

高性能镍钴层状双金属氢氧化物的制备及其电化学性能研究

冯艳艳 黄宏斌 张心桔 易亚军 杨文

Synthesis and electrochemical properties of Ni-Co layered double hydroxides with high performance

Feng Yan-Yan Huang Hong-Bin Zhang Xin-Ju Yi Ya-Jun Yang Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 248202 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.248202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.248202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于镍泡沫支撑的 Co_3O_4 纳米多孔结构的高性能超级电容器电极

Co_3O_4 mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes

物理学报.2017, 66(12): 128201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.128201>

高性能镍钴层状双金属氢氧化物的制备及其电化学性能研究*

冯艳艳 黄宏斌 张心桔 易亚军 杨文†

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西电磁化学功能物质重点实验室, 桂林 541004)

(2017年7月25日收到; 2017年9月8日收到修改稿)

分别选用四种不同阴离子的镍、钴金属盐作为镍源和钴源, 通过简单的水热法合成镍钴双金属氢氧化物, 并对双金属氢氧化物的形貌结构及其电化学性能进行表征分析, 以研究镍源和钴源阴离子的种类对所得材料形貌结构及其电化学性能的影响. 结果表明: 不同的镍、钴金属盐不仅影响着双金属氢氧化物的形貌结构, 而且对其电化学性能也有很大的影响, 其中, 以硫酸镍和硫酸钴合成的镍钴双金属氢氧化物具有片层形貌结构和优异的电化学性能, 在电位窗口为0.45 V、电流密度为1 A/g时, 其比电容值可达1551 F/g.

关键词: 水热法, 双金属氢氧化物, 比电容**PACS:** 82.45.Yz, 82.47.Uv**DOI:** 10.7498/aps.66.248202

1 引言

随着人类社会的迅猛发展, 能源危机和环境污染问题日益突出, 传统的不可再生能源如煤、天然气等也日益枯竭, 因此开发利用高效、环保的“绿色”新能源和新能源存储设备是非常有必要的^[1-3]. 电化学电容器也叫做超级电容器, 由于其充放电速率快、电容密度高、循环寿命长等优点, 已成为下一代电源设备中最有希望的“候选者”^[4,5].

决定超级电容器性能的最主要因素是超级电容器的电极材料. 目前超级电容器的电极材料可分为三大类: 碳材料^[6]、过渡金属氧化物和氢氧化物^[5,7]、导电聚合物^[8,9]. 其中, 碳材料是通过吸附电解液中的离子在电极表面形成双电层来进行能量的存储, 有很好的循环稳定性和功率特性, 但储存的能量较少; 而过渡金属氧化物和氢氧化物及导电聚合物则主要是通过高度可逆的氧化还原反应

来进行能量存储, 因此它们一般具有较高的比电容^[10-12]. 相对于过渡金属氧化物和氢氧化物, 导电聚合物虽然具有高的比功率和比能量特性, 但由于导电聚合物的稳定性较差, 限制了其作为电极材料在超级电容器方面的进一步发展^[7,9].

双金属氢氧化物通过调节两种不同金属氢氧化物的微观结构, 从而实现它们之间的优势互补, 使其赝电容性能得到最大程度的利用^[13]. 双金属氢氧化物具有类水滑石层状结构, 层间阴离子具有可调性和多样性, 并且不同的插层阴离子对其电化学性能有很大的影响^[14,15]. 目前, 双金属氢氧化物的研究主要有镍钴^[16]、钴铝^[17]、镍铁^[18]、镍铝^[19]氢氧化物等. 由于镍钴氢氧化物价格低廉、毒性较低且具有较好的电化学性能, 所以受到了广大研究者的青睐^[16,20]. 因此, 本文分别选用四种不同阴离子的镍、钴金属盐作为镍源和钴源, 通过研究镍源和钴源的种类对所得材料形貌结构及其电化学性能的影响以获得性能优异的超级电容器电极材料.

* 国家自然科学基金(批准号: 21606058)、广西中青年骨干教师基础能力提升项目(批准号: 2017KY0268)、广西电磁化学功能物质重点实验室基金(批准号: EMFM20161204)和桂林理工大学博士科研启动基金(批准号: 002401003512)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangwen167@163.com

2 实验材料与方法

2.1 样品制备

选用四种含有不同阴离子的镍、钴金属盐 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为镍源和钴源以制备镍钴双金属氢氧化物, 控制镍钴摩尔比为 1 : 2 (总摩尔数为 3 mmol). 分别称取 1 mmol 镍金属盐和 2 mmol 钴金属盐加入到 100 mL 烧杯中, 向烧杯中加入 70 mL 蒸馏水并搅拌, 待其充分溶解后加入 4.5 mmol 沉淀剂六次甲基四胺, 搅拌 15 min 后, 将溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 于 95 °C 恒温条件下反应 10 h, 反应结束后将其取出并自然冷却至室温. 对所得材料进行抽滤, 用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次, 然后置于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 收集样品并依次命名为 $\text{Ni-Co}(\text{NO}_3)$, $\text{Ni-Co}(\text{Ac})$, $\text{Ni-Co}(\text{Cl})$ 和 $\text{Ni-Co}(\text{SO}_4)$.

2.2 样品表征

利用荷兰 PANalytical 帕纳科公司生产的 XPer Power 型 X 射线衍射仪对样品的结构进行表征; 利用日本日立公司生产的 SU5000 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌进行分析.

