

# 泡沫镍负载 NiCoP@MnCo-OH 正极的制备及电化学性能

卫雪菲, 高天歌, 袁安保, 徐甲强

(上海大学 理学院化学系; 新能源与传感技术实验室, 上海 200444)

**摘要:** 采用水热磷化再水热的多步反应制备了泡沫镍(NF)负载的镍钴磷化物表面包覆锰钴氢氧化物的核壳结构纳米线阵列复合材料电极(NiCoP@MnCo-OH/NF), 并对其结构、形貌以及作为碱性储能器件正极的电化学性能进行了表征。结果表明, 在碱性电解液中, 该电极在 0.3 A/g 电流密度下的放电比容量高达 477.6 mAh/g, 在 10.0 A/g 高电流密度下也可达 270.0 mAh/g, 远优于 NiCoP/NF 和 MnCo-OH/NF 电极。在 10.0 A/g 下经 8 000 次充放电循环后, 容量保持率为 69.2%。优异的电化学性能归因于 NiCoP 和 MnCo-OH 良好的导电性、独特的纳米线核壳异质结构及复合物中两组分间的协同作用。

**关键词:** 镍钴磷化物; 锰钴氢氧化物; 复合物正极; 核壳结构; 电化学性能

**中图分类号:** O646

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-2367(2024)04-0132-10

电化学储能材料有多种, 例如金属氧化物<sup>[1]</sup>和硫化物<sup>[2]</sup>等。过渡金属磷化物(TMPs)因其中磷的电负性较低(低于氧和硫)而具有类金属特性和良好的导电性。此外, 在碱性电解液中还具有优异的充放电性能, 因此作为一种新型的电池型碱性高容量储能正极材料近年来受到广泛的关注。TMPs 电极材料可分为单金属磷化物、双金属磷化物和三金属磷化物, 如 Ni<sub>2</sub>P、MnP<sub>4</sub>、CoP、NiCoP、MnCoP 和 NiZnCo-P<sup>[3-8]</sup>等, 其中 NiCoP 的研究报道较多。就单金属磷化物 Ni<sub>2</sub>P 和 CoP 来说, Ni<sub>2</sub>P 具有较高的比容量而 CoP 具有较好的倍率性能<sup>[9-10]</sup>。研究表明, Co 部分取代 Ni<sub>2</sub>P 中的 Ni 得到的 NiCoP 兼具 Ni<sub>2</sub>P 和 CoP 两者的优点, 具有更优的电化学性能<sup>[11]</sup>。据文献报道<sup>[12]</sup>, 与 Ni<sub>2</sub>P 和 CoP 相比, 采用水热和低温磷化方法制备的 NiCoP 具有更高的放电比容量(在 1 A/g 电流密度下可达 194 mAh/g)。

一些过渡金属氢氧化物因在碱性溶液中具有优异的电化学性能而作为储能正极材料, 如 Ni(OH)<sub>2</sub><sup>[13]</sup>、Co(OH)<sub>2</sub><sup>[14]</sup>、Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>[15]</sup>和 Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>[16]</sup>等。然而, 金属氢氧化物的导电性通常较差, 从而制约充放电过程中的电荷转移, 影响倍率性能。例如: Ni(OH)<sub>2</sub> 在电流密度从 1 A/g 升至 20 A/g 的容量保持率为 44.07%<sup>[17]</sup>; Co(OH)<sub>2</sub> 在电流密度从 1 mA/cm<sup>2</sup> 升至 5 mA/cm<sup>2</sup> 的容量保持率为 60%, 但用 Mn 部分取代 Co(OH)<sub>2</sub> 中的 Co 后, 由于 Mn 与 Co 之间的协同作用, Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> 具有较好的导电性, 因此从 1 mA/cm<sup>2</sup> 至 5 mA/cm<sup>2</sup> 的容量保持率显著提升至 83%<sup>[16]</sup>。设想, 若将上述的双金属磷化物和双金属氢氧化物这两种导电性良好的电极材料结合起来, 通过合理设计制备出核壳异质结构的复合材料或电极, 则能够取得较好的性能提升效果。实际上, 核壳结构复合材料的快速离子运输能力以及协同效应已在一些研究中得到证实, 复合材料比单一组分材料具有更高的比电容和更好的倍率性能<sup>[18-20]</sup>。ZONG 等<sup>[21]</sup>成功构建了三维

收稿日期: 2023-04-11; 修回日期: 2023-12-09.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0102200).

作者简介: 卫雪菲(1997-), 女, 河南新乡人, 上海大学硕士研究生, 研究方向为电化学储能材料, E-mail: weixuefei555@163.com.

通信作者: 袁安保(1963-), E-mail: abyuan@shu.edu.cn; 徐甲强(1963-), E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

引用本文: 卫雪菲, 高天歌, 袁安保, 等. 泡沫镍负载 NiCoP@MnCo-OH 正极的制备及电化学性能[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2024, 52(4): 132-141. (Wei Xuefei, Gao Tiange, Yuan Anbao, et al. Preparation of nickel foam-loaded NiCoP@MnCo-OH cathode and its electrochemical performance[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2024, 52(4): 132-141. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.04.11.0003.)

NiCoP@C@Ni(OH)<sub>2</sub> 核壳纳米阵列,在 1 A/g 下放电比电容为 2 300.8 F/g,在 20 A/g 下的容量保持率为 72.1%。LIANG 等<sup>[22]</sup>报道了一种碳布负载的由 NiCo-LDH 纳米线、NiCoP 纳米线和 NiMn-LDH 纳米片组成的 NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH 混合电极,由于其独特的纳米结构和多组分协同作用,该电极在 1 A/g 电流密度下的比电容可达 2 318 F/g。

在本研究工作中,以泡沫镍(NF)为基体,采用两步水热的方法(水热—磷化—再水热)制备泡沫镍负载 NiCoP@MnCo-OH 纳米线核壳异质结构复合材料电极(NiCoP@MnCo-OH/NF)并研究其电化学性能。结果显示,NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的电化学性能明显优于对比样 NiCoP/NF 和 MnCo-OH/NF 电极的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 电极的制备

NiCoP/NF 电极的制备:将 1 cm×2 cm 的泡沫镍(NF)分别用盐酸(3 mol/L)、丙酮、无水乙醇和去离子水依次超声洗涤各 30 min,以除去表面的氧化物和油污,然后在 60 °C 下干燥 12 h。将 2.0 mmol 硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、2.0 mmol 硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、1.0 mmol 氟化铵(NH<sub>4</sub>F)和 4.5 mmol 尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)溶解于 20 mL 去离子水中并超声处理 1 h。将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜(20 mL)中,并将经过预处理的泡沫镍放置其中,在烘箱中于 120 °C 下加热 6 h 后冷却至室温。随后,将泡沫镍连同负载的沉积物取出,用去离子水和无水乙醇冲洗干净,放入真空干燥箱中于 60 °C 干燥 12 h,得到泡沫镍负载的干燥的 NiCo 沉积物(镍钴氢氧化物),记为 NiCo-OH/NF,其中 NiCo-OH 的载量为 2.0 mg/cm<sup>2</sup>。将 NiCo-OH/NF 与一定量的次亚磷酸氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)分别置于两个瓷舟中(NiCo-OH 与 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 的质量比为 1:100),再将两个瓷舟置于管式炉中,在流动的 Ar 气氛中以 2 °C/min 的升温速率升温至 350 °C 并保持 2 h(两个瓷舟间的距离为 3 cm,其中 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 置于 Ar 气流的上游),通过低温磷化反应,最终得到泡沫镍负载的镍钴双金属磷化物电极,记为 NiCoP/NF 电极,其中 NiCoP 的载量为 2.3 mg/cm<sup>2</sup>。

NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的制备:将 1.0 mmol 硝酸锰(质量分数为 50%的 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液)、2.0 mmol 硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、1 mmol 氟化铵(NH<sub>4</sub>F)和 4.5 mmol 尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)溶解于 20 mL 去离子水中并超声处理 1 h。将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜(20 mL)中,并在其中放置一个 NiCoP/NF 电极,然后在烘箱中于 120 °C 下加热 6 h 后冷却至室温。在此水热反应过程中,NiCoP 表面沉积出一层锰钴氢氧化物(MnCo-OH)。将电极取出,用去离子水和无水乙醇冲洗干净,放入真空干燥箱中于 60 °C 干燥 12 h,干燥后的电极记为 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极,其中 NiCoP@MnCo-OH 的载量为 3.25 mg/cm<sup>2</sup>。此外,还以 1.0 mmol 硝酸锰(质量百分数为 50%的 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液)、2.0 mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、1.0 mmol NH<sub>4</sub>F 和 4.5 mmol 尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)为原料,采用类似的水热法制备出泡沫镍负载的锰钴双氢氧化物电极(作为对比样),记为 MnCo-OH/NF 电极,其中 MnCo-OH 的载量为 2.6 mg/cm<sup>2</sup>。

### 1.2 材料表征

物相分析采用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2700,Cu K $\alpha$  辐射,30 kV/30 mA,扫描速率为 3°/min)进行表征,形貌观察和微结构分析采用场发射扫描电子显微镜(SEM,Thermo Scientific Apreo 2C)和场发射扫描透射电子显微镜(STEM,Thermo Scientific Talos F200S G2,200 kV,配备能量色散 X 射线光谱仪 EDS 探测器,STEMHAADF 成像分辨率为 0.16 nm)。

### 1.3 电化学测试

金属磷化物及其复合物电极的电化学测试采用三电极体系:以所制备的 NiCoP@MnCo-OH/NF 等为工作电极,Pt 片为对电极,Hg/HgO 电极为参比电极,6 mol/L KOH 水溶液为电解液。循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试采用 CHI 660E 电化学工作站(上海辰华)。CV 测试自开路电势起扫,扫描速率为 0.05 mV/s;EIS 测试在稳定的开路电势下进行,频率范围自 105 Hz 至 0.01 Hz,交流电幅度为 5 mV。恒流充放电测试(GCD)采用 LAND 电池测试系统(蓝电 CT 2001A),所有测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与结构表征

NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的制备过程示意图如图 1 所示.首先,通过水热反应在镍泡沫基体上生长 NiCo-OH 纳米线阵列,然后在管式炉中氩气氛下对 NiCo-OH 进行原位低温磷化,得到 NiCoP 纳米线阵列,再通过水热反应在 NiCoP 表面上沉积一层 MnCo-OH,最终得到 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极.

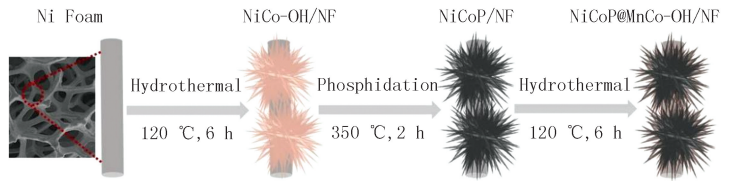


图1 NiCoP@MnCo-OH/NF电极的制备过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation process of NiCoP@MnCo-OH/NF electrode

图 2 为 NiCo-OH/NF、MnCo-OH/NF、NiCoP/NF 和 NiCoP@MnCo-OH/NF 的 XRD 谱及其局部放大图.所有样品在  $44.48^\circ$ 、 $51.83^\circ$  和  $76.35^\circ$  处出现的 3 个强衍射峰可归属为 NF 的特征峰,分别对应于金属 Ni (PDF 70-1849) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面.NiCo-OH 的 XRD 谱与标准的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (PDF 73-1520, 空间群 P-3m1) 和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (PDF 74-1057, 空间群 P-3m1) 的 XRD 谱相吻合,具有相同的结构和相似的结构参数,表明 NiCo-OH 为镍钴双金属氢氧化物.MnCo-OH 的 XRD 谱与标准的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (PDF 74-1057, 空间群 P-3m1) 和  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (PDF 73-1604, 空间群 P-3m1) 的 XRD 谱相吻合,表明 MnCo-OH 为锰钴双金属氢氧化物.NiCoP/NF 在  $40.99^\circ$  处出现的峰对应于 NiCoP (PDF 71-2336, P-62m) 的 (111) 晶面,而 NiCoP@MnCo-OH/NF 的 XRD 谱中除了 NF 的 3 个强峰外,在  $19.97^\circ$  和  $31.71^\circ$  处的峰与标准的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (PDF 74-1057, 空间群 P-3m1) 和  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (PDF 73-1604, 空间群 P-3m1) 的特征峰相吻合,应归属为锰钴共氢氧化物 (MnCo-OH),而  $40.99^\circ$  处的峰则对应于六方相 NiCoP (PDF 71-2336, 空间群 P-62m),表明 NiCoP@MnCo-OH/NF 中含有 NiCoP 和 MnCo-OH 相.

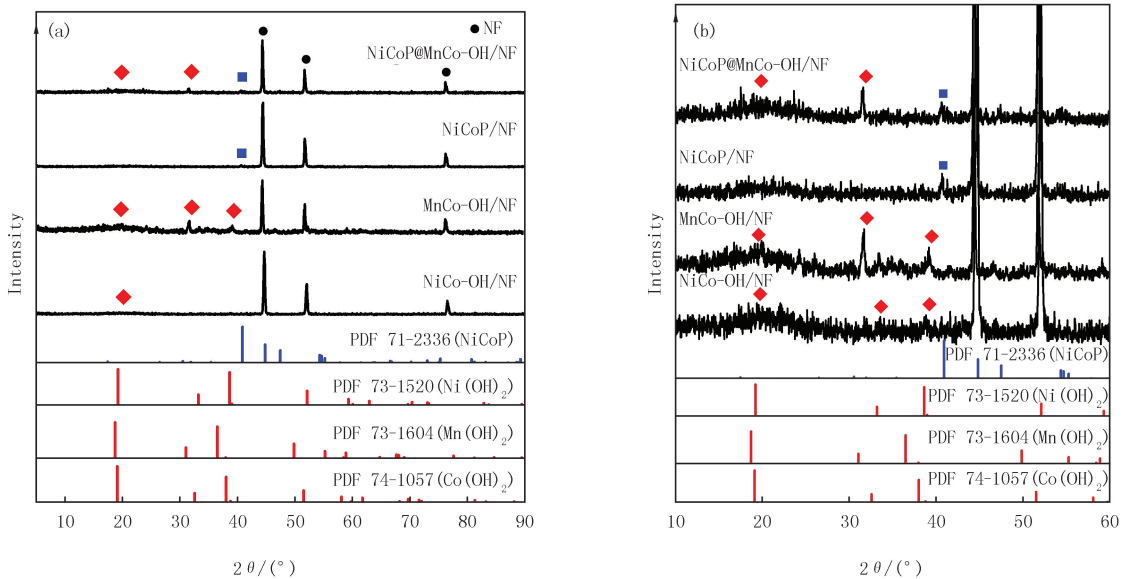


图2 样品的XRD谱(a)及其局部放大图(b)

