

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ-КОБАЛЬТА КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭНЕРГОЗАПАСАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

© А. И. Волков, Д. В. Жужельский, Е. Г. Толстопятова, В. В. Кондратьев*

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

* E-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 мая 2020 г.

После доработки 2 августа 2020 г.

Принята к публикации 10 августа 2020 г.

Методом гидротермального синтеза получен смешанный оксид никеля-кобальта. Морфология и структура полученного оксида изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа: шпинель $NiCo_2O_4$ образует шарообразные наноструктуры. Приготовлены электроды из композитных материалов на основе смешанных оксидов никеля-кобальта, связующего полимера поливинилиденфторида и углеродной сажи, нанесенных на никелевую пену различными способами. Проведены электрохимические исследования электродов в водных щелочных растворах методом циклической вольтамперометрии. Полученные величины удельной емкости материала при зарядно-разрядном циклировании достигают $840 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Наибольшее значение циклической электрохимической стабильности полученных материалов составляет 87% за 100 циклов.

Ключевые слова: смешанные оксиды никеля-кобальта; гидротермальный синтез; морфология; удельная емкость

DOI: 10.31857/S0044461820120051

В последние годы широко исследуются оксиды металлов как возможные материалы для псевдоконденсаторов на основе быстрых редокс-превращений ионов металлов в объеме и на поверхности электродного материала [1, 2]. Для них характерны более высокие емкостные характеристики, чем для двойнослойных конденсаторных материалов, однако в настоящее время они заметно проигрывают в стабильности электрохимических свойств при многократном повторении процесса перезарядки [3].

К числу перспективных материалов данной группы относятся смешанные оксиды никеля-кобальта как возможные материалы для применения в различных электрохимических приложениях: суперконденсаторах [4–7], аккумуляторах [8], катализаторах [9, 10] и др. В последние годы исследования материалов на основе смешанных оксидов никеля-кобальта стали достаточно крупным направлением, сравнимым по значимости с исследованиями давно известных оксида марганца и оксида рутения [11]. Смешанные оксиды (и гидроксиды) никеля-кобальта различных

структур проявляют электрохимическую активность преимущественно в щелочных растворах [12, 13]. Одно из их преимуществ перед «раздельными» оксидами никеля или кобальта — соединение двух типов металлов, предоставляющее увеличенную (на 2 порядка) электронную проводимость материала [14, 15]. Тем не менее для дальнейшего улучшения проводимости электродного материала используются композиты с электропроводящими добавками, в частности, с углеродными материалами [16–18]. Немаловажную роль играет и получение наноструктур материала, что может позволить снизить механическое напряжение в материале из-за процессов перезарядки [19].

Цель работы — синтез смешанного оксида никеля-кобальта с последующим его изучением в составе электродных материалов для энергозапасующих устройств. В ходе исследования изучены электрохимические свойства смешанного оксида никеля-кобальта, нанесенного в составе композитного материала с углеродной сажой на никелевую пену в качестве электрода-подложки. Электрохимические

исследования полученных электродов проводили методом циклической вольтамперометрии в растворах 2 М КОН. Определены удельные емкости материала на основе смешанного оксида.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: кобальта нитрат гексагидрат (ос.ч.), никеля нитрат гексагидрат (ч.), мочевины (ч.) и калия гидроксид (ч.) (все производства «Реахим»), поливинилиденфторид и N-метилпирролидон (Sigma-Aldrich), углеродная сажа Super P (Timcal Inc.), никелевая пена (МТИ Corp.) с удельной площадью поверхности $350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Для приготовления растворов использовалась деионизованная вода, полученная с помощью системы очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp.).

NiCo_2O_4 готовили, используя гидротермальный метод синтеза, 10.5 ммоль нитрата кобальта, 4.5 ммоль нитрата никеля и 15 ммоль мочевины были растворены в 32 мл воды. Раствор перенесен в стальной автоклав (50 мл) с герметичным полипропиленовым реакционным сосудом, после чего автоклав выдержан при 130°C в течение 24 ч. Осадок розового цвета был собран из автоклава и промыт несколько раз водой, после чего высушен и прокален при 300°C в течение 2 ч.

Было приготовлено несколько типов электродов. Для приготовления первого типа электродов, обозначаемого далее NC_{NMP} , полученный порошок NiCo_2O_4 (80 мас%), углеродную сажу (10 мас%) и связующее поливинилиденфторид (10 мас%), растворенный в N-метилпирролидоне, тщательно перемешивали в агатовой ступке. Полученная электродная масса была нанесена на никелевую пену с помощью кисти до равномерного покрытия площади подложки $1 \times 1 \text{ см}$. Затем электроды высушивали в течение 5 ч в вакуумном шкафу при температуре 80°C . Высушенные электроды прессовали на прокатном станке до толщины 50 мкм. Масса активного материала NiCo_2O_4 , приходящаяся на 1 см^2 видимой поверхности электрода-подложки, составила $8 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Электроды второго типа, NC_{eth} , были приготовлены по аналогичной процедуре, но с использованием этанола в качестве растворителя. Явным преимуществом этанола перед N-метилпирролидоном оказалась его хорошая способность к проникновению в поры никелевой пены. Масса активного материала, приходящаяся на 1 см^2 видимой поверхности электрода-подложки, в этом случае составила $5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Третий тип электродов, NC_{foam} , был получен путем непосредственного осаждения NiCo_2O_4 на по-

