

رسوب نشانی اسپینل کباتیت نیکل روی فوم نیکل به روش الکتروشیمیایی جریان ثابت و کاربرد ابرخازنی آن

مجید میرزایی^{*}، چنگیز دهقانپان^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۸، ش.ص: ۴۸-۳۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۰۲)

چکیده

روشی ساده و جدید برای سنتز نانوگل‌های کباتیت نیکل با استفاده از روش الکتروشیمیایی و عملیات حرارتی در دمای مشخص ایجاد شد. این روش شامل رسوب نشانی همزمان پیش ماده‌های هیدروکسیدی نیکل و کبات روی زیرلایه فوم نیکلی می‌باشد و در ادامه تبدیل پیش ماده‌ی هیدروکسیدی به اکسیدی با استفاده از عملیات حرارتی منجر به ایجاد ساختار اسپینل کباتیت نیکل شد. پوشش حاصله با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه‌ی ایکس (XPS) و آزمون الکتروشیمیایی ولتامتری سیکلی (CV) ارزیابی شد. ترکیب هوشمند نانوساختار کباتیت نیکل و فوم نیکل یک هم افزایی فوق العاده با عملکرد فوق العاده خازنی را ایجاد نمود. فوم متخلخل و نانوساختار کباتیت نیکل به دلیل سطح ویژه‌ی بالا می‌توانند نفوذ یون‌ها را به مکان‌های الکترواکتیو سرعت بخشیده و مسیر نفوذ یون‌ها را کوتاه کند. طبق XPS کوپل دوتایی $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ و $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ خواص خازنی را بهبود داد. همچنین با استفاده از آزمون CV در سرعت روبش 5 mV/s و دانسیته جریان $3/0 \text{ mA/cm}^2$ به ظرفیت خازنی 2196 F/g رسیده شد. نمودار ولتامتری سیکلی رفتار شبه خازنی الکتروود را تایید نمود. عملکرد الکتروشیمیایی مناسب این الکتروود به ساختار منحصر به فرد آن برمی‌گردد (نتایج SEM) که می‌تواند به ماده‌ی بالقوه برای انرژی و کاربردهای سازگار با محیط زیست باشد.

واژه‌های کلیدی: کباتیت نیکل، ابرخازن، مشخصه یابی پیشرفته XPS.

^۱ - دانشجوی دکتری تخصصی - دانشگاه تهران - پردیس دانشکده فنی - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

^۲ - استاد گروه خوردگی و حفاظت از مواد - دانشگاه تهران - پردیس دانشکده فنی - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

* - نویسنده ی مسئول مقاله: majidmirzaee7@gmail.com

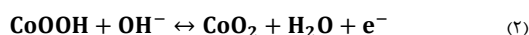
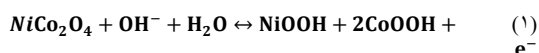
پیشگفتار

کاربرد منابع انرژی طبیعی مانند باد، موج و انرژی خورشیدی به طور فزاینده‌ای مورد اهمیت قرار گرفته است که علت آن کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و تأثیرات مضر غیرقابل برگشتی بوده که در اثر سوختن سوخت‌های فسیلی به طبیعت وارد می‌شود. با افزایش کاربرد دستگاه‌های الکترونیکی، ذخیره‌سازی انرژی امری بسیار مهم تلقی می‌شود. خازن‌های متعارف، ابرخازن‌ها و باتری‌ها به‌عنوان ذخیره‌سازهای انرژی الکتروشیمیایی تمامی این نیازها را تأمین می‌کنند. با این وجود، ابرخازن‌ها که به خازن‌های الکتروشیمیایی نیز معروف هستند، از دیگر ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی جذاب‌تر هستند که علت آن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند وزن کم، ابعاد کوچک، چگالی توان بالا و عمر کاری بلند مدت می‌باشد.

عموماً جدای از خازن‌های الکترواستاتیک و خازن‌های الکترولیتی، دو نوع ابرخازن وجود دارد که براساس مواد الکتروکود به کار رفته در آن‌ها به دودسته خازن‌های لایه دوگانه و شبه خازن‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. بسته به طبیعت مواد الکتروکود ابرخازن‌ها می‌توانند به‌طور همزمان انرژی را به هر دو روش لایه دوگانه و شبه‌خازنی ذخیره کنند. الکترودهای پایه کربنی مانند گرافن انرژی را به‌وسیله لایه دوگانه الکترونیکی ذخیره می‌کنند، درحالی‌که اکسیدهای فلزی مانند اکسید نیکل [۱] و اکسید کبالت، بار را عمدتاً از طریق واکنش‌های فارادیک در سطح الکتروکود ذخیره می‌کنند که در اینجا شبه‌خازن نامیده می‌شود. مشکل دیگر اکسید نیکل و کبالت، رسانایی کم و ضعف عملکرد سیکلی آن می‌باشد. برای غلبه بر این مشکل، اکسیدهای مورد بررسی با یکدیگر مخلوط می‌شوند تا اسپینل کبالتیت نیکل حاصل شود. کبالتیت نیکل عملکرد الکتروشیمیایی بهتر و رسانایی الکترونیکی بالاتر نسبت به اکسید نیکل و کبالت خالص دارد. هوا و همکارانش با به کار بردن $NiCo_2O_4$ در محلول