Fig.2 XRD patterns(a) and corresponding close-up view(b) of the samples

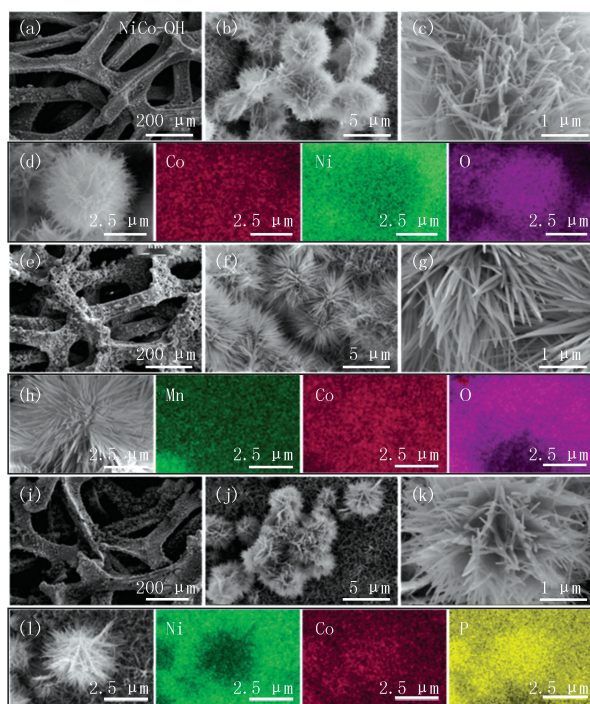
图 3(a-c) 为 NiCo-OH/NF 在不同放大倍率下的 SEM 照片.可以看出,在水热反应过程中,NF 表面均匀生长了大量 NiCo-OH 纳米线形成的纳米花样阵列.EDS 元素 mapping 图(图 3(d))表明,Ni、Co 和 O 元素呈均匀分布.与 NiCo-OH/NF 类似,MnCo-OH/NF 中的 MnCo-OH 也呈纳米花样阵列形貌(图 3(e-g)),但阵列中 MnCo-OH 纳米线的排列更有序,其中 Mn、Co 和 O 元素也呈均匀分布(图 3(h)).由图 3(i-l)可见,NiCo-OH 纳米花阵列经过原位低温磷化后,转变为 NiCoP 纳米花阵列,与其前驱体 NiCo-OH 的形貌基本保

持一致,且其中的 Ni、Co、P 元素呈均匀分布.由于磷酸化反应过程中的气体释放以及  $\text{PH}_3$  的侵蚀作用, NiCoP 纳米线表面略显粗糙,这意味着表面具有更多的电化学活性位点.在第二次水热反应过程中, MnCo-OH 均匀沉积在 NiCoP 表面(见图 4(a-c)),呈现由众多纳米线交叉互联所形成的具有网状结构形貌的 NiCoP@MnCo-OH.与 MnCo-OH 纳米线阵列(见图 3(e))和 NiCoP 纳米线阵列(见图 3(i))相比, NiCoP@MnCo-OH 纳米线表面略显粗糙,这意味着具有更多的活性位点.在第二次水热反应过程中, MnCo-OH 在 NiCoP 纳米线的表面生长,形成具有异质核壳结构的 NiCoP@MnCo-OH 复合物.由 EDS 元素分布 mapping 图(图 4(d))可见, NiCoP@MnCo-OH 中的 Ni、Co、Mn、P 和 O 元素呈均匀分布.

图 5(a)为 NiCoP@MnCo-OH/NF 单根纳米线的 TEM 照片,纳米线呈核壳结构,内核为 NiCoP 纳米线,直径约为 100 nm,在 NiCoP 纳米线表面清晰可见一厚约 15 nm 的 MnCo-OH 沉积层(壳层).图 5(b)为图 5(a)中方框标记区域的 HRTEM 照片,从中清晰可见 MnCo-OH 的晶格条纹,面间距为 0.28 nm,对应(100)晶面.图 5(c)为 NiCoP@MnCo-OH 纳米线表面选区电子衍射(SAED)图像,呈现有序的倒易点阵图案,反映纳米线表面层 MnCo-OH 的有序结构.图 5(d)为选区(图 5(d)上插图中方框所示区域)晶格条纹像及面间距(0.28 nm)对应于表面氢氧化物的(100)晶面.由图 5(e)可见, NiCoP@MnCo-OH 纳米线中 Ni、Co、Mn、P 和 O 元素呈均匀分布.

## 2.2 电化学性能

电化学测试结果中电流密度和比容量的数值均基于电极活性物质的质量(不包括 NF 的质量)计算得到.图 6(a)为 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极在 0.05 mV/s 扫速下前 3 圈的 CV 曲线,首次电势扫描从开路电势起扫,阳极扫描至 0.5 V(vs Hg/HgO),再反向阴极扫描至 0 V(vs Hg/HgO),完成首圈电势扫描.之后,在 0~0.5 V 电势范围内依次进行第 2 和第 3 圈电势扫描.由图 6(a)可见,首次阳极扫描过程中在约 0.53、0.10 和 0.45 V 出现 3 个明显的阳极氧化峰(其中前 2 个氧化峰与金属磷化物的首次不可逆阳极氧化反应有关<sup>[23]</sup>),阴极扫描过程中在约 0.33 V 呈现一明显的阴极还原峰.除首次阳极扫描外,后续的电势扫描过程中在 0~0.5 V 范围内始终出现一对氧化/还原峰,这归因于电极中氢氧化物的可逆氧化和还原反应.除了进行 CV 测试外,还对新制备的 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极进行初始的低电流密度(0.3 A/g)充放电循环活化(共 10 次循环).首次充电从开路电势充电至 0.5 V,再放电至 0.1 V.之后,在 0.1~0.5 V 范围内反复充放电循环 10 次,以对电极进行初始活化.图 6(b)为 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极在 0.3 A/g 电流密度下的前 3 次恒流充放电曲线,首次充电过程中在 0.55、0.10 和 0.45 V 左右出现 3 个充电电



(a-d) NiCo-OH/NF, (e-h) MnCo-OH/NF, (i-l) NiCoP/NF.

