



镍基复合材料在超级电容器中的合成与应用

曹 渊, 刘 界, 孙别敏, 吴 洪, 邹函君, 徐彦芹

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331)

摘 要: 镍基电极材料具有理论比电容较高、原料经济等优点, 但由于缺乏高比表面积, 电导率相对较低, 阻碍了其在超级电容器的实际应用。镍基复合材料是一类由镍基化合物与一种或多种不同材料组成的复合材料, 有效地结合了镍基化合物和其他材料的优势, 如良好的导电性和较大的比表面积等, 可以克服单一镍基材料的缺点, 实现优异的循环稳定性和较高的比容量, 在超级电容器电极材料领域具有广阔的应用前景。镍基复合材料的合成方法多种多样, 如水热溶剂热法、化学浴沉积法、溶胶-凝胶法、化学沉淀法、电化学沉积法等。根据镍基复合材料的维度分类, 可分为0D、1D、2D、3D四类复合材料, 本文重点综述了这四类复合材料的在超级电容器中的应用。

关键词: 镍基; 复合材料; 超级电容器; 合成方法

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3011-19

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

引文格式: 曹 渊, 刘 界, 孙别敏, 等. 镍基复合材料在超级电容器中的合成与应用[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3011-3029. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42220

CAO Yuan, LIU Jie, SUN Bie-min, et al. Synthesis and application of nickel-based composite materials in supercapacitors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3011 - 3029. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42220

开发相应的储能装置对于可持续利用可再生能源来说至关重要。近年来, 随着便携式电子设备和混合动力汽车^[1]的快速增长, 对大功率和能源的需求也成倍增加。因此, 在下一代功率设备中, 超级电容作为独立的电源或能量采集器的补充储能单元, 由于其功率密度较高, 有望在未来的自供电设备中发挥重要作用。超级电容器^[2-6], 又称电化学电容器, 因其具有比电池更高的功率密度、更快的充放电过程和更长的使用寿命等, 被认为是最有前途的储能设备之一。由于超级电容器缺乏高比表面积纳米结构电极材料, 这极大地阻碍了其实际应用。因此, 开发具有更高电导率和比表面积的纳米

结构材料成为人们研究的热点。

电极材料应该具有高电容、良好的机械和结构稳定性, 才能达到较长的循环寿命。因此, 金属氧化物、碳基材料(如活性炭^[4, 7]、碳纤维^[8-9]、石墨烯^[10-13]和碳纳米管^[14-15])以及导电聚合物(如聚苯胺^[16-17]、聚吡咯^[18-19]、聚噻吩^[20-21]及其衍生物作为电极材料已被广泛研究。在这些电极材料中, 过渡金属氧化物通过发生法拉第氧化还原反应, 获得比其他类型电极材料更高的理论电容。

人们对各种金属氧化物电极材料进行了广泛的研究, 如氧化钨^[22-23]、氧化铌^[24]、氧化锰^[25]、氧化钴^[26]、氧化镍、氧化锌^[27]和氧化铁^[28]等。近年来, 镍基电极的研究正处于蓬勃发展的阶段, 无论是纯

收稿日期: 2021-08-20; 修订日期: 2021-09-22

通信作者: 徐彦芹, 高级工程师, 博士; 电话: 18523555702; E-mail: xuyanqin666@163.com

氧化态还是与石墨烯、碳纳米管或其他金属氧化物复合的氧化态^[29-36]。0D~3D 镍基纳米材料因其具有较大的比表面积、分级多孔结构和高电导率等特性而受到广泛关注。纳米结构的大比表面积可提高电极与电解质的接触面积,为法拉第氧化还原反应提供更多的电活性位点。丰富的孔隙率为电子和离子的快速输运提供了众多通道,减轻了循环过程中的体积畸变,从而提高了循环寿命。通过水热法、溶剂热法、化学沉淀法、化学浴沉积法、溶胶-凝胶法、电沉积法和微波辅助法合成了纳米粒子、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米片、纳米花等多种结构形态的纳米氧化物,各种模板(如硬模板和软模板)和表面活性剂有时也可以用于合成高质量多孔氧化物纳米结构。

镍基金属材料的电导率相对较低是一个主要问题,因此,制备一种将镍基金属氧化物或氢氧化物与其他具有更高导电性材料相结合的纳米复合材料是一种解决方法。例如石墨烯/NiO 复合材料^[37]和分级多孔碳纳米管/NiO 复合材料^[36,38]被认为是非常有前景的。世界各地越来越多的研究者开展镍基复合

电极材料的研究,对镍基复合材料的设计、制备和进一步发展具有重要意义。本文综述了镍基复合材料的各种制备方法,以及 0D~3D 镍基复合材料在超级电容器中的应用,有助于进一步开发具有可控多孔结构高性能的镍基复合材料。

1 镍基复合材料的合成

采用合适的方法可以合成具有合适表面形貌的镍基纳米材料,以应用于超级电容器。表 1 所示为各种合成技术的优缺点。在本节中,对用于制备镍基复合材料的合成方法进行了全面的概述。这些方法大致可分为以下几类。

1.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是合成多种过渡金属氧化物最常用的合成方法之一^[39-40]。水热合成与溶剂热合成过程非常相似,不同点是溶液为水溶液还是非水溶液。这种方法可以合成具有良好结晶度和各种形貌的材料^[41]。在密封的聚四氟乙烯衬里不锈钢高压釜

表 1 各种合成技术的优缺点

Table 1 Merits and demerits of various synthesis techniques

Fabrication technique	Merit	Demerit
Hydrothermal/ solvothermal	1) Provide highly monodispersed particles with controllable size and morphology	Require high temperature and pressure
	2) Large-scale productions possible	
	3) Produce high purity materials	
	4) No toxic chemicals involved	
Chemical bath deposition	Large-scale production is possible	Not applicable to all metal oxides
Sol-gel	1) Large-scale production is possible	Formed dense film without using template, so challenging in producing porous films
	2) Produce high purity materials	
	3) Low processing temperature	
Chemical precipitation	Large-scale production is possible	Difficult to control the morphology
Electrochemical deposition	Uniform morphology can be obtained	Large-scale production is not possible
Electrophoretic deposition	1) Produce high purity materials	Water electrolysis from aqueous suspensions
	2) Applicable to wide range of materials (metals, ceramics and polymers)	
Microwave- assisted	1) Large-scale production is possible	Difficult to control the phase and morphology
	2) Reduce the reaction time	

中加热形成前驱体。反应温度一般高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 封闭系统中会自动产生压力。除反应温度外, 溶剂用量、反应时间、溶解盐等因素对产物的最终形貌也有显著影响。水热/溶剂热法具有避免使用危险催化剂, 易合成高度单分散、大小和形貌可控的颗粒以及所得产品纯度高等优点。通过控制反应温度、时间、pH 和前驱液浓度, 可以制备出 0D、1D、2D、3D 及其混合形貌的复合材料, 具有较大的孔结构。

LIU 等^[40]用 H_2 作为还原剂, 利用水热法在镍衬底上制备出片状形态的 NiO 复合材料, 用于制备超级电容器电极, 最大比电容为 760 F/g , 明显高于纯 NiO 的 480 F/g 。此外, 他们还通过水热法制备了莲藕状 NiO 纳米片和由交错莲藕状纳米片组成的花朵状 NiO 微球^[39]。SU 等^[42]制备的介孔 NiO 纳米线的比表面积为 $85.18\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.5 nm , 比电容为 348 F/g 。ZHAO 等^[43]用溶剂热法合成了一种新型的双金属 Ni/Co 基金属有机骨架(Ni/Co-MOF), 并将其用作高性能超级电容器的电极材料; 在电流

密度为 1 A/g 和 10 A/g 时, Ni/Co-MOF 的比电容分别为 1067 F/g 和 780 F/g , 经 2500 次循环后仍能保持原电容的 68.4%。这表明双金属 Ni/Co 基 MOFs 具有优异的电化学性能, 是下一代超级电容器的理想材料。通过简单的水热法制备石墨烯/NiO 纳米片复合材料, NiO 纳米片可以以一层一层的形式均匀地固定在石墨烯薄片上, 有效地防止石墨烯薄片的聚集, 并为有效离子输送提供二维扩散通道^[44]。ZHAO 等^[43]通过自组装法制备了 2D 石墨烯/NiO 复合材料, 其比电容为 525 F/g 。采用水热法制备的同种复合材料^[45]也获得了接近的比电容 576 A/g , 高于纯 NiO(240 F/g)和纯氧化石墨烯(98 F/g)。YU 等^[46]通过溶剂热法合成了花形的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}$ 杂化结构, 其比电容为 707 F/g 。ZHU 等^[47]采用溶剂热法制备了钇掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{石墨烯}$ 纳米片异质结构(Y-Ni/GNS)。花状的 Y-Ni/GNS 微球由许多起皱的纳米片和透明的石墨烯纳米片组成, 具有更大的比表面积、优异的导电性和丰富的反应位点(见图 1)。在 1 A/g 时具有 822.3 C/g 的显著比电容和超高倍率性

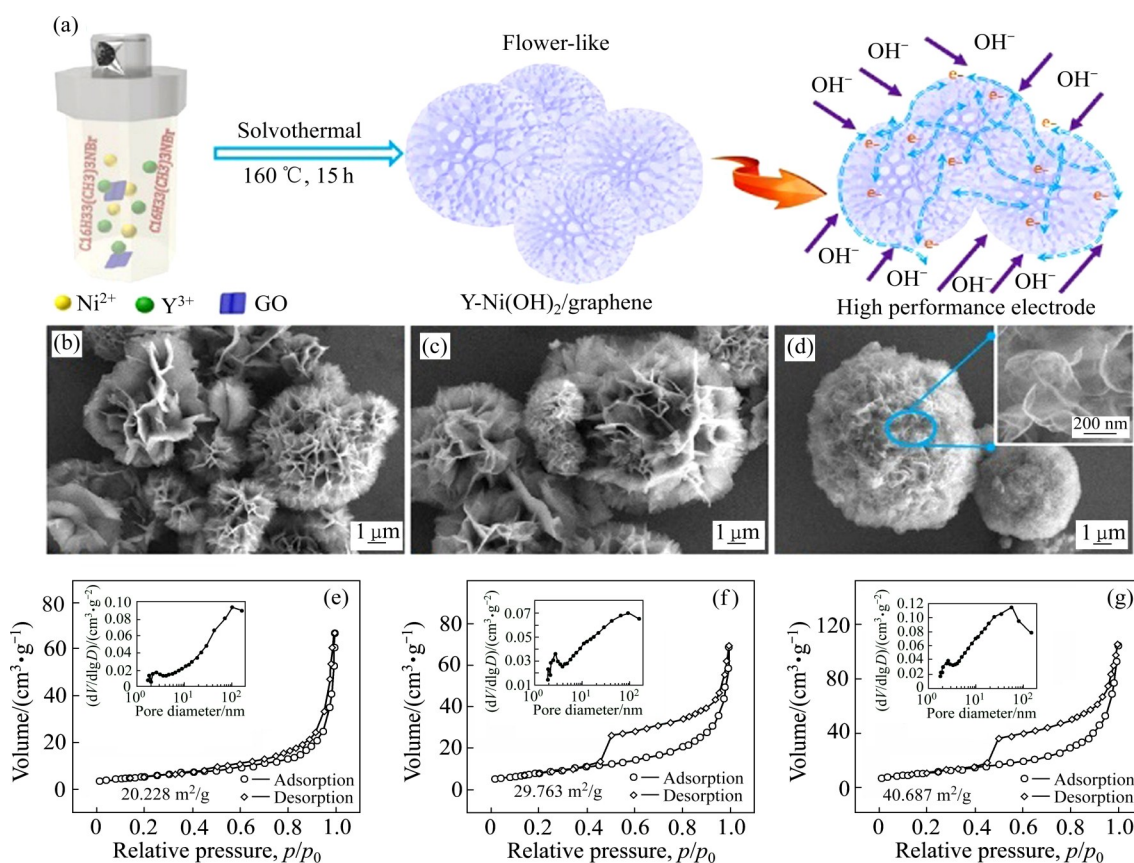


图1 Y-Ni/GNS 电极材料制备示意图以及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、Y-Ni 和 Y-Ni/GNS 样品的 SEM 图像和 N_2 吸附等温线^[47]

