



钴基双金属氧化物的制备及其在电化学储能领域的应用

黄国勇^{1,2} 徐盛明^{*2,3} 杨 越² 程永宾^{2,4} 李 娟²

(¹ 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

(² 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

(³ 清华大学精细陶瓷北京市重点实验室, 北京 100084)

(⁴ 北京交通大学材料学院, 北京 100044)

摘要: 钴基双金属氧化物 MCo_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$ 等) 既继承了单一钴金属氧化物 ($\text{Co}_3\text{O}_4, \text{CoO}$ 等) 高比容量的优点, 又引入了新的改性金属元素用于改善其导电性差、倍率性能不佳等缺点, 是一种潜在的新型电化学储能材料。本文分类介绍了 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 等钴基双金属氧化物及其复合物的现有研究(包括制备方法、形貌结构、颗粒尺寸及其电化学性能), 阐述了改性手段的可能性机理, 并对钴基双金属氧化物后续研究提出了一些看法。

关键词: 钴基双金属氧化物; 合成方法; 形貌; 改性; 电化学性能

中图分类号: O646; O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1693-11

DOI: 10.11862/CJIC.2016.244

Preparation of Cobalt-Based Bi-Metal-Oxides and the Application in the Field of Electrochemical Energy Storage

HUANG Guo-Yong^{1,2} XU Sheng-Ming^{*2,3} YANG Yue² CHENG Yong-Bin^{2,4} LI Juan²

(¹ School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

(² Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(³ Beijing Key Lab of Fine Ceramics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(⁴ School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The development of new electrode materials are required due to the high performance Li-ion batteries (LIBs) and supercapacitors (SCs) for application in electric vehicles (EVs) and hybrid electric vehicles (HEVs). Among a wide variety of electrode materials, transition metal oxides (Co_3O_4 , CoO , NiO , et al.) are accounted as promising ones for both LIBs and SCs owing to the high theoretical capacities. However, its practical use is hindered because of the low electronic conductivity, the large volume change during charge/recharge progress and fair rate capability. With the purpose to improve the electrochemical performance, many researchers have focused on studying cobalt-based bi-metal-oxides (MCo_2O_4 , $\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$, et al.) due to the chemical and thermal stability, low cost and good electrical conductivity. Therefore, it is meaningful to review the recent development of MCo_2O_4 in the field of electrochemical energy storage including their energy densities, cycling stability and rate capability. In this paper, the recent advances of MCo_2O_4 and these composites as electrode materials of LIBs and SCs are reviewed. The researches are classified by types, preparation method and characteristics of materials

收稿日期: 2016-04-04。收修稿日期: 2016-08-21。

国家自然科学基金项目(No.51604306, 51274130)、教育部长江学者和创新团队发展计划项目(No.IRT13026)和中南大学升华猎英人才计划项目(No.502035031)资助。

*通信联系人。E-mail: smxu@tsinghua.edu.cn

including NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , and so on. Their advantages and disadvantages are summarized and the possible electrochemical reaction mechanisms are explained. In addition, it is also discussed how to improve the electrochemical performance of MCo_2O_4 in the future.

Keywords: cobalt-based bi-metal-oxides; preparation method; morphology; modification; electrochemical energy storage

0 引言

能源是保障社会发展的重要基础。随着世界经济的发展及人口数量的不断上涨,传统石化类能源资源经过上百年的开采已面临枯竭。因此,亟需开发高效能、低成本、可再生、环境友好的新能源资源及能源贮备装置。电池和电容器是当前最受关注并已广泛应用于日常生活的两类电化学储能装置。其中,高能量密度的锂离子电池和高功率密度的超级电容器更是当前研究的热门对象。而制约锂离子电池及超级电容器发展的瓶颈是储能材料。因此,储能材料的研发与升级换代迫在眉睫。

过渡金属氧化物因既可作锂离子电池负极材料,又可做超级电容器电极材料而备受关注^[1-3]。其中,钴金属氧化物(Co_3O_4 、 CoO 等)是最典型的过渡金属氧化物。其做锂离子电池负极材料时,具有较高的理论比容量,如 Co_3O_4 的理论比容量为 $890 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,远大于商用石墨的理论比容量,再加上其密度大,可大大缩小锂离子电池的体积,在新能源汽车领域有较大的潜在应用空间^[4-6]。然而,其存在充放电时体积变化较大、导电性差等技术瓶颈,需要进一步改性提升性能。同时,钴金属氧化物做赝电容器电极材料时,具有比电容高、循环寿命长的特点,如 Co_3O_4 的理论比电容 $3560 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,但其缺点是电阻偏大及成本较高^[7-8]。为了提高钴金属氧化物的电化学性能,通常采用尺寸纳米化、微观结构特殊化及复合材料化,但改善效果是有限的,这是由于物质的固有性质决定了其应用性能^[9-10]。

于是,通过引入活泼且相对廉价金属元素如镍、锌、锰、铜、铁、镁等,与钴、氧组成新的双金属氧化物,是一个非常具有研究价值的方向。该类钴基双金属氧化物不断能继承单一钴金属氧化物(Co_3O_4 、 CoO 等)高比容量、比电容的优点,又可以通过引入的改性金属元素提升材料的结构稳定性、导电性等,使其倍率性能、循环稳定性等得到同步提高,是一类潜在的新型电化学储能材料^[11-13]。以该类钴基双金属氧化物为研究对象,进行材料的纳米化、特

殊貌化构筑、复合化等,并研究微观结构与其电化学性能、反应机理之间的关系,将推动该类材料的实际应用,并为开发其它类似的过渡金属复合氧化物材料提供借鉴。因此,本文综述了 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 等钴基双金属氧化物的研究进展及其在电化学领域的应用。