верхности никелевой пены. Для этого при проведении гидротермального синтеза электроды из никелевой пены были помещены в автоклав вместе с реакционным раствором. После извлечения никелевая пена с образованным на ней осадком была прокалена при 300°C в течение 2 ч.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}_{\text{нас}}$ (х. с. э., 0.197 В отн. н. в. э.). Вспомогательным электродом служила платиновая спираль ($S = 5.0 \text{ см}^2$). Для проведения вольтамперометрических измерений использовали потенциостат Autolab PGSTAT 302N (Metrohm Autolab).

Морфология полученных осадков была изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP.

Рентгенодифракционный анализ полученного порошка смешанного оксида проводили с использованием дифрактометра высокого разрешения Bruker-AXS D8 DISCOVER с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$) в диапазоне 2θ от 10° до 80° .

Обсуждение результатов

Получение порошка NiCo_2O_4 было подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифракционные максимумы спектра (рис. 1) соответствуют известным данным (ICDD N 01-073-1702) [20, 21]. Обнаруженная фаза NiCo_2O_4 характеризуется пространственной группой $Fd\bar{3}m$, что соответствует кубической кристаллической структуре. Согласно уравнению Шеррера, размер отдельных кристаллитов

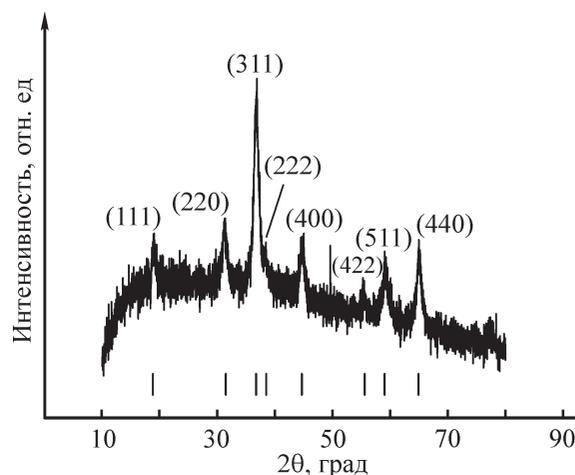


Рис. 1. Рентгенограмма порошка NiCo_2O_4 .