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Y-Ni/GNS electrode(a), SEM images and N_2 adsorption isotherms of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ((b), (e)), Y-Ni((c), (f)) and Y-Ni/GNS((d), (g)) samples (insets are pore diameter distribution curves)^[47]

能(在 20 A/g 时为 562.4 C/g)。在 1129.8 W/kg 下,制备的 Y-Ni/GNS//AC 器件的能量密度为 81.6 W·h/kg,循环寿命超长,7000 次循环后容量保持率为 83.28%。YANG 等^[48]采用两步水热法在石墨烯纳米片上制备了含有丰富的活性边缘 NiS₂/MoS₂ 混合相(Ni, Mo)S₂/G。得益于其独特的化学性质和结构,所制备的(Ni, Mo)S₂/G 复合材料作为电池型超级电容器的电极在 2 mol/L KOH 中具有优异的电化学性能,在 1 A/g 时具有 951 C/g(2379 F/g)的高比电容和优异的倍率性能(在 100 A/g 时为 60.7%)。

1.2 化学浴沉积法

化学浴沉积法最早由 NAGAYAMA 等^[49]于 1988 年提出。他们用这种技术在硅片上制备二氧化硅薄膜。化学浴沉积法是将基底浸入含有前驱体的水溶液中^[50],然后所需的氧化物/氢氧化物优先沉淀在基板表面以产生薄膜。该方法成本低、温度低,适合大规模沉积,特别适合制备均匀的氧化膜样品。这种方法通常需要强的化学氧化剂或还原剂来推动反应的发生,如今在制造金属氧化物如 NiO 膜纳米结构中非常常见。

与水热法相比,化学浴沉积法进行的工作相对较少。2011 年,通过化学浴沉积法合成的多孔 NiO 膜,在氢氧化钠电解质中测试的比电容为 129.5 F/g 而在氢氧化钾电解质中的比电容为 69.8 F/g^[50]。同年, XIA 等^[51]利用聚苯乙烯球模板,通过化学浴沉积成功制备了由多孔网状 NiO 纳米片膜(比表面积为 325 m²/g)组成的 NiO 单层空心球阵列。这种多孔 NiO 膜的比电容为 311 F/g,具有优异的电容保持性能,这是由于多孔结构可以减轻循环过程中由体积膨胀引起的结构变形。ZHANG 等^[52]采用快速、可扩展的化学浴沉积方法,将超薄的 α -Ni(OH)₂ 纳

米片垂直、紧密地接枝在纳米复合材料上,制备了具有完整核壳结构的聚多巴胺基氮掺杂碳球 NCSs@Ni(OH)₂ 纳米复合材料(见图 2)。NCSs 的导电骨架不仅促进了电子的快速转移,而且提高了 α -Ni(OH)₂ 的结构稳定性。在功率密度为 0.4 kW/kg 时,基于 NCSs@Ni(OH)₂ 的混合超级电容器的最大能量密度为 33.5 W·h/kg,当功率密度增加到 4 kW/kg 时,能量密度仍保持在 20.4 W·h/kg。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是通过化学途径将前驱体溶液转化为无机固体的方法。前驱体溶液包含无机金属盐或金属有机物。卤化镍、醋酸盐、硝酸盐通常用于合成镍的相关化合物。溶胶-凝胶法简单、廉价,产品纯度高,均匀性好。其中,表面活性剂、溶剂、反应时间和温度是获得具有良好电化学性能的合适结构的主要因素。

为了获得良好的电化学性能, KIM 等^[53]采用溶胶-凝胶法制备了具有三种不同形貌(花状、片状和颗粒状)的 NiO 纳米结构(见图 3)。具有 3D 网络和最大孔容的纳米花状 NiO 具有最好的电化学性能。虽然纳米颗粒的比表面积较小(233 m²/g),但纳米花的比电容较高(480 F/g)。这是由于 NiO 纳米花具有合适的平均孔径,其中纳米通道具有易于离子传输的优点。然而,在早期的研究中,使用溶胶-凝胶法, NiO 干凝胶^[54]获得了相对较高的比电容,达 696 F/g,这是由于电极的可获得表面积较高。LIU 等^[55]通过溶胶-凝胶工艺,在 250 °C 下煅烧后,制备出具有高比表面积和中孔结构的 NiO/NiCo₂O₄/Co₃O₄ 复合材料,改进了电子电导率 and 产生了有效的介孔结构,具有较高的比电容(1717 F/g),较强的倍率能力和出色的电化学稳定性(1000 次循环后

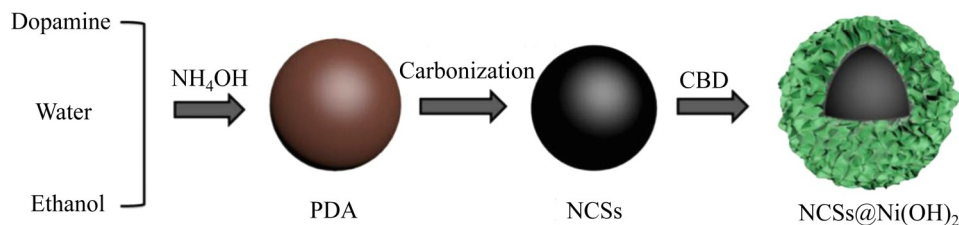


图2 NCSs@Ni(OH)₂ 纳米复合材料制备工艺流程图^[52]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of NCSs@Ni(OH)₂ composite^[52]

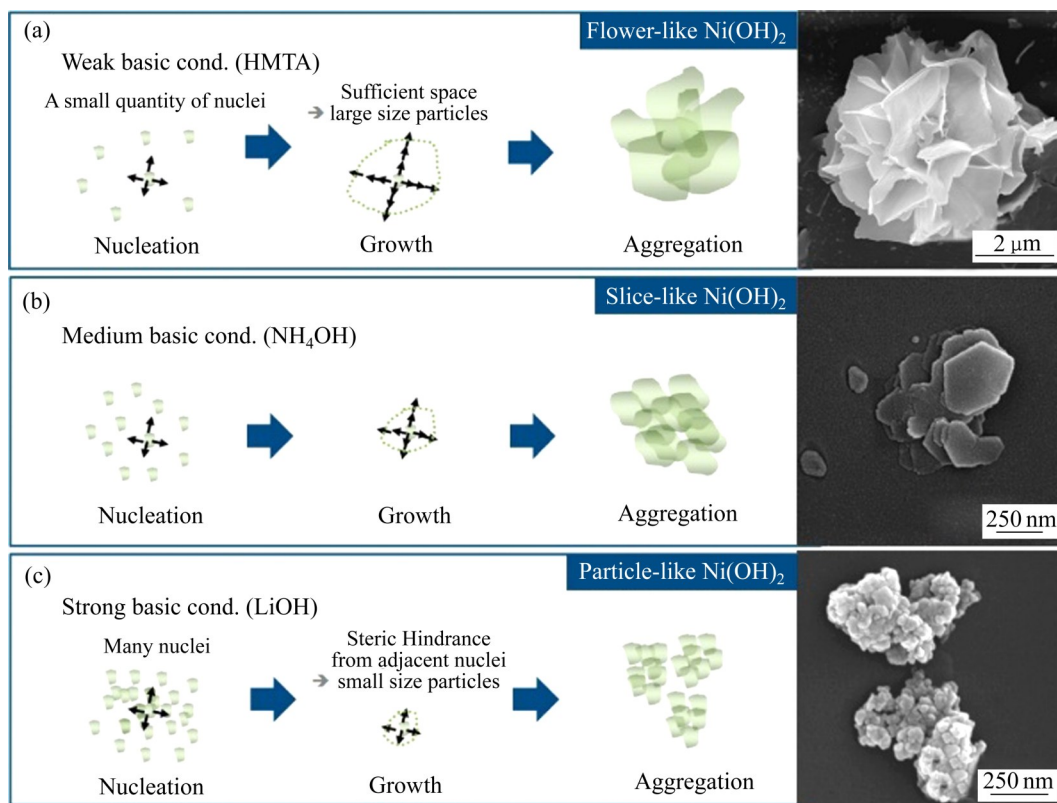


图3 不同pH条件下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的花状、片状、颗粒状的形成过程;右侧为制备样品的相应SEM像^[53]

Fig. 3 Formation process of flower(a), slice(b), and particle structures(c) of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at different pH conditions; Corresponding SEM images of as-prepared samples are in the right side^[53]

容量保持率达94.9%)。同时,该复合材料的比电容比 NiO , NiCo_2O_4 和 Co_3O_4 的高,表明该复合物对电化学性能的改善具有协同作用。

1.4 化学沉淀法

化学沉淀法是一种古老、简单、适用于大规模合成过渡金属氧化物/氢氧化物等微/纳米尺度材料的方法^[56-57]。在包含一种或多种离子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂,一定温度下发生水解,形成不溶性沉淀,然后将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,经热分解或脱水即可得到产物。与水热法一样,这种方法也需要前驱物和沉淀剂,而且沉淀过程通常发生得很快。这种方法面临的挑战是在快速沉淀中精确控制金属氧化物的形态。

GE等^[58]采用化学沉淀法再退火制备了花朵状3D石墨烯/ NiO 复合材料,比电容为346 F/g,比纯石墨烯的高。这是因为复合材料的比表面积(205 m^2/g)高于石墨烯(150 m^2/g)。NiO掺入石墨烯薄片

抑制了石墨烯的堆积,从而增大了比表面积(见图4)。与单独的纯 NiO 相比,复合材料中的 NiO 提供了更高的比电容,这是由于复合材料中独特3D花状 NiO 的协同作用以及石墨烯片的高导电性增强了电子转移过程。层状纳米镍基石墨烯也表现出良好的电化学性能,它可以通过增加石墨烯片之间的距离来抑制石墨烯片的堆积,使石墨烯的两个表面都能接触电解液^[59]。

