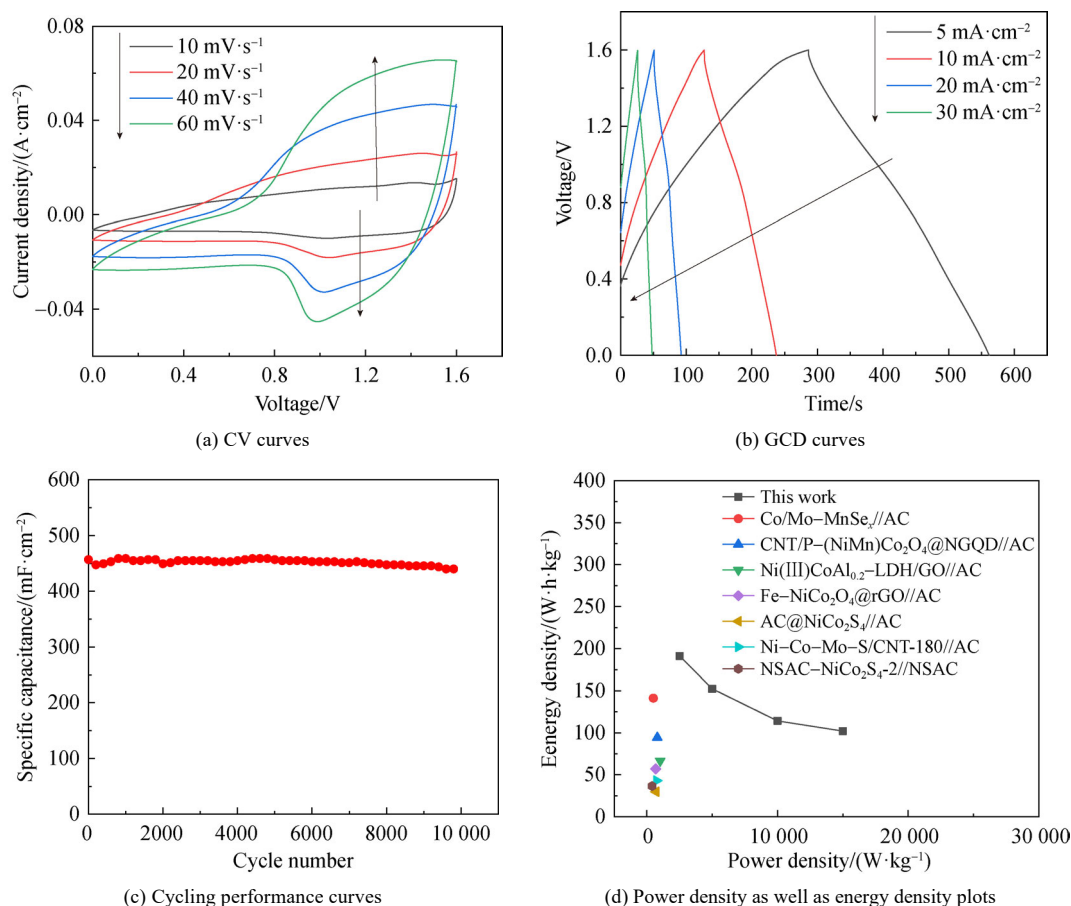


图 8 ASC 器件在不同扫描速率下的 CV 曲线、不同电流密度下的 GCD 曲线、循环性能曲线和功率密度以及能量密度图
Fig. 8 CV curves at different scan rates, GCD curves at different current densities, cycling performance curves, power density as well as energy density plots of asymmetric supercapacitor (ASC) devices

表 3 Ni-CoMoO₄-180//AC ASC 装置与最近报道的 ASC 装置的功率密度以及能量密度

Table 3 Power density as well as energy density of Ni-CoMoO₄-180//AC ASC device and recently reported ASC device

ASC device	Potential/V	Energy density/(W·h·kg ⁻¹)	Power density/(W·kg ⁻¹)	Reference
Co/Mo-MnSe _x //AC	1.6	141.3	496	[17]
Co-Mo-Se//AC	1.6	44.7	1094	[18]
Ni-Co-Mo-S/NF//AC	1.8	54.5	540	[19]
CuCo ₂ S ₄ //AC	1.6	46.1	991.6	[20]
NiCo ₂ O ₄ //AC	1.4	23.3	1398	[21]
Ni-Co-Mo-S/CNT-180//AC	1.45	43	735	[22]
Co-Mo-O-S/rGO	1.6	67.6	787	[23]
Ni-CoMoO ₄ -180//AC	1.6	340.1	4000	This work

