

引用格式: 薛丹, 袁凡舒, 朱春茂, 等. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器电极材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(11): 1022-1029.
XUE D, YUAN F S, ZHU C M, *et al.* Research Progress of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Based Supercapacitor Electrode Materials[J]. Materials China, 2024, 43(11): 1022-1029.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器电极材料的研究进展

薛丹, 袁凡舒, 朱春茂, 吴奇, 王笛笛, 魏杰, 张钱丽

(苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏 苏州 215009)

摘要: 超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、充放电速度快等优点, 在能源领域有着巨大的应用潜力。电极材料作为超级电容器的核心部件, 其性能对电容器储能性能有着至关重要的影响。氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 成本低、来源丰富、理论容量高、环境友好、在碱性电解质中稳定性高, 常用作超级电容器电极材料。然而, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在超级电容器充放电过程中仍存在导电率低、分散性差、比表面积有限、体积收缩等问题亟待解决。综述了近 5 年以来 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与碳基材料、金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、氢氧化物复合制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器电极材料的研究进展, 并分析讨论了微纳结构等因素对其电化学性能的影响, 总结了目前 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基复合材料用于超级电容器领域的难点问题, 期望为后续相关研究提供借鉴。

关键词: 超级电容器; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极; 电化学性能; 纳米结构

中图分类号: TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)11-1022-08

Research Progress of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Based Supercapacitor Electrode Materials

XUE Dan, YUAN Fanshu, ZHU Chunmao, WU Qi, WANG Didi, WEI Jie, ZHANG Qianli
(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Supercapacitor has the advantages of high power density, long cycle life, fast charging and discharging speed, which has great application potential in the field of energy storage. Electrode materials, as the core materials of supercapacitors, have crucial impacts on the performance of the whole energy storage system. Nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) has the advantages of low cost, abundant reserves, high theoretical capacity, environmental friendliness, and high stability in alkaline electrolytes, which is often used as the electrode material for supercapacitors. However, there are still problems needed to be solved urgently, such as low conductivity, poor dispersion, limited specific surface area, and volume shrinkage during the charging and discharging process of supercapacitors. This paper reviewed the research progress in the past five years of the prepared $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based composites, such as composites with carbon materials, metal oxides, metal sulphides, metal selenides, and hydroxide materials, and the influence of their micro-nano structures on the electrochemical performance was analyzed and discussed. The current issues and prospects for further study of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based composites in supercapacitors were summarized.

Key words: supercapacitor; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based electrode; electrochemical performance; nanostructure

1 前言

近年来, 太阳能、风能等清洁能源受到人们广泛关

注, 储能系统在清洁能源的开发和利用过程中发挥着重要作用^[1, 2]。电池和超级电容器是两种最常见的储能装置, 虽然锂离子电池已经在电网、可穿戴电子设备等领域有了诸多应用, 但存在功率密度低、循环稳定性不好等缺点^[3], 与锂离子电池相比, 超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、充放电速度快等优点^[4]。根据不同的储能机制, 超级电容器可以分为电化学双层电容器 (electric double layer capacitor, EDLC) 和赝电容器 (pseudo capacitor, PC)。EDLC 利用正负离子之间的静电作用进行储能, PC 则是通过电极表面发生的氧化还原反应来进行储能^[5]。电极材料作为超级电容器中的核心材料, 直

收稿日期: 2022-08-02 修回日期: 2022-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20905055, 21702143)

第一作者: 薛丹, 女, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 袁凡舒, 女, 1992 年生, 讲师,

Email: yuanfanshute@126.com

张钱丽, 女, 1974 年生, 教授,

Email: zqlmhb@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208002

接影响着储能性能。因此,开发导电率高和稳定性好的电极材料一直是超级电容器领域的研究热点^[6]。

氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)具有成本低、理论比容量高、环境友好、在碱性电解质中稳定性高等优点,广泛用于高性能超级电容器的电极材料^[7]。如图 1 所示, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 按晶体结构分为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 两

种,具有相同六边形层状结构^[8]。 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 由有序堆叠而成,而 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 堆叠相对无序,而且由于其层间插入了一定量的水分子或阴离子(碳酸盐、硝酸盐、氯化物和磺酸盐),具有较大的层间距(0.747 nm),有利于与电解液充分接触并且暴露出更多的活性位点,因而相比于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 具有更高的电化学活性^[9]。