1.5 电化学沉积法

电化学沉积法也是合成各种金属氧化物/氢氧化物复合电极材料的最广泛使用的方法之一^[60-61]。电化学沉积的原理是基于电化学氧化还原反应,当电流通过金属盐溶液时,金属沉积到电极上。沉积过程的关键是溶液的阴离子和pH的选择。虽然这是一种制备各种形貌均一的金属氧化物/氢氧化物的简单方法,但其无法大规模生产。

SARMA等^[62]报道了一种简单而通用的电化学

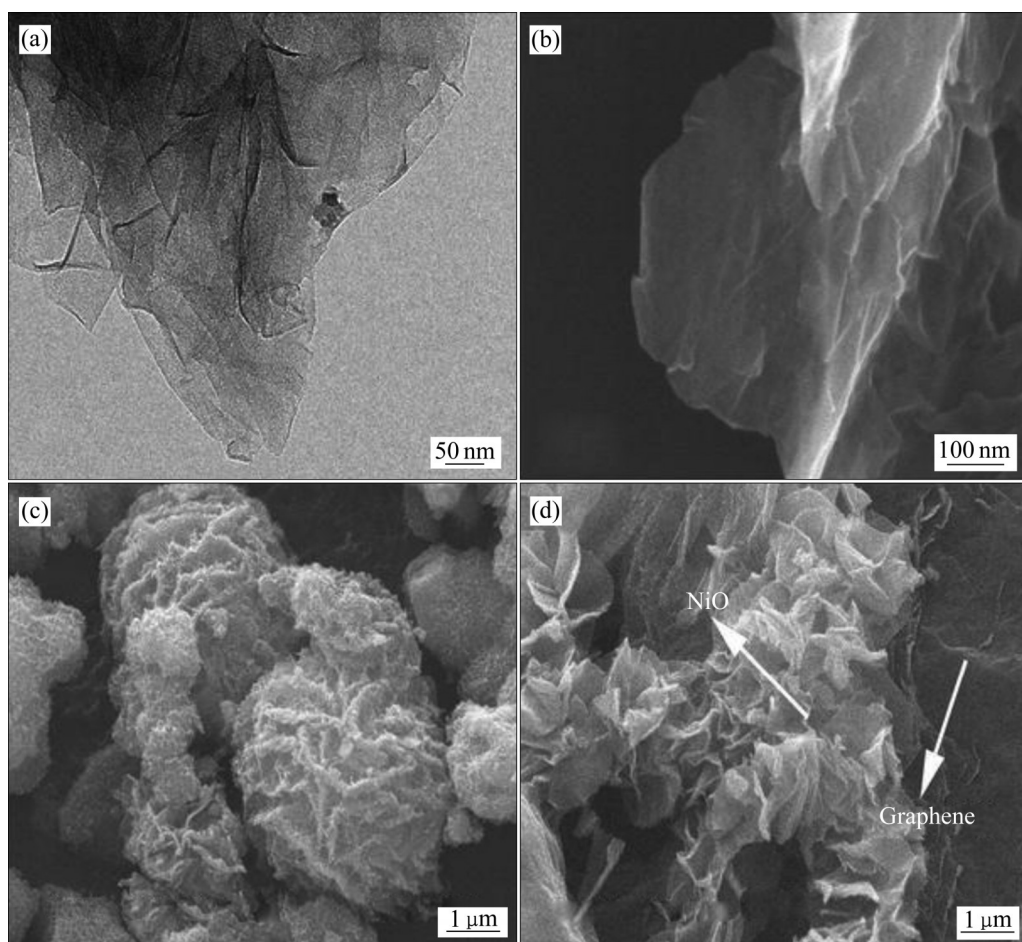


图4 石墨烯(a)的TEM图像,石墨烯(b)、纯NiO(c)和复合材料(d)的SEM像^[58]

Fig. 4 TEM images of graphene(a), SEM images of graphene(b), pure NiO(c), and composite(d)^[58]

沉积方法来制备 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 复合电极材料。该材料的比电容约为 400 F/g , 因为复合材料中每个组分的多种氧化态的协同作用增强了电极材料的总电容。多价态化合物的存在可以发生有效的氧化还原反应, 从而增大电极材料的比电容。YOU等^[63]采用电化学沉积法合成了具有花状纳米结构的Zn掺杂 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 材料。与纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相比, Zn掺杂可使材料的电容提高22%。同时, 锌的存在是纳米纤维形态的决定因素。在不含锌的情况下沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 可产生直径约为 300 nm 的球体; 当Zn的质量分数增加到5%时, 开始形成扁平状纳米结构^[63](见图5)。

1.6 电泳沉积法

自1808年RUESS注意到电场诱导黏土颗粒在水中运动以来, 电泳沉积就已为人所知。在该方法

中, 分散或悬浮在液体介质中的带电粉末颗粒在直流电场^[31, 64]的作用下被吸引并沉积在带相反电荷的导电衬底上。该方法适用于聚合物、金属氧化物、陶瓷等材料的沉积。该方法通过改变沉积时间和施加电位, 可以方便地控制沉积膜的厚度和形貌。

2009年, WU等^[31]采用电泳沉积法制备纳米结构 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。他们使用含有异丙醇、碘和水的悬浮液来沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 但比电容很低(1.12 F/g)。而以聚苯乙烯球为模板的NiO纳米片(见图6)的比电容相对较高, 为 351 F/g ^[64]。这是因为开放的大孔可能促进了电解质离子的渗透和离子的迁移, 从而加快了氧化还原反应。用电泳沉积法将氧化石墨烯纳米片直接沉积到不锈钢基底上, 在硝酸镍添加剂存在下, 沉积过程中吸附在氧化石墨烯表面的镍离子被电化学还原形成镍纳米粒子。在 300°C 退火后, 附着的Ni纳米颗粒转化为NiO纳米颗粒。NiO

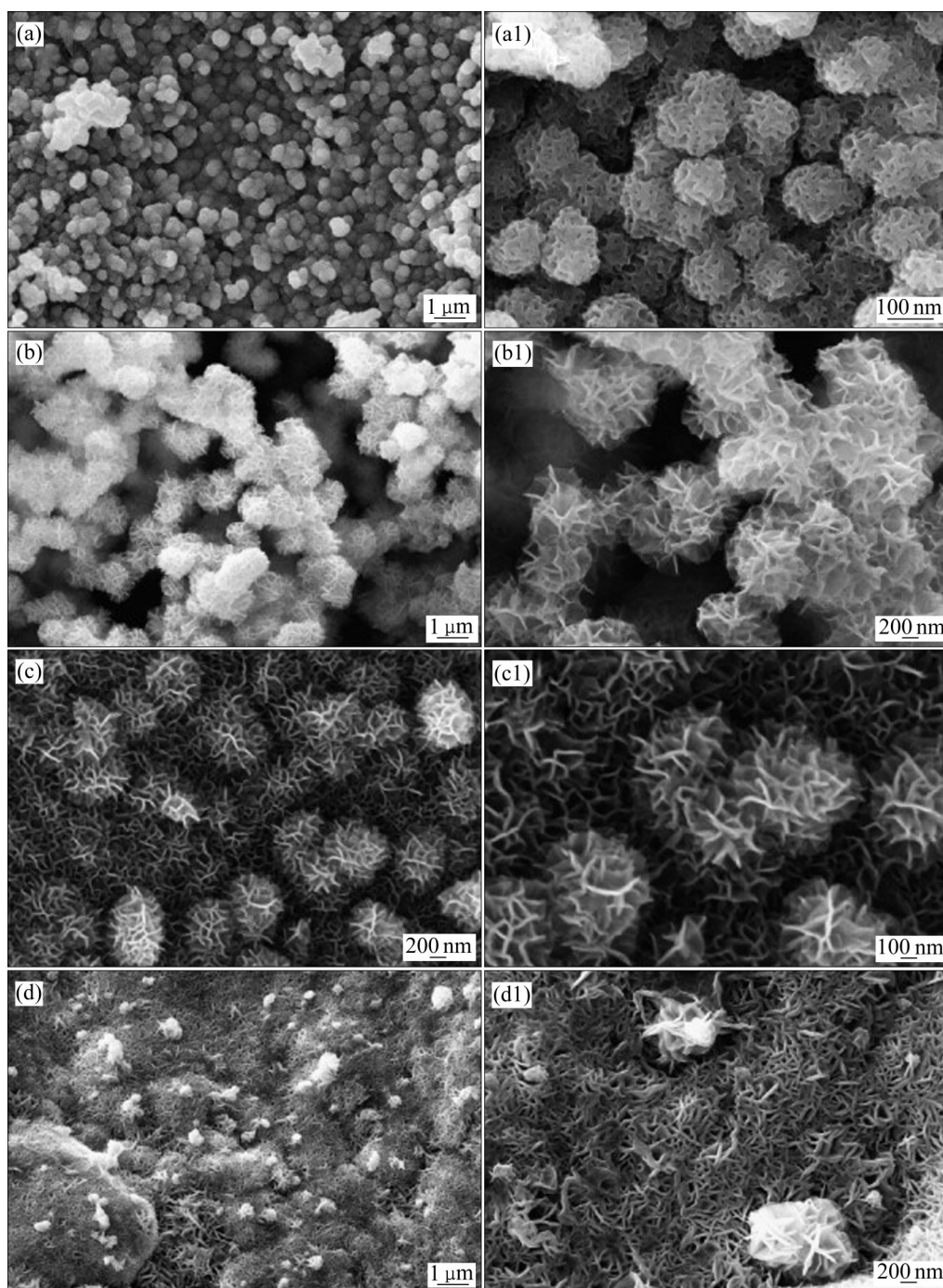


图5 不同Zn含量掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的SEM像^[63]

Fig. 5 SEM images of Zn-doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with various proportions^[63]: (a) 0; (b) 5%; (c) 10%; (d) 20%; (a1), (b1), (c1), (d1) High magnified morphologies of (a), (b), (c) and (d), respectively

纳米颗粒起到纳米空间的作用, 以改善氧化石墨烯片的面对面聚集。由于氧化石墨烯和纳米NiO的收缩率和膨胀率不同, 热处理后NiO修饰的氧化石墨烯电极会形成纳米级的裂纹。在石墨烯片表面沉积亲水性NiO纳米粒子可以改善电极的润湿性。因此, NiO附着的石墨烯氧化物的比电容高