۱ M NaOH در گستره‌ی پتانسیل ۰/۵۲V-۰/۰۴V به یک ظرفیت خازنی ویژه با مقدار ۱۴۰۰ F/g رسیدند [۲]. کبالتیت نیکل بار را هم روی سطح و هم در نزدیک توده، جایی که واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام می‌شود، ذخیره می‌کند. کبالتیت نیکل یک نیمه‌هادی نوع p با ظرفیت نواری ۲/۱eV با ساختار اسپینلی مکعبی فری مغناطیس بوده که رسانایی الکترونیکی مناسب و حالت اکسیداسیون چندگانه دارد. در این ساختار کاتیون‌های نیکل فضاهای اکتاهدرال را اشغال کرده، درحالی‌که کاتیون‌های کبالت در میان فضاهای تتراهدرال و فواصل اکتاهدرال توزیع شده‌اند [۳].

کبالتیت نیکل در محلول‌های قلیایی گستره‌ی پتانسیلی در محدوده ۰/۵۵V-۰ را نشان می‌دهد و رفتار شبه خازنی‌اش مطابق معادله‌های (۱) و (۲) شرح داده می‌شود [۴].



در فرآیندهای شارژ و دشارژ، تغییر ظرفیت Co^{3+}/Co^{4+} و M^{2+}/M^{3+} (M=Ni یا Co) دیده می‌شود که عموماً پیک‌های آن‌ها در منحنی‌های ولتامتری سیکلی با یکدیگر هم‌پوشانی دارد. اکسیدهای فلزی نه‌تنها حاوی خازن لایه دوگانه هستند، بلکه شبه‌خازنی بالا (معمولاً ۱۰۰-۱۰ مرتبه بالاتر از ظرفیت لایه دوگانه) را نیز شامل هستند؛ اما برای این الکترودها در منحنی CV، خازن لایه دوگانه از لحاظ مقداری بسیار کوچک‌تر از شبه‌خازن است [۵]. شاخص مهم دیگر، حفظ ظرفیت خازنی بوده که برای این ترکیب، مشاهده شده که ظرفیت بعد از چند صد سیکل افزایش می‌یابد که این ویژگی را به مرفولوژی منحصر به فرد و فرآیندهای فعال‌سازی آن نسبت می‌دهند [۶]. روش‌های سنتز کبالتیت نیکل به سه دسته تقسیم می‌شود: ۱- روش سل‌ژل، ۲- روش هیدروترمال و ۳- روش رسوب‌نشانی الکترونیکی. روش سل‌ژل، نانوذراتی با خلوص بالا، همگنی و تخلخل مناسب ایجاد می‌کند. در روش هیدروترمال نیز می‌توان با تنظیم

شد. رسوبنشانی در سیستم سه الکترودی به کار برده شد که الکتروود مرجع و کمکی به ترتیب کالومل و پلاتین بود و الکتروود کاری نیز فوم نیکل بود و دمای رسوبنشانی نیز دمای محیط است. عملیات رسوبنشانی در حالت جریان ثابت انجام شد. در این روش، دانسیته جریان رسوبنشانی $3/0 \text{ mA/cm}^2$ به مدت 10 min تنظیم شد. بعد از رسوبنشانی نمونه‌ها چندین بار با آب دی‌یونیزه و اتانول شسته شده و بعد از آن عملیات التراسونیک انجام و نمونه‌ها در هوا خشک شد. نمونه‌های نهایی در دمای 300°C با نرخ گرمایش 1°C/min به مدت 2 h در اتمسفر هوا کلسینه شد تا NiCo_2O_4 حاصل شود. مرفولوژی و ترکیب عناصر پوشش -ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (EDX) (CamScan- MV2300) تجهیز شده به اسپکترومتری (HORIBA 7593-H EMAX, Japan) ارزیابی شد. آنالیز عنصری با XPS (Thermo Electron Multilab 2000) صورت گرفته می‌شود. قبل از اندازه‌گیری XPS نمونه‌ها تحت خلا خشک و اسکن کلی و جزئی از پوشش‌ها و عناصر آن صورت گرفته شد و فیت کردن پیک‌ها با استفاده از نرم افزار Casa XPS انجام گرفته شد. به منظور محاسبه ظرفیت خازنی اندازه‌گیری CV طبق معادله (۳) انجام گرفته شد. آزمایش در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید و در شرایط سه الکتروده انجام می‌شود که الکتروود مرجع و کمکی به ترتیب کالومل اشباع و پلاتین می‌باشد. الکتروود کاری نیز فوم نیکل پوشش داده شده با اسپینل کبالتیت نیکل می‌باشد.

$$C = \frac{\int IdV}{v\Delta V} \quad (3)$$

که در این معادله I جریان ولتامتری، m کل جرم پوشش، v سرعت روبش پتانسیل و ΔV اختلاف ولتاژ پایانی و اولیه در یک روبش می‌باشد.