图3 不同放大倍率下样品的SEM照片和EDS mapping图

Fig. 3 SEM images with different magnifications and EDS mapping patterns of the samples

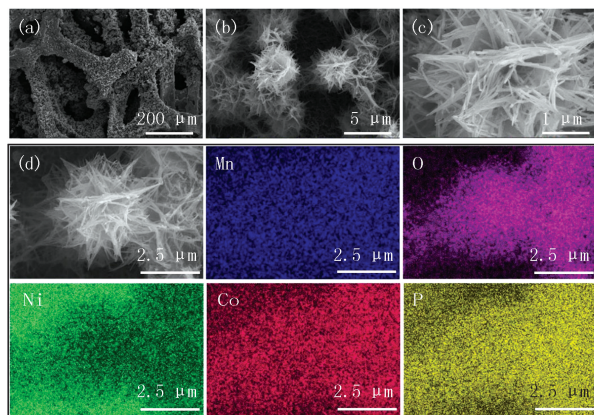


图4 NiCoP@MnCo-OH/NF在不同放大倍率下的SEM照片(a-c)和Mn、O、Ni、Co、P元素的EDS mapping图(d)

Fig. 4 SEM images(a-c) with different magnifications and EDS mapping patterns of Co, Ni and O elements(d) of NiCoP@MnCo-OH/NF

势平台,分别对应于 CV 中首次阳极扫描过程中的3个氧化峰.在后续 0.1~0.5 V 范围内的充放电曲线中仅呈现一充电电势平台和一放电电势平台(图 6(b)插图),且随循环次数增加,放电比容量逐渐增大,这些特征均与 CV 曲线的特征相吻合.图 6(c)显示的是 10 次充放电循环过程中放电比容量随循环次数的变化情况.在 10 次小电流充放电循环活化过程中,放电比容量随着循环次数的增加而逐渐增大,从第 1 次的 134.1 mAh/g 增大至第 10 次的 363.7 mAh/g,表明电极的电化学活性随着充放电次数的增加而逐渐增强.

图 6(d)为小电流充放电活化后不同扫速下的 CV 曲线,在 10~40 mV/s 扫速范围内皆可见一对氧化/还原峰,随扫速增大,峰电流逐渐增大,阳极和阴极峰电势分别向正向和负向逐渐移动.此后,在 0.3~10.0 A/g 电流密度范围内进行倍率性能测试,结果如图 6(e)所示.当充放电电流密度自 0.3 增大至 1.0 A/g 时,放电比容量反而由 363.7 增大至 402.6 mAh/g,此现象表明,在初始的 10 次小电流(0.3 A/g)充放电循环活化过程中,放电比容量虽然逐渐增大,但电极并未活化至最佳状态,因此在后续的 0.3、0.5 和 1.0 A/g 下充放电循环时,放电比容量仍然继续逐渐增大.当电流密度增大至 3.0 A/g 后,放电比容量随电流密度的增大而正常地减小,在 3.0、5.0 和 10.0 A/g 下的放电比容量分别为 360.6、322.9 和 270.0 mAh/g.当电流密度重新回到 0.3 A/g 时,放电比容量增大至 477.6 mAh/g,表明电极在经历由小到大的电流密度下经多次充放电循环后,其电化学活性进一步增强.电极在 1.0、3.0、5.0 和 10.0 A/g 电流密度下的典型充放电曲线示于图 6(f).

NiCo-OH/NF、MnCo-OH/NF 和 NiCoP/NF 电极在 0.05 mV/s 下的前 3 圈 CV 曲线、在 0.3 A/g 下的前 3 圈充放电曲线和不同电流密度下的典型充放电曲线如图 7 所示.由图 7 可见,不同电极的 CV 特征并不相同,其中 NiCoP/NF 电极的 CV 特征与 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极类似.从恒流充放电的结果来看,这 3 种电极的比容量皆明显小于 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的比容量.对比 MnCo-OH/NF 和 NiCoP/NF 电极在不同电流密度下的充放电曲线可知,在低电流密度下,MnCo-OH/NF 电极的比容量小于 NiCoP/NF 电

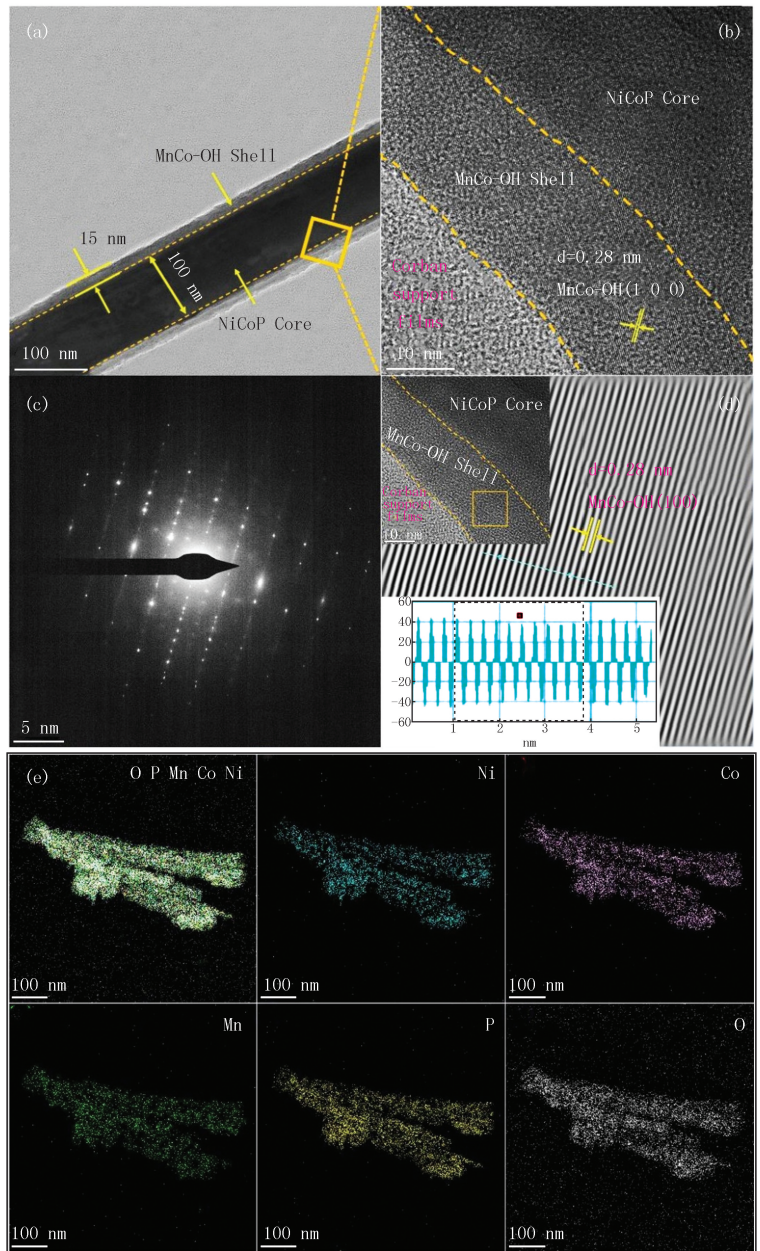


图5 NiCoP@MnCo-OH/NF的TEM照片(a), HRTEM照片(b), SAED图像(c), 选区晶格条纹图(d)和EDS元素mapping图(e)

Fig. 5 TEM image (a), HRTEM image (b), SAED image (c), selected area lattice fringe image (d) and EDS mapping patterns (e) of NiCoP@MnCo-OH/NF

极的比容量,但前者的倍率性能明显较优.对于 NiCoP@MnCo-OH/NF 复合材料电极来说,NiCoP 和 MnCo-OH 这两个组分的特性可在一定程度上互补,且两者具有协同效应,从而发挥出复合材料独特的性能优势.