2.3 电化学性能测试

将所制备的样品、乙炔黑、粘结剂 (PVDF) 按照质量比为 85 : 10 : 5 进行混合, 加入少量的氮甲基吡咯烷酮进行研磨, 得到均匀糊状物质涂抹在 1 cm² 的泡沫镍基底上, 在 100 °C 下干燥 12 h, 之后用压片机进行压片并称重, 即得到所制备样品的电极材料.

使用石墨片 (3.5 cm × 1.5 cm) 作为对电极, Hg/HgO 电极作为参比电极, 制备样品的电极材料为工作电极, 电解液为 2 mol/L 氢氧化钾溶液, 利用辰华 CHI660D 电化学工作站分别进行循环伏安测试、恒电流充放电测试、交流阻抗测试及循环稳定性测试. 循环伏安测试所采用的电位窗口为 0—0.6 V, 恒电流充放电测试所采用的电位窗口

为 0—0.45 V, 交流阻抗测试所采用的初始电位为 0.3 V 和振幅为 5 mV. 根据恒电流充放电所获得的参数来计算样品的比电容, 其表达式为

$$C = I \times \Delta t / (\Delta V \times m),$$

式中, I 为放电电流; Δt 为放电时间; ΔV 为放电电位窗口; m 为活性物质的质量.

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

图 1 为所制备镍钴双金属氢氧化物的 X 射线衍射图. 可以看出四种样品均出现了 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 标准谱 (JCPDS, No. 38-0715) 所特有的 (003), (101), (110) 等晶面的特征衍射峰, 具有类水滑石结构. 由于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 结构相似, 它们的衍射峰位置也十分相近, 所以属于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的相并不能被很好地区分开来. 但对于 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, 可以通过观察特征衍射峰来进行区别. 如图 1 所示, 样品 $\text{Ni-Co}(\text{NO}_3)_2$ 分别在 $2\theta = 9.77^\circ$ 处出现了 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 所特有的 (003) 晶面的特征衍射峰和 $2\theta = 19.09^\circ$ 处出现了 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 所特有的 (001) 晶面的特征衍射峰, 这说明以硝酸镍和硝酸钴合成的镍钴双金属氢氧化物既有 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 同时又有 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的存在, 而对于其他三个样品并未观察到 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 所特有的特征衍射峰, 所以其他三个样品主要是以 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的形式存在. 根据文献 [15, 21] 报道,

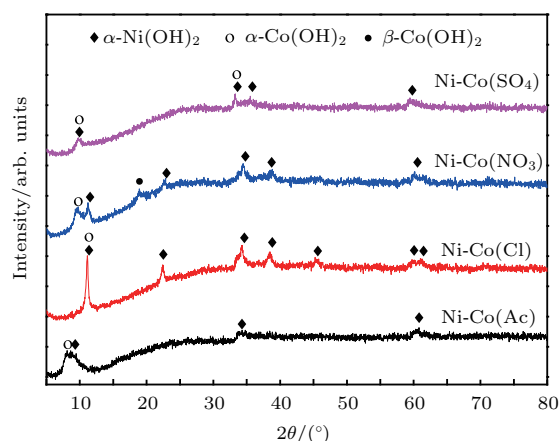


图 1 (网刊彩色) 样品的 X 射线衍射图

Fig. 1. (color online) X-ray diffraction patterns of the samples.

无机阴离子与层板间羟基的结合能力大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 结合能力越大越容易进入层板间. 因此, 硝酸镍和硝酸钴所合成的镍钴双金属氢氧化物有 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 存在, 可能是由于 NO_3^- 与层板间的结合力太弱, 一部分 NO_3^- 不能作为插层阴离子进入层板之间.

图2展示了所制备镍钴双金属氢氧化物的SEM图. 从图2(d)可以看出, 以硫酸镍和硫酸钴作为镍源和钴源所合成的镍钴双金属氢氧化物

具有较薄的片状结构, 褶皱明显且疏松的堆积在一起; 以氯化镍和氯化钴(图2(b))与以硝酸镍和硝酸钴(图2(c))合成的镍钴双金属氢氧化物成厚实的片状结构; 而以醋酸镍和醋酸钴(图2(a))合成的镍钴双金属氢氧化物成块状结构. 材料的形貌结构对其电化学性能具有很大的影响. 一般来说, 疏松分散的片层结构具有较大的外表面积, 能够提供丰富的活性位点, 使得活性材料得到充分利用, 从而具有较好的电化学性能[7].