3 结论

采用水热法在酸化预处理泡沫镍上合成了原位 Ni 掺杂 CoMoO₄ 电极材料。通过调控水热温度 (120、150、180、200 °C) 控制 Ni 掺杂 CoMoO₄ 电极材料的形貌, 进而调控了 CoMoO₄ 电极材料的电容性能。与未掺杂的 CoMoO₄ 相比, 不同反应温度 Ni 掺杂的 CoMoO₄ 纳米片由于泡沫镍提供的 Ni 离

子作为结晶核心, 在泡沫镍表面均匀形核并生长, 纳米片之间的孔隙变小。纳米片之间相互依靠堆积在一起, 相互支撑, 在进行长循环充放电时, Ni-CoMoO₄ 不易出现结构坍塌和体积变形等问题, 从而可以保持更优异的循环性能。Ni 掺杂 CoMoO₄ 的电容性能在反应温度为 180 °C 时达到最佳, 在 5 mA·cm⁻² 下具有 4680 mF·cm⁻² 高比电容, ASC 器件在 10 000 次循环后电容保持率为 96%。

参考文献:

- [1] TANG Y Q, GUO W H, ZOU R Q. Nickel-based bimetallic battery-type materials for asymmetric supercapacitors[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 451: 214242.
- [2] GUO T Z, ZHOU D, LIU W F, et al. Recent advances in all-in-one flexible supercapacitors[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(1): 27–45.
- [3] 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]. *Electrochim Acta*, 2019, 320: 134582.
- [4] BALAJI T E, TANAYA DAS H, MAIYALAGAN T. Recent trends in bimetallic oxides and their composites as electrode materials for supercapacitor applications[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(10): 1723–1746.
- [5] SAHOO S, SHIM J J. Nanostructured 3D zinc cobaltite/nitrogen-doped reduced graphene oxide composite electrode for supercapacitor applications[J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, 54: 205–217.
- [6] IQBAL T, MUNIR R M, FAROOQ H, et al. Novel Fe doped NiO-based electrode material for photoactivated catalyst and supercapacitor application[J]. *J Energy Storage*, 2024, 103: 114284.
- [7] LI Y, MA M Y, HUA X H, et al. Enhanced energy storage performance of iron molybdate by Ni doping[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 261: 124211.
- [8] WANG G S, YAN Z X, XIANG M, et al. Versatile Mo-doped Ni(OH)₂/carbon cloth integral electrode: Oxygen vacancy enrichment and conductivity enhancement for high-performance supercapacitor and methanol electro-oxidation[J]. *Mater Today Chem*, 2024, 42: 102358.
- [9] RANMALE V B, KADAM L D, SHINDE T J. Exploring the influence of Ni doping thin films for supercapacitor application[J]. *Energy Storage*, 2024, 6(4): e637.
- [10] JABEEN S, KUMAR P, SHEOKAND S, et al. Mesoporous Ni doped MnMoO₄ nanoparticles for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2024, 93: 112464.
- [11] LI M W, DU M D, ZOU Y H, et al. Synthesis and supercapacitor properties of *in situ* Ni-doped MnMoO₄ electrode material on acidizing pretreated nickel foam[J]. *J Energy Storage*, 2024, 97: 112791.
- [12] LI Y, ZHANG S M, MA M Y, et al. Manganese-doped nickel molybdate nanostructures for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2019, 372: 452–461.
- [13] Sudhakaran M S P, Raju R, Youk J H. Polypyrrole-derived N-doped CNT nanocomposites decorated with CoNi alloy nanoparticles for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 619: 156796.
- [14] WU Z X, FAN L Q, CHEN J J, et al. Amorphous Co-Mo-S nanospheres fabricated via room-temperature vulcanization for asymmetric supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 649: 880–889.
- [15] HUANG H F, LI C, YAN F X, et al. Bi-functional Ni-Co-Mo hybrid oxide/phosphide nanoarrays grown on Ni foam with enhanced charge storage and oxygen evolution reaction performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 623: 157079.
- [16] XU Z H, SUN S S, HAN Y, et al. High-energy-density asymmetric supercapacitor based on a durable and stable manganese molybdate nanostructure electrode for energy storage systems[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(6): 5393–5404.
- [17] ZHANG Q, WANG G X, CHEN T P, et al. Fabrication of amorphous Co/Mo-MnSe_x electrode materials for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *New J Chem*, 2023, 47(47): 21865–21874.
- [18] 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]. *J Power Sources*, 2021, 490: 229532.
- [19] ZHU J H, WANG Y, XU Y, et al. Synthesis of porous flower-like Ni-Co-Mo-S nanostructures on Ni foam for battery-supercapacitor hybrid devices[J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44(4): 2864–2874.
- [20] FAN L Q, PAN F, TU Q M, et al. Synthesis of CuCo₂S₄ nanosheet arrays on Ni foam as binder-free electrode for asymmetric supercapacitor[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(52): 23372–23381.
- [21] GHAEMI S P, MASOUDPANAH S M, ALAMOLHODA S. CTAB-assisted synthesis of porous cuboid NiCo₂O₄ powders for high-performance supercapacitor[J]. *J Energy Storage*, 2023, 67: 107635.
- [22] LI Y F, QIU Z Z, QU M, et al. Mo-doped ZIF-67 derived Ni, Co, Mo trimetallic sulfide/carbon nanotubes for supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2023, 73: 108997.
- [23] MAO X Q, ZOU Y J, LIANG J, et al. Facile synthesis of hierarchical Co-Mo-O-S porous microspheres for high-performance supercapacitors[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(2): 1448–1456.