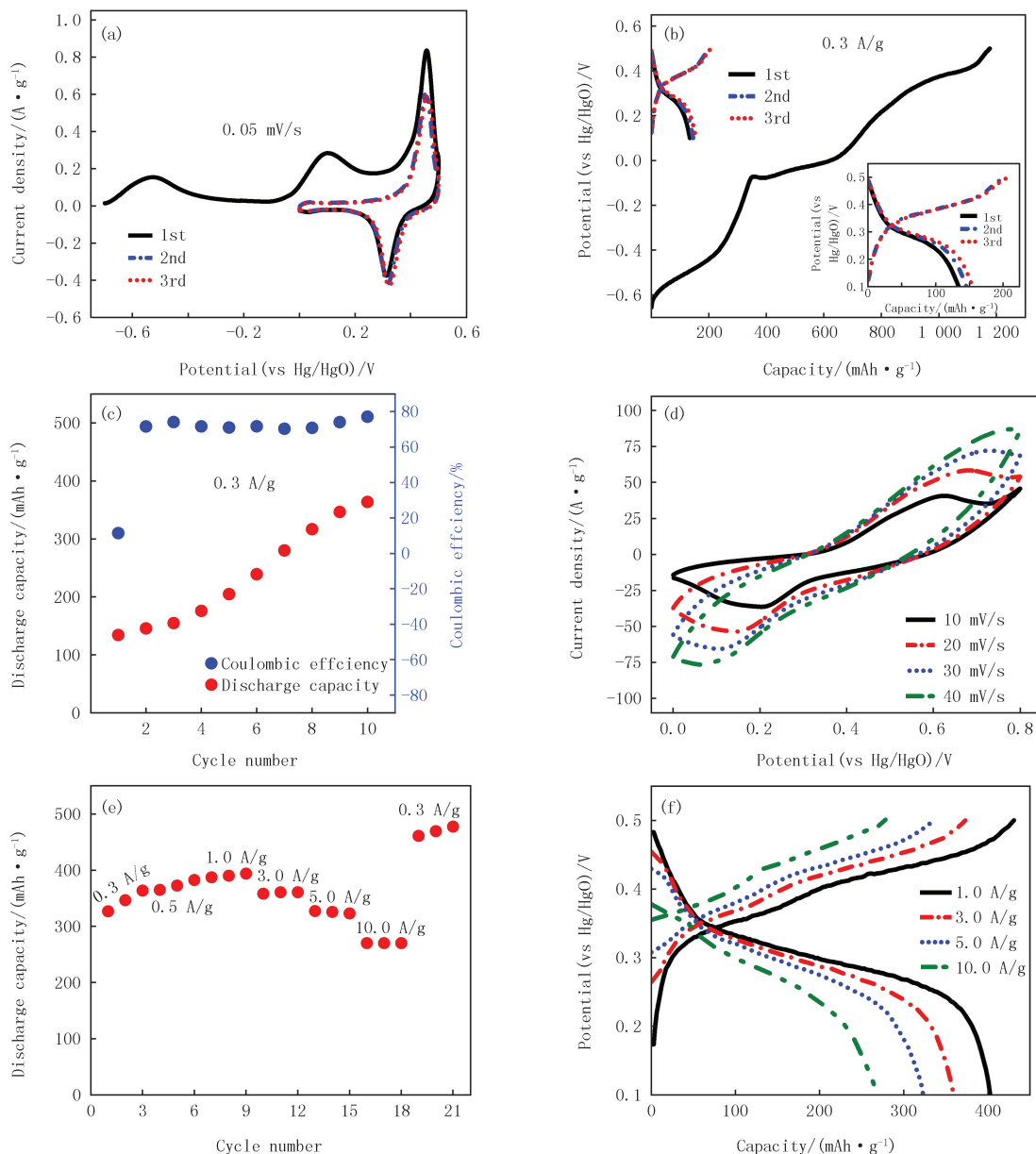


图6 NiCoP@MnCo-OH/NF电极在0.05 mV/s扫描速率下前3次循环的循环伏安曲线(a),在0.3 A/g电流密度下的前3圈充放电曲线(插图为0.1~0.5 V充放电曲线放大图)(b)和活化10圈的充放电比容量变化(c),不同扫描速率下的循环伏安曲线(d),倍率性能(e)和不同电流密度下的充放电曲线(f)

Fig. 6 First three cycles of CVs at the scan rate of 0.05 mV/s(a), first three cycles of charge/discharge curves (inset shows the amplified charge/discharge curves within 0.1~0.5 V) (b) and change of specific capacity during the initial charge/discharge activation for 10 cycles at the current density of 0.3 A/g(c), CVs at different scan rates(d), rate performance(e) and typical charge/discharge curves at different current densities(f) of NiCoP@MnCo-OH/NF electrode

图 8(a)所示为经小电流充放电活化后的 NiCo-OH/NF、MnCo-OH/NF、NiCoP/NF 和 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极在 0~0.8 V 范围内于 10 mV/s 扫速下的 CV 曲线.所有电极的 CV 曲线均呈现一对明显的氧化/还原峰,表现为典型的电池型电极特征,但其氧化/还原峰电势和峰电流各不相同.NiCoP@MnCo-OH 电极的氧化/还原峰电势介于 NiCoP/NF 和 MnCo-OH/NF 电极的氧化/还原峰电势之间,但其峰电流和 CV 曲线的面积却明显大于 NiCoP/NF 和 MnCo-OH/NF 电极的峰电流和曲线面积,表明具有更高的比容量.