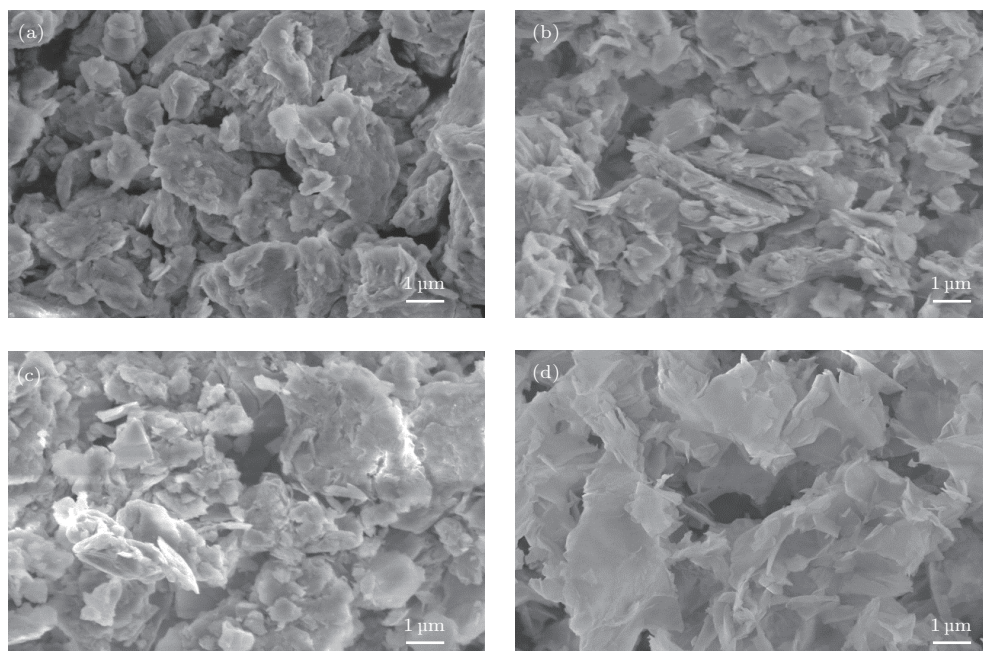


图2 样品的SEM图 (a) Ni-Co(Ac); (b) Ni-Co(Cl); (c) Ni-Co(NO₃); (d) Ni-Co(SO₄)

Fig. 2. SEM images of (a) Ni-Co(Ac), (b) Ni-Co(Cl), (c) Ni-Co(NO₃), and (d) Ni-Co(SO₄).

3.2 电化学性能

图3是样品在10, 20, 30, 50 mV/s扫速下的循环伏安曲线. 从图3可以看出, 随着扫描速度的增加, 样品都有峰电位向两侧发生偏移的趋势, 并且峰电流的强度也随之增强. 在同一扫描速度下, 四个样品的电流响应值大小顺序为: Ni-Co(SO₄) > Ni-Co(Cl) > Ni-Co(NO₃) > Ni-Co(Ac), 对应循环伏安闭合曲线的积分面积大小顺序为 Ni-Co(SO₄) > Ni-Co(Cl) > Ni-Co(Ac) > Ni-Co(NO₃). 一般来说, 循环伏安闭合曲线的积分面积越大, 其比电容越大. 因此, 从循环伏安测试结果可以看出, 以硫酸盐为前驱体所得样品的电容

储能性能较好.

图4(a)为样品在1 A/g时的恒电流放电曲线, 图4(b)为比电容与电流密度关系. 由图4(a)可知, 样品的放电时间大小顺序依次为 Ni-Co(SO₄) > Ni-Co(Cl) > Ni-Co(Ac) > Ni-Co(NO₃), 说明以硫酸镍和硫酸钴合成的镍钴双金属氢氧化物具有更好的电容性能. 从图4(b)可以看出, 当电流密度为1 A/g时, 样品 Ni-Co(SO₄), Ni-Co(Cl), Ni-Co(Ac) 及 Ni-Co(NO₃) 的比电容分别为 1551.1, 440.7, 337.8, 141.6 F/g, 且随着电流密度逐渐增大, 四个样品的比电容均呈减小的趋势. 这是因为当电流密度增大时, 电极材料的部分活性物质来不及参与氧化还原反应, 从而导致样品的比电容下降.