1 钴基双金属氧化物的研究进展及其在电化学领域的应用

1.1 NiCo_2O_4 研究进展及其在电化学领域的应用

镍与钴的性质相似,故钴、镍双金属氧化物的制备相对较简单,易形成单一纯相。 NiCo_2O_4 主要用作超级电容器电极材料,Pu 等^[14]通过水热法合成了多孔六边形 NiCo_2O_4 纳米片(直径 100 nm ;厚度 25 nm)。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $294 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;3 000 次循环后,容量保留率为 89.8%。Liu 等^[15]通过水热法在泡沫镍上制备了多孔阵列 NiCo_2O_4 。在 $40 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,比电容为 $619 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,8 000 次循环后,比电容仍维持在 $1058 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率为 97.2%)。Wang 等^[16]通过类似水热法制备了海胆状纳米级 NiCo_2O_4 (直径约 $5 \mu\text{m}$;每根纳米线粗约 $100\sim 200 \text{ nm}$,长度为 $2 \mu\text{m}$)。在 1 和 $15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,比电容分别是 1650 和 $1348 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,2 000 次循环后,比电容损失仅为 9.2%。Zou 等^[17]也通过水热法制备了相似结构的三维 NiCo_2O_4 微球(直径约 $4 \mu\text{m}$)。在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,其比电容为 $1284 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,3 000 次循环后,仅有 2.5% 的容量损失。Padmanathan 等^[18]通过溶剂热法合成了不规则 NiCo_2O_4 纳米颗粒($10\sim 20 \text{ nm}$),但其电化学性能一般。在 0.5 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,比电容分别为 524 和 $419 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。An 等^[19]通过溶剂热法制备了三维花状 NiCo_2O_4 (直径约为 500 nm),具有极大的比表面积($212.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。在 1 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,其比电容分别为 1 191.2 和 $755.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;当倍率从 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,比电容仍然维持在 63.4%。Yuan 等^[20]也通过类似溶剂热法制备了三维多孔网状 NiCo_2O_4 。在 2 和 $16 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,其比电容分别为 587 和

$518 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 3 500 次循环后, 其比电容衰减约为 6%。Wu 等^[21]通过溶胶凝胶法制备了珊瑚状多孔亚微米尺寸 NiCo_2O_4 。在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 其比电容为 $217 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 600 次循环后, 容量保持率为 96.3%。Li 等^[22]通过静电纺丝法制备了 NiCo_2O_4 多孔纳米管(管径为 250 nm)。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 其比电容为 $1\,647 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 3 000 次循环后, 比电容损失率为 6.4%。Ding 等^[23]通过液相沉淀及热分解法合成了不规则块状 NiCo_2O_4 , 比表面积为 $190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔隙率为 $1.136 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 其比电容为 $351 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Jiang 等^[24]通过类似方法合成了多孔 NiCo_2O_4 纳米线, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $743 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 000 次循环后, 比电容仅损失 6.2%。Yuan 等^[25]把制备的超薄 NiCo_2O_4 纳米片(2~5 nm)固定到镍箔上。在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 其比电容高达 $1\,450 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图 1)。Wang 等^[26]也将 NiCo_2O_4 纳米线阵列(直径 80~200 nm; 长度 3 μm) 固定到镍箔上。在

$1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 比电容为 $161 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。用于超级电容器的不同类型 NiCo_2O_4 性能对比详见表 1 所示。

同时, NiCo_2O_4 也可用作锂离子电池负极材料。Li 等^[27]通过溶剂热法合成了单分散 NiCo_2O_4 介孔微球(直径 2~3 μm , 平均孔径 14.5 nm)。在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 30 次循环后, 放电比容量仍高达 $1\,198 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在大电流 $0.8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 500 次循环后, 可逆比容量仍维持在 $705 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[28]通过溶剂热法制备了三维分级多孔花状 NiCo_2O_4 (直径约为 1.5 μm)。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 60 次循环后, 其可逆比容量约为 $939 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Xu 等^[29]通过溶剂热法合成了 NiCo_2O_4 亚微米颗粒(0.5~1.0 μm)。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量大于 $1\,200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后, 可逆比容量为 $550 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Chen 等^[30]通过模板法定向生长了 NiCo_2O_4 纳米线阵列(长 2.0 μm , 直径 50~80 nm)。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量为 $2\,025 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但容量保持率一般。用于锂离子电池的不同类型 NiCo_2O_4 性能对比详见表 2 所示。

如上所述, 目前制备 NiCo_2O_4 常用方法是溶剂热法和水热法, 其他方法包括溶胶凝胶法、液相沉淀法、模板法、静电纺丝法等。制备的 NiCo_2O_4 微观结构各异, 包括纳米线、纳米棒、纳米片、海胆状、微球、三维花状、多孔网状、珊瑚状等, 主要应用在超级电容器上, 锂离子电池领域研究相对较少。

1.2 ZnCo_2O_4 的研究进展及其在电化学领域的应用

锌元素的化学性质较活泼, 且导电性好, 钴、锌二元氧化物的研究也颇多。 ZnCo_2O_4 主要用作锂离子电池负极材料, Liu 等^[31]通过水热法合成 ZnCo_2O_4 纳米棒(直径 15~22 nm, 长度 150~200 nm)。在 0.2

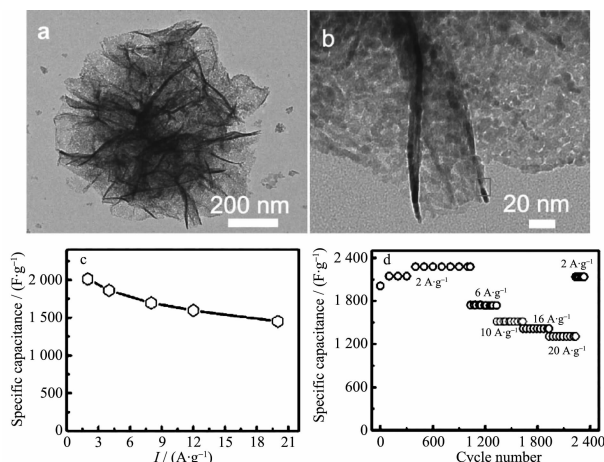


图 1 (a, b) NiCo_2O_4 的 SEM 图片; (c, d) NiCo_2O_4 的电化学性能曲线^[25]

Fig.1 (a, b) SEM images of the NiCo_2O_4 ; (c, d) Electrochemical performance of NiCo_2O_4 ^[25]

表 1 用于超级电容器的不同种类 NiCo_2O_4 性能对比

Table 1 Comparison of the performance of different NiCo_2O_4 materials used in supercapacitor