图 8(b) 示出 4 种电极在 0.3 A/g 电流密度下的充放电曲线, 其特征与 CV 曲线的特征基本相吻合。NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的比容量明显高于 NiCoP/NF 和 MnCo-OH/NF 电极的比容量。从充电曲线来看, NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的充电电势明显低于其他电极的充电电势, 而放电中点电势仅略低于其他电极的放电中点电势。很显然, NiCoP@MnCo-OH/NF 电极之所以具有明显较高的放电比容量与其具有较高的充电比容量有关, 而较高的充电比容量似乎与该电极具有较低的充电电势有关。

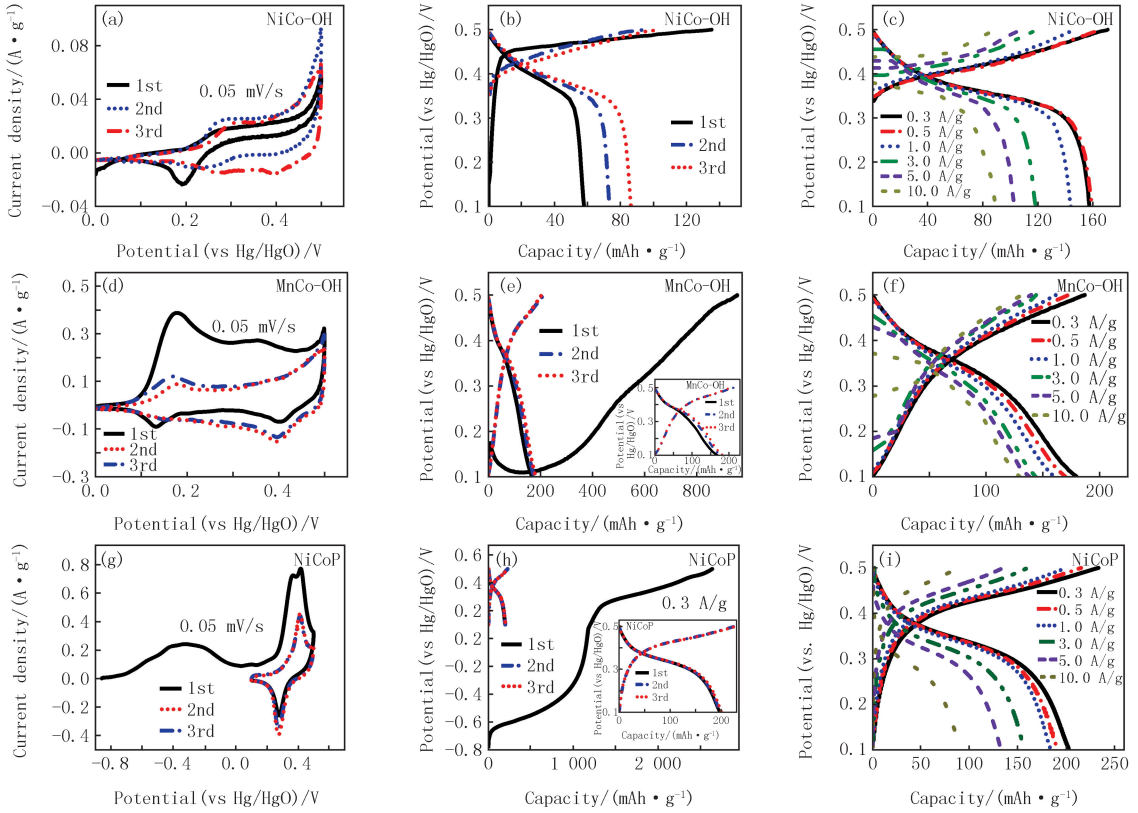


图 7 样品电极在 0.05 mV/s 的前 3 圈循环伏安曲线 (a, d, g)、在 0.3 A/g 下的前 3 圈充放电曲线 (b, e, h) 和不同电流密度下的典型充放电曲线 (c, f, i)  
Fig. 7 First three cycles of CVs at 0.05 mV/s (a, d, g), first three cycles of charge/discharge curves at 0.3 A/g (b, e, h) and typical charge/discharge curves at different current densities (c, f, i) of the sample electrodes

图 8(c) 为 4 种电极在 1.0~10.0 A/g 电流密度范围内的倍率性能, 当电流密度自 1.0 A/g 提高至 10.0 A/g 时, NiCo-OH/NF、MnCo-OH/NF、NiCoP/NF 和 NiCoP@MnCo-OH/NF 电极的容量保持率分别为 65.5%、82.0%、50.8% 和 68.5%, 其中 MnCo-OH/NF 电极表现出优异的倍率性能, NiCoP/NF 电极的倍率性能最差, 而 NiCoP@MnCo-OH/NF 的倍率性能介于 MnCo-OH/NF 和 NiCoP/NF 之间。在倍率性能测试后, 4 种电极在放电态下进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 其 Nyquist 图见图 8(d) (插图为高频区放大图)。其中, 高频弧的大小表示界面电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 的大小, 高频弧与横轴交点的坐标值表示欧姆电阻 ( $R_{\Omega}$ ) 的大小, 低频段直线表示 Warburg 扩散阻抗 ( $Z_w$ )<sup>[24]</sup>。NiCo-OH 的  $R_{\Omega}$  最大, 转变为 NiCoP 后  $R_{\Omega}$  明显变小。MnCo-OH、NiCoP 和 NiCoP@MnCo-OH 的  $R_{\Omega}$  分别为 0.003 33、0.004 01 和 0.002 82  $\Omega$ /g, 其中 NiCoP@MnCo-OH 的  $R_{\Omega}$  最小, 此外, NiCoP@MnCo-OH 的  $R_{ct}$  也较小。从低频区的 Warburg 扩散直线段来看, 在 MnCo-OH、NiCoP 和 NiCoP@MnCo-OH 3 个电极中, NiCoP 具有明显较大的扩散阻抗, 而 NiCoP@MnCo-OH 的扩散阻抗较小, 且 Warburg 扩散线的斜率较大。此结果表明, 在 NiCoP 纳米线表面沉积一层 MnCo-OH 纳米层后显著降低了 Warburg 扩散阻抗。MnCo-OH 良好的电子导电性 ( $R_{\Omega}$  较低) 以及 NiCoP@MnCo-OH 纳米线交叉网状结构有利于电子和 OH 离子传输, 增加电化学反应位点, 降低界面电荷传递电阻, 因此 NiCoP@MnCo-OH 电极表现出较高的活性物质利用率和比容量。如图 8(e) 所示, NiCoP@MnCo-OH 电极在 0.1~0.5 V 电势范围内于 10.0 A/g 电流密度下经 8 000 次充放电循环后, 放电比容量保持率为 69.2%, 表现出良好的循环稳定性。

以上电化学测试结果表明, NiCoP@MnCo-OH/NF 电极在碱性电解液中具有较高的比容量以及良好的倍率性能和循环稳定性. NiCoP@MnCo-OH 的电化学性能与文献报道的过渡金属磷化物/氢氧化物复合电极材料的电化学性能比较列于表 1. 由表 1 可知, 本研究中的 NiCoP@MnCo-OH/NF 核壳异质结构复合材料电极具有较好的电化学性能.