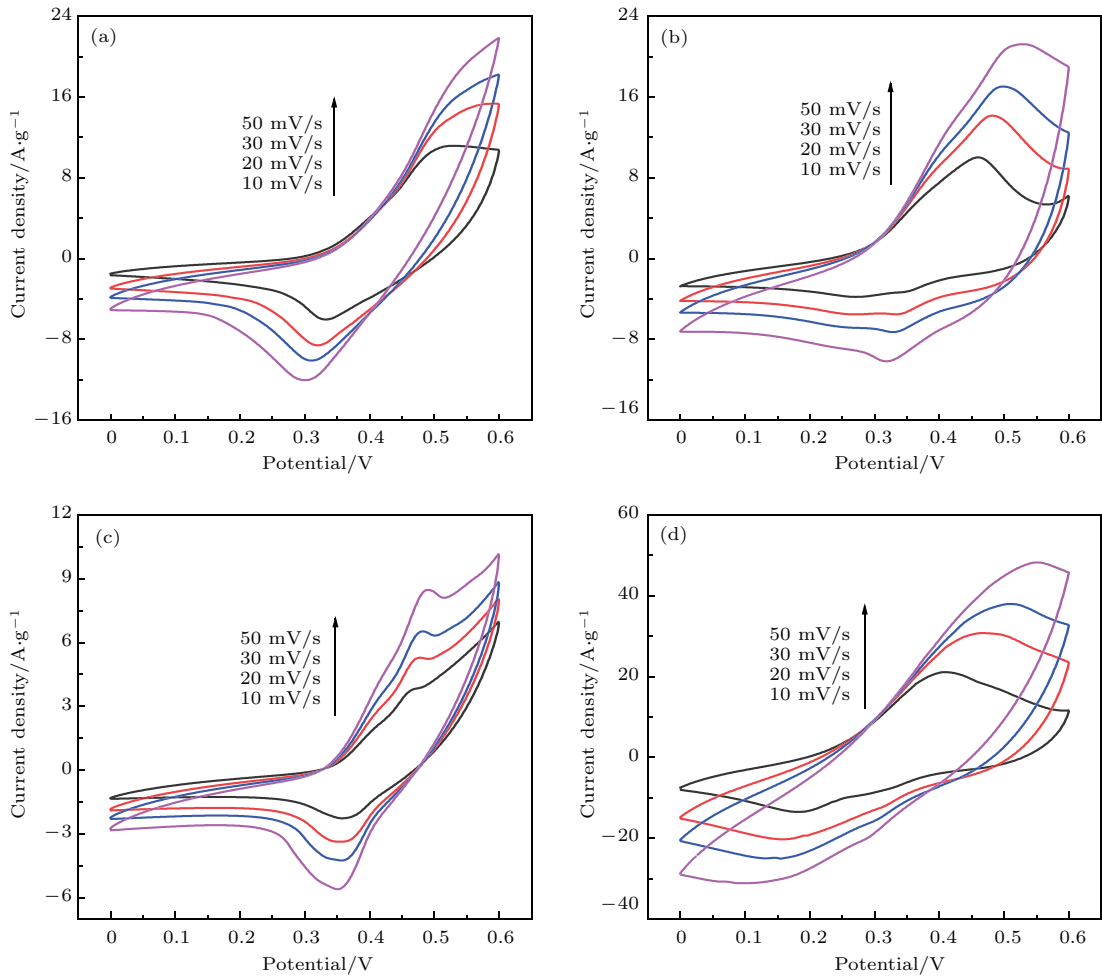


图3 (网刊彩色) 样品在不同扫描速度下的循环伏安曲线 (a) Ni-Co(Ac); (b) Ni-Co(Cl); (c) Ni-Co(NO₃); (d) Ni-Co(SO₄)

Fig. 3. (color online) Cyclic voltammetry curves of (a) Ni-Co(Ac), (b) Ni-Co(Cl), (c) Ni-Co(NO₃), and (d) Ni-Co(SO₄).

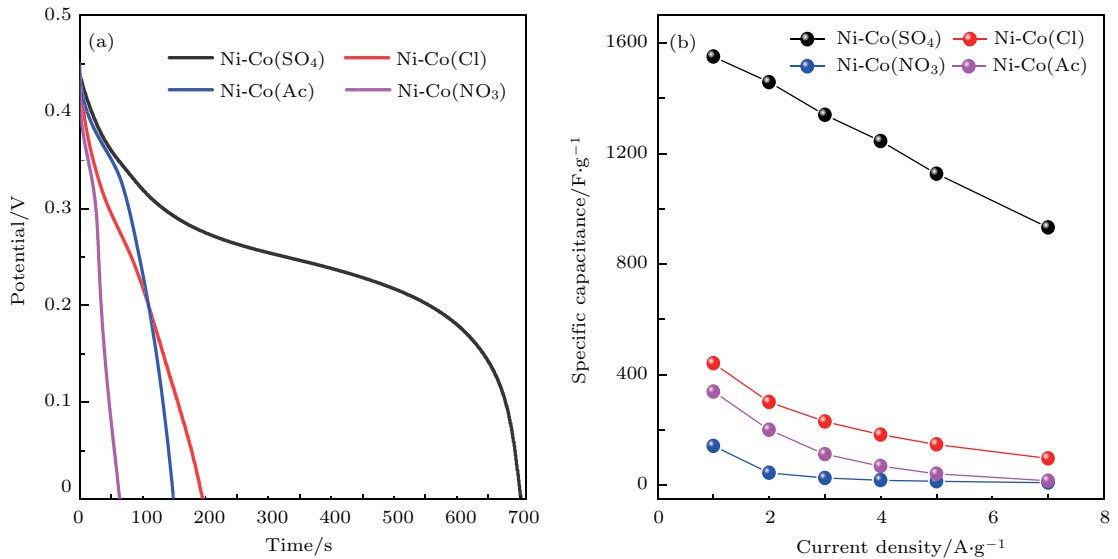


图4 (网刊彩色) (a) 样品在 1 A/g 时的恒电流放电曲线; (b) 比电容与电流密度关系

Fig. 4. (color online) (a) Galvanostatic discharge curves of the samples at a current density of 1 A/g and (b) the specific capacitance as a function of current densities.

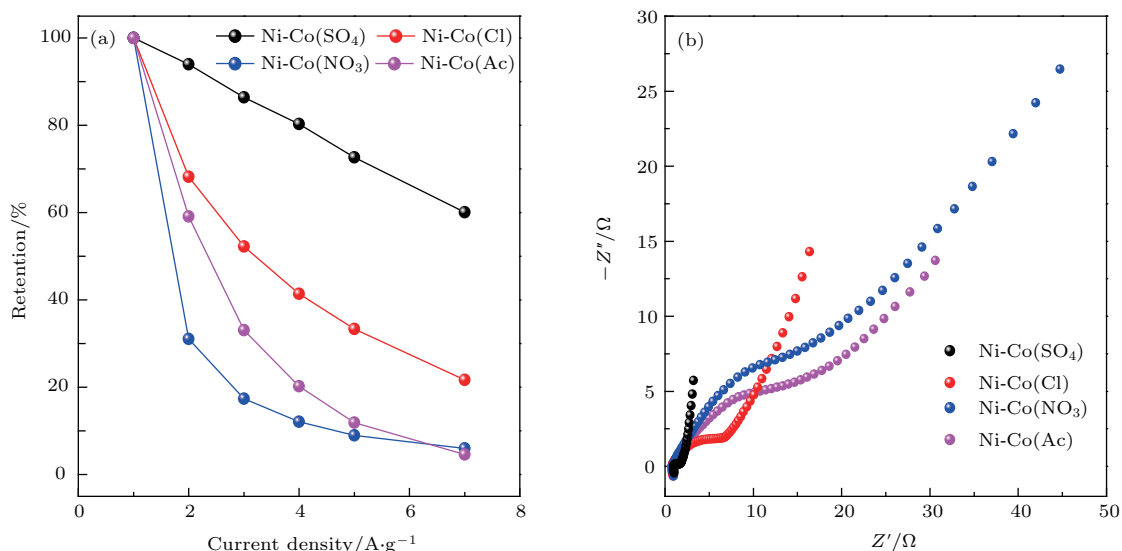


图5 (网刊彩色) 样品的 (a) 比电容剩余率与电流密度关系图及 (b) 交流阻抗谱图

Fig. 5. (color online) (a) The retention as a function of current densities and (b) impedance spectra of the samples.