پارامترهایی مانند دما، نوع و غلظت ماده کمکی، اندازه ذرات را کنترل کرد. در مقابل در روش رسوبنشانی الکترونی امتیازات متمایزی نسبت به روش‌های گفته شده وجود دارد که می‌توان روی انواع زیرلایه‌های رسانا مانند فوم نیکلی و بافت‌های کربنی در ترکیب با سایر موادی که اثرات توازنی دارند رسوبنشانی انجام داد، به شرطی که غلظت محلول، pH، پتانسیل اضافی و دانسیته جریان بهینه شده باشد. فرآیند رسوبنشانی به سه مرحله تقسیم می‌شود: ۱- تشکیل پیش ماده محلول، ۲- رسوبنشانی همزمان نانوذرات و ۳- تجزیه حرارتی. با این فرآیند می‌توان به ظرفیت ویژه‌های بسیار بالا و عملکرد سیکی مناسب دست یافت که با روش‌های سل ژل و هیدروترمال رسیدن به این ظرفیت‌ها دشوار می‌باشد. برای مثال دو^۱ و همکارانش آرایه‌ای از نانوصفحات کبالتیت نیکل را روی زیر لایه کربنی رسوب دادند و در دانسیته جریان 2 A/g به ظرفیت ویژه‌ای معادل 2658 F/g [۷] رسیدند. لو^۲ و همکارانش پیش ماده هیدروکسیدی نیکل و کبالت را روی فوم نیکلی لایه نشانی کردند و متعاقباً با عملیات حرارتی آن به اسپینل NiCo_2O_4 رسیدند که در دانسیته انرژی‌های بالا مانند 2 A/g به ظرفیت ویژه‌ای معادل 1450 F/g [۸] رسیدند. در روش‌های الکتروشیمیایی، اکثر مقالات مورد مطالعه به بررسی سنتز اسپینل کبالتیت نیکل با روش پتانسیل ثابت پرداخته‌اند و مقالات بسیار محدودی به سنتز این ترکیب با روش جریان ثابت پرداخته‌اند. در این تحقیق کبالتیت نیکل با روش الکتروشیمیایی سنتز شده و الکتروود حاصله برای کاربرد ابرخازنی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

در ابتدا فوم نیکل با استفاده از استون چربی زدایی شده و سپس به مدت ۲ دقیقه در اسید کلریدریک التراسونیک شده تا لایه اکسیدی از بین برود. ورقه‌های NiCo_2O_4 روی سطوح فوم نیکل رشد داده شد. به‌طورمعمول، 10 mmol از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و 20 mmol از $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در 50 mL آب دی‌یونیزه حل شد و به مدت 30 min هم زده

² Lou

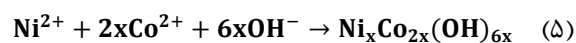
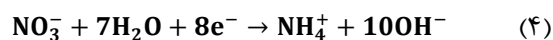
^۱- Du

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی ساختاری و مورفولوژی اسپینل‌های NiCo₂O₄