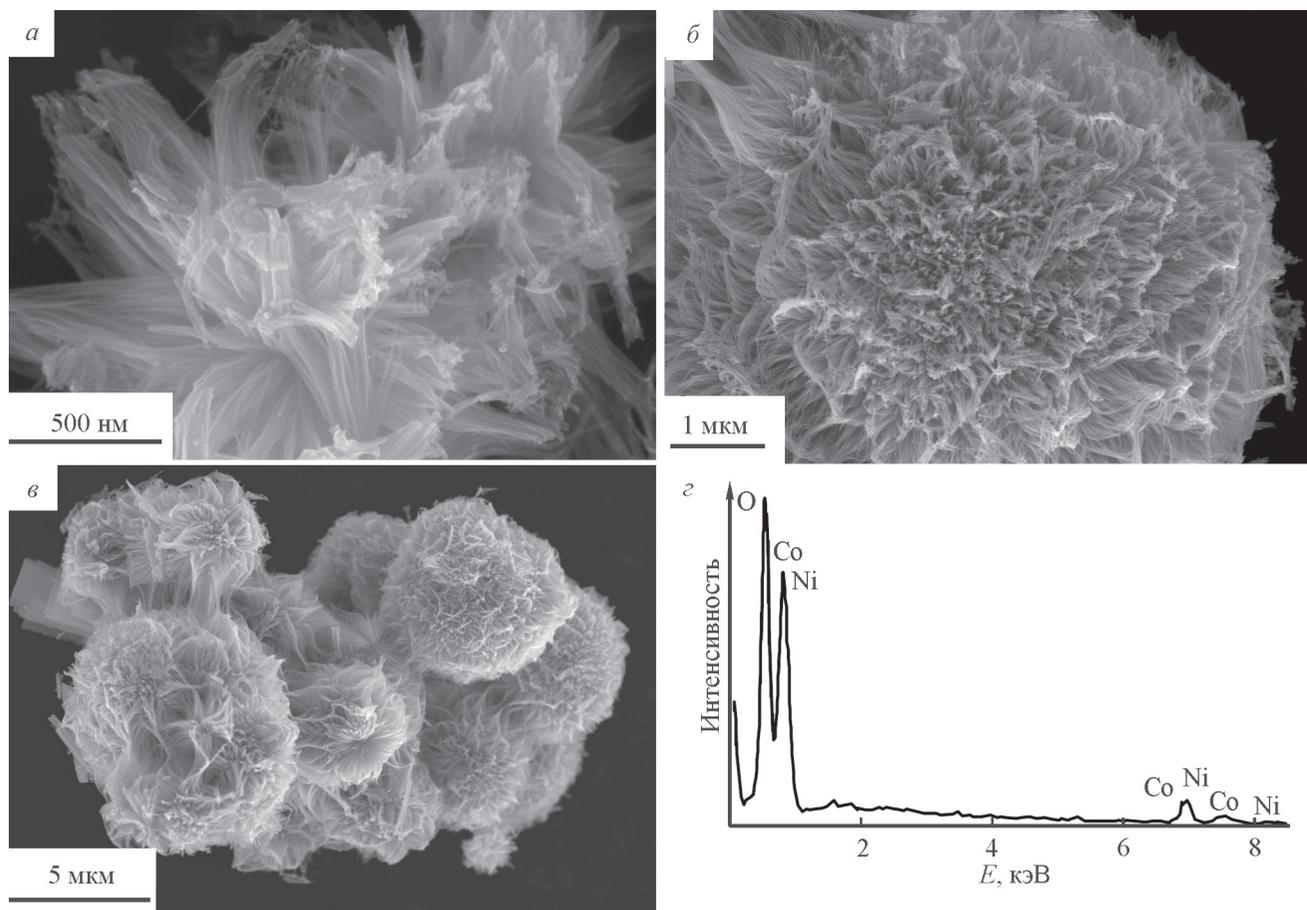


Рис. 2. Электронные микрофотографии порошка NiCo_2O_4 (а–в), энергодисперсионный рентгеновский спектр порошка NiCo_2O_4 (г).

составляет порядка 15 нм. Такой малый размер позволяет ожидать высокую емкость материала [21–23].

Изображения, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (рис. 2), свидетельствуют об агрегации смешанного оксида в шарообразные надмолекулярные образования диаметром порядка 1–5 мкм. Данные глобулы обладают пористой структурой и состоят из нанонитей или нанолепестков, преимущественно ориентированных от центра к краям. Достоверно оценить длину данных волокон затруднительно, а их толщина составляет порядка 15–20 нм. Данное значение совпадает с размерами кристаллитов по результатам рентгеновской дифракции. Как видно на микрофотографиях, кристаллиты не существуют по отдельности, а образуют более массивные структуры. В литературе существуют свидетельства получения подобным методом шарообразных структур, состоящих из нанонитей [24] и нанолепестков [20].

Спектр, полученный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 2, г), дополнительно подтверждает состав полученного порошка.

На циклических вольтамперограммах полученных электродов (рис. 3) наблюдается одна основная пара широких редокс-пиков. Наблюдаемая форма циклических вольтамперограмм с выраженными пиками тока характерна для материалов данного типа и свидетельствует о протекании фарадеевских процессов, отвечающих перезарядке ионов никеля и кобальта в структуре смешанного оксида. Пикообразная форма циклических вольтамперограмм для систем с протеканием фарадеевских процессов, т. е. систем с псевдоемкостным накоплением заряда, является противоположностью почти прямоугольной форме циклических вольтамперограмм для систем с двойнослойным механизмом заряжения, когда имеет место постоянный ток заряжения двойнослойной емкости [2]. Последнее характерно для традиционных двойнослойных конденсаторов. Таким образом, накопление электрического заряда на таком электроде из смешанного оксида никеля и кобальта происходит за счет фарадеевской псевдоемкости, связанной с изменением степеней окисления никеля ($3+/2+$) и кобальта ($3+/2+$) в оксидной пленке.

Потенциал максимума анодного пика при скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ составляет $\sim 0.37 \text{ В}$ для образцов NC_{NMP} и NC_{foam} и 0.29 В в случае образца NC_{eth} . Потенциал максимума катодного пика составляет 0.23 , 0.22 и 0.18 В для NC_{NMP} , NC_{foam} и NC_{eth} соответственно. Положения катодного и анодного пиков, как и отсутствие их разделения на «никелевый» и «кобальтовый», согласуются с данными работ [25, 26].

Обращает на себя внимание тот факт, что при наиболее низкой скорости развертки потенциала ($5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, рис. 3, а) потенциалы начала анодного ($E_a = 0.31$, 0.24 и 0.27 В для NC_{NMP} , NC_{eth} и NC_{foam} соответственно) и катодного ($E_c = 0.31$, 0.22 и 0.26 В для NC_{NMP} , NC_{eth} и NC_{foam} соответственно) процессов были достаточно близки. Это свидетельствует о том, что при низких токах, когда смещение потенциала из-за омического сопротивления материала и диффузионных ограничений невелико, начало реакций окисления–восстановления смешанного оксида никеля-кобальта происходило при относительно близких значениях потенциала.