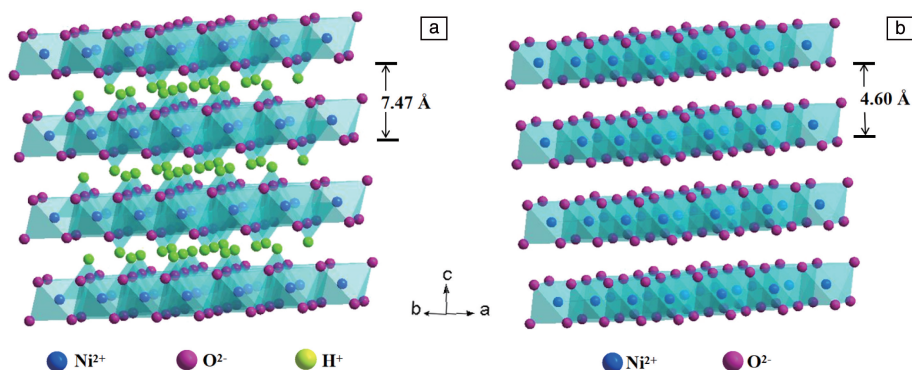


图 1 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (a) 和 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (b) 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (a) and $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (b)

图 2 是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在充放电过程中的相变示意图^[9]。在充放电过程中, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\gamma\text{-NiOOH}$ 相互转化,此过程涉及 1.6 ~ 1.7 个电子的转移,理论比容量高达 482 mAh/g^[10, 11]。而 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在充放电过程发生 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\beta\text{-NiOOH}$ 的转化,仅涉及 1 个电子的转移,其理论容量只有 289 mAh/g,而且在过充电的条件下电极还会发生不可逆反应生成 $\gamma\text{-NiOOH}$,这会使电极材料产生较大的体积膨胀或机械变形进而导致电极失效。但 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 由于层间氢键的弱相互作用,在强碱性溶液中不稳定,不管是在合成过程中还是在低电流密度的充放电过程中,都容易转化为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ^[12]。因此,研究

人员需要寻找合适的制备方法以平衡 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的高理论比容量和长时间循环稳定性。

另一方面, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是 P 型半导体材料,导电性能差,在大电流充放电过程中,极化现象严重,倍率特性较差,这严重限制了它的实际应用^[13, 14]。为了解决这一问题,通常是将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与其他材料进行复合,从而改善电极性能^[15, 16]。因此,本文综述了近 5 年以来 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与碳基材料、金属氧化物、硫化物、硒化物以及氢氧化物复合作为超级电容器电极材料的文献报道,重点关注合成方法和复合材料的电化学性能,期望对这一领域的后续研究提供借鉴。

2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料的合成

目前,合成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的常见方法有:电化学沉积法^[17-19]、水热法^[20-23]、化学沉淀法^[24, 25]、反胶束法^[26]、声化学法^[27, 28]等。化学沉淀法是基于难溶化合物溶度积的不同,根据反应操作的不同与使用原料的不同又存在多种分类,这类方法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 成本低廉、操作简单,但常伴有副产物,造成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纯度不够高,而且工艺操作步骤多,工艺参数的精度要求也较高。反胶束法是利用镍盐和沉淀剂在水、油和表面活性剂形成的微乳液体系中反应制备得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的方法,该方法分散性好,可以有效降低颗粒间的团聚,但工艺复杂,工艺受反应温度等因素影响较大,重现性较差。声化学法主要是利用超声波的空化现象加速和控制化学反应,该方法工艺简单,对反应物要求较低,但是该方法需要在高

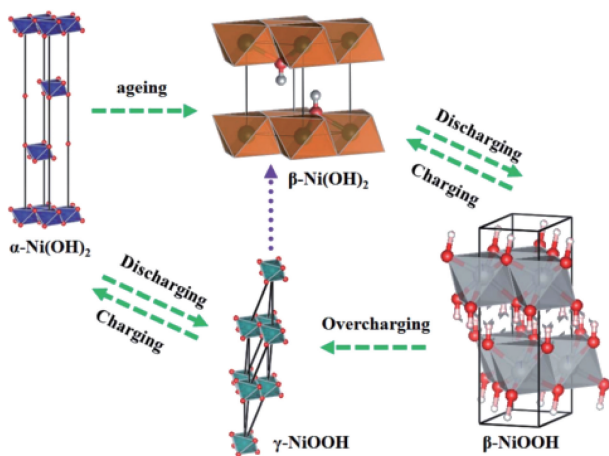


图 2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相变示意图^[9]

Fig. 2 Schematic diagram of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ phase changes^[9]