图5(a)为样品的比电容剩余率与电流密度关系图. 由图5(a)可以看出, 样品Ni-Co(SO₄)和Ni-Co(Cl)的倍率性能要优于Ni-Co(Ac)和Ni-Co(NO₃). 当电流密度增加至7倍时, 样品Ni-Co(SO₄), Ni-Co(Cl), Ni-Co(Ac)和Ni-Co(NO₃)的比电容剩余率分别为60.1%, 21.7%, 4.6%和6.0%. 可以得出: 样品Ni-Co(SO₄)具有优异的电容性能和倍率性能, 这归结于其具有疏松的片层结构, 作为电极材料时可以与电解液充分接触, 降低电解液活性离子的扩散阻力. 而其他三个样品的结构厚实紧密, 电解液不能进入电极材料内部, 提供赝电容的氧化还原反应只能发生在电极材料的表面或近表面, 最终导致其比容量小、倍率性能差.

为了研究不同阴离子的镍、钴金属盐对合成镍钴双金属氢氧化物电极材料电阻的影响, 对四个样品电极进行交流阻抗测试, 测试结果如图5(b)所示. 图中每条曲线都由三部分组成: 第一部分是位于高频区的半圆形区域, 半圆与横轴的第一个交点为欧姆阻抗, 半圆的直径代表着电极的电荷转移电阻(R_{ct}), 半圆越大, 电子转移阻力越大; 第二部分是中频区近45°角直线部分, 代表了电解液在材料中的扩散阻力; 第三部分是位于低频区的近垂直线部分, 反映的是超级电容器电极材料的电容性能^[17]. 从图5(b)可以看出, 样品的电子转移电阻大小顺序为 $R[\text{Ni-Co}(\text{SO}_4)] < R[\text{Ni-Co}(\text{Cl})] < R[\text{Ni-Co}(\text{Ac})] < R[\text{Ni-Co}(\text{NO}_3)]$, 说明样品Ni-Co(SO₄)有着更好的电子传输能力. 由低

频区的近垂直线部分可以看出, 相对于其他三个样品, 样品Ni-Co(SO₄)的直线斜率更大, 这说明其具有更好的电容性能. 因此, 以硫酸盐作为前驱体制备的样品具有较好的电容值和倍率性能可归结于其片层疏松堆积结构和较低电子转移阻力.

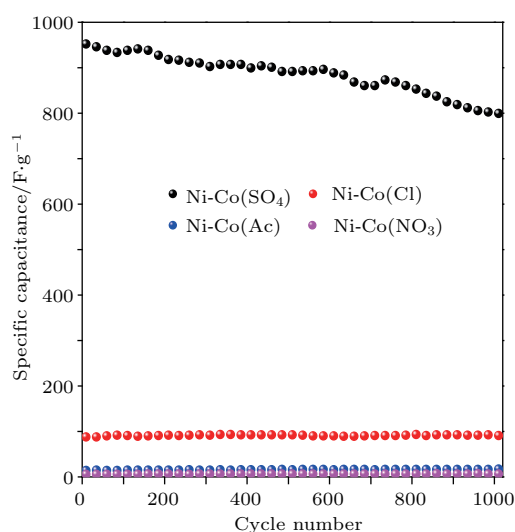

 图6 (网刊彩色) 样品在电流密度7 A/g时的循环稳定曲线
 Fig. 6. (color online) Cycling stability at the current density of 7 A/g of the samples.

图6为样品在电流密度为7 A/g时的循环稳定曲线. 样品Ni-Co(SO₄)的比电容保持率为初始值的84%, 而其他三个样品的比电容保持率依次为: Ni-Co(Cl)为初始值的103.8%, Ni-Co(Ac)为初始值的122.2%, Ni-Co(NO₃)为初始值的110.7%. 虽然这三个样品都有很好的电容保持率, 但它们的电

容性能较差. 相对于样品 Ni-Co(SO₄), 这三个样品的比电容要小很多, 完成1000次充放电所需时间也更少. 这三个样品的结构都比较致密, 开始阶段的氧化还原反应更多是发生在活性物质的表面, 反应进行一段时间后, 电解液可以扩散到活性物质的近表面, 从而会有相对多的活性物质参与氧化还原反应, 同时短时间内活性物质的脱落也较少. 相反, 样品 Ni-Co(SO₄) 完成1000次充放电需要很长时间, 而且长时间浸泡在电解液中会造成更多的活性物质脱落.

为了研究循环前后样品表面电阻的变化, 对循环前后的四组样品进行交流阻抗测试, 结果如图7所示. 可以看出, 经过1000次循环后, 样品 Ni-Co(SO₄) 的转移电阻明显增大, 而其他三个样品的转移电阻反而减小了. 对循环前后的四组样品

进行SEM测试, 结果如图8所示. 与循环前相比, 循环后样品 Ni-Co(SO₄) 的片层结构表面发生了很大的变化, 而其他三个样品 Ni-Co(Cl), Ni-Co(Ac), Ni-Co(NO₃) 的结构变化并不是很明显, 主要是因为片状结构 Ni-Co(SO₄) 具有较多的活性位点, 另一方面氧化还原反应时间较长, 使得这种受到破坏的结果可以从图中观察出来, 这种结构的变化可能是导致样品 Ni-Co(SO₄) 转移电阻增大的主要原因^[22]. 其他三个样品结构比较密实, 活性位点较少, 氧化还原反应时间较短, 从SEM图难以看出循环前后样品结构发生明显的改变. 因此, 这三个样品转移电阻减小的原因可能是短时间内一部分电解液扩散到密实结构的内部, 从而导致样品转移电阻减小.