رسوب داده شده روی Ni foam از طریق SEM و EDS

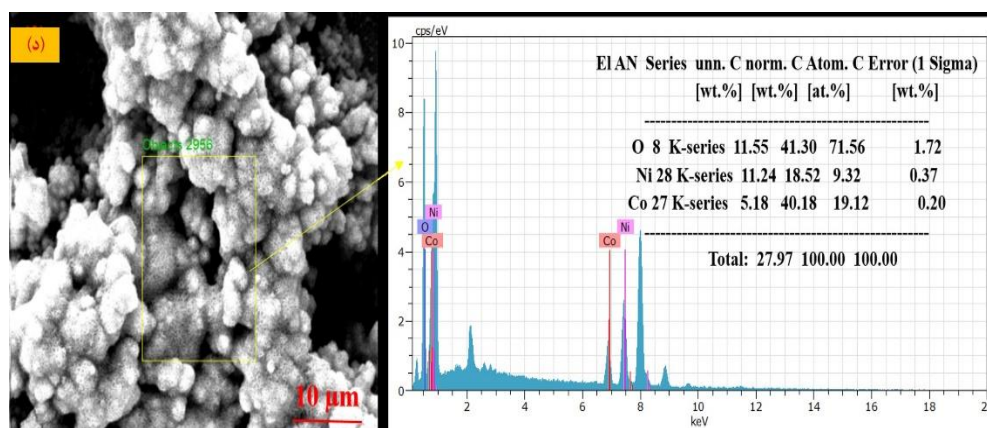
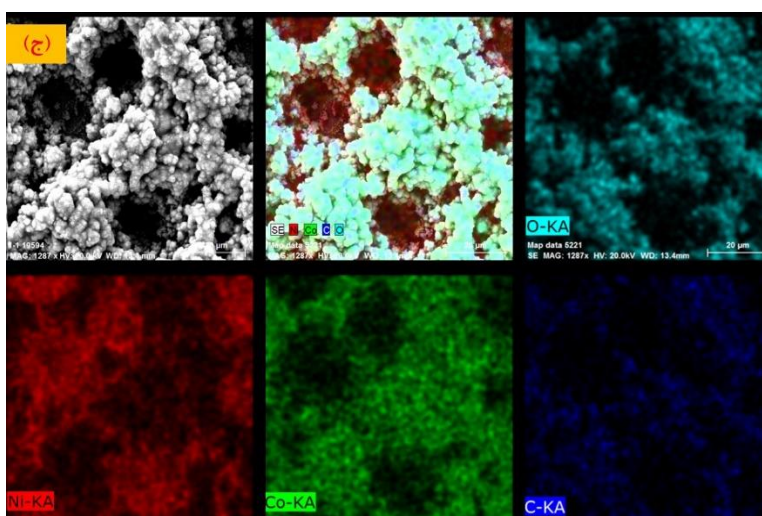
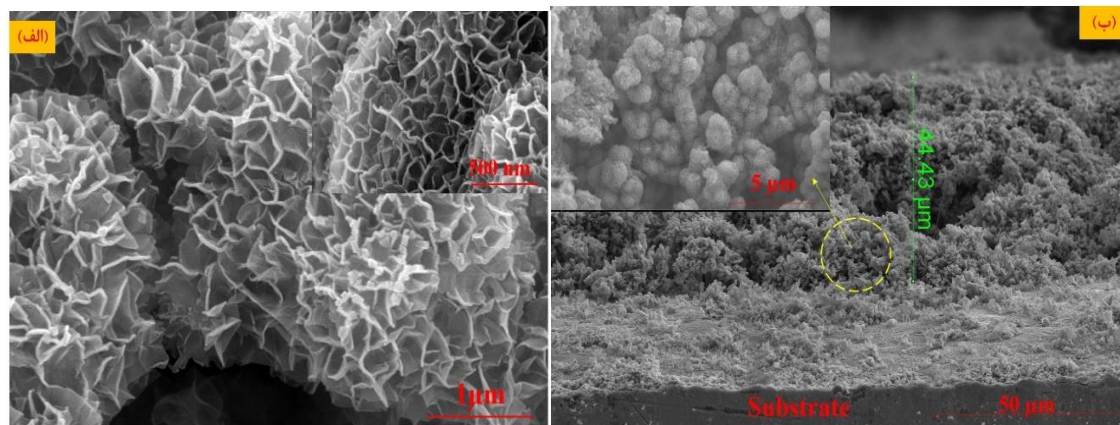
در استراتژی سنتز NiCo₂O₄ دو فرآیند رسوب نشانی هم زمان هیدروکسید فلزی و فرآیند کلسینه کردن انجام می‌شود. در مرحله اول، پیش ماده سبز رنگ هیدروکسید نیکل کبالت روی Ni Foam رسوب نشانی می‌شود. این رسوب ایجاد شده عمدتاً آمورف می‌باشد. زمانی که جریان الکتریکی از میان الکترولیت حاوی یون‌های Ni²⁺ و Co²⁺ با نسبت مولی ۱ به ۲ عبور می‌کند، یون‌های هیدروکسید روی سطوح کاتدی احیا می‌شوند. تشکیل OH⁻ موجب افزایش pH در مجاورت الکترود کاری شده که انحلال آنیون‌ها را کاهش می‌دهد [۹]. با در نظر گرفتن ثابت حلالیت هیدروکسید نیکل (۲/۸×۱۰^{-۱۶}) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد که بسیار نزدیک به ثابت حلالیت هیدروکسید کبالت (۲/۵×۱۰^{-۱۶}) می‌باشد [۱۰]، رسوب یکنواخت هیدروکسید دو فلز را خواهیم داشت. همه فرآیندهای درگیر در واکنش الکتروشیمیایی و رسوب‌گذاری متعاقب هیدروکسیدها در معادله‌های (۴) و (۵) آمده است.