Morphology	Capacity / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
Nanosheets	264	1	3 000	14
Array	1 058	2	8 000	15
Urchins	1 200	8	2 000	16
Spheres	1 252	2	3 000	17
3D network	487	10	3 500	20
Porous corals	209	1	600	21
Porous nanotubes	1 260	25	3 000	22
Porous nanofibers	697	1	3 000	24

表 2 用于锂离子电池的不同种类 NiCo_2O_4 性能对比Table 2 Comparison of the performance of different NiCo_2O_4 materials used in Li-ion batteries

Morphology	Specific capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
Porous spheres	705	0.8	500	27
Porous flowers	939	0.1	60	28
Sub-micro spheres	550	0.1	100	29
Nano array	2 025	0.1	—	30

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 初始放电比容量为 $1\,509\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后, 容量为 $767\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 且 EIS 数据表明其具有较低的表层电阻(约为 $192\, \Omega$)。Mohamed 等^[32]通过水热法制备了由纳米线(直径约为 $70\sim 100\, \text{nm}$, 长度约为 $2.5\, \mu\text{m}$)组成的花状 ZnCo_2O_4 。在 $200\, \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量为 $1\,430\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后, 放电比容量为 $900\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hao 等^[33]通过类似水热法制备了多孔花状 ZnCo_2O_4 微米球(平均直径约为 $1.2\, \mu\text{m}$)。在 $0.7\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量 $1\,209\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 000 次循环后, 可逆比容量仍高达 $856\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Guo 等^[34]通过水热法制备了类似的多孔 ZnCo_2O_4 微米球(直径 $6\sim 8\, \mu\text{m}$, 平均孔径 $30\, \text{nm}$)。在 $1\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量 $1\,366\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 次循环后, 可逆比容量仍高达 $774\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Xie 等^[35]通过水热法制备了双壳中空 ZnCo_2O_4 微米球(直径 $1.3\, \mu\text{m}$, 壳厚 $90\sim 180\, \text{nm}$)。在 0.1C 条件下, 其初始放电比容量值为 $1\,025\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 120 次循环后, 可逆比容量仍保持为 $1\,019\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hu 等^[36]通过溶剂热法合成了由纳米片($5\, \text{nm}$)组成的三维 ZnCo_2O_4 微米球(直径 $1.0\sim 1.5\, \mu\text{m}$)。在 $100\, \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量为 $1\,332\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 80 次循环后, 放电比容量维持在 $721\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在大电流 $1\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 初始比容量仍高达 $937\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 40 次循环后, 放电比容量为 $432\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Guo 等^[37]通过溶剂热法合成了类菠萝状 ZnCo_2O_4 微球(直径 $5\sim 6\, \mu\text{m}$)。在大电流 $1\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量仍达到 $1\,333\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 次循环后, 可逆比容量为 $800\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Kang 等^[38]通过类似溶剂热法合成了多孔 ZnCo_2O_4 微米棒(直径 $2\, \mu\text{m}$, 长 $10\, \mu\text{m}$)。在 $0.2\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量为 $1\,293.7\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后, 可逆比容量仍为 $937.3\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在大电流 $2.0\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量为 $925.0\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Song 等^[39]通过共沉淀法合成了多孔片状 ZnCo_2O_4 (厚度为 $30\sim 80\, \text{nm}$)。在 $0.1\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 50 次循环后, 比容量为 $1\,275\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 0.5 和 $3.0\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 分别为 $1\,130$

和 $730\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Du 等^[40]通过常温液相沉淀及热分解法制备了多孔棒状 ZnCo_2O_4 (长几微米, 直径 $100\sim 300\, \text{nm}$), 并发现煅烧温度影响其电化学性能。在 $100\, \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, $500\, ^\circ\text{C}$ 煅烧所得材料的电化学性能更好, 其首次放电比容量高达 $1\,331.5\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图 2)。Liu 等^[41]通过模板法制备了海胆状的 ZnCo_2O_4 (直径约 $10\, \mu\text{m}$)。在 $0.18\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 100 次循环后, 比容量为 $1\,180\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在高倍率 $18\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量仍为 $750\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Luo 等^[42]通过静电纺丝法合成了孔状 ZnCo_2O_4 管(长度几毫米, 直径 $200\sim 300\, \text{nm}$, 壁厚 $50\, \text{nm}$)。在 $100\, \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量为 $1454\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在大电流 $2\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 30 次循环后, 可逆比容量为 $794\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[43]通过回流热解法制备了均一的核壳结构 ZnCo_2O_4 微米球(壳厚 $50\, \text{nm}$, 核直径 $600\, \text{nm}$)。在 $0.2\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 首次放电比容量大于 $1\,300\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后, 放电比容量仍保持为 $950\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在大电流 $1\, \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 500 次循环后, 放电比容量仍保持为 $331\, \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Sharma 等^[44]

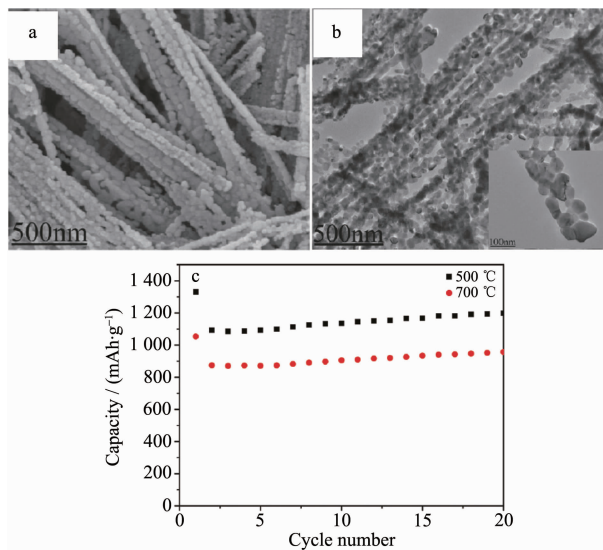
图 2 (a, b) ZnCo_2O_4 的 SEM 图与 TEM 图; (c) ZnCo_2O_4 的电化学性能曲线^[40]Fig.2 (a, b) SEM and TEM images of the ZnCo_2O_4 ; (c) Electrochemical performance of ZnCo_2O_4 ^[40]

表 3 用于锂离子电池的不同种类 ZnCo_2O_4 性能对比Table 3 Comparison of the performance of different ZnCo_2O_4 materials used in Li-ion batteries