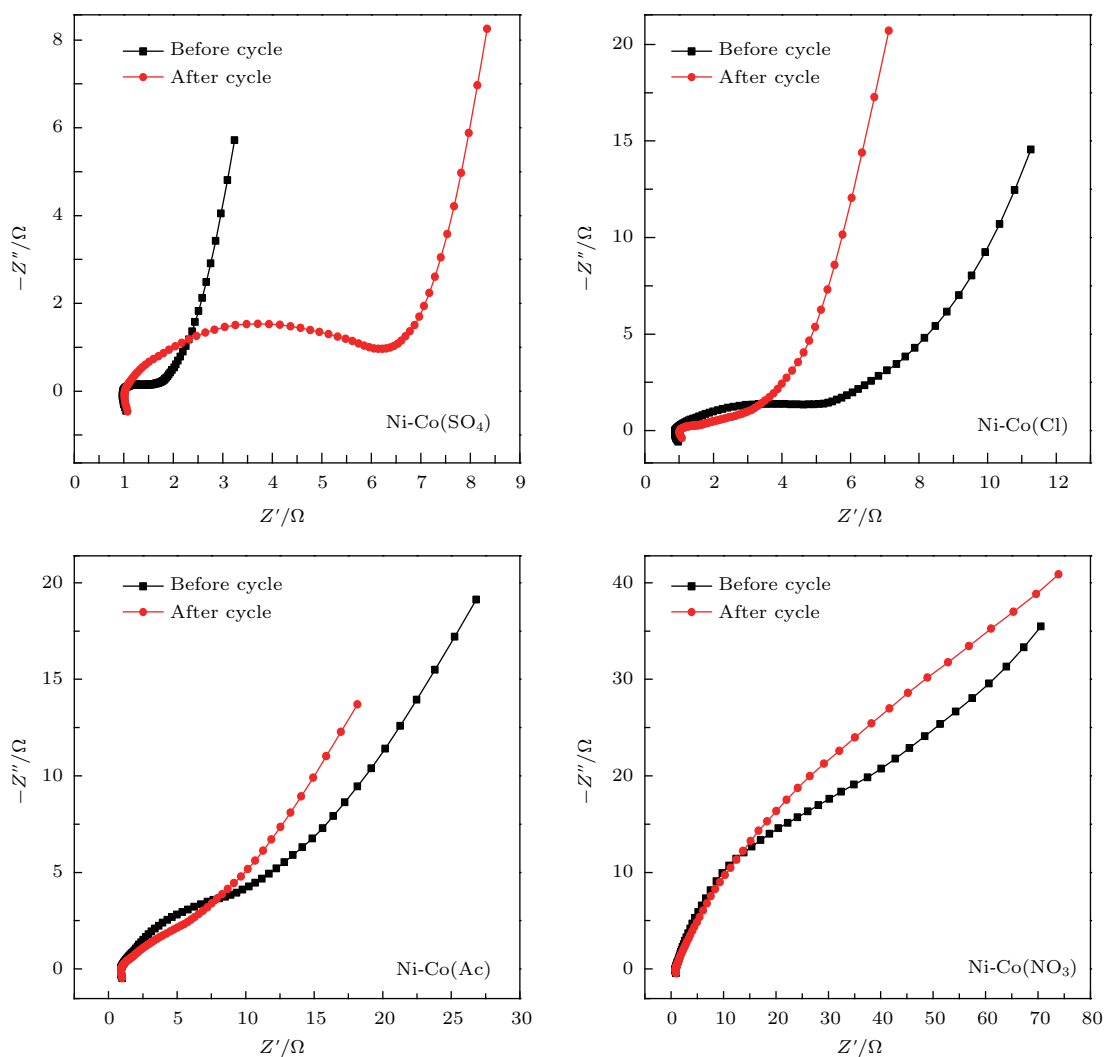


图7 (网刊彩色) 样品循环前后的交流阻抗谱图

Fig. 7. (color online) Impedance spectra of the samples before and after cycle.