سپس، هیدروکسید شکل گرفته تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و مطابق معادله (۶) به NiCo₂O₄ تبدیل می‌شود [۱۱].



شکل (۱) (الف-د) تصاویر NiCo₂O₄ سنتز شده بر روی Ni foam را در دانسیته جریان ۳/۰ mA/cm² نشان می‌دهد. در این دانسیته جریان، شبکه‌های متخلخل کبالتیت نیکل به صورت کاملاً جهت‌دار رشد می‌کنند و به جهت کاهش انرژی سطحی [۱۲]، تشکیل یک سری جزایری به شکل نانوجل با گلبرگ‌هایی در گستره نانو را می‌دهند. این ساختار حاصله امتیازهای متعددی در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی دارد. نانو صفحه‌های NiCo₂O₄ که به وسیله‌ی روش کروئوپتانسیومتری مستقیماً روی Ni foam رشد کرده‌اند، تشکیل الکترودی یکپارچه و منظم را می‌دهد که موجب تسهیل انتقال یون و الکترون شده و در نتیجه مقاومت الکتروود را کاهش می‌دهد. همچنین، این ساختار می‌تواند یون‌های الکترولیت را ذخیره کرده و حتی در دانسیته جریان‌های بالا یون‌های کافی برای واکنش‌های فارادیک فراهم بکند. در نهایت فضای بار شکل گرفته از میان نانو صفحه‌های به هم پیوسته مسیر نفوذ برای یون‌های الکترولیت را کوتاه می‌کند [۱]. ثابت شده است که میکروساختار لایه‌ای که NiCo₂O₄ روی آن رسوب می‌کند تاثیر به سزایی در مورفولوژی حاصله دارد که نتیجه آن عملکرد عالی الکتروود برای کاربرد ابرخازنی خواهد بود [۸]. تصاویر SEM از سطح مقطع الکتروود ساخته شده در شکل (۱) (ب) نشان داده شده است. مجموع ضخامت نانو کامپوزیت‌ها ۴۴/۴۳ μm می‌باشد که در بزرگنمایی بالا حضور NiCo₂O₄ با مورفولوژی گل شکل، مشهود است. آنالیز نقشه توزیع عناصر نیز در شکل (۱) (ج) نشان داده شده است که حضور یکنواخت لایه NiCo₂O₄ روی Ni foam کاملاً مشهود می‌باشد. در نهایت نقشه توزیع عناصر در شکل (۱) (ج) حضور یکنواخت عناصر نیکل، کبالت و اکسیژن را تایید می‌کند. ترکیب سطحی نانو گل‌های NiCo₂O₄ به وسیله EDS تایید شد و نشان می‌دهد که نسبت Co/Ni برابر ۲ بوده و برابر با همان مقدار استوکیومتری می‌باشد (شکل (۱) (د)).