Morphology Control and Capacitive Properties of *In Situ* Ni-Doped CoMoO₄ Electrode Materials

LI Mingwei, ZHANG Hongxu, ZOU Yuhan

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

Extended Abstract

Introduction Energy, environment and industrial production are interconnected with the rapid development of the industrialization process, conventional fossil fuels are close to exhaustion, and the environment on which mankind depends for survival is seriously damaged. The development of efficient, clean and sustainable energy conversion and storage technology is thus an important research direction in scientific community. In this paper, *in-situ* Ni-doped CoMoO₄ electrode materials were synthesized on acidified pretreated nickel foam with nickel chloride formed on hydrochloric acid pretreated nickel foam as a reactive nickel source. The capacitive properties of *in-situ* Ni-doped CoMoO₄ electrode materials synthesized at different hydrothermal reaction temperatures were investigated.

Methods In this work, 1 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 60 mL of deionized water (DI) and stirred for 30 min, and then the conventionally cleaned nickel foams and four pieces of acidified pretreated nickel foams were immersed into five beakers of the solutions above, respectively. The solutions were then transferred into a hydrothermal high-pressure reactor lined with polytetrafluoroethylene. The reactor was kept in an oven at different temperatures (*i.e.*, 180, 120, 150, 180 °C, and 200 °C) for 12 h, respectively. The nickel foam was removed from the cooled reactor, washed and dried in a vacuum oven at 60 °C for 12 h. The synthesized materials were labeled as CoMoO_4 (3.6 mg), Ni- CoMoO_4 -120 (3.93 mg), Ni- CoMoO_4 -150 (3.46 mg), Ni- CoMoO_4 -180 (4.88 mg), and Ni- CoMoO_4 -200 (7.54 mg), respectively.

Results and Discussion The XRD pattern of CoMoO_4 shows that the diffraction peaks at 13.1°, 23.3°, 26.4°, 27.3°, 33.7°, 36.6°, 38.9°, 41.7°, 47.4°, and 54.5° correspond to the crystal planes (001), (021), (002), ($\bar{1}$ 12), ($\bar{2}$ 22), (400), (040), (422), (222), (421), and ($\bar{4}$ 40), respectively, of CoMoO_4 (JCPDS 21–0868), indicating the effective synthesis of CoMoO_4 . However, CoMoO_4 electrode material synthesized by *in-situ* Ni doping shows an overall shift of the XRD diffraction peak to the left. The SEM images show that compared to the undoped CoMoO_4 , Ni-doped CoMoO_4 nanosheets at different reaction temperatures are uniformly nucleated and grown on the surface of Ni foam due to Ni ions provided by the nickel foam as a crystallization core, and there is almost no pore space between the nanosheets. The nanosheets are stacked together with mutual reliance and supported. The results of specific surface area measurements indicate that *in-situ* Ni-doped CoMoO_4 has the maximum specific surface area at a hydrothermal temperature of 180 °C. The results of CV and GCD tests show that the optimum specific capacitance of Ni-doped CoMoO_4 electrode material can be obtained at 180 °C.

Conclusions *In-situ* Ni-doped CoMoO_4 electrode materials were synthesized on acidified pretreated nickel foam by a hydrothermal method. The morphology of Ni-doped CoMoO_4 electrode materials was controlled *via* modulating the hydrothermal temperatures (*i.e.*, 120, 150, 180 °C, and 200 °C), in turn modulating the capacitive properties of CoMoO_4 electrode materials. Compared to undoped CoMoO_4 , Ni-doped CoMoO_4 nanosheets with different reaction temperatures uniformly nucleated and grew on the surface of nickel foam due to Ni ions provided by nickel foam as a crystallization core, and the pores between nanosheets became smaller. The nanosheets rely on each other to stack together and support. Ni- CoMoO_4 was less prone to some problems like structural collapse and volume deformation when subjected to long-cycle charging and discharging, showing a better cycling performance. The optimum capacitance performance of Ni-doped CoMoO_4 could be obtained at 180 °C, with a high specific capacitance of $4680 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ at $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The capacitance retention of the ASC device after 10 000 cycles was 96%.

Keywords foam nickel acidification pretreatment; *in-situ* nickel doping; morphology control of cobalt molybdate; supercapacitor