达569 F/g, 在5 A/g电流密度下比裸石墨烯氧化物电极的比电容(13 F/g)高43倍^[65]。

1.7 微波辅助法

虽然水热/溶剂热法是制备各种结构、尺寸和形貌可控的金属氧化物纳米结构的常用方法^[66-67],

但其反应时间太长,合成过程往往需要耗费大量时间。因此,微波辅助法作为一种快速合成技术得到了广泛的应用。特别是对于金属氧化物的合成,由于纳米材料的生长对反应温度高度敏感,所以微波辅助方法在纳米材料的形成方面具有可控加热的优点。微波辅助的方法可以抑制副反应,并提供快速的结晶动力。然而,在微波辅助合成中,金属氧化物的整体形貌很难控制,因此,微波溶热耦合法兼具溶剂热和微波两种方法的优点。采用微波溶热耦合法,不仅可以有效地缩短反应时间,而且可以控制产物的形貌,可制得粒度分布窄、纯度高的产品。因此,微波-溶剂热技术是制备具有理想形貌的金属氧化物的有效技术。

由于微波加热的反应动力学非常快,在短时间

内很容易获得片状形态。以十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂,用微波法制备了NiO片状结构^[68],NiO薄片的比电容为401 F/g。有许多研究表明十六烷基三甲基溴化铵在氧化镍纳米片结构形成中的作用,但其在电化学中的应用尚未见报道^[69-70]。MEHER等^[71]报道了通过微波辅助回流法合成的具有均匀波纹状孔的分级多孔球状表面形态的NiO(见图7)具有420 F/g的比电容。CAO等^[67]采用高效的气液界面微波辅助法制备了高比表面积的花状NiO纳米结构,比电容高达585 F/g。

1.8 其他方法

制备纳米结构的基本方法有水热/溶剂热法、电化学沉积法、溶胶-凝胶法和微波辅助法,此外,

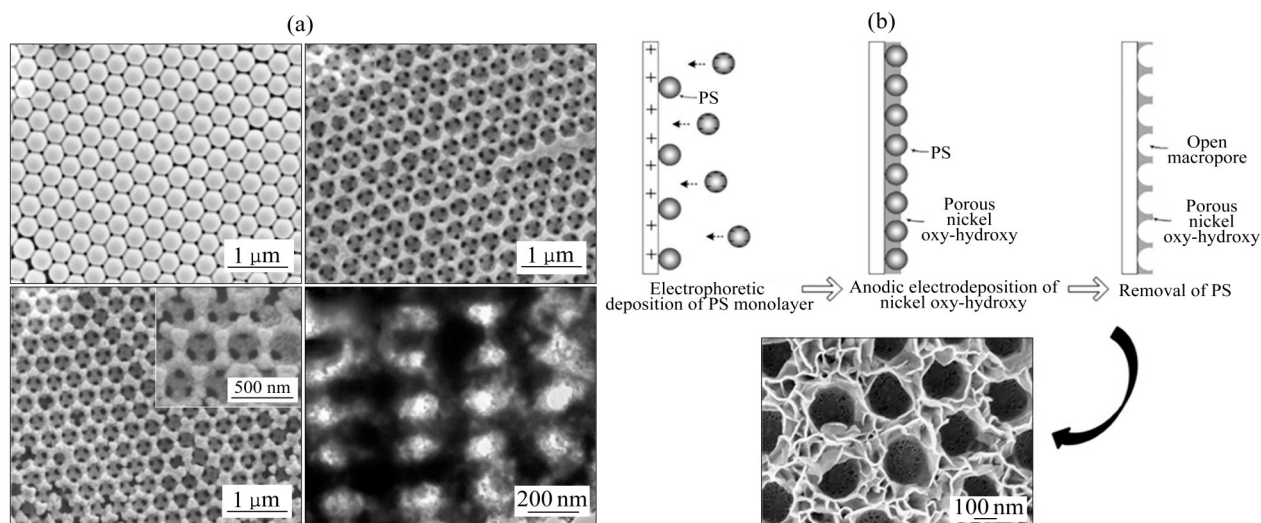


图6 具有开口大孔的氧化镍膜的SEM像及制造工艺示意图^[64]

Fig. 6 SEM images of nickel oxide film with open macropores(a), schematic diagram of proposed manufacturing process for nickel oxide film with open macropores(b)^[64]

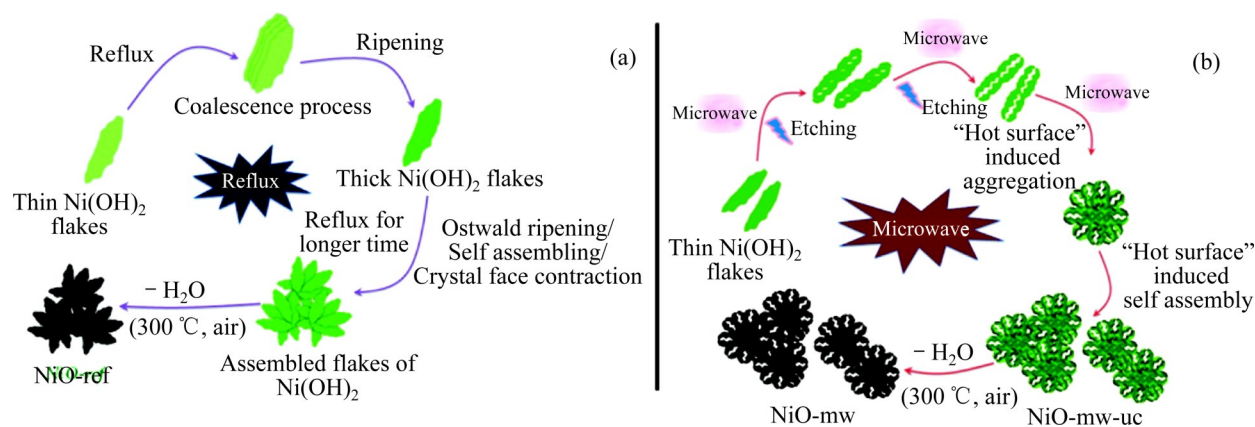


图7 形成NiO-ref和NiO-mw样品的可能机制^[71]

Fig. 7 Plausible mechanisms for formation of NiO-ref(a) and NiO-mw(b) samples^[71]

采用超声化学法和电纺丝等其他方法也可制备具有优异电化学性能的纳米结构。随着介孔材料制备新方法的不断发展, 模板法得到了广泛的应用, 并经常与水热/溶剂热法相结合。模板法可以分为硬模板方法和软模板方法两类。在硬模板中, 二氧化硅具有高度有序的纳米结构和均匀的孔径分布, 是制备金属结构最常用的模板之一。软模板法可以应用于金属纳米结构的合成, 包括表面活性剂、柔性有机分子、微乳液或嵌段共聚物, 它们在合成过程中可以起到结构导向剂的作用。与硬模板方法相比, 软模板方法具有多种优势, 软模板一般很容易构筑, 且形态具有多样性。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)^[72-73]、十二烷基硫酸钠(SDS)^[57, 74]和 Triton-X^[75]等表面活性剂得到了广泛的研究, 其具有独特的形貌和优异的电化学性能。

ZHENG 等^[76]用熔盐合成法制备了比电容为 72 F/g 的六方板状 NiO 结构, 并采用氨气蒸发法在泡沫镍衬底^[77]上制备了层状多孔 NiO 薄膜。这种自组装薄膜具有由 NiO 三角柱和无规则多孔 NiO 纳米片组成的结构。层状多孔 NiO 薄膜的电容高达 232 F/g, 他们也曾研究氨蒸发法生成 β -Ni(OH)₂^[51, 78-79]。

ZHONG 等^[78]采用飞秒激光烧蚀和电化学阳极氧化相结合的方法, 在镍片上原位生长 NiO 纳米结构作为超级电容器电极。通过控制飞秒激光的加工条件, 使镍片表面覆盖各种图案, 促进了 NiO 镍片上的均匀原位生长(见图 8)。在 1 mA/cm² 的电流密度下, 采用飞秒激光预处理制备的超级电容器电极的比电容比单独电化学阳极氧化制备的 NiO/Ni 电极的比电容高。此外, 电化学阻抗谱测试表明,

NiO/Ni 电极 1500 次循环的电容保持率约为 100%, 具有良好的导电性。

2 镍基复合材料在超级电容器电极材料中的应用

镍基复合材料作为由多种材料组成的单元, 具有许多单一物质无法实现的优异性能。根据镍基复合材料维度分类, 可分为 0D、1D、2D、3D 四类复合材料, 本节将讨论其在超级电容器中的应用。

2.1 0D 复合材料

0D 纳米材料主要是纳米颗粒。这类形貌的材料三个维度都在 1~100 nm 或以下(小于 1 nm)。例如镍基双氢氧化物, 这些 0D 纳米材料应用在几个研究领域, 如电催化剂能量转换、析氧反应、储能、电池电极和混合超级电容器^[81-82]。

含镍钴双氢氧化物盐(Ni_xCo_{1-x}-DHSs, 其中 $x=0.6$)的纳米颗粒, 其直径约为 5 nm。钴的存在可提高电荷容量(714 C/g), 使其具有优异的结构稳定性, 在 700 次氧化还原循环后, 没有发生显著的相变^[83]。此外, 这些纳米粒子与还原氧化石墨烯(rGO)形成的纳米复合材料提高了能量存储性能, 特别是在制备厚膜时, 由于导电片对碳材料的协同作用, 这些化合物也可以应用于混合超级电容器^[84]。最近有报道称, 在 α -Ni(OH)₂ 中加入 Mn²⁺ 可得到一种镍锰双氢氧化物盐(Ni_xMn_{1-x}-DHS, 其中 $x=0.75$ 或 0.95)。这种复合材料具有高比电荷容量(417 C/g)和良好电荷保持能力, 在 25 A/g 下进行了恒流放电循环, 5000 次循环后电荷容量保持在原来的 86%^[85]。

2.2 1D 复合材料

1D 纳米材料是指在纳米尺度上具有两个维度的纳米材料, 主要有: 纳米棒、纳米线、纳米带、纳米管等。MARICHI 等^[86]在聚乙二醇的存在下, 通过水热法制备生长在镍壳(NS)基底上的镍钴双氢氧化物盐(NiCo-DHS/NS), 这种材料具有纤维状纳米结构(见图 9(a)), 比电容高达 2962 F/g(5 mV/s vs Ag/AgCl)。将这种材料用于制备一个非对称超级电容器, 具有很高的能量密度(107 W·h/kg)和功率密

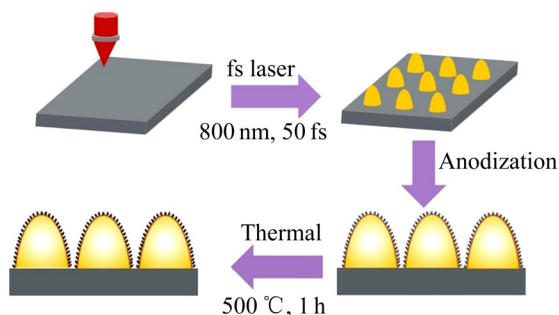


图 8 表面加工示意图^[80]

Fig. 8 Schematic diagram of surface machining^[80]