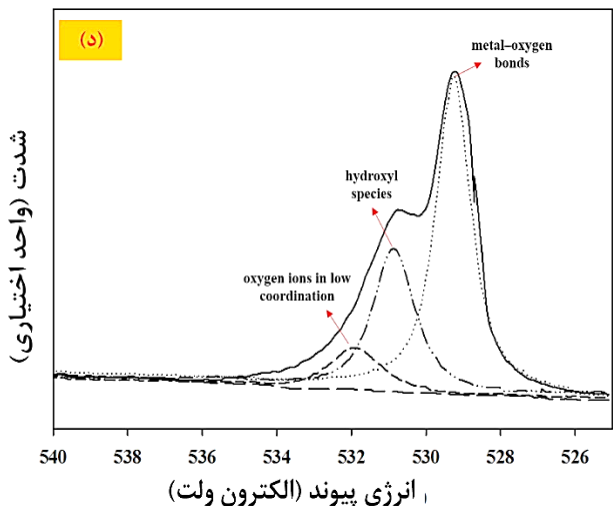
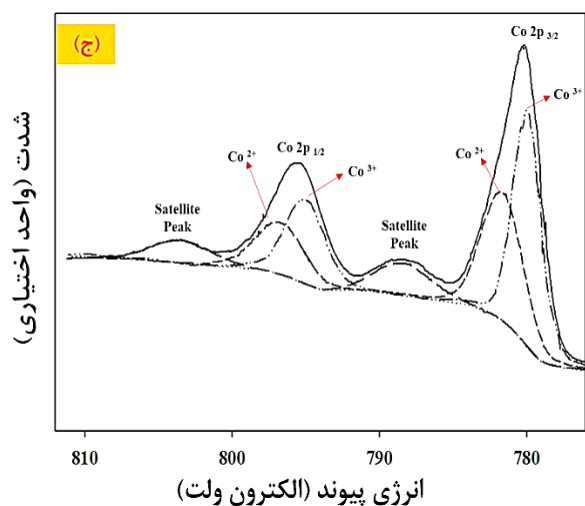
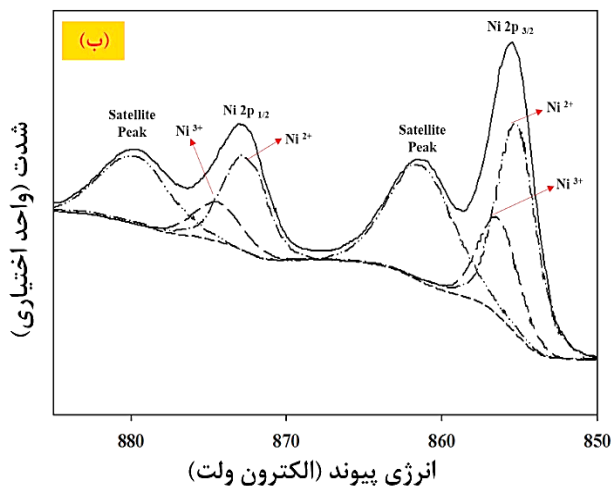
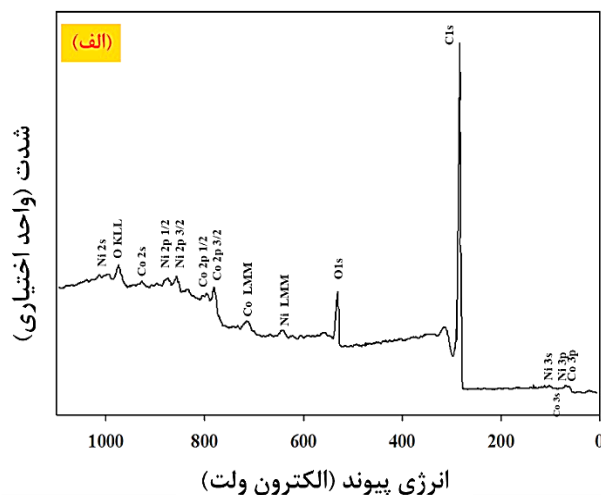


شکل ۱- (الف) تصاویر SEM اسپینل NiCo_2O_4 رسوب داده شده روی Ni foam در دانسیته جریان های $3/0 \text{ mA/cm}^2$ - برای 10 min ، (ب) سطح مقطع نانوکامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni foam}$ ، (ج) آنالیز نقشه توزیع عناصر و (د) آنالیز عنصری EDS از اسپینل NiCo_2O_4 رسوب داده شده روی Ni foam

Co2p به ۸۷۴/۴ eV و پیک‌های ۷۸۰ و ۷۹۴/۹ eV به Co3p مرتبط می‌باشد [۱۴]. این نتایج در توافق با گزارش‌های مربوط به NiCo₂O₄ می‌باشد [۱۵]. طیف O1s نیز در شکل (۲) - (د) نشان داده شده است که محتوی سه پیک در انرژی پیوندهای ۵۲۹/۳، ۵۳۰/۸ و ۵۳۲ eV می‌باشد. پیک در ۵۲۹/۳ eV مشخصه پیوندهای فلز-اکسیژن می‌باشد [۱۶]. پیک در ۵۳۰/۸ eV نیز همراه با مشخصه‌های هیدروکسیل جذب شده [۱۷] و در نهایت پیک ۵۳۲/۰ eV نیز مرتبط با یون‌های اکسیژن در هماهنگی‌های پایین در سطح می‌باشد [۱۸].

آنالیز عنصری و مشخصه یابی سطحی از اسپینل کبالتیت رسوب داده شده روی Ni foam به روش کرومیتانسیومتری به وسیله XPS