Morphology	Specific capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
Nanorods	767	0.2	50	31
Porous spheres	856	0.7	1 000	33
3D spheres	721	0.1	80	36
Pineapples	800	1	200	37
Porous nanorods	937	0.2	100	38
Porous nanosheets	1 275	0.1	50	39
Urchins	1 180	0.18	100	41
Nanotubes	794	2.0	30	42
Spheres	950	0.2	100	43
3D array	932	1	50	45
2D Nanosheets	960	0.2	200	46

通过尿素燃烧法制备了 ZnCo_2O_4 纳米颗粒 (15~20 nm)。在 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 温度分别为 25°C 和 55°C 时, 其首次可逆比容量分别为 900 和 $960 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即热稳定较好。Qu 等^[45]采用模板法在 Ni 箔上生长了三维 ZnCo_2O_4 纳米线, 这种鹅毛状纳米线组成了疏松阵列。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 50 次循环后, 比容量仍保持为 $932 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zhu 等^[46]采用微波法合成了二维超薄 ZnCo_2O_4 纳米层状物(比表面积高达 $181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 200 次循环后, 可逆比容量仍保持约为 $960 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用于锂离子电池的不同类型 ZnCo_2O_4 性能对比详见表 3 所示。

ZnCo_2O_4 在超级电容器领域应用如下: Huang 等^[47]通过水热法制备了棒状 ZnCo_2O_4 颗粒(27 nm)。其在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 比电容为 $604.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 000 次循环后, 比电容保持率为 95.6%。Ratha 等^[48]通过水热法合成了自组装的 ZnCo_2O_4 纳米片。其在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 比电容为 $1 691 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 5 000 次循环后, 比电容保持率大于 75%。Liu 等^[49]通过溶剂热法制备了不规则 ZnCo_2O_4 纳米线。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 比电容约为 $1 400 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 1 000 次循环后, 仅有 3% 的容量损失。Wang 等^[50]通过溶剂

热法合成了多孔 ZnCo_2O_4 微米球(直径 5~10 μm)。其在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 比电容为 $440.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 2 000 次循环后, 比电容损失率仅为 8%。Bao 等^[51]通过模板法在 Ni 箔上均匀生长了介孔 ZnCo_2O_4 纳米片阵列。其在 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 比电容为 $1 850 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 500 次循环后, 比电容保持率为 96.3%。用于超级电容器的不同类型 ZnCo_2O_4 性能对比详见表 4 所示。

如上所述, 制备 ZnCo_2O_4 的常用方法仍然是水热法、溶剂热法及热分解法, 其他方法包括模板法、静电纺丝法等。 ZnCo_2O_4 的微观结构主要为常规的棒状、片状、球状及阵列, 主要应用在锂离子电池领域, 超级电容器研究较少。 ZnCo_2O_4 的电化学性能(特别是倍率性能)要明显优于单一的 Co_3O_4 与 CoO ^[4,6,11-13], 但其比容量要略低于 NiCo_2O_4 。

1.3 MnCo_2O_4 的研究进展及其在电化学领域的应用

锰的价态较多, 加入锰元素形成钴、锰二元氧化物, 易产生原子空位、占位等结构, 可促进锂离子的迁移, 提升电化学性能。Huang 等^[52]通过水热法合成了具有核壳结构与浓度梯度的 MnCo_2O_4 微米椭圆(长轴 2.5~4.5 μm , 短轴 1.5~2.5 μm ; 外壳层厚度

表 4 用于超级电容器的不同种类 ZnCo_2O_4 性能对比Table 4 Comparison of the performance of different ZnCo_2O_4 materials used in supercapacitor

Morphology	Capacity / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
Nanorods	577.9	1	3 000	47
Nanosheets	1 268	20	5 000	48
Nanofibers	1 020	6	1 000	49
Porous spheres	405	10	2 000	50
Nanosheets array	1 780	30	1 500	51

200~300 nm;外壳层钴含量要高于内核)。在 0.1 和 0.4 A·g⁻¹ 条件下,首次放电比容量分别为 1 433.3 和 1 248.4 mAh·g⁻¹;60 次循环后,可逆比容量分别维持在 900 和 620 mAh·g⁻¹。Wu 等^[53]采用水热法合成了类似的不同形貌的核壳结构 MnCo₂O₄ 颗粒。在 0.4 A·g⁻¹ 条件下,其首次放电比容量最高达 1 033.3 mAh·g⁻¹,50 次循环后,容量保持率最高为 74.2%。Liu 等^[54]通过水热法制备了纳米尺寸的 MnCo₂O₄(10~20 nm),XPS 表征结果显示 Mn 和 Co 的化合价分别是 +4 和 +2。在 0.2 mA·cm⁻² 条件下,首次放电比容量达到 1 448 mAh·g⁻¹。Zhang 等^[55]采用液相沉淀结合水热法合成了 MnCo₂O₄ 立方颗粒(直径 4 μm)。在 0.8 A·g⁻¹ 条件下,120 次循环后,其可逆容量约为 600 mAh·g⁻¹。Li 等^[56]采用溶剂热法结合热分解法合成了 MnCo₂O₄ 和 Mn₂CoO₄ 中空微米球(直径 2.5~3.5 μm)。在 0.2 A·g⁻¹ 条件下,25 次循环后,其可逆容量分别为 755 和 706 mAh·g⁻¹。Li 等^[57]采用溶剂热法结合热分解合成了多孔 MnCo₂O₄ 球(直径 200~500 nm)。在 1 A·g⁻¹ 条件下,其首次放电比容量最高达 1 034 mAh·g⁻¹,1 000 次循环后,可逆比容量约为 740 mAh·g⁻¹。Li 等^[58]通过热分解法制备了类似的中空结构 MnCo₂O₄ 亚微米球(直径 250 nm)。通过控制升温速率,分别得到了介孔球、中空球、蛋黄-壳球、双壳球、多层壳球等。在 0.4 A·g⁻¹ 条件下,首次放电比容量最高能达到 1 425 mAh·g⁻¹;100 次循环后,可逆比容量最大为 850 mAh·g⁻¹(见图 3)。Venkatachalam 等^[59]采用水热法合成 MnCo₂O₄ 纳米线。在 0.5 A·g⁻¹ 条件下,其首次比电容为 718.8 F·g⁻¹;在 2 A·g⁻¹ 条件下,1 000 次循环后,比电容为 500 F·g⁻¹。Sahoo 等^[60]采用模板法合成 MnCo₂O₄ 纳米片阵列(厚度 10~40 nm,长度 1~2 μm)。在 0.25 A·g⁻¹ 条件下,其首次比电容为 250 F·g⁻¹,1 000 次循环后,比电容无衰减。用于锂离子电池的不同类型 MnCo₂O₄ 性能对比详见表 5 所示。