温高压下产生活性位点,这一苛刻的条件使其难以大规模生产,耗能较高,还需要专门的设备。因此,本文主要对电化学沉积法和水热法展开介绍。

2.1 电化学沉积法

电化学沉积法合成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 主要是依靠电极表面电化学反应来获得,该方法具有工艺简便快速、成本低、制备条件温和、可获得纳米尺度形貌等优点。反应沉积既可以在阴极进行,也可在阳极上进行。例如,在外加电流的作用下,镍源提供的 Ni^{2+} 与水分子在阴极还原析氢产生的 OH^- 反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀^[29];或者直接在泡沫镍(nickel foam, NF)表面进行原位电化学沉积,也可制备成以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为活性物质的泡沫镍工作电极。通过调整电化学沉积参数,如溶液组成、浓度、沉积时间、扫描速度、电压或电流等,可以有效控制材料的生长过程、晶体结构、化学缺陷和形貌等^[30]。

Li 等^[31]采用电化学沉积法在酸预处理过的 NF 上快速原位合成出 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ @NF 复合电极。该电极具有纳米片阵列的三维网状结构,表现出优异的电化学性能。在电沉积过程中,电流密度的增加使得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的粒度随之增大。Ke 等^[32]采用电化学沉积法制备出在三维多孔 NF 基底上自支撑的致密 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片材料,其优异的电化学性能主要归因于在三维 NF 中原位电化学沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,极大地缩短了离子从大块电解质到内电极表面的扩散长度。此外,电沉积过程中的电流密度和温度也会影响 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的微纳结构和电化学活性。

2.2 水热合成法

水热合成法合成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的优点在于工艺简单,合成效益高且产量大,得到材料尺寸和形态可控,颗粒纯度且晶型易于控制^[33]。在高压釜中,采用含镍的液相前驱体和沉淀剂为反应介质,在高温高压的反应环境制备得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀;或者将 NF 作为集流体支架材料,浸泡于反应介质中,通过原位诱导生长制备出以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为活性物质的 NF 工作电极。水热合成中反应介质浓度、反应温度、反应时间、pH 值等都会对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结构和形貌产生影响。

Guo 等^[34]采用水热法在硝酸镍水溶液处理过的 NF 上原位生长出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片。该纳米材料在 1 A/g 的电流密度下比电容达到 340 mAh/g,在 3000 次恒电流充放电后,比电容保持率为 81.1%。Yi 等^[35]通过控制镍盐与尿素的比例、添加剂、反应时间和温度,在 NF 基底上水热合成出三维花状 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 材料,该材料具有高达 164 m^2/g 的比表面积。高比表面积可以提供丰富的活性中心,增加与电解液的接触面积,提高活性材料的利用率^[36]。此外,这种开放式的花状结构可以缩短电子和离子的扩散路径,有利于获得高比电容。

3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基纳米复合材料

3.1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与碳基材料复合

碳基材料具有良好的化学稳定性、优异的导电性以及低廉的成本,受到了研究人员的广泛关注^[37]。迄今为止,文献中已有许多基于碳基材料和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的协同效应来开发超级电容器的报道^[38]。Han 等^[39]采用阴极电化学沉积法合成出原位掺杂碳量子点(carbon dots, CDs)的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜电极。在电化学沉积过程中,CDs 通过原位掺杂可以抑制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶核的堆叠生长,并产生致密的球形多孔结构,如图 3 所示。CDs 的有效掺杂降低了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米晶体的尺寸, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -CDs 纳米晶体尺寸约为 5~10 nm,远小于未掺杂电极的晶粒尺寸(30~50 nm)。电流充放电后显示出 83.6% 的比电容保持率,这可能归因于 CDs 的高导电性和 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化还原性能。将该材料与活性炭(activated carbon, AC)组装成不对称超级电容器,在功率密度为 428 W/kg 时能量密度可以达到 47.15 Wh/kg,其优异的电化学性能得益于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 CDs 的协同作用。Pan 等^[40]采用水热法和化学浴法成功合成出 MnO_2 @C@ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米棒材料,合成路线如图 4 所示。该材料在 1 A/g 的电流密度下显示出 1595.4 F/g 的比电容;在 6000 次恒电流充放电后,比电容保持率为 82.3%。