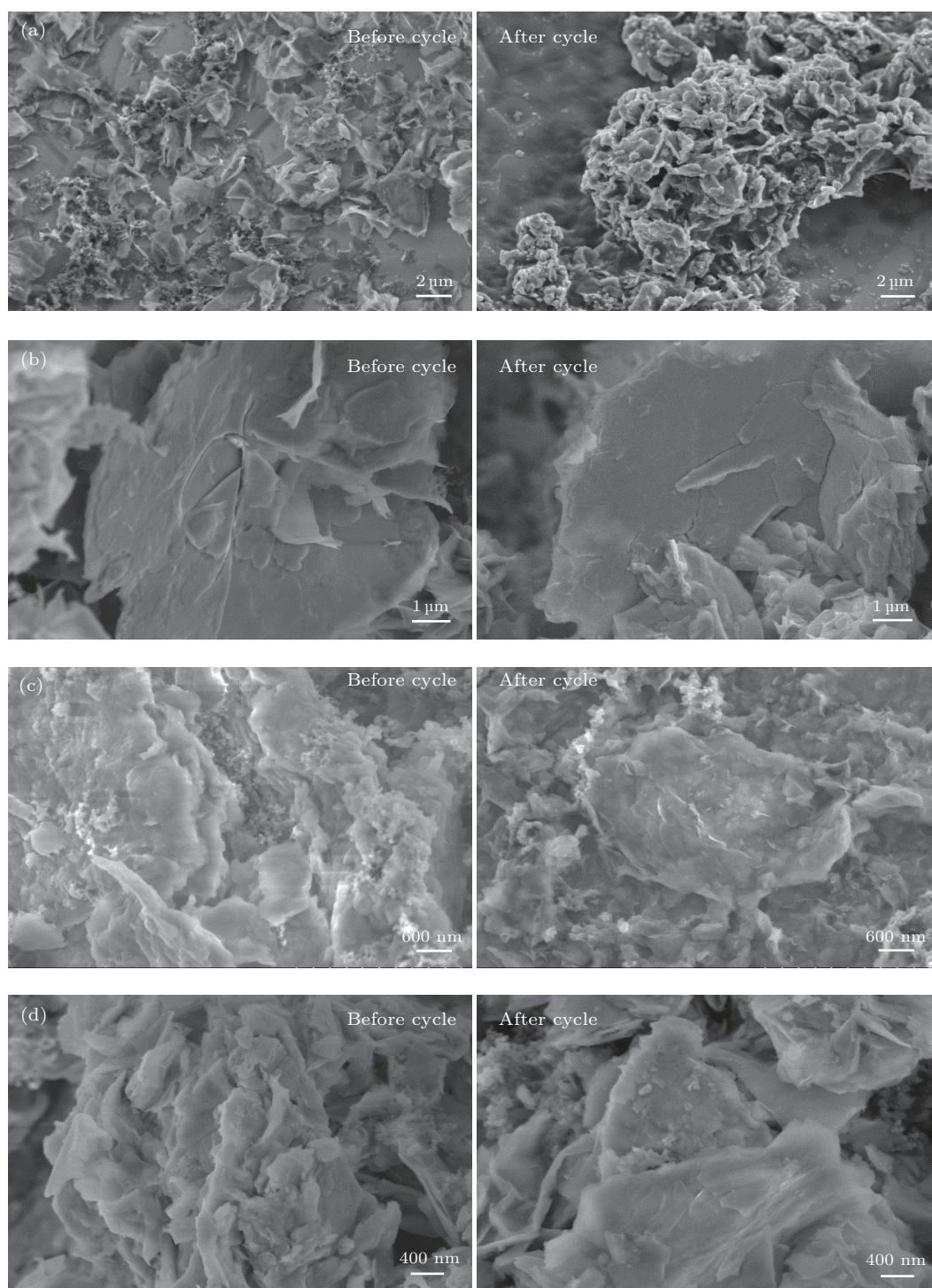


图8 样品 (a) Ni-Co(SO₄), (b) Ni-Co(Cl), (c) Ni-Co(Ac) 和 (d) Ni-Co(NO₃) 循环前后的SEM图 (左列为循环前, 右列为循环后)

Fig. 8. SEM images of (a) Ni-Co(SO₄), (b) Ni-Co(Cl), (c) Ni-Co(Ac), and (d) Ni-Co(NO₃) before (left) and after (right) cycle.

4 结 论

采用简单的水热法研究了四种不同阴离子的镍、钴金属盐对所合成镍钴双金属氢氧化物的形貌

结构及其电化学性能的影响. 通过对样品的形貌结构和电化学性能进行分析, 可以得出: 以硫酸镍和硫酸钴作为镍源和钴源合成的样品具有疏松褶皱的片层结构, 进而表现出更加优异的电容性能和倍率性能.