MnCo₂O₄ 的研究明显少于 NiCo₂O₄ 与 ZnCo₂O₄,

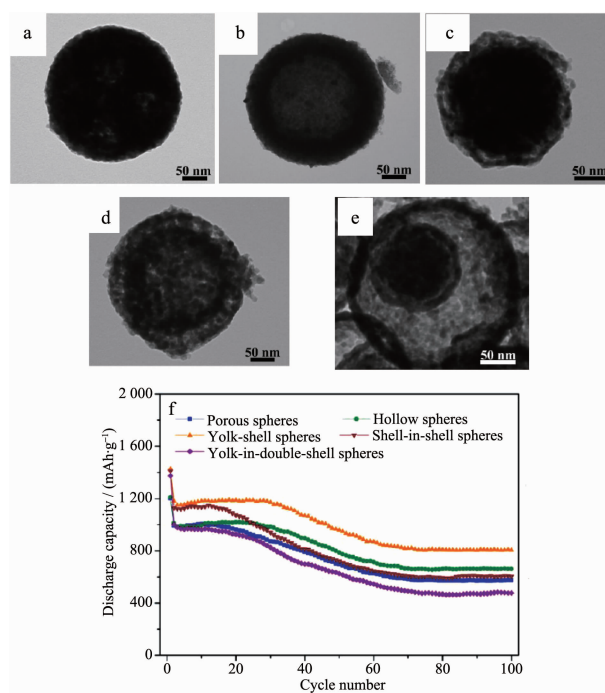


图 3 (a~e) MnCo₂O₄ 的 SEM 图; (f) MnCo₂O₄ 的电化学性能曲线^[58]

Fig.3 (a~e) SEM images of the MnCo₂O₄; (f) Electrochemical performance of MnCo₂O₄^[58]

这可能是由于锰元素的价态较多,易产生 Mn₂O₃、MnO₂ 等杂质,纯相的 MnCo₂O₄ 较难合成。其合成方法主要为水热法、溶剂热法与热分解法等;结构为常见的球形,其他特殊形貌较少;且主要应用在锂离子电池领域,超级电容器研究较少。MnCo₂O₄ 的电化学性能尚可,具有一定的改性作用,但效果不及 NiCo₂O₄ 与 ZnCo₂O₄ 显著。

1.4 其它 MCo₂O₄ 的研究进展及其在电化学领域的应用

除了常见的 Ni、Zn、Mn 与 Co 形成双金属氧化物,还有 Fe、Mg、Cu 等金属也能与 Co 形成双金属氧化物。Sharma 等^[61]通过尿素燃烧和草酸分解的方法合成了 FeCo₂O₄ 与 MgCo₂O₄。在 60 mA·g⁻¹ 条件下,FeCo₂O₄ 的首次比容量为 827 mAh·g⁻¹,MgCo₂O₄

表 5 用于锂离子电池的不同种类 MnCo₂O₄ 性能对比

Table 5 Comparison of the performance of different MnCo₂O₄ materials used in Li-ion batteries

Morphology	Specific capacity / (mAh·g ⁻¹)	Current density / (A·g ⁻¹)	Cycles	Ref.
Micro ellipsoids	620	0.4	60	52
Core-shelled spheres	750	0.4	50	53
Micro cubes	600	0.8	120	55
Porous spheres	740	1	1 000	57
Yolk-shelled spheres	850	0.4	100	58

表 6 其它类型 MCo_2O_4 电化学性能对比Table 6 Comparison of the electrochemical performance of other MCo_2O_4 materials

Electrode material	Capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
FeCo_2O_4	745	0.06	50	61
CuCo_2O_4	750	0.06	50	62
CuCo_2O_4	500	1	100	65
MgCo_2O_4	350	2	—	66
CuCo_2O_4	580	1.7	8 000	68

的首次比容量为 $736 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 50 次循环后, FeCo_2O_4 的容量保持率约 90%, 而 MgCo_2O_4 的容量保持率较差; 该结果表明 Fe 作为复合元素要比 Mg 的效果更好。Liu 等^[62]采用液相沉淀法制备了中空 FeCo_2O_4 纳米球, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量分别为 $1\,289$ 和 $823 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Sharma 等^[63]通过类似的尿素燃烧法合成了纳米 CuCo_2O_4 ($10\sim 20 \text{ nm}$)。在 $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 50 次循环后, 可逆比容量约为 $750 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Sun 等^[64]采用模板法制备了有序介孔结构 CuCo_2O_4 , 在 $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量高达 $1\,564 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但容量保持率一般。Ma 等^[65]采用水热法合成了 CuCo_2O_4 多面体颗粒, 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 初始放电比容量约为 $1\,000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 次循环后, 可逆比容量约为 $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Krishnan 等^[66]采用喷雾热分解法合成不规则 MgCo_2O_4 颗粒。在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 其首次比电容约为 $350 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Pendashteh 等^[67]采用模板法合成了多孔 CuCo_2O_4 纳米线阵列。在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 其首次比电容约为 $3\,000 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 接近理论值。Chen 等^[68]采用模板法合成了类似的 CuCo_2O_4 纳米线阵列。在 $1.7 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 其首次比电容约为 $611 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 8 000 次循环后, 其比电容保持率为 94.8%。其他类 ZnCo_2O_4 电化学性能对比详见表 6 所示。

其它 MCo_2O_4 的研究要远远少用 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 与 MnCo_2O_4 。其合成方法主要为热分解法与模板法等, 微观结构的设计构筑较少, 在电化学储能领域的应用才刚刚起步。

2 钴基双金属氧化物复合材料的研究进展及其在电化学领域的应用

在钴基双金属氧化物的基础上, 通过复合改性可进一步提高其电化学性能。其与碳素类材料的复合研究如下: He 等^[69]通过水热法将 NiCo_2O_4 纳米线负载在还原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, RGO) 上得到了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ 复合材料。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