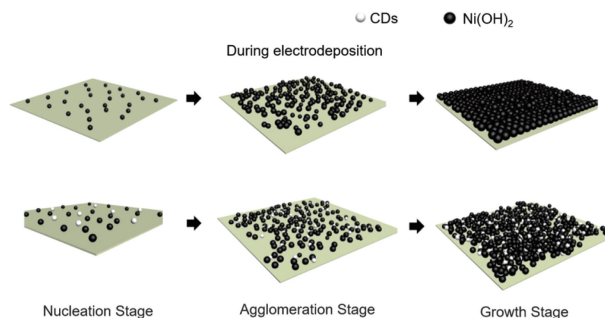


图 3 碳点(CDs)掺杂对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶核堆叠生长的影响示意图^[39]

Fig. 3 Illustration of the carbon dots (CDs) doping effect on the crystal nuclei stack growth of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[39]

由以上文献报道可知, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与碳基纳米材料既可以进行二元复合,又可以掺杂其他纳米材料进行三元复合。制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基复合材料均展现出较高的比电容,这与碳基材料优异的导电性和较高的比表面积密不可分^[41]。与不同碳基材料进行二元复合的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极材料循环稳定性差异较大, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料在 1000 次恒电流充放电后比电容保持率达到 117%,而 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -CDs 材料在 1000 次循环后比电容保持率仅

有 45.3%，这主要是由于石墨烯提供了更高的比表面积和更大的层间空间^[16]。

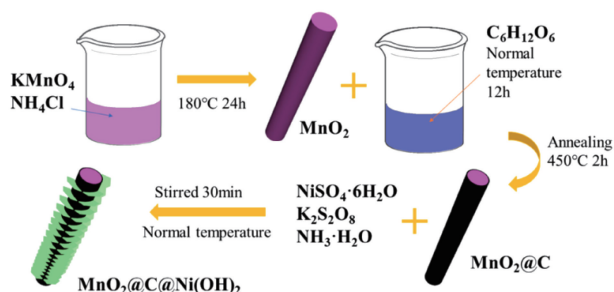


图 4 $\text{MnO}_2@\text{C}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米棒的合成路线图^[40]

Fig. 4 Synthetic route of $\text{MnO}_2@\text{C}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ core-shell structured nanorods^[40]

3.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与金属氧化物、硫化物、硒化物复合

金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物通常都具有制备简单、毒性低、理论比电容高以及氧化还原可逆性好等优势^[42-44]。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和它们复合可以综合利用两者的优点制备出电化学性能优异的电极材料。

Chen 等^[45]采用模板共还原法制备了具有三维多孔结构的 $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合电极。其中, NiO 纳米颗粒起支撑作用, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片连接 NiO 纳米颗粒可以防止 NiO 聚集。 $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合电极在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 1375.45 F/g; 在 1000 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 95.5%, 表现出良好的循环稳定性。将

该复合电极与 AC 组装成超级电容器, 在 450 W/kg 的功率密度下显示出 28.5 Wh/kg 的能量密度。Feng 等^[46]采用水热法将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与双金属氧化物 NiMoO_4 复合, 该材料在 1 A/g 的电流密度下比电容为 1547.3 F/g; 在 1000 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 88.1%。Manibalan 等^[47]采用水热法将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiO 、 MoO_3 进行三元复合, 得到 $\text{NiO}@\text{Ni}(\text{OH})_2-\alpha-\text{MoO}_3$ 电极材料。该材料在 1 A/g 的电流密度下比电容为 445 F/g; 在 3000 次恒电流充放电后, 比电容保持率高达 97.3%。三元复合的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极材料具有多种氧化态, 能够通过氧化还原反应积累和释放电子, 并可以提供快速的质子传输速率^[48]。

Wei 等^[49]通过水热反应制备了 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微球, 并用它作为前驱体和镍源合成了 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiS}_{1.97}$ 复合材料。通过控制硫粉的添加量, 生成的 $\text{NiS}_{1.97}$ 纳米长方体沿 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面向外生长, 形成异质结结构, 如图 5 所示。 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NiS}_{1.97}$ 之间的异质结使得各组分可以相互提供离子或电子传输路径, 提高了离子和电子的传输性能, 复合材料的比电容高达 2375.8 F/g。以 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiS}_{1.97}$ 和 AC 作为电极材料, 超级电容器获得了高能量密度, 在 402.9 W/kg 的功率密度下能量密度达到 128.4 Wh/kg, 当功率密度增大到 7662.7 W/kg 时, 能量密度为 63.8 Wh/kg。Luo 等^[50]采用电沉积法合成出具有分层核壳纳米管结构的 $\text{CoS}_2@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料, 该结构增大了电极与电解质之间的接触面积, 促进离子和电子的转移^[51]。 $\text{CoS}_2@\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{AC}$ 不对称超级电容器