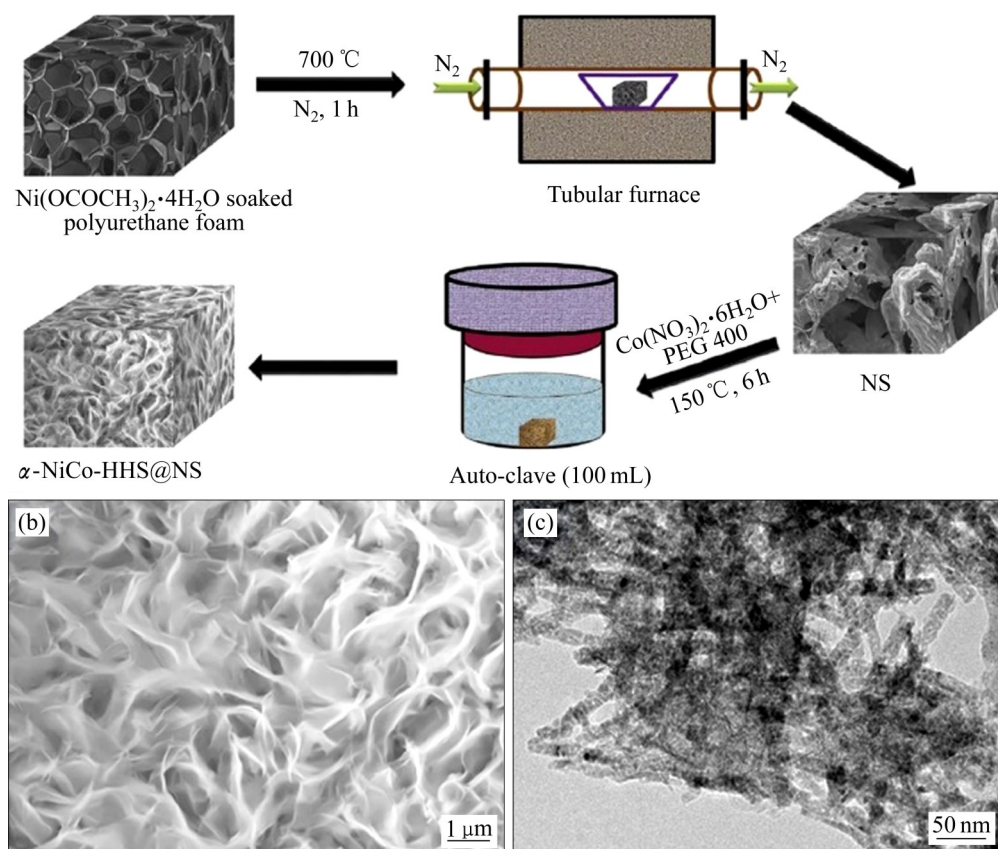


图9 α -NiCo-DHS@NS 纳米复合材料的制备过程示意图及其 FE-SEM 像和 TEM 像^[86]

Fig. 9 Schematic diagram depicting formation of α -NiCo-DHS@NS nanocomposite(a), FE-SEM image(b) and TEM image(c) of α -NiCo-DHS@NS nanocomposite^[86]

度(7 kW/kg), 同时具有良好的稳定性, 3000 次循环后容量保持率达 95% 以上。这些均表明 NiCo-DHS@NS 是一种很有前景的储能材料。图 9(b)和(c)中的显微照片清楚地表明在 NS 载体上生长着纤维状的氢氧化镍钴。

HE 等^[87]制造了一种核壳型分层异质结构柔性超级电容器, 将 FeCo_2O_4 @NiCo-LDH 负载在一个简单而廉价方法制备的碳网上(见图 10(a))。所制造的不对称 FeCo_2O_4 @NiCo-LDH//AC 超级电容器的最大能量密度为 $94.9 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$, 在 1.6 kW/kg 的高功率密度下仍能获得 $66.5 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 的有效能量密度, 并且在 5000 次循环后具有 88.2% 的容量保持率。此外, 该超级电容器表现出优异的柔韧性和可靠性, 在高扭曲下不会退化, 在便携式和可穿戴电子设备的储能方面具有广阔的应用前景。根据放大的 SEM 像(见图 10(b))估计纳米线的平均直径为 75 nm 左右。如 FE-SEM 像(见图 10(c))所示, NiCo-LDH

纳米片修饰了 FeCo_2O_4 纳米线表面。进一步放大(见图 10(d))显示, NiCo-LDH 纳米片相互连接, 从而在导电基底上形成多孔的核/壳异质结构。这种在 FeCo_2O_4 纳米线上具有丰富表面积的分层 NiCo-LDH 纳米片排列有利于在电极/电解液界面的离子快速地通过, 从而降低对离子传输的电阻, 并为氧化还原反应提供许多活性位点^[87]。BANDYOPADHYAY 等^[88]制备出一种在泡沫镍支架上生长三维网状的介孔 Zn-Ni-Co-S 纳米线阵列(NWA)。当用作超级电容器的独立电极时, Zn-Ni-Co-S NWAs 电极在 4.6 mA/cm^2 下提供了 $418.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的超高容量、良好的倍率性能(在 50 mA/cm^2 时为 $233.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)和较长的循环寿命(10000 次循环后保留约 89% 的容量)。此外, 将 Zn-Ni-Co-S NWAs 作为阴极, 石墨碳氮化物/石墨烯作为阳极, 构建一种固态非对称超级电容器装置, 在 5 mA/cm^2 下实现 $110.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的电池容

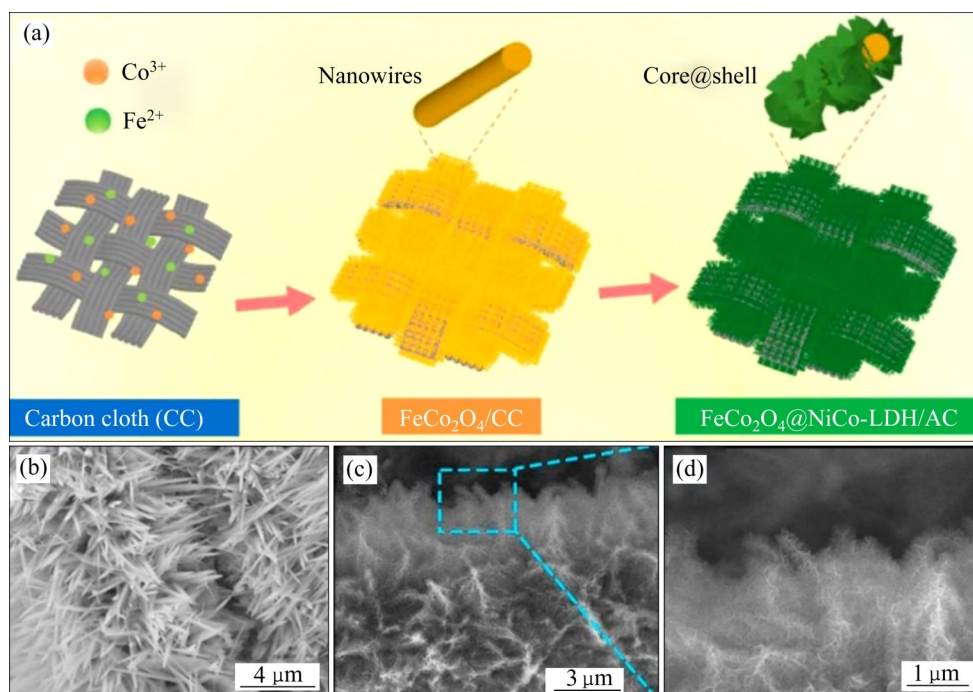


图 10 $\text{FeCo}_2\text{O}_4@/\text{NiCo-LDH}$ 制备过程示意图, FeCo_2O_4 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4@/\text{NiCo-LDH}$ 的 FE-SEM 像^[87]

Fig. 10 Schematic illustration of the fabrication process of $\text{FeCo}_2\text{O}_4@/\text{NiCo-LDH}$ (a), FE-SEM images of FeCo_2O_4 (b) and $\text{FeCo}_2\text{O}_4@/\text{NiCo-LDH}$ ((c), (d))^[87]

量、良好的容量保持率(75 mA/cm²下为 54%)和优异的循环性能(10000 次循环后为 93%)。该装置在 419.4 W/kg 的功率密度下提供 88.6 W·h/kg 的超高能量密度,并在 7048.4 W/kg 的高功率密度下维持 47.6 W·h/kg 的能量密度。

2.3 2D 复合材料

2D 纳米材料只有一个维度具有纳米尺度。这种形态具有良好的化学和热稳定性,比如纳米片^[89]和纳米板^[90-91]等。这些材料由于其活性中心的大量暴露而容易发生电子转移,因而在实际应用中具有很大的优势,其制备不需要复杂的方法^[92]。

FENG 等^[93]用多层 MnO_2/Ni /石墨/纸作为电极材料,开发了柔性对称平面超级电容器。通过在普通纤维素纸上依次涂覆石墨层、Ni 层和 MnO_2 层,在 5 mV/s 的扫描速率下显示出 175 mF/cm² 的大比电容。组装的柔性对称平面超级电容器在 5 mV/s 的扫描速率下显示出 1020 mF/cm³ 的大比电容和优异的长循环稳定性(6000 次循环后最大比电容损耗小于 4%)。WAN 等^[94]用化学沉积法在 Ni 纳米纤维上沉积 NiCo-LDH 纳米片。该材料具有较大的活性

面积、良好的导电性和较高的比电容,可用作高效不对称超级电容器的负极。同样, NiMn-LDH 纳米片@ Ni_3S_2 纳米棒也用于开发高性能的超级电容器^[95]。这种复合材料具有协同效应,在 3 A/g 时的比电容为 2703 F/g,并且在重复 700 次充电放电循环中具有良好的电化学稳定性。图 11(a)~(d)所示为 NiMn-LDH 纳米片@ Ni_3S_2 纳米棒复合材料的 SEM 和 TEM 像。 Ni_3S_2 纳米棒呈现白色团块,均匀分布在 NiMn-LDH 纳米片的表面^[95]。

SHETTY 等^[96]采用一锅水热法合成了一种二维板对板异质结构 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米板@ $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的纳米复合材料(BCNP@NHNS)。与原始 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米板@ $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相比,BCNP@NHNS 板对板异质结构具有更好的循环性能和更高的比电容。优化后的电极在 3 A/g 的外加电流密度下提供了高达 743 F/g 的高比电容。此外,采用 KOH 水系电解质制成的两电极对称超级电容器在电流密度为 1 A/g 时,其能量密度为 73.7 W·h/kg、功率密度为 872.7 W/kg,比电容为 725 F/g。由于纳米复合材料中异质结构的协同作用,其具有较长的循环寿命(5000 次循环后保持率为 92.8%)。一种无黏结剂的