条件下, 比电容高达 $737 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下, 3 000 次循环后, 比电容损失仅为 6%。Wang 等^[70]也制得了类似的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ 复合材料, 在 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 比电容为 $615 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 4 000 次循环后, 比容量维持在 $908 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (比初始值更高)。Yuan 等^[71]通过水热法制备了 $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ 复合材料。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 首次比电容为 $334 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 2 000 次循环后, 比电容保持率为 98%。Huang 等^[72]制备了三维 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料, 在 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下, 面积比电容为 $5.2 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Yang 等^[73]采用模板法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ 复合材料, 在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下, 比电容高达 $1\,792 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 5 000 次循环后, 电容保留率为 87.5%。Nguyen 等^[74]通过模板法在镍箔上制备了 NiCo_2O_4 /石墨烯复合材料。在 $7.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 首次比电容为 $1\,950 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $3.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 10 000 次循环后, 比电容保持率为 92.8%。Zhou 等^[75]通过类似模板法在镍箔上制备了三维结构 NiCo_2O_4 /石墨烯复合材料。在 6 和 $200 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 首次比电容分别为 $2\,173$ 和 $954 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $100 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 14 000 次循环后, 比电容保持率为 94%。Zhang 等^[76]通过气相沉积法制备了花状 NiCo_2O_4 /石墨烯复合材料。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 首次比电容为 $1\,402 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 5 000 次循环后, 比电容保持率为 76.6%。Li 等^[77]通过模板法制备了 NiCo_2O_4 /碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNT) 复合材料。在 3 和 $30 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 首次比电容分别为 $1\,533$ 和 $1\,335 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 2 000 次循环后, 比电容无衰减。Gao 等^[78]通过溶剂法将 NiCo_2O_4 沉积在多壁碳纳米管上形成复合材料。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 首次比电容为 $1\,843.3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下, 4 000 次循环后, 比电容衰减率为 10%。Gao 等^[79]通过模板法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ 复合二维阵列材料。在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下, 首次比电容为 $1\,768 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 5 000 次循环后, 比电容保持率为 96.8%。Li 等^[80]通过两步水热法合成了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ 核壳结构的亚微米球 ($250\sim 300$

表 7 用于超级电容器的不同 MCo_2O_4 复合材料性能对比Table 7 Comparison of the performance of different composites of MCo_2O_4 and carbon materials used in supercapacitor

Electrode material	Capacity / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	600	4	3 000	69
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	908	20	4 000	70
$\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	330	1	2 000	71
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	1 800	3	10 000	74
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	1 200	100	14 000	75
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	1 100	5	5 000	76
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$	1 300	30	2 000	77
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	1 400	1	3 000	80
$\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{C}/\text{CNT}$	130	10	4 000	81

nm)。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次比电容分别为 $1 420 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 000 次循环后,比电保持率为 98.5%。Bai 等^[81]通过模板法合成了 ZnCo_2O_4 /石墨烯/碳纳米管复合材料。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次比电容分别为 $1 802 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,4 000 次循环后,比电容无衰减。用于超级电容器的不同 MCo_2O_4 复合材料性能对比详见表 7 所示。

同时,Chen 等^[82]通过模板法在镍箔上生长形成了 NiCo_2O_4 /石墨烯纳米片阵列。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次放电比容量为 $1 216 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,80 次循环后,可逆比容量仍大于 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图 4)。Liu 等^[83]制

备了三维 ZnCo_2O_4 纳米线阵列/碳复合材料。在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次放电比容量大于 $1 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,160 次循环后,比容量仍为 $1 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Rai 等^[84]通过液相沉淀法制备了 ZnCo_2O_4 /石墨烯复合材料。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次放电比容量为 $1 124.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但容量保持率一般。Mo 等^[85]通过溶剂热法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ 复合微球(平均粒径 $3.4 \mu\text{m}$)。在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,180 次循环后,可逆比容量仍保持 $1 389 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Peng 等^[86]通过模板法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ 纳米阵列(长 $2.5 \mu\text{m}$,直径 $10\sim 30 \text{ nm}$)。在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次放电比容量为 $664 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,200 次循环后,比容量保持率为 97%。用于锂离子电池的不同 MCo_2O_4 复合材料性能对比详见表 8 所示。

钴基双金属氧化物与其他材料的复合研究如下:Liu 等^[87]通过溶胶凝胶方法制备了介孔结构的 $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料。在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下,比电容高达 $1 600 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;1 000 次循环后,比电容保持率为 94.9%。Lee 等^[88]通过氨气-蒸发-诱导方法制备了 $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 亚微米棒阵列。在 $45 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次放电比容量约为 $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[89]采用模板法制备了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ 复合材料。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次放电比容量为 $1 400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,140 次循环后,可逆比容量为 $1 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zou 等^[90]采用类似模板法制备了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 纳米线阵列(长 $5 \mu\text{m}$,直径 20 nm)。在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下,首次比电容为 $2 500 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,3 000 次循环后,比电容损失率为 1.6%。Zhai 等^[91]采用水热法制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 亚微米球(直径约 $1 \mu\text{m}$)。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,600 次循环后,可逆比容量为 $1 009$

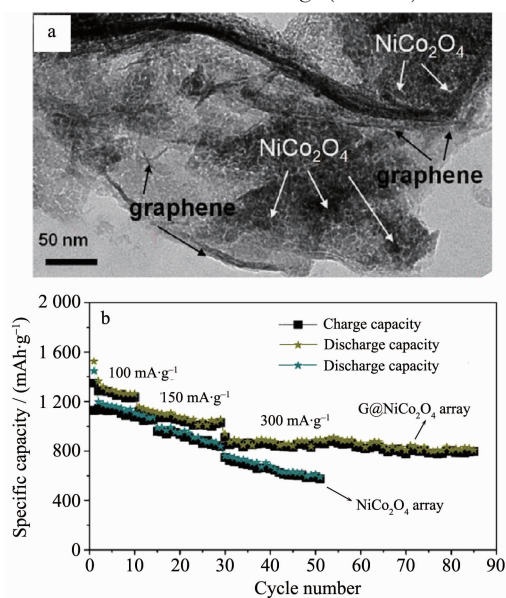


图 4 (a) NiCo_2O_4 /石墨烯的 TEM 图; (b) NiCo_2O_4 /石墨烯的电化学性能曲线^[82]