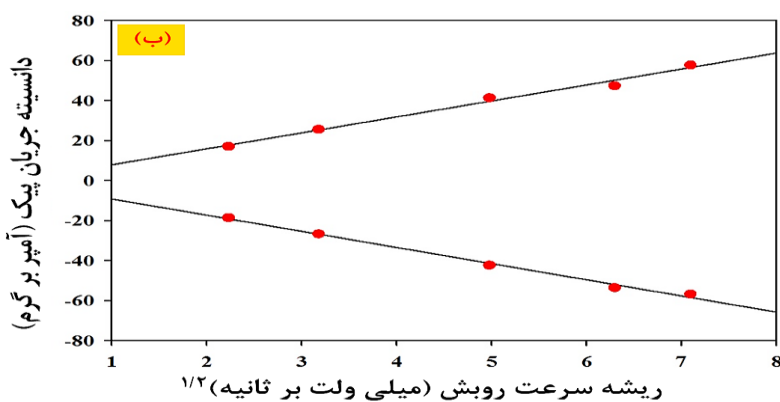
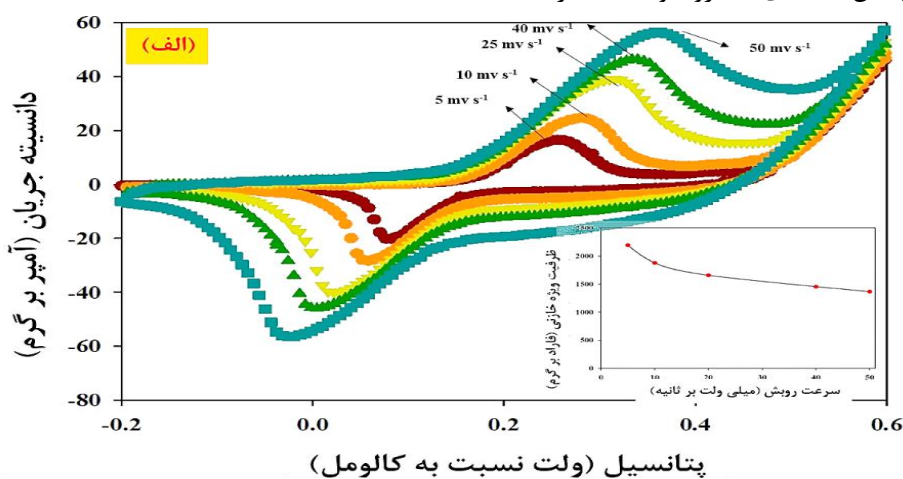
همان‌گونه که در شکل (۲) - (الف) آمده است، روبش کلی حضور عناصر Ni، Co، O و C را در نمونه تایید می‌کند. شکل (۲) - (ب) و شکل (۲) - (ج) نیز با دو اسپین چرخشی دوتایی و دو پیک ماهواره‌ای نشان داده شده است. انرژی پیوندهای مرتبط با ۸۵۵/۲ و ۸۷۲/۷ eV به Ni 2p مرتبط بوده، در حالی که ۸۵۶/۴ و ۸۷۴/۴ eV به Ni 3p مرتبط می‌باشد. به همین ترتیب پیک‌های فیت شده در ۷۸۱/۳ و



شکل ۲ - (الف) روبش کلی طیف NiCo₂O₄ رسوب داده شده روی Ni foam، (ب) طیف جزئی Ni 2p، (ج) Co 2p و (د) O 1s

خازنی را اثبات می‌کند. همچنین ظرفیت خازنی در سرعت روبش‌های مختلف محاسبه شده و در ضمیمه شکل (۳) - (الف) آمده است. مقادیر ظرفیت خازنی محاسبه شده در سرعت روبش‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ mV/s به ترتیب برابر ۲۱۹۶، ۱۸۸۰، ۱۶۵۸، ۱۴۵۶ و ۱۳۶۷ F/g می‌باشد. به منظور درک بهتر مکانیزم ذخیره‌سازی انرژی نیز ارتباط بین دانسیته پیک آندی و کاتدی در مقابل ریشه‌ی سرعت روبش ترسیم شده است که در شکل (۳) - (ب) نشان داده شده است. طبق شکل (۳) (ب) ارتباط خطی بین این دو مشخصه وجود دارد که نشان می‌دهد، واکنش‌های سیستم به وسیله فرآیند نفوذ کنترل می‌شود [۱۹].

مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی ابرخازنی اسپینل کبالتیت رسوب داده شده روی Ni foam به روش کروئوپتانسیومتری شکل (۳) - (الف) منحنی CV برای الکتروود بهینه NiCo₂O₄ / Ni foam که در دانسیته جریان ۳/۰ mA/cm² - رسوب نشانی شده است را نشان می‌دهد. این منحنی در سرعت روبش‌های متفاوت که از ۵ تا ۵۰ mV/s می‌باشد، ترسیم شده است. با افزایش سرعت روبش، جریان‌های اکسایش-احیا افزایش می‌یابد، در حالی که پیک اکسیداسیون و احیا به ترتیب به سمت پتانسیل‌های بالاتر و پایین‌تر شیفت پیدا می‌کنند. همچنین با افزایش سرعت روبش، تغییر قابل توجهی در شکل منحنی دیده نمی‌شود که مقاومت کم تماس بین لایه‌های الکتروود و حفظ ظرفیت



شکل ۳ - (الف) منحنی CV برای Ni foam /NiCo₂O₄ در سرعت روبش‌های متفاوت (ضمیمه: متوسط ظرفیت خازنی برای Ni foam /NiCo₂O₄ در سرعت روبش‌های متفاوت) و (ب) ارتباط جریان پیک کاتدی و آندی ریشه‌ی سرعت روبش الکتروود Ni foam /NiCo₂O₄

نتیجه گیری

از ۳۰ nm بود. به واسطه نانوساختار گل شکل NiCo_2O_4 و سطح ویژه بالای الکتروود، ظرفیت خازنی فوق العاده (2196 F/g در 5 mV/s حاصل شد. ترکیب $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ و $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ خواص خازنی را در مقیاس وسیعی بهبود می دهد و با تشکیل ساختارهای منحصر به فرد، سطح ویژه ی بالایی را ایجاد کرده و مسیرهای نفوذ را کوتاه کرده و نفوذ مواد فعال را شتاب می دهد. در نتیجه الکتروود می تواند یک الکتروود فوق العاده برای کاربرد ابرخازنی باشد.