参考文献

- [1] Qu D 2002 *J. Power Sources* **109** 403
- [2] Xie L J, Sun G H, Xie L F, Su F Y, Li X M, Liu Z, Kong Q Q, Lü C X, Li K X, Chen C M 2016 *New Carbon Mater.* **31** 37 (in Chinese) [谢莉婧, 孙国华, 谢龙飞, 苏方远, 李晓明, 刘卓, 孔庆强, 吕春祥, 李开喜, 陈成猛 2016 新型炭材料 **31** 37]
- [3] Rakhi R B, Chen W, Cha D, Alshareef H N 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 16197
- [4] Jiang J W, Zhang X G, Su L H, Zhang L H, Zhang F 2010 *Inorg. Chem.* **26** 1623 (in Chinese) [蒋健伟, 张校刚, 苏凌浩, 章罗江, 张方 2010 无机化学学报 **26** 1623]
- [5] Guo Q P, Liu X H, Zhao J W, Qin L R 2017 *J. Southwest China Norm. Univ.* **42** 96 (in Chinese) [郭秋萍, 刘晓会, 赵建伟, 秦丽溶 2017 西南师范大学学报 (自然科学版) **42** 96]
- [6] Zhang L L, Zhao X S 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 2520
- [7] Yang W, Feng Y, Wang N, Yuan H, Xiao D 2015 *J. Alloy. Compd.* **644** 836
- [8] Xi D, Chen X M 2013 *J. Shanghai Norm. Univ.* **42** 260 (in Chinese) [奚栋, 陈心满 2013 上海师范大学学报 (自然科学版) **42** 260]
- [9] Yin Y, Liu C, Fan S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 26185
- [10] Yang W, Gao Z, Song N, Zhang Y, Yang Y, Wang J 2014 *J. Power Sources* **272** 915
- [11] Giri S, Das C K, Kalra S S 2012 *J. Mater. Sci. Res.* **1** 10
- [12] Wu J Z, Lu D D, Zhang R, Zhu Y R, Yang S Y, Zhu R S, Yi T F 2016 *Mod. Chem. Ind.* **2** 80 (in Chinese) [武金珠, 卢丹丹, 张瑞, 朱彦荣, 杨双瑗, 诸荣孙, 伊廷锋 2016 现代化工 **2** 80]
- [13] He J, Wei M, Li B, Kang Y, Evans D G 2007 *Interf. Sci. Technol.* **38** 345
- [14] Mavis B, Akinc M 2004 *J. Power Sources* **134** 308
- [15] Cao G T, Xue J L, Xia S J, Ni Z M 2016 *J. Chin. Ceram. Soc.* **44** 726 (in Chinese) [曹根庭, 薛继龙, 夏盛杰, 倪哲明 2016 硅酸盐学报 **44** 726]
- [16] Niu Y L, Jin X, Zheng J, Li Z J, Gu Z G, Yan T, Fang Y J 2012 *Chin. J. Inorg. Chem.* **28** 1878
- [17] Liu Z, Ma R, Osada M, Iyi N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4872
- [18] Gao X, Lü H, Li Z, Xu Q, Liu H, Wang Y, Xia Y 2016 *RSC Adv.* **6** 107278
- [19] Yan L, Kong H, Li Z J 2013 *Acta Chim. Sin.* **71** 822 (in Chinese) [严琳, 孔惠, 李在均 2013 化学学报 **71** 822]
- [20] Sun X, Wang G, Sun H, Lu F, Yu M, Lian J 2013 *J. Power Sources* **238** 150
- [21] Koilraj P, Srinivasan K 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 7373
- [22] Pang X, Ma Z Q, Zuo L 2009 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **25** 2433 (in Chinese) [庞旭, 马正青, 左列 2009 物理化学学报 **25** 2433]

Synthesis and electrochemical properties of Ni-Co layered double hydroxides with high performance*

Feng Yan-Yan Huang Hong-Bin Zhang Xin-Ju Yi Ya-Jun Yang Wen[†]

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(Received 25 July 2017; revised manuscript received 8 September 2017)

Abstract

Supercapacitor is a new-type energy storage device with the promising application prospect, and its development mainly relies on the development of electrode materials. In this work, a series of nickel-cobalt (Ni-Co) layered double hydroxides is synthesized via a simple hydrothermal method by using nickel and cobalt salts with four different anions (including sulfate, chlorate, acetate and nitrate) serving as nickel and cobalt sources. According to the types of salts, the obtained samples are named Ni-Co(SO₄), Ni-Co(Cl), Ni-Co(Ac) and Ni-Co(NO₃), respectively. The morphology and structure of Ni-Co layered double hydroxide are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM), respectively, and the electrochemical properties of the sample are investigated by CHI660D electrochemical workstation in 2 M KOH aqueous solution. The results demonstrate that the types of nickel and cobalt salts not only affect the morphology and structure of Ni-Co layered double hydroxide, but also significantly influence the electrochemical properties of the sample. The SEM images show that the Ni-Co layered double hydroxide synthesized with nickel sulfate and cobalt sulfate (Ni-Co(SO₄)) possesses loose layer structure, which can provide abundant active sites and benefit the diffusion of electrolyte. The electrochemical test results show that the specific capacitances of Ni-Co(SO₄), Ni-Co(Cl), Ni-Co(Ac) and Ni-Co(NO₃) under a current density of 1 A/g at a potential window of 0.45 V, are 1551.1 F/g, 440.7 F/g, 337.8 F/g and 141.6 F/g respectively. As the current density increases from 1 A/g to 7 A/g, the capacitive retention rates of Ni-Co(SO₄), Ni-Co(Cl), Ni-Co(Ac) and Ni-Co(NO₃) are kept at 60.1%, 21.7%, 4.6% and 6.0%, respectively. The results of alternating current (AC) impedance test display that the electron transfer resistance follows an increasing trend: $R[\text{Ni-Co}(\text{SO}_4)] < R[\text{Ni-Co}(\text{Cl})] < R[\text{Ni-Co}(\text{Ac})] < R[\text{Ni-Co}(\text{NO}_3)]$. The small electron transfer resistance is conducive to excellent capacitance at the high current density. Therefore, the excellent capacitive performance of the sample Ni-Co(SO₄) is ascribed to the loose layer structure and low electron transfer resistance. In addition, the cycling stabilities of the samples are investigated by constant current charge-discharge test. The capacitive value of the sample Ni-Co(SO₄) declines by 16% for 1000 cycles at a current density of 7 A/g. The capacitance decrease can be ascribed to the damage to the layered structure and the increase of the electron transfer resistance in the multiple constant current charge-discharge processes as shown in the results of SEM and AC impedance before and after cycle. This study provides a foundation for exploiting and utilizing high-performance nickel-cobalt layered double hydroxides as electrode material of supercapacitor.

Keywords: hydrothermal method, double hydroxides, specific capacitance

PACS: 82.45.Yz, 82.47.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.248202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21606058), the Guangxi Basic Ability Promotion Program for Middle-aged and Young Teachers, China (Grant No. 2017KY0268), the Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, China (Grant No. EMFM20161204), and the Startup Foundation for Doctors of Guilin University of Technology, China (Grant No. 002401003512).

† Corresponding author. E-mail: yangwen167@163.com