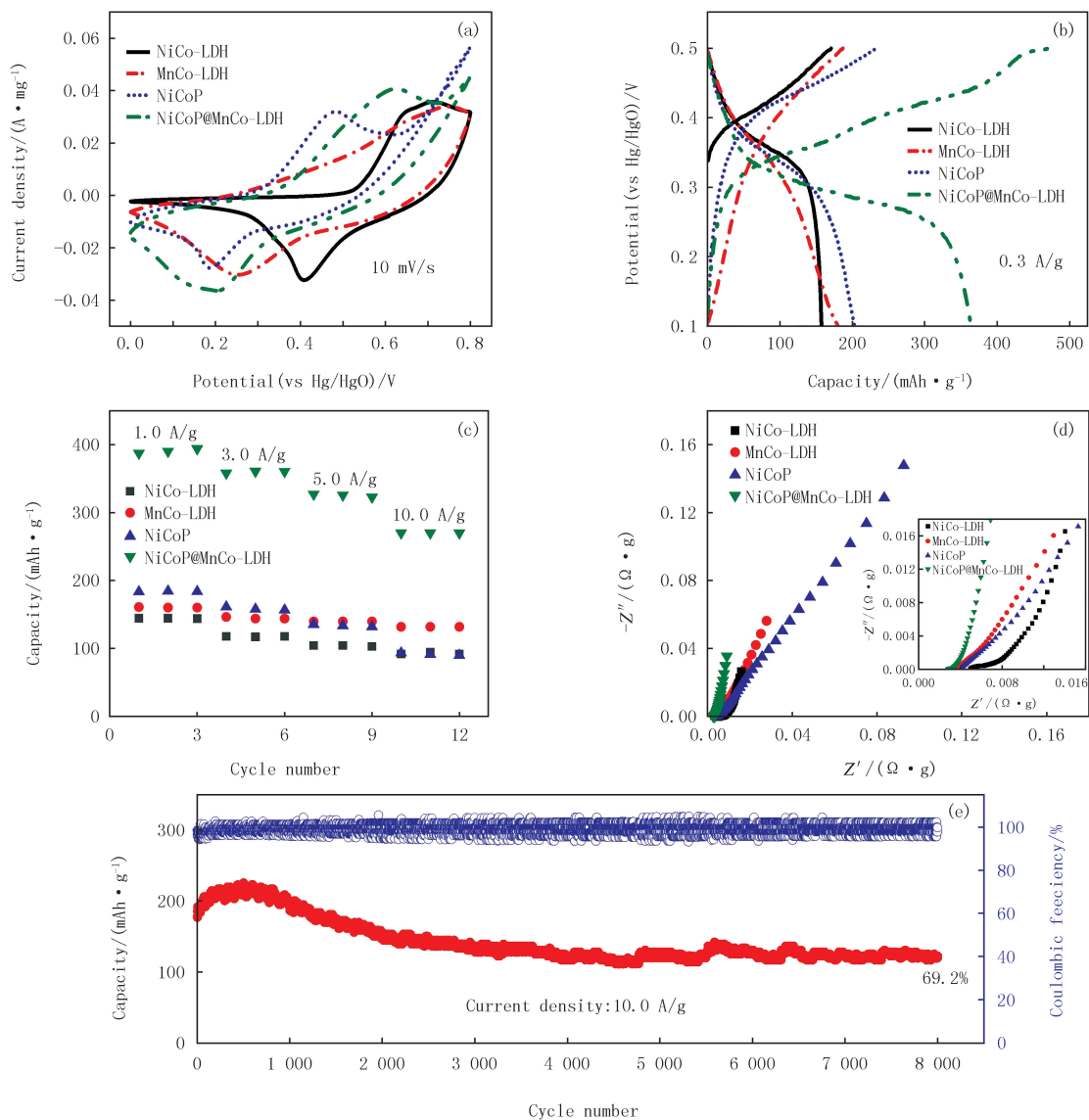


图8 样品电极在10 mV/s下的循环伏安曲线(a),在0.3 A/g下的充放电曲线(b),倍率性能(c),电化学阻抗谱(d); NiCoP@MnCo-OH/NF电极在10.0 A/g下的循环稳定性(e)

Fig. 8 CVs at 10 mV/s(a), charge/discharge curves at 0.3 A/g(b), rate performances(c) and EISs(d) of the sample electrodes; cycling performance of NiCoP@MnCo-OH/NF electrode at 10.0 A/g(e)

### 3 结论

通过水热磷化水热的方法制备出 NiCoP@MnCo-OH/NF 核壳异质结构纳米线阵列复合电极. 物理表征结果表明, 第一步水热反应得到泡沫镍负载的镍钴共氢氧化物纳米线阵列 (NiCo-OH/NF), 经原位低温磷化后得到 NiCoP/NF. 第二步水热反应使得 NiCoP 纳米线表面均匀沉积一纳米层锰钴共氢氧化物 (MnCo-OH), 最终得到泡沫镍支撑的具有独特纳米线阵列结构的 NiCoP@MnCo-OH/NF 复合材料电极, 其中的双金属磷化物和双金属氢氧化物皆具有良好的导电性, 且两种之间具有协同作用, 因而具有优异的电化学性



能.在 0.3 A/g 下的放电比容量高达 477.6 mAh/g,在 10.0 A/g 下也可达 270.0 mAh/g,在 10.0 A/g 下循环 8 000 次的容量保持率为 69.2%.

表 1 NiCoP@MnCo-OH 与文献报道的过渡金属磷化物/氢氧化物复合物的电化学性能比较

Tab. 1 Comparison of electrochemical performance of NiCoP@MnCo-OH with the reported transition metal phosphide/hydroxide composites

电极材料	小电流比容量	大电流比容量	循环稳定性	文献
FeCoP@CoNi-LDH	2 280.6 F/g(1 A/g)	1 222.2 F/g(20 A/g)	5 000(5 A/g,70.4%)	[25]
NiCoP/Co(OH) <sub>2</sub>	304 mAh/g(1 A/g)	242 mAh/g(20 A/g)	6 000(10 A/g,87%)	[26]
Ni-Co-P@LDHs	1 980 F/g(1 A/g)	1 689 F/g(10 A/g)	5 000(5 A/g,75.1%)	[27]
CuCoP@Ni(OH) <sub>2</sub>	230.6 mAh/g(2 mA/cm <sup>2</sup> )	198.9 mAh/g(20 mA/cm <sup>2</sup> )	6 000(6 mA/cm <sup>2</sup> ,73%)	[28]
NiCoP/NiCo-OH	1 100 F/g(1 A/g)	660 F/g(10 A/g)	1 000(5 A/g,97%)	[29]
NiP@CoAl-LDH	556 C/g(1 mA/cm <sup>2</sup> )	412 C/g(20 mA/cm <sup>2</sup> )	4 000(6 mA/cm <sup>2</sup> ,95.5%)	[30]
NiCoP@MnCo-OH	363.7 mAh/g(0.3A/g)	270 mAh/g(10.0 A/g)	7 000(10.0 A/g,70.8%)	本工作