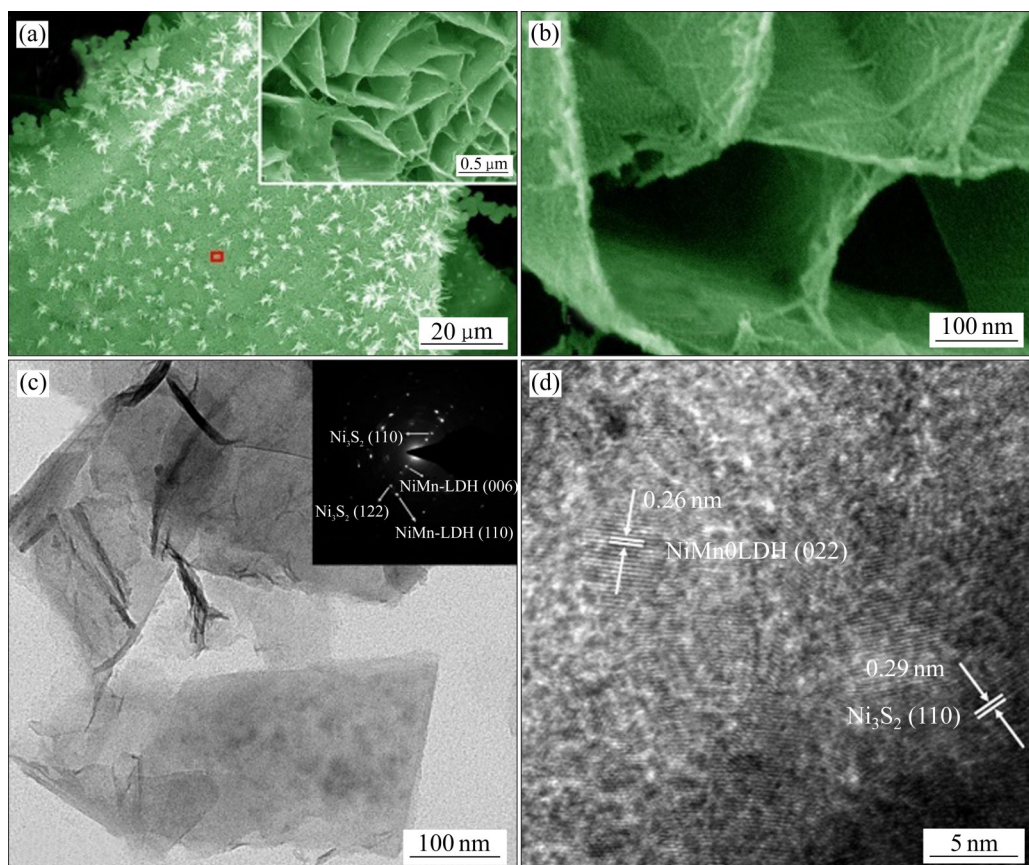


图 11 NiMn-LDH 纳米片@Ni₃S₂ 纳米棒杂化结构的 SEM, TEM 和 HRTEM 图像^[95]

Fig. 11 SEM((a), (b)) TEM(c) and HRTEM(d) images of NiMn-LDH nanosheet@Ni₃S₂ nanorod hybrid structures^[95]

自支撑 β -Ni(OH)₂@NF 材料应用于超级电容器的开发^[97]。这种材料制备简单、快速, 仅需用酸对泡沫镍(NF)进行预处理, 在 KOH 电解液中, 外加电压下半分钟内在 NF 上快速原位电化学合成 β -Ni(OH)₂。 β -Ni(OH)₂@NF 集成电极是纳米片阵列, 具有优异的电化学性能。组装的 β -Ni(OH)₂@NF//AC 不对称超级电容器(ASC)具有 74.2 W·h/kg 的高能量密度、776.9 W/kg 的功率密度和优异的循环稳定性(10000 次循环后保留 89.9%)。

2.4 3D 复合材料

3D 纳米材料主要有纳米球、纳米花等。纳米花是花状纳米片聚集的产物。片层的无序排列有利于在充放电过程中降低极化。同样, 大量的活性位点暴露在溶液中也会使其电化学行为得到进一步改善。

LIAN 等^[98]以葡萄糖为碳源合成了 C@Ni_{0.7}Co_{0.3} LDH。碳增加了纳米复合材料的结构稳定性, 而过

量的碳元素会减小片层之间的间距, 影响离子扩散和电化学性能。在最佳条件下制得的材料比容量高、稳定性好, 在 10000 次充放电循环后仍保持 98.9% 的容量^[98]。

合成条件是决定纳米材料最终形貌的关键。GUELLATI 等^[99]介绍了 NiCo-LDH 纳米花在不同条件下的合成方法。图 12 显示了在不同温度、不同时间和不同试剂比例下水热生长后获得的 NiCo-LDH 纳米花的 FE-SEM 像。由图 12 可见, 随着 Ni/Co 比(物质的量比)的降低(1:1(见图 12(a)~(c)), 1:2(见图 12(d))和 1:3(见图 12(e)~(f)), 材料的花状纳米结构消失, 取而代之的是纳米片状(2D 结构)的形成。在 Ni/Co 比为 1:1 时, NiCo-LDH 纳米花具有良好的结构稳定性, 在 2000 次连续充放电循环后, 其比电容仍保持在 1700 F/g 的 98%。在相同条件下, NiCo-LDH 纳米花的比电容明显比简单氢氧化物(Ni(OH)₂ 为 351 F/g, Co(OH)₂ 为 216 F/g)的比电容高。ZHANG 等^[100]开发了一种无黏结剂的 NiAl-

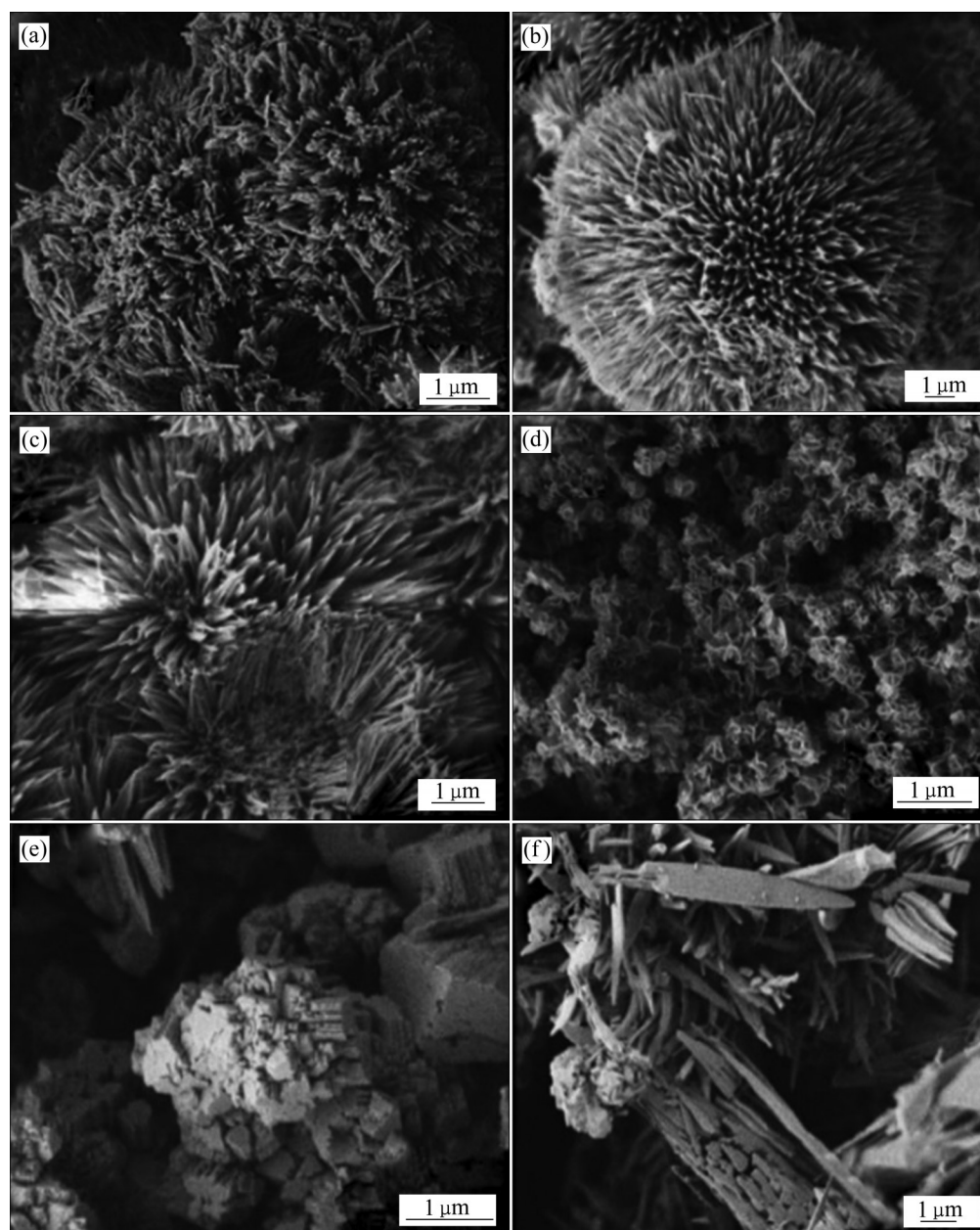


图 12 不同合成条件下得到的NiCo-LDH纳米花的FESEM图像^[99]

Fig. 12 FESEM images of nanoflowers of NiCo-LDH obtained at different synthetic conditions^[99]: (a) Ni:Co 1:1, 6 h, at 120 °C; (b) Ni:Co 1:1, 18 h, at 120 °C; (c) Ni:Co 1:1, 6 h, at 180 °C; (d) Ni:Co 1:2, 6 h, at 180 °C; (e) Ni:Co 1:3, 6 h, at 120 °C; and (f) Ni:Co 1:3, 18 h, at 180 °C

LDH-NF/GNS复合材料应用于超级电容器。他们以NiAl-LDH-NF/GNS为正极,将GNS包覆在NF(GNS-NF)上作为负极,制备了一种混合型超级电容器(HSC)。该超级电容器的能量密度为31.5 W·h/kg,功率密度为400 W/kg,在5 A/g的条件下5000次循环后容量保持率为80%,具有良好的循环稳定性。BHAGWAN等^[101]通过水热法制备了分级的 β -NiS三维微花。该电极(包覆在泡沫镍上)在2 A/g时表现

出了1529 F/g的最大比电容,这是由于该电极具有分级协同特性。FAN等^[102]使用一种超简便的一步合成策略,制备出分层Ni/Co基核-壳结构复合材料(见图13)。所制备的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极具有超高的比电容(在1 mA/cm²的电流密度下为2356 F/g)、良好的倍率性能(在20 mA/cm²的电流密度下保持64.0%)和高循环稳定性(5000次循环后保留94.1%)。