با به کار بردن یک روش دو مرحله ساده، کم هزینه و سازگار با محیط زیست شامل رسوب نشانی پیش ماده هیدروکسیدی با روش کروئوپتانسیومتری و متعاقبا عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد، پوشش مزومتخلخل (پوشش هایی با اندازه قطر حفره های بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) روی Ni foam رشد داده شد. الکتروود موجود، نانوساختار گلی شکل با فاصله ی بین ذرات در گستره ی کم تر

References:

- 1- ضرابیان، مینا، فقیهی ثانی، محمد علی، سیم چی، برای NiO-YSZ عبدالرضا. (۱۳۸۹). ساخت نانوکامپوزیت آند پیل سوختی اکسید جامد به روش لایه نشانی -۷۰ (۱)، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین. الکتروفور تیک ۶۱.
- 2-Wei, T.Y., et al., A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. *Advanced materials*, 2010. 22(3): p. 347-351.
- 3- Marco, J., et al., Characterization of the nickel cobaltite, NiCo_2O_4 , prepared by several methods: an XRD, XANES, EXAFS, and XPS study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000. 153(1): p. 74-81.
- 4-Chen, Y., et al., High-performance supercapacitor and lithium-ion battery based on 3D hierarchical NH 4 F-induced nickel cobaltate nanosheet-nanowire cluster arrays as self-supported electrodes. *Nanoscale*, 2013. 5(20): p. 9812-9820.
- 5- Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2012. 41(2): p. 797-828.
- 6- Zhang, Y., et al., Selective synthesis of hierarchical mesoporous spinel NiCo_2O_4 for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*, 2014. 6(8): p. 4303-4308.
- 7- Du, J., et al., Ultrathin porous NiCo_2O_4 nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2013. 5(15): p. 7405-7409.
- 8- Yuan, C., et al., Ultrathin mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2012. 22(21): p. 4592-4597.
- 9- Ash, B., R.K. Paramguru, and B.K. Mishra, Electrode reactions during electrolytic preparation of nickel hydroxide. *Electrochemistry Communications*, 2010. 12(1): p. 48-51.
- 10- Xiao, J .and S. Yang, Sequential crystallization of sea urchin-like bimetallic (Ni, Co) carbonate hydroxide and its morphology conserved conversion to porous NiCo_2O_4 spinel for pseudocapacitors. *RSC Advances*, 2011. 1(4): p. 588-595 .
- 11- Cui, B., et al., Core-ring structured NiCo_2O_4 nanoplatelets: synthesis, characterization, and electrocatalytic

applications. *Advanced Functional Materials*, 2008. 18(9): p. 1440-1447.

12- Lei, Y., et al., Rapid microwave-assisted green synthesis of 3D hierarchical flower-shaped NiCo₂O₄ microsphere for high-performance supercapacitor. *ACS applied materials & interfaces*, 2014. 6(3): p. 1773-1780.

13- Wang, H.-Q., et al., Porous nano-MnO₂: large scale synthesis via a facile quick-redox procedure and application in a supercapacitor. *New Journal of Chemistry*, 2011. 35(2): p. 469-475.

14- Kim, J.-G., et al., Analysis of the NiCo₂O₄ spinel surface with Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied surface science*, 2000. 165(1): p. 70-84.

15- Wang, S., et al., Time and temperature dependent multiple hierarchical NiCo₂O₄ for high-performance supercapacitors. *Dalton*

Transactions, 2016. 45(17): p. 7469-7475.

16- Choudhury, T., et al., Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1989. 22(8): p. 1185.

17- Roginskaya, Y.E., et al., Characterization of Bulk and Surface Composition of Co_xNi_{1-x}O_y Mixed Oxides for Electrocatalysis. *Langmuir*, 1997. 13(17): p. 4621-4627.

18- Jimenez, V., et al., The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995. 71(1): p. 61-71.

19- Xiao, Y., et al., Free-standing and porous hierarchical nanoarchitectures constructed with cobalt cobaltite nanowalls for supercapacitors with high specific capacitances. *Journal of Power Sources*,