При увеличении скорости развертки потенциалов пики становятся менее выраженными, что также наблюдается в литературе [27]. В случае образцов NC_{NMP} и NC_{foam} анодные пики при $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ [$i_{p,a}(\text{NC}_{\text{NMP}}) = 0.46 \text{ В}$, $i_{p,a}(\text{NC}_{\text{foam}}) = 0.49 \text{ В}$] разрешаются не полностью. Потенциалы максимумов катодных пиков составляют 0.16 , 0.15 и 0.14 В для NC_{NMP} , NC_{eth} и NC_{foam} соответственно. Примечательно, что в случае образца NC_{eth} смещение потенциалов пи-

ков при увеличении скорости развертки потенциала минимально, что может говорить о более быстрой перезарядке материала в отличие от других образцов. Снижение работоспособности материала при увеличении скорости развертки согласуется с известными литературными данными [28, 29].

При нормировании циклических вольтамперограмм на скорость развертки потенциала (рис. 4, а, в, д) токи редокс-пигов не совпадают, а площадь под пиками заметно уменьшается с ростом скорости развертки, что свидетельствует об уменьшении редокс-емкости материала. Скорость развертки также оказывает влияние на потенциалы пиков: с ростом скорости развертки разность потенциалов катодного и анодного пиков существенно увеличивается. Это говорит об увеличении степени необратимости электродного процесса и росте омической составляющей смещения потенциалов пиков. Наблюдаемые явления свойственны материалам с обратимой редокс-емкостью [30].

С увеличением скорости развертки потенциала от 5 до $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ происходило смещение анодных пиков в сторону положительных потенциалов. В то же время положение катодных пиков мало изменялось с ростом скорости развертки потенциала в указанном диапазоне.

Согласно имеющимся в литературе данным, наблюдаемые на циклических вольтамперограммах пики имеют сложную природу и могут быть отнесены к редокс-процессам перезарядки никеля и кобальта в составе смешанного оксида по следующим реакциям [7, 31–35]:

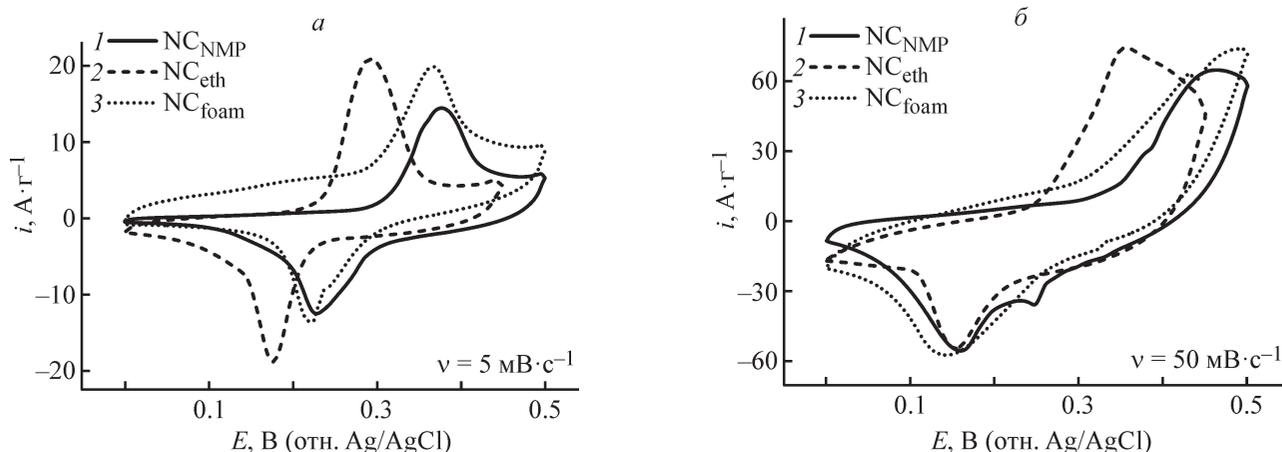
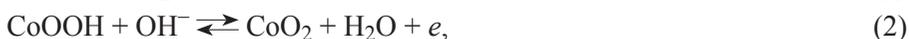


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы приготовленных различными методами электродов на основе NiCo_2O_4 в растворе 2 М KOH при скорости развертки потенциала 5 (а) и $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (б).