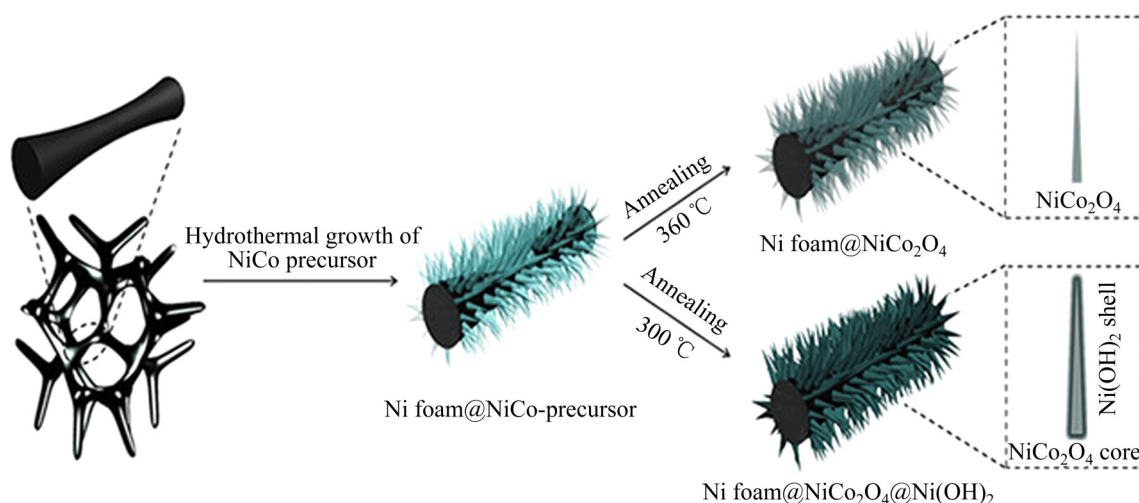


图 13 合成过程的示意图^[102]

Fig. 13 Schematic illustration for fabrication process^[102]

3 结论与展望

1) 合成具有适当形态的材料至关重要，因为电极材料的形态对其电荷存储能力有深远的影响。想要进一步改善电极材料的电化学性能，需要新颖的纳米结构，例如中空的、核-壳的、逐层组装的等。

2) 电极与电解质之间良好的界面连接和界面面积是影响复合电极电荷转移能力的重要因素。由于氧化还原活性只发生在表面，材料的比表面积应该足够大，厚度应该足够薄，以充分发挥其活性。因此，增大复合基电极中两组分之间的界面面积并控制其厚度是提高电化学性能的有效途径。

3) 超级电容器需要考虑的另一个问题是改善自身放电趋势。自放电是所有电化学储能系统的固有特性，但是，它在超级电容器中的发生率更高，对电化学性能影响更大。自放电通常是由不可控的法拉第氧化还原反应引起的，例如电极材料中杂质的还原和氧化。因此，提高材料纯度是降低超级电容器自放电率的一种方法。

4) 为了充分发挥镍基复合材料在超级电容器中的应用潜力，优化合成参数和材料性能至关重要。除了合成方法外，还有许多与测量技术和电极制备过程有关的问题值得注意。总之，镍基复合材料作为超级电容器电极材料具有广阔的应用前景，但其实际应用还面临一些困难尚未解决，因此需要广泛的研究。

REFERENCES

- [1] ZHU Y R, WU Z B, JING M J, et al. 3D network-like mesoporous NiCo_2O_4 nanostructures as advanced electrode material for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 149: 144–151.
- [2] PELL W G, CONWAY B E, ADAMS W A, et al. Electrochemical efficiency in multiple discharge/recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 80(1/2): 134–141.
- [3] 陈英放, 李媛媛, 邓梅根. 超级电容器的原理及应用[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(4): 6–9.
CHEN Ying-fang, LI Yuan-yuan, DENG Mei-gen. Principles and applications of supercapacitors[J]. *Electronic Components and Materials*, 2008, 27(4): 6–9.
- [4] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 11–27.
- [5] 朱磊, 吴伯荣, 陈晖, 等. 超级电容器研究及其应用[J]. *稀有金属*, 2003, 27(3): 385–390.
ZHU Lei, WU Bo-rong, CHEN Hui, et al. State of art for study and application of supercapacitor[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, 27(3): 385–390.
- [6] ZOU R J, XU K B, WANG T, et al. Chain-like NiCo_2O_4 nanowires with different exposed reactive planes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(30): 8560–8566.
- [7] WEI L, SEVILLA M, FUERTES A B, et al. Polypyrrole-

- derived activated carbons for high-performance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(4): 827–834.
- [8] LEITNER K, LERF A, WINTER M, et al. Nomex-derived activated carbon fibers as electrode materials in carbon based supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(2): 419–423.
- [9] KIM C, CHOI Y O, LEE W J, et al. Supercapacitor performances of activated carbon fiber webs prepared by electrospinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 883–887.
- [10] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228–240.
- [11] 陈丽娜, 王德禧, 谈述战, 等. 石墨烯超级电容器的研究进展及其应用[J]. *中国塑料*, 2014, 28(6): 8–18.
- CHEN Li-na, WANG De-xi, TAN Shu-zhan, et al. Research progress and applications of graphene supercapacitors[J]. *China Plastics*, 2014, 28(6): 8–18.
- [12] LERF A, HE H Y, FORSTER M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(23): 4477–4482.
- [13] 贾成龙, 王文芳, 王 岩, 等. $\text{VO}_2/\text{C}-\text{TiO}_2$ 纳米管复合阵列的制备及其超电容性能[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(8): 1632–1642.
- JIA Cheng-long, WANG Wen-fang, WANG Yan, et al. Preparation and supercapacitive performance of $\text{VO}_2/\text{C}-\text{TiO}_2$ nanotube composite arrays[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(8): 1632–1642.
- [14] FRACKOWIAK E, METENIER K, BERTAGNA V, et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(15): 2421–2423.
- [15] 章仁毅, 张小燕, 樊华军, 等. 基于碳纳米管的超级电容器研究进展[J]. *应用化学*, 2011, 28(5): 489–499.
- ZHANG Ren-yi, ZHANG Xiao-yan, FAN Hua-jun, et al. Progress in supercapacitors based on carbon nanotubes[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(5): 489–499.
- [16] SK M M, YUE C Y. Synthesis of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior of vitamin C: a mechanistic study and application in electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8): 2830–2838.
- [17] SK M M, YUE C Y, JENA R K. Facile growth of heparin-controlled porous polyaniline nanofiber networks and their application in supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(10): 5188–5197.
- [18] SHI Y, PAN L J, LIU B R, et al. Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as high-performance, flexible supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(17): 6086–6091.
- [19] MUTHULAKSHMI B, KALPANA D, PITCHUMANI S, et al. Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1533–1537.
- [20] LAFORGUE A, SIMON P, SARRAZIN C, et al. Polythiophene-based supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 80(1/2): 142–148.
- [21] SENTHILKUMAR B, THENAMIRTHAM P, SELVAN R K. Structural and electrochemical properties of polythiophene [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(21): 9063–9067.
- [22] DUBAL D P, GUND G S, HOLZE R, et al. Solution-based binder-free synthetic approach of RuO_2 thin films for all solid state supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 103: 103–109.
- [23] SUGIMOTO W, IWATA H, YOKOSHIMA K, et al. Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: The origin of large capacitance[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(15): 7330–7338.
- [24] LIU D Q, YU S H, SON S W, et al. Electrochemical performance of iridium oxide thin film for supercapacitor prepared by radio frequency magnetron sputtering method[J]. *ECS Transactions*, 2008, 16(1): 103–109.
- [25] LU X H, ZHENG D Z, ZHAI T, et al. Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2915–2921.
- [26] CHENG H, LU Z G, DENG J Q, et al. A facile method to improve the high rate capability of Co_3O_4 nanowire array electrodes[J]. *Nano Research*, 2010, 3(12): 895–901.
- [27] HE Y B, LI G R, WANG Z L, et al. Single-crystal ZnO nanorod/amorphous and nanoporous metal oxide shell composites: Controllable electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1288–1292.
- [28] QU Q, YANG S, FENG X. 2D sandwich-like sheets of iron oxide grown on graphene as high energy anode material for supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(46): 5574–5580.
- [29] CHANG J, PARK M, HAM D, et al. Liquid-phase

- synthesized mesoporous electrochemical supercapacitors of nickel hydroxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(15): 5016–5021.
- [30] NAM K W, KIM K H, LEE E S, et al. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(2): 642–652.
- [31] WU M S, HUANG C Y, LIN K H. Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186(2): 557–564.
- [32] CHEN Y M, HUANG Z D, ZHANG H Y, et al. Synthesis of the graphene/nickel oxide composite and its electrochemical performance for supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 16171–16178.
- [33] WU C, DENG S, WANG H, et al. Preparation of novel three-dimensional NiO/ultrathin derived graphene hybrid for supercapacitor applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1106–1112.
- [34] YUAN C Z, GAO B, ZHANG X G. Electrochemical capacitance of NiO/Ru_{0.35}V_{0.65}O₂ asymmetric electrochemical capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 606–612.
- [35] LIU J P, JIANG J, BOSMAN M, et al. Three-dimensional tubular arrays of MnO₂-NiO nanoflakes with high areal pseudocapacitance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2419–2426.
- [36] SU A D, ZHANG X, RINALDI A, et al. Hierarchical porous nickel oxide-carbon nanotubes as advanced pseudocapacitor materials for supercapacitors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 561/562: 68–73.
- [37] ZHAO B, SONG J S, LIU P, et al. Monolayer graphene/NiO nanosheets with two-dimension structure for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(46): 18792–18798.
- [38] ZHENG Y Z, ZHANG M L, GAO P. Preparation and electrochemical properties of multiwalled carbon nanotubes-nickel oxide porous composite for supercapacitors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(9): 1740–1747.
- [39] CUI Y F, WANG C, WU S J, et al. Lotus-root-like NiO nanosheets and flower-like NiO microspheres: Synthesis and magnetic properties[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(15): 4930–4934.
- [40] LIU M M, CHANG J, SUN J, et al. A facile preparation of NiO/Ni composites as high-performance pseudocapacitor materials[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(21): 8003–8008.
- [41] JIAO F, HILL A H, HARRISON A, et al. Synthesis of ordered mesoporous NiO with crystalline walls and a bimodal pore size distribution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5262–5266.
- [42] SU D, KIM H S, KIM W S, et al. Mesoporous nickel oxide nanowires: hydrothermal synthesis, characterisation and applications for lithium-ion batteries and supercapacitors with superior performance[J]. *Chemistry*, 2012, 18(26): 8224–8229.
- [43] ZHAO S F, ZENG L Z, CHENG G, et al. Ni/Co-based metal-organic frameworks as electrode material for high performance supercapacitors[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(3): 605–609.
- [44] ZHU Y G, CAO G S, SUN C Y, et al. Design and synthesis of NiO nanoflakes/graphene nanocomposite as high performance electrodes of pseudocapacitor[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(42): 19409–19415.
- [45] YANG Y Y, HU Z A, ZHANG Z Y, et al. Reduced graphene oxide-nickel oxide composites with high electrochemical capacitive performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(1): 363–368.
- [46] KIM B K, CHABOT V, YU A P. Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109: 370–380.
- [47] ZHU Y Y, AN S L, SUN X J, et al. Flower-like Y-doped α -Ni(OH)₂/graphene heterostructure as advanced electrodes for high performance supercapacitor[J]. *Vacuum*, 2020, 172: 109055.
- [48] YANG X, MAO J J, NIU H, et al. NiS₂/MoS₂ mixed phases with abundant active edge sites induced by sulfidation and graphene introduction towards high-rate supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126713.
- [49] NAGAYAMA H, HONDA H, KAWAHARA H. A new process for silica coating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(8): 2013–2016.
- [50] INAMDAR A I, KIM Y, PAWAR S M, et al. Chemically grown, porous, nickel oxide thin-film for electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(4): 2393–2397.
- [51] XIA X H, TU J P, WANG X L, et al. Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3): 671–679.