### 参 考 文 献

- [1] 汤宏伟,秦亚雷,侯燕,等.沉淀法制备 Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2.05</sub>及其水基超级电容器性能测试[J].河南师范大学学报(自然科学版),2017,45(3):102-105.  
TANG H W, QIN Y L, HOU Y, et al. Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2.05</sub> via chemical precipitation synthesis as an electrode material for aqueous Na-ion supercapacitors[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2017, 45(3): 102-105.
- [2] 李顺英,陈新.多孔纳米 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的制备及其电化学性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2019,47(6):76-81.  
LI S Y, CHEN X. Preparation and electrochemical properties of porous nano-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2019, 47(6): 76-81.
- [3] WU H, NI Y H, WANG M F, et al. Shape-controlled synthesis and performance comparison of Ni<sub>2</sub>P nanostructures[J]. CrystEngComm, 2016, 18(27): 5155-5163.
- [4] GONG N, DENG C X, WU L L, et al. Structural diversity and electronic properties of 3d transition metal tetraphosphides, TMP<sub>4</sub> (TM = V, Cr, Mn, and Fe)[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(15): 9385-9392.
- [5] WANG W W, ZHANG L, XU G C, et al. Structure-designed synthesis of CoP microcubes from metal-organic frameworks with enhanced supercapacitor properties[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(16): 10287-10294.
- [6] RANGANATHA S, MUNICHANDRAIAH N. Solvothermal synthesis of mesoporous NiCoP for high performance electrochemical supercapacitors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 224: 124-128.
- [7] ZHU G L, YANG L, WANG W Y, et al. Hierarchical three-dimensional manganese doped cobalt phosphide nanowire decorated nanosheet cluster arrays for high-performance electrochemical pseudocapacitor electrodes[J]. Chemical Communications, 2018, 54(66): 9234-9237.
- [8] LI C Y, WANG J, YAN Y, et al. MOF-derived NiZnCo-P nano-array for asymmetric supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137108.
- [9] AGARWAL A, SANKAPAL B R. Metal phosphides: topical advances in the design of supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(36): 20241-20276.
- [10] LI H, LI Q, WEN P, et al. Colloidal cobalt phosphide nanocrystals as trifunctional electrocatalysts for overall water splitting powered by a zinc-air battery[J]. Advanced Materials, 2018, 30(9): 1705796.
- [11] LIANG H F, XIA C, JIANG Q, et al. Low temperature synthesis of ternary metal phosphides using plasma for asymmetric supercapacitors[J]. Nano Energy, 2017, 35: 331-340.
- [12] JIN Y H, ZHAO C C, JIANG Q L, et al. Mesoporous NiCoP microflowers as a superior electrode material for supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2018, 450: 170-179.
- [13] CHO E C, CHANG-JIAN C W, LEE K C, et al. Ternary composite based on homogeneous Ni(OH)<sub>2</sub> on graphene with Ag nanoparticles as nanospacers for efficient supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2058-2067.
- [14] CONG Y, JIANG T T, DAI Y M, et al. 3D network structure of Co(OH)<sub>2</sub> nanoflakes/Ag dendrites via a one-step electrodeposition for high-performance supercapacitors[J]. Materials Research Bulletin, 2023, 157: 112013.
- [15] CHENG Y W, ZHANG H B, VARANASI C V, et al. Improving the performance of cobalt-nickel hydroxide-based self-supporting electrodes for supercapacitors using accumulative approaches[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(11): 3314-3321.
- [16] HE L, LIU H, LUO W, et al. One-step electrodeposited Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> nanosheet arrays as cathode for asymmetric on-chip micro-su-

- percapacitors[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(22): 223903.
- [17] ZHANG R R, TU Q, LI X R, et al. Template-free preparation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanosphere as high-performance electrode material for advanced supercapacitor[J]. Nanomaterials, 2022, 12(13): 2216.
- [18] BAI X, LIU Q, LIU J Y, et al. Hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanosheet arrays for isolated all-solid state supercapacitor electrodes with superior electrochemical performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 35-45.
- [19] CHEN F S, WANG H, JI S, et al. Core-shell structured Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>@Co(OH)<sub>2</sub> nano-wires grown on Ni foam as binder-free electrode for asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 48-57.
- [20] WANG S F, XIAO Z Y, ZHAI S R, et al. A high-temperature phosphorization for synthesis of core-shell Ni-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>@C nanocomposite-immobilized sponge-like P-doped porous carbon with excellent supercapacitance performance[J]. Electrochimica Acta, 2019, 309: 197-208.
- [21] ZONG Q, YANG H, WANG Q Q, et al. Three-dimensional coral-like NiCoP@C@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoarrays as battery-type electrodes to enhance cycle stability and energy density for hybrid supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1-11.
- [22] LIANG H Y, LIN J H, JIA H N, et al. Hierarchical NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH hybrid electrodes on carbon cloth for excellent supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(31): 15040-15046.
- [23] WEI X F, YUAN A B, XU J Q. High-specific capacity cathodes based on amorphous trimetallic NiCoMn-P phosphide nanowire arrays[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(15): 14498-14512.
- [24] ZHOU Y, ZHAO S H, YU X B, et al. Metal-organic framework templated fabrication of Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanoarrays for high-performance supercapacitors[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(2): 427-436.
- [25] WAN L, CHEN D Q, LIU J X, et al. Construction of FeNiP@CoNi-layered double hydroxide hybrid nanosheets on carbon cloth for high energy asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2020, 465: 228293.
- [26] WANG H Y, ZHU Y L, ZONG Q, et al. Hierarchical NiCoP/Co(OH)<sub>2</sub> nanoarrays for high-performance asymmetric hybrid supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: 134746.
- [27] ZHAN J H, YANG H, ZHANG Q L, et al. Multi-step electrodeposited Ni-Co-P@LDH nanocomposites for high-performance interdigital asymmetric micro-supercapacitors[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(16): 6242-6253.
- [28] LI X L, HUANG J J, WANG L, et al. Hierarchical honeycomb-like networks of CuCo-P@Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet arrays enabling high-performance hybrid supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 838: 155626.
- [29] LI X, WU H J, ELSHAHAWY A M, et al. Cactus-like NiCoP/NiCo-OH 3D architecture with tunable composition for high-performance electrochemical capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(20): 1800036.

## Preparation of nickel foam-loaded NiCoP@MnCo-OH cathode and its electrochemical performance

Wei Xuefei, Gao Tiange, Yuan Anbao, Xu Jiaqiang

(Department of Chemistry, College of Sciences; Novel Energy and Sensing Technology Laboratory, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** A nickel foam(NF)-loaded core-shell-structured nanowire array composite electrode(NiCoP@MnCo-OH/NF) consisting of nickel cobalt phosphide coated with manganese cobalt hydroxide is prepared via hydrothermalphosphidation-hydrothermal procedure, and its structure, morphology and electrochemical performance as a cathode for alkaline energy storage devices are characterized. The experimental results show that the discharge specific capacity of the electrode is high up to 477.6 mAh/g at the current density of 0.3 A/g and remains 270.0 mAh/g at the high current density of 10.0 A/g, which are far superior to those of the NiCoP/NF and MnCo-OH/NF electrodes. After 8 000 cycles at 10.0 A/g, the capacity retention rate is 69.2%. The excellent electrochemical performance is attributed to the good electrical conduction of the NiCoP and MnCo-OH as well as the unique nanowire coreshell heterostructure and the synergy between the two components of the composite.

**Keywords:** nickel cobalt phosphide; manganese cobalt hydroxide; composite cathode; coreshell structure; electrochemical performance