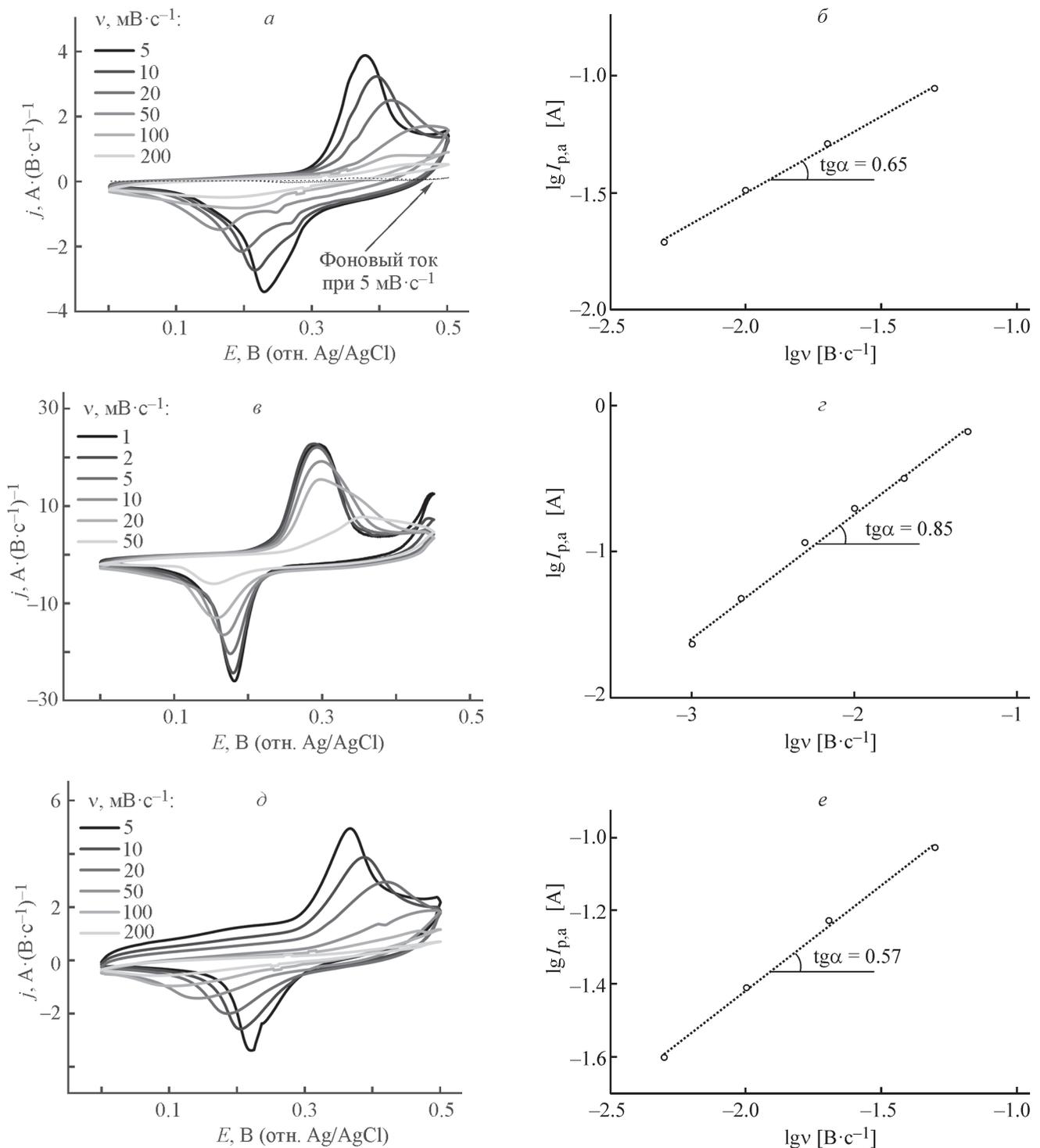


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала в 2 М KOH (*a*, *v*, *d*) и логарифмические зависимости тока анодных пиков от скорости развертки (*б*, *z*, *e*) для материалов NC_{NMP} (*a*, *б*), NC_{eth} (*v*, *z*) и NC_{foam} (*d*, *e*).

Несмотря на протекание по меньшей мере трех процессов перезарядки никеля и перезарядки кобальта, разделение пиков не наблюдается даже при понижении скорости до значения 1 мВ · с⁻¹ (рис. 4, *в*), что согласуется с данными работ [27, 36, 37].

Были проанализированы зависимости токов анодного пика от скорости развертки потенциала (рис. 4, *б*, *z*, *e*). В первом приближении наблюдался одинаковый прямолинейный ход зависимостей $\lg I_{p,a}$ от $\lg v$. Наклон зависимостей токов пиков от скорости

развертки ($\text{tg}\alpha$) был во всех изученных случаях в пределах 0.57–0.85, что превышает ожидаемый наклон (0.5) для случая диффузионно-контролируемого тока. Повышенный наклон зависимости можно объяснить частичным вкладом в регистрируемые токи процессов, связанных с перезарядкой ионов никеля и кобальта в составе материала, когда для этой составляющей суммарного тока должна наблюдаться прямо пропорциональная зависимость (наклон $\text{tg}\alpha = 1$).

Удельную емкость C полученных электродов, отнесенную к массе смешанного оксида, рассчитывали по формуле

$$C = Q/(\Delta E m),$$

где Q — количество электричества, определяемое интегрированием катодной области вольт-амперной кривой; ΔE — диапазон потенциалов; m — масса смешанного оксида на электроде.

Наивысшие значения удельной емкости для различных скоростей развертки потенциала фиксируются для материала NC_{eth} : $840 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ и $660 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при $50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (рис. 5, а), что является малым снижением емкости при увеличении скорости развертки потенциала. Существенным недостатком данного материала является быстрая потеря емкости (15% за 50 циклов), связанная с растворением.