- [52] ZHANG L, LI G H, JING L L, et al. Controllable and fast growth of ultrathin α -Ni(OH)₂ nanosheets on polydopamine based N-doped carbon spheres for supercapacitors application[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 270: 116580.
- [53] KIM S I, LEE J S, AHN H J, et al. Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(5): 1596–1603.
- [54] CHENG J, CAO G P, YANG Y S. Characterization of Sol-gel-derived NiO_x xerogels as supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 734–741.
- [55] LIU M C, KONG L B, LU C, et al. A Sol-gel process for fabrication of NiO/NiCo₂O₄/Co₃O₄ composite with improved electrochemical behavior for electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4631–4636.
- [56] LIU K C, ANDERSON M A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 124–130.
- [57] XING W, LI F, YAN Z F, et al. Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(2): 324–330.
- [58] GE C Y, HOU Z H, HE B H, et al. Three-dimensional flower-like nickel oxide supported on graphene sheets as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 63(1): 146–152.
- [59] SI Y C, SAMULSKI E T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6792–6797.
- [60] SRINIVASAN V, WEIDNER J W. An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(8): L210–L213.
- [61] SINGH A K, SARKAR D, KHAN G G, et al. Unique hydrogenated Ni/NiO core/shell 1D nano-heterostructures with superior electrochemical performance as supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(41): 12759.
- [62] SARMA B, RAY R S, MOHANTY S K, et al. Synergistic enhancement in the capacitance of nickel and cobalt based mixed oxide supercapacitor prepared by electrodeposition[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 300: 29–36.
- [63] YOU Z, SHEN K, WU Z C, et al. Electrodeposition of Zn-doped α -nickel hydroxide with flower-like nanostructure for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 8117–8123.
- [64] WU M S, WANG M J, JOW J J. Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(12): 3950–3955.
- [65] WU M S, LIN Y P, LIN C H, et al. Formation of nano-scaled crevices and spacers in NiO-attached graphene oxidenanosheets for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2442–2448.
- [66] KHAIRY M, EL-SAFTY S A. Mesoporous NiO nanoarchitectures for electrochemical energy storage: influence of size, porosity, and morphology[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(45): 23801–23809.
- [67] CAO C Y, GUO W, CUI Z M, et al. Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike NiO hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 3204–3209.
- [68] VIJAYAKUMAR S, NAGAMUTHU S, MURALIDHARAN G. Supercapacitor studies on NiO nanoflakes synthesized through a microwave route[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(6): 2188–2196.
- [69] ZHENG Y Z, DING H Y, ZHANG M L. Preparation and electrochemical properties of nickel oxide as a supercapacitor electrode material[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(2): 403–407.
- [70] XU L P, DING Y S, CHEN C H, et al. 3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(1): 308–316.
- [71] MEHER S K, JUSTIN P, RANGA RAO G. Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(6): 2063–2073.
- [72] MEHER S K, JUSTIN P, RAO G R. Pine-cone morphology and pseudocapacitive behavior of nanoporous nickel oxide [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8388–8396.
- [73] MEHER S K, JUSTIN P, RAO G R. Nanoscale morphology dependent pseudocapacitance of NiO: Influence of intercalating anions during synthesis[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 683–692.
- [74] PURUSHOTHAMAN K K, BABU I M, SETHURAMAN B, et al. Nanosheet-assembled NiO microstructures for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10767–10773.
- [75] JUSTIN P, MEHER S K, RAO G R. Tuning of capacitance behavior of NiO using anionic, cationic, and nonionic

- surfactants by hydrothermal synthesis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11): 5203–5210.
- [76] ZHENG Y Z, ZHANG M L. Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten-salt synthesis[J]. Materials Letters, 2007, 61(18): 3967–3969.
- [77] ZHANG Y Q, XIA X H, TU J P, et al. Self-assembled synthesis of hierarchically porous NiO film and its application for electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2012, 199: 413–417.
- [78] ZHONG J, WANG X L, XIA X H, et al. Self-assembled sandwich-like NiO film and its application for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(9): 3889–3893.
- [79] KUANG D B, LEI B X, PAN Y P, et al. Fabrication of novel hierarchical β -Ni(OH)₂ and NiO microspheres via an easy hydrothermal process[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(14): 5508–5513.
- [80] WANG S C, LIU H L, HU J, et al. *In situ* synthesis of NiO@Ni micro/nanostructures as supercapacitor electrodes based on femtosecond laser adjusted electrochemical anodization[J]. Applied Surface Science, 2021, 541: 148216.
- [81] DIAZ-MORALES O, LEDEZMA-YANEZ I, KOPER M T M, et al. Guidelines for the rational design of Ni-based double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(9): 5380–5387.
- [82] GONG M, DAI H J. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts[J]. Nano Research, 2015, 8(1): 23–39.
- [83] MCEWEN R S. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1971, 75(12): 1782–1789.
- [84] GONÇALVES J M, GUIMARÃES R R, NUNES C V, et al. Electrode materials based on α -NiCo(OH)₂ and rGO for high performance energy storage devices[J]. RSC Advances, 2016, 6(104): 102504–102512.
- [85] GOMES A P, GONÇALVES J M, ARAKI K, et al. Enhancement of stability and specific charge capacity of α -Ni(OH)₂ by Mn(II) isomorphic substitution[J]. Energy Technology, 2019, 7(5): 1800980.
- [86] MARICHI R B, SAHU V, LALWANI S, et al. Nickel-shell assisted growth of nickel-cobalt hydroxide nanofibres and their symmetric/asymmetric supercapacitive characteristics [J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 762–771.
- [87] HE X Y, LI R M, LIU J Y, et al. Hierarchical FeCo₂O₄@NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1573–1583.
- [88] BANDYOPADHYAY P, SAEED G, HOON KIM N, et al. Fabrication of hierarchical Zn-Ni-Co-S nanowire arrays and graphitic carbon nitride/graphene for solid-state asymmetric supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148564.
- [89] MA R Z, SASAKI T. Two-dimensional oxide and hydroxide nanosheets: Controllable high-quality exfoliation, molecular assembly, and exploration of functionality[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(1): 136–143.
- [90] WANG H L, CASALONGUE H S, LIANG Y Y, et al. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(21): 7472–7477.
- [91] GUNJAKAR J L, KIM I Y, LEE J M, et al. Self-assembly of layered double hydroxide 2D nanoplates with graphene nanosheets: an effective way to improve the photocatalytic activity of 2D nanostructured materials for visible light-induced O₂ generation[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 1008–1017.
- [92] LÜ L, YANG Z X, CHEN K, et al. Electrocatalysts: 2D layered double hydroxides for oxygen evolution reaction: from fundamental design to application[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(17): 1970057.
- [93] FENG J X, LI Q, LU X F, et al. Flexible symmetrical planar supercapacitors based on multi-layered MnO₂/Ni/graphite/paper electrodes with high-efficient electrochemical energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9): 2985–2992.
- [94] WAN H Z, LI L, XU Y, et al. Three-dimensional cotton-like nickel nanowire@Ni-Co hydroxide nanosheet arrays as binder-free electrode for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. Nanotechnology, 2018, 29(19): 194003.
- [95] YU S, ZHANG Y X, LOU G B, et al. Synthesis of NiMn-LDH Nanosheet@Ni₃S₂ nanorod hybrid structures for supercapacitor electrode materials with ultrahigh specific capacitance[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 5246.
- [96] SHETTY M, MANICKAVASAKAM K, KULAL N, et al. Bismuth oxycarbonate Nanoplates@ α -Ni(OH)₂ nanosheets 2D plate-on-sheet heterostructure as electrode for high-performance supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 860: 158495.
- [97] LI J B, LIU Y, CAO W, et al. Rapid in situ growth of

- β -Ni(OH)₂ nanosheet arrays on nickel foam as an integrated electrode for supercapacitors exhibiting high energy density [J]. Dalton Transactions, 2020, 49.
- [98] LIAN M, WU X M, WANG Q G. A novel and facile step-by-step hydrothermal synthesis of flower-like C@Ni_{0.7}Co_{0.3}(OH)₂ for supercapacitors: Understanding the excellent cycling stability[J]. Materials Letters, 2017, 207: 16–20.
- [99] GUELLATI O, HARAT A, MOMODU D, et al. Electrochemical measurements of 1D/2D/3D Ni-Co bi-phase mesoporous nanohybrids synthesized using free-template hydrothermal method[J]. Electrochimica Acta, 2018, 275: 155–171.
- [100] ZHANG L J, HUI K N, HUI K S, et al. Role of graphene on hierarchical flower-like NiAl layered double hydroxide-nickel foam-graphene as binder-free electrode for high-rate hybrid supercapacitor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(22): 9443–9453.
- [101] BHAGWAN J, KHAJA HUSSAIN S, KRISHNA B N V, et al. B -NiS 3D micro-flower-based electrode for aqueous asymmetric supercapacitors[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(11): 5550–5559.
- [102] FAN Y C, LIU S T, HAN X, et al. Ni-Co-based nanowire arrays with hierarchical core-shell structure electrodes for high-performance supercapacitors[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(8): 7580–7587.

Synthesis and application of nickel-based composite materials in supercapacitors

CAO Yuan, LIU Jie, SUN Bie-min, WU Hong, ZOU Han-jun, XU Yan-qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Nickel-based electrode materials have the advantages of higher theoretical specific capacitance and economical raw materials, et al. However, due to the lack of high specific surface area and relatively low conductivity, their practical application in supercapacitors is hindered. Nickel-based composite materials are a type of composite materials composed of nickel-based compounds and one or more different materials, which effectively combine the advantages of nickel-based compounds and other materials, such as good electrical conductivity and large specific surface area. They can overcome the shortcomings of a single nickel-based material, achieve excellent cycle stability and higher specific capacity, and have broad application prospects in the field of supercapacitor electrode materials. There are many ways to synthesize nickel-based composite materials, such as hydrothermal solvothermal method, chemical bath deposition method, sol-gel method, chemical precipitation method, electrochemical deposition method and so on. According to the dimensional classification of nickel-based composite materials, it can be divided into four types of composite materials: 0D, 1D, 2D, and 3D. The applications of these four types of composite materials in supercapacitors were mainly reviewed.

Key words: nickel-based; composite material; supercapacitor; synthesize method

Received date: 2021-08-20; Accepted date: 2021-09-22

Corresponding author: XU Yan-qin; Tel: +86-18523555702; E-mail: xuyanqin666@163.com

(编辑 刘锦伟)