Fig.4 (a) TEM images of the NiCo_2O_4 /Graphene; (b) Electrochemical performance of NiCo_2O_4 /Graphene^[82]

表 8 用于锂离子电池的不同 MCo_2O_4 复合材料性能对比
Table 8 Comparison of the performance of different composites of MCo_2O_4 and carbon materials used in Li-ion batteries

Electrode material	Specific capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Ref.
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	800	0.1	80	82
$\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	1 200	0.2	160	83
$\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$	1 150	0.1	90	84
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	1 389	0.4	180	85
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$	1 150	0.1	200	86

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,首次比电容为 $911.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 000 次循环后,比电容为 $800 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

如上所述,钴基双金属氧化物主要通过石墨烯、碳纳米管、碳等炭素类材料复合。炭素类材料不仅可以弥补金属氧化物性导电差的缺陷,也可以缓冲双金属氧化物充放电过程中的体积变化,增大双金属氧化物材料的循环稳定性和倍率性能;同时,炭素类材料自身可贡献一定的比电容或比容量。

3 总结与展望

综上所述,当前的钴基双金属氧化物主要围绕着“制备方法-微观结构控制-电化学性能-机理分析”这一路线展开。 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 MnCo_2O_4 等钴基双金属氧化物的电化学性能(尤其是倍率性能及循环寿命)在一定程度上要优于单一钴金属氧化物(Co_3O_4 、 CoO 等),起到了改性的作用^[46];通过与炭素类、金属及其他金属氧化物复合,能进一步提高其电化学性能^[92]。鉴于钴基双金属氧化物的诸多优点,其在锂离子电池、超级电容器、新型钠离子电池等能源存储设备领域有较大的应用潜力和优势^[92-93]。

同时,不同形貌的钴基双金属氧化物的电化学性能存在明显差异。零维结构(量子点、球形、类球形等)材料的倍率性能普遍一般(高倍率下容量衰减快),采用空心结构可适当缓冲在充放电过程中的体积效应,达到改善效果。一维结构(管状、线状、纤维状等)材料的比表面积大,可有效增大电极材料与电解液接触面积,缩短了锂离子传输距离,表现出了良好的倍率性能。二维结构(层状、片状等)与三维结构(阵列、介孔等)的材料,多为与炭素类(石墨烯、碳纳米管等)的复合型材料,炭素成分可形成富有弹性的导电网络,可大幅缓解金属氧化物部分在高倍率充放电过程中体积的变化,并可提升活性材料与电解液的相溶性,使得循环寿命及循环稳定性均有大

幅提升。另外,合成方法也一定程度上影响了材料的性能,水热法与溶剂热法是最常用的方法,这是由于其合成的材料结晶完整、颗粒一致性好,材料的电化学性能普遍较优异。

但是,钴基双金属氧化物仍然存在着过渡金属氧化物类负极材料的一些共性问题未解决:(1) 电压平台较高(约 1.0 V),只能与高电压平台的正极材料相匹配;(2) 首次不可逆比容量损失较大(约 30%);(3) 充放电电压差较大^[95-97]。且当前钴基双金属氧化物的研究较为分散,未横向对比研究不同种类钴基双金属氧化物的性能差异及反应机理区别;材料形貌、粒径、微观结构等与电化学性能之间尚无通用的规律与关系;没有深入研究金属元素之间的配比及相互作用的机理;材料的复合改性及表面修饰研究才刚刚起步^[98-100]。因此,为了促进钴基双金属氧化物在电化学储能领域的商业化应用,亟需针对上述关键问题进行深入研究。

参考文献:

- [1] Xie D, Yuan W W, Dong Z M, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**92**:87-92
- [2] Mai Y J, Tu J P, Xia X H, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**: 6388-6393
- [3] Huang G Y, Xu S M, Cheng Y B, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2015**,**10**:2594-2601
- [4] Huang G Y, Xu S M, Lu S S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:7236-7243
- [5] Huang G Y, Xu S M, Lu S S, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **135**:420-427
- [6] Huang G Y, Xu S M, Yang Y, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2015**,**10**:10587-10596
- [7] Ujjain S K, Singh G, Sharma R K. *Electrochim. Acta*, **2015**, **169**:276-282
- [8] Yao M M, Hu Z H, Xu Z J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **644**:721-728