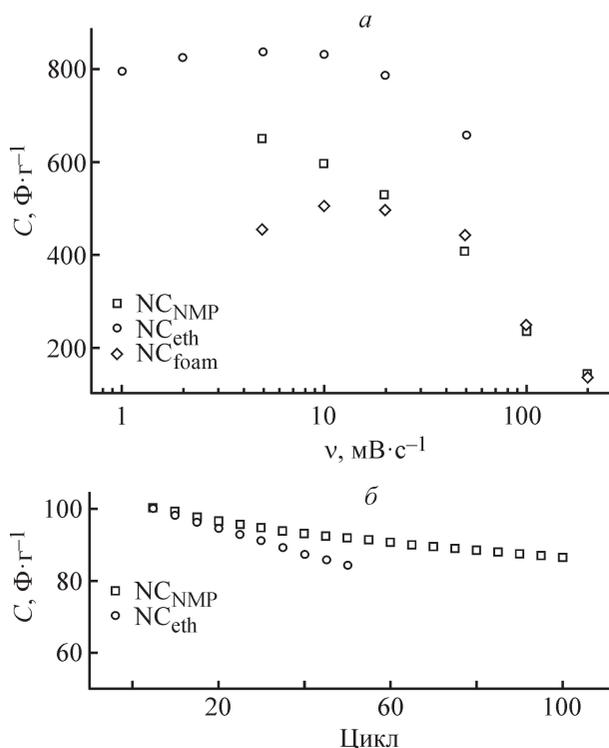


Рис. 5. Зависимость емкости материала от скорости развертки потенциала (а) и от номера цикла при $v = 50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (б).

Подобный недостаток свойствен и образцу NC_{foam} , однако емкость этого образца оказывается изначально ниже: 450 и $440 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при 5 и $50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно. Образец NC_{NMP} , являющийся своего рода «стандартным» образцом, поскольку при его создании использовалось связующее поливинилиденфторид и наиболее распространенный растворитель N-метилпирролидон, показывает средние характеристики относительно двух других образцов: 650 и $410 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при 5 и $50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно. Оба образца, NC_{foam} и NC_{NMP} , демонстрируют значительное падение емкости при дальнейшем увеличении скорости развертки потенциала — $140 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при $200 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в обоих случаях.

Тем не менее достигаемые значения емкости (в частности, $840 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ для NC_{eth}) позволяют говорить о данных материалах как перспективных для дальнейшего исследования и использования в качестве электродов в суперконденсаторах [38–40]. Примечателен и другой аспект материала NC_{eth} : в данном случае загрузка материала составляет порядка $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, тогда как другие образцы предоставляют более низкие значения емкости даже при малой загрузке $\sim 1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Основная проблема, требующая решения для материала NC_{eth} , — его малая стабильность, обусловленная, вероятно, выбором растворителя, который хотя и обладает хорошей способностью к проникновению в поры никелевой пены, способен лишь диспергировать поливинилиденфторид, а не растворить его, в итоге готовый материал оказывается «незапертым» в структуре связующего полимера. В результате материал NC_{NMP} сохраняет 87% начальной емкости за 100 циклов перезарядки (и 92% за 50 циклов), тогда как материал NC_{eth} сохраняет 84% начальной емкости через 50 циклов.

Выводы

Результаты исследования позволяют сделать вывод о значительной зависимости емкости и стабильности материалов на основе NiCo_2O_4 от метода нанесения смешанного оксида никеля-кобальта на подложку даже при одинаковых условиях синтеза. Стандартный метод нанесения с использованием растворителя N-метилпирролидона предоставляет сравнительно малую емкость и характеризуется большими потерями емкости (37%) при увеличении скорости развертки от 5 до $50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Использование этанола в качестве растворителя обеспечивает большую степень проникновения материала в поры подложки из никелевой пены и повышает емкость материала на 30% по сравнению с аналогом, приготовленным с N-метилпирролидоном, хотя стабильность материа-

ла при циклировании при этом снижается. В случае непосредственного синтеза материала на подложке сокращается число шагов, что благоприятно для производства, однако малая массовая загрузка вещества и невысокая стабильность требуют дальнейших исследований для улучшения свойств электродов.

Благодарности

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 26455158).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Волков Алексей Игоревич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8113-2595>

Жужельский Дмитрий Викторович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7372-1744>

Толстопятова Елена Геннадьевна, к.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8098-776X>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н.,

проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

Список литературы

- [1] Zhang G., Xiao X., Li B., Gu P., Xue H., Pang H. Transition metal oxides with one-dimensional/one-dimensional-analogue nanostructures for advanced supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. N 18. P. 8155–8186. <https://doi.org/10.1039/c7ta02454a>
- [2] Kate R. S., Khalate S. A., Deokate R. J. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 734. P. 89–111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262>
- [3] Wang G. P., Zhang L., Zhang J. J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 2. P. 797–828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- [4] Adán-Más A., Silva T. M., Guerlou-Demourgues L., Bourgeois L., Labrugere-Sarroste C., Montemor M. F. Nickel-cobalt oxide modified with reduced graphene oxide: Performance and degradation for energy storage applications // *J. Power Sources*. 2019. V. 419. P. 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.055>
- [5] Wang X., Liu W. S., Lu X., Lee P. S. Dodecyl sulfate-induced fast faradic process in nickel cobalt oxide-reduced graphite oxide composite material and its application for asymmetric supercapacitor device // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 43. P. 23114–23119. <https://doi.org/10.1039/c2jm35307e>
- [6] Dang S., Wang Z., Jia W., Cao Y., Zhang J. Facile synthesis of rod-like nickel-cobalt oxide nanostructure for supercapacitor with excellent cycling stability // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 116. N 1. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.023>
- [7] Dubal D. P., Gomez-Romero P., Sankapal B. R., Holze R. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview // *Nano Energy*. 2015. V. 11. P. 377–399. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.013>
- [8] Shen L., Yu L., Yu X. Y., Zhang X., Lou X. W. D. Self-templated formation of uniform NiCo₂O₄ hollow spheres with complex interior structures for lithium-ion batteries and supercapacitors // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. N 6. P. 1868–1872. <https://doi.org/10.1002/anie.201409776>
- [9] Li Y., Hasin P., Wu Y. Ni_xCo_{3-x}O₄ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. N 17. P. 1926–1929. <https://doi.org/10.1002/adma.200903896>
- [10] Sun B., Zhang J., Munroe P., Ahn H. J., Wang G. Hierarchical NiCo₂O₄ nanorods as an efficient cathode catalyst for rechargeable non-aqueous Li-O₂ batteries // *Electrochem. Commun.* 2013. V. 31. P. 88–91. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.03.023>
- [11] Poonam K., Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices // *J. Energy Storage*. 2019. V. 21. N 1. P. 801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>
- [12] Deng F., Yu L., Sun M., Lin T., Cheng G., Lan B., Ye F. Controllable growth of hierarchical NiCo₂O₄ nanowires and nanosheets on carbon fiber paper and their morphology-dependent pseudocapacitive performances // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 133. P. 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.070>
- [13] He G., Wang L., Chen H., Sun X., Wang X. Preparation and performance of NiCo₂O₄ nanowires-loaded graphene as supercapacitor material // *Mater. Lett.* 2013. V. 98. P. 164–167. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.035>
- [14] Liu J., Liu C., Wan Y., Liu W., Ma Z., Ji S., Wang J., Zhou Y., Hodgson P., Li Y. Facile synthesis of NiCo₂O₄ nanorod arrays on Cu conductive substrates as