- [9] Meng T, Xu Q Q, Wang Z H, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **180**:104-111
- [10] Feng C, Zhang J F, He Y, et al. *ACS Nano*, **2015**, **9**:1730-1739
- [11] Tholkappian R, Naveen A N, Sumithra S, et al. *J. Mater. Sci.*, **2015**, **50**:5833-5843
- [12] Zhou X Y, Chen G H, Tang J J, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **299**:97-103
- [13] Wang Y, Wang M S, Chen G, et al. *Ionics*, **2015**, **21**:623-628
- [14] Pu J, Wang J, Jin X Q, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **106**:226-234
- [15] Liu X Y, Zhang Y Q, Xia X H, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **239**:157-163
- [16] Wang Q F, Liu B, Wang X F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:21647-21653
- [17] Zou R J, Xu K B, Wang T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:8560-8566
- [18] Padmanathan N, Selladurai S. *Ionics*, **2013**, **19**:1535-1544
- [19] An C H, Wang Y J, Huang Y N, et al. *CrystEngComm*, **2014**, **16**:385-392
- [20] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:11145-11151
- [21] Wu Y Q, Chen X Y, Ji P T, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56**:7517-7522
- [22] Li L L, Peng S J, Cheah Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**, **19**:5892-5898
- [23] Ding R, Li Q, Jia M J, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **107**:494-502
- [24] Jiang H, Ma J, Li C Z. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**:4465-4467
- [25] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**:4592-4597
- [26] Wang Q F, Wang X F, Liu B, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:2468-2473
- [27] Li J F, Xiong S L, Liu Y R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:981-988
- [28] Li L L, Cheah Y, Ko Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:10935-10941
- [29] Xu S, Lu L, Zhang Q, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2015**, **17**:381-392
- [30] Chen G H, Yang J, Tang J J, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**:23067-23072
- [31] Liu H W, Liu J. *Electrochim. Acta*, **2013**, **92**:371-375
- [32] Mohamed S G, Hung T F, Chen C J, et al. *RSC Adv.*, **2013**, **3**:20143-20149
- [33] Hao S J, Zhang B W, Ball S, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **294**:112-119
- [34] Guo L Y, Ru Q, Song X, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**:1924-1927
- [35] Xie Q S, Li F, Guo H Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:5508-5517
- [36] Hu L L, Qu B H, Li C C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:5596-5602
- [37] Guo L Y, Ru Q, Song X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:8683-8692
- [38] Kang W P, Feng F, Zhang M M, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2013**, **15**:1891-1898
- [39] Song X, Ru Q, Zhang B B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **585**:518-522
- [40] Du N, Xu Y F, Zhang H, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**:3320-3324
- [41] Liu B, Wang X F, Liu B Y, et al. *Nano Res.*, **2013**, **6**:525-534
- [42] Luo W, Hu X L, Sun Y M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:8916-8921
- [43] Li J F, Wang J Z, Wexler D, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:15292-15299
- [44] Sharma Y, Sharma N, Subba R G V, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**:2855-2861
- [45] Qu B H, Hu L L, Li Q H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**:731-736
- [46] Zhu Y Q, Cao C B, Zhang J T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:9556-9564
- [47] Huang T F, Zhao C H, Zheng R J, et al. *Ionics*, **2015**, **21**:3109-3115
- [48] Ratha S, Rout C S. *RSC Adv.*, **2015**, **5**:86551-86557
- [49] Liu B, Liu B Y, Wang Q F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:10011-10017
- [50] Wang Q H, Zhu L X, Sun L Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:982-985
- [51] Bao F X, Wang X F, Zhao X D, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**:2393-2397
- [52] Huang G Y, Xu S M, Xu Z H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**:21325-21334
- [53] Wu X Y, Li S M, Wang B, et al. *New J. Chem.*, **2015**, **39**:8416-8423
- [54] Liu H W, Wang J. *J. Electron. Mater.*, **2012**, **41**:3107-3110
- [55] Zhang Y W, Wang X Y, Zhao Q L, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **180**:866-872
- [56] Li J F, Xiong S L, Li X W, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**:2045-2054
- [57] Li G D, Xu L Q, Zhai Y J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:14298-14306
- [58] Li J F, Wang J Z, Liang X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**:24-30

- [59]Venkatachalam V, Alsalme A, Alghamdi A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2015**,**756**:94-100
- [60]Sahoo S, Naik K K, Rout C S. *Nanotechnology*, **2015**,**26**: 455401-455409
- [61]Sharma Y, Sharma N, Rao S G V, et al. *Solid State Ionics*, **2008**,**179**:587-597
- [62]Liu L, Hu Z B, Sun L M, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:36575-36581
- [63]Sharma Y, Sharma N, Subba R G V, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**173**:495-501
- [64]Sun S J, Wen Z Y, Jin J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**169**:242-247
- [65]Ma J J, Wang H J, Yang X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:12038-12043
- [66]Krishnan S G, Reddy M V, Harilal M, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**161**:312-321
- [67]Pendashteh A, Moosavifard S E, Rahmanifar S M, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**:3919-3926
- [68]Chen H Y, Chen X H, Zeng Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**: 70494-70497
- [69]He G Y, Wang L, Chen H Q, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**98**: 164-167
- [70]Wang H W, Hu Z A, Chang Y Q, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:10504-10511
- [71]Yuan Y, Bi H P, He G Y, et al. *Chem. Lett.*, **2014**,**43**:83-85
- [72]Huang L, Chen D C, Ding Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:11159-11162
- [73]Yang W L, Gao Z, Ma J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**: 1448-1457
- [74]Nguyen V H, Shim J J. *J. Power Sources*, **2015**,**273**:110-117
- [75]Zhou J, Huang Y, Cao X H, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**:7035-7039
- [76]Zhang C F, Kuila T, Kim N H, et al. *Carbon*, **2015**,**89**:328-339
- [77]Li X C, Sun W, Wang L Q, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:7976-7985
- [78]Gao S N, Liao F, Ma S Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**: 16520-16527
- [79]Gao Z, Yang W L, Wang J, et al. *Nano Energy*, **2015**,**13**: 306-317
- [80]Li D L, Gong Y N, Zhang Y P, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**: 12903-12911
- [81]Bai W L, Tong H, Gao Z Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:21891-21898
- [82]Chen Y J, Zhu J, Qu B H, et al. *Nano Energy*, **2014**,**3**:88-94
- [83]Liu B, Zhang J, Wang X F, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:3005-3011
- [84]Rai K A, Kim J. *Solid State Sci.*, **2015**,**48**:90-96
- [85]Mo Y D, Ru Q, Song X, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**176**: 575-585
- [86]Peng L, Zhang H J, Bai Y J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:22094-22101
- [87]Liu M C, Kong L B, Lu C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**:4631-4636
- [88]Lee C W, Seo S D, Kim D W, et al. *Nano Res.*, **2013**,**6**:348-355
- [89]Li Z Q, Yin L W. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:21569-21577
- [90]Zou R J, Yuen M F, Zhang Z Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:1717-1723
- [91]Zhai Y J, Mao H Z, Liu P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**: 16142-16149
- [92]Ni J F, Li Y. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**:1600278(1-21)
- [93]Ni J F, Fu S D, Wu C, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**:2259-2265
- [94]Ni J F, Fu S D, Wu C, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**: 1502568(1-8)
- [95]Huang G Y, Xu S M, Yang Y, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,**131**: 236-239
- [96]Huang G Y, Xu S M, Yang Y, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**: 10763-10774
- [97]HUANG Guo-Yong(黄国勇), XU Sheng-Ming(徐盛明), LI Lin-Yan(李林艳), et al. *Acta Phys. -Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**,**30**:1121-1126
- [98]HUANG Guo-Yong(黄国勇), XU Sheng-Ming(徐盛明), WANG Jun-Lin(王俊莲), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2013**,**71**:1589-1597
- [99]Bai L, Fang F, Zhao Y Y, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:43039-43046
- [100]Mujtaba J, Sun H Y, Huang G Y, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**: 20592(1-8)