- superior anode materials for high-rate Li-ion batteries // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. N 8. P. 1578–1585. <https://doi.org/10.1039/c2ce26632f>
- [15] *Wei T. Y., Chen C. H., Chien H. C., Lu S. Y., Hu C. C.* A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: Spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. N 3. P. 347–351. <https://doi.org/10.1002/adma.200902175>
- [16] *Tamilselvi R., Padmanathan N., Mani Rahulan K., Mohana Priya P., Sasikumar R., Mandhakini M.* Reduced graphene oxide (rGO): Supported NiO, Co₃O₄ and NiCo₂O₄ hybrid composite on carbon cloth (CC)—bi-functional electrode/catalyst for energy storage and conversion devices // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. V. 29. N 6. P. 4869–4880. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8444-7>
- [17] *Luo Y., Zhang H., Guo D., Ma J., Li Q., Chen L., Wang T.* Porous NiCo₂O₄-reduced graphene oxide (rGO) composite with superior capacitance retention for supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 132. P. 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.179>
- [18] *An Y., Hu Z., Guo B., An N., Zhang Y., Li Z., Yang Y., Wu H.* Electrodeposition of honeycomb-shaped NiCo₂O₄ on carbon cloth as binder-free electrode for asymmetric electrochemical capacitor with high energy density // *RSC Advances*. 2016. V. 6. N 44. P. 37562–37573. <https://doi.org/10.1039/c6ra04788b>
- [19] *Aricò A. S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J. M., Van Schalkwijk W.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. N 5. P. 366–377. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>
- [20] *Zhang J., Liu F., Cheng J. P., Zhang X. B.* Binary nickel-cobalt oxides electrode materials for high-performance supercapacitors: Influence of its composition and porous nature // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. N 32. P. 17630–17640. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04463>
- [21] *Salunkhe R. R., Jang K., Yu H., Yu S., Ganesh T., Han S. H., Ahn H.* Chemical synthesis and electrochemical analysis of nickel cobaltite nanostructures for supercapacitor applications // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. N 23. P. 6677–6682. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.136>
- [22] *Zeng Z., Zhu L., Han E., Xiao X., Yao Y., Sun L.* Soft-templating and hydrothermal synthesis of NiCo₂O₄ nanomaterials on Ni foam for high-performance supercapacitors // *Ionics*. 2019. V. 25. N 6. P. 2791–2803. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2813-y>
- [23] *Liu C., Jiang W., Hu F., Wu X., Xue D.* Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedle arrays as supercapacitor electrode materials with excellent cycling stabilities // *Inorg. Chem. Front.* 2018. V. 5. N 4. P. 835–843. <https://doi.org/10.1039/c8qi00010g>
- [24] *Zou R., Xu K., Wang T., He G., Liu Q., Liu X., Zhang Z., Hu J.* Chain-like NiCo₂O₄ nanowires with different exposed reactive planes for high-performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. N 30. P. 8560–8566. <https://doi.org/10.1039/c3ta11361b>
- [25] *Wu Y. Q., Chen X. Y., Ji P. T., Zhou Q. Q.* Sol-gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo₂O₄ crystals as electrode materials for application in supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. N 22. P. 7517–7522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.101>
- [26] *Lu Q., Chen Y., Li W., Chen J. G., Xiao J. Q., Jiao F.* Ordered mesoporous nickel cobaltite spinel with ultrahigh supercapacitance // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. N 6. P. 2331–2336. <https://doi.org/10.1039/c2ta00921h>
- [27] *Huang L., Chen D., Ding Y., Feng S., Wang Z. L., Liu M.* Nickel-cobalt hydroxide nanosheets coated on NiCo₂O₄ nanowires grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors // *Nano Lett.* 2013. V. 13. N 7. P. 3135–3139. <https://doi.org/10.1021/nl401086t>
- [28] *Yedluri A. K., Kim H. J.* Enhanced electrochemical performance of nanoplate nickel cobaltite (NiCo₂O₄) supercapacitor applications // *RSC Advances*. 2019. V. 9. N 2. P. 1115–1122. <https://doi.org/10.1039/c8ra09081e>
- [29] *Wang L., Jiao X., Liu P., Ouyang Y., Xia X., Lei W., Hao Q.* Self-template synthesis of yolk-shelled NiCo₂O₄ spheres for enhanced hybrid supercapacitors // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 427. P. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.221>
- [30] *Silva R. P., Eugénio S., Duarte R., Silva T. M., Carmezim M. J., Montemor M. F.* Electrochemical response of 70Co–30Ni highly branched 3D-dendritic structures for charge storage electrodes // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 167. P. 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.083>
- [31] *Li S., Yang K., Ye P., Jiang H., Zhang Z., Huang Q., Wang L.* Hierarchical interpenetrating rHGO-decorated NiCo₂O₄ nanowires architectures for high-performance supercapacitors // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 473. P. 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.160>
- [32] *Ramesh S., Vikraman D., Kim H. S., Kim H. S., Kim J. H.* Electrochemical performance of MWCNT/GO/NiCo₂O₄ decorated hybrid nanocomposite for supercapacitor electrode materials // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 765. P. 369–379. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.194>
- [33] *Zhu Y., Pu X., Song W., Wu Z., Zhou Z., He X., Lu F., Jing M., Tang B., Ji X.* High capacity NiCo₂O₄

- nanorods as electrode materials for supercapacitor // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 617. P. 988–993.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.064>
- [34] *Xiong W., Hu X., Wu X., Zeng Y., Wang B., He G. H., Zhu Z. H.* A flexible fiber-shaped supercapacitor utilizing hierarchical NiCo₂O₄@polypyrrole core-shell nanowires on hemp-derived carbon // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 17209–17216.
<https://doi.org/10.1039/C5TA04201A>
- [35] *Hu C. C., Cheng C. Y.* Ideally pseudocapacitive behavior of amorphous hydrous cobalt-nickel oxide prepared by anodic deposition // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. V. 5. P. A43–A46.
<https://doi.org/10.1149/1.1448184>
- [36] *Li Y., Pan J., Wu J., Yi T., Xie Y.* Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles@MnO₂ nanoparticles grown on nickel foam for electrode used in high-performance supercapacitors // *J. Energy Chem.* 2019. V. 31. P. 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.06.009>
- [37] *Li Q., Zhang Q., Sun J., Liu C., Guo J., He B., Zhou Z., Man P., Li C., Xie L., Yao Y.* All hierarchical core-shell heterostructures as novel binder-free electrode materials for ultrahigh-energy-density wearable asymmetric supercapacitors // *Adv. Sci.* 2019. V. 6. N 2. P. 1801379.
<https://doi.org/10.1002/advs.201801379>
- [38] *Hsu C. T., Hu C. C.* Synthesis and characterization of mesoporous spinel NiCo₂O₄ using surfactant-assembled dispersion for asymmetric supercapacitors // *J. Power Sources.* 2013. V. 242. P. 662–671.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.130>
- [39] *Jiang H., Li C., Sun T., Ma J.* High-performance supercapacitor material based on Ni(OH)₂ nanowire-MnO₂ nanoflakes core-shell nanostructures // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. N 20. P. 2606–2608.
<https://doi.org/10.1039/c2cc18079k>
- [40] *Zhang G. Q., Wu H. Bin, Hoster H. E., Chan-Park M. B., Lou X. W.* Single-crystalline NiCo₂O₄ nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. N 11. P. 9453–9456.
<https://doi.org/10.1039/c2ee22572g>
-