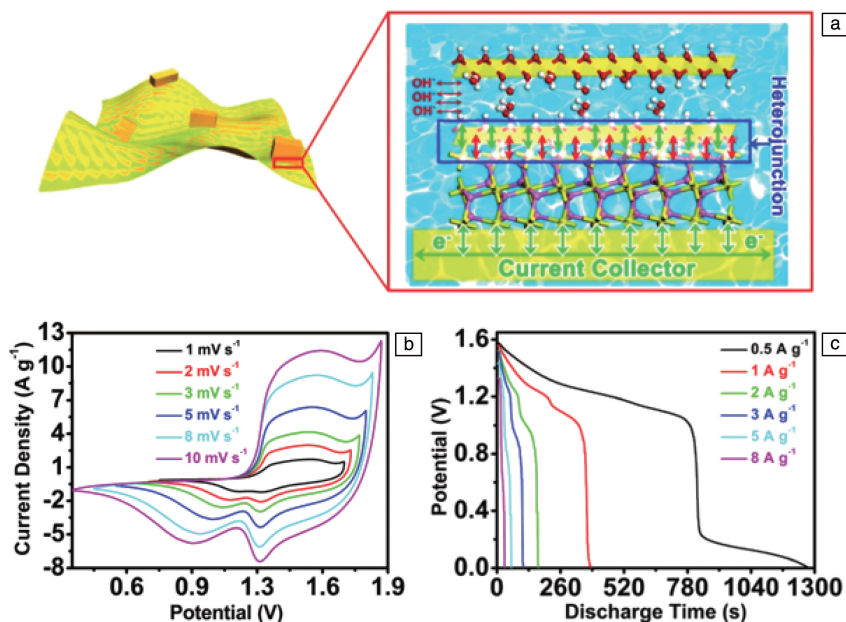


图 5 $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiS}_{1.97}$ 复合材料的宏观和微观结构示意图(a); CV 曲线 (b), GCD 曲线 (c)^[49]

Fig. 5 Schematic diagram of the macrostructures and microstructures of $\alpha-\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiS}_{1.97}$ composite (a); cyclic voltammetry (CV) curves (b), galvanostatic charge/discharge (GCD) curves (c)^[49]

在 899.2 W/kg 的功率密度下的能量密度为 29.22 Wh/kg; 在 3000 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 85.5%。此外, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 也常与双金属硫化物进行复合。Zhou 等^[52]采用水热法和恒电压沉积法在碳纸上制备出空心核壳管状 $\text{FeCo}_2\text{S}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料, 中空管状 FeCo_2S_4 作为骨架, 为离子的传输提供了高效快速的电子通道; 层状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为壳层, 增加了法拉第反应位点。该材料在 1 A/g 的电流密度下的比电容为 239.72 mAh/g。基于 $\text{FeCo}_2\text{S}_4 @ \text{Ni}(\text{OH})_2 // \text{AC}$ 的超级电容器在 800 W/kg 的功率密度下的能量密度为 55.33 Wh/kg; 在 10 000 次恒电流充放电后, 该器件比电容保持率高达 93.8%, 显示出良好的循环稳定性。

除了金属氧化物和金属硫化物之外, 金属硒化物也常用来与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合制备高性能的电极材料。He 等^[53]通过两步水热合成法在 NF 上制备了 $\text{NiSe} @ \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料。如图 6 所示, 先在 NF 上垂直生长导电骨架 NiSe 纳米棒, 然后通过低温水热反应将 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片沉积在 NiSe 上。其中, NiSe 纳米棒被包裹在 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片中, 起到促进电子转移和支撑 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的作用。该电极材料在 3 mA/cm² 的电流密度下比电容达到 1.780 mAh/cm²。基于 $\text{NiSe} @ \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 AC 的超级电容器在功率密度为 186.9 W/kg 时能量密度达到 55.92 Wh/kg; 在 4500 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 75.10%。Arul 等^[54]综合利用水热法和超声波法合成了 $\text{NiSe}_2 / \text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米复合材料。 NiSe_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间的协同效应提高了离子的传输速率, 并为离子进入存储位点提供了自由扩散通道。在 2 mA/cm² 的电流密度下, 比电容可以达到 2212 F/g; 在 5000 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 95%, 显示出优异的循环稳定性。

综上, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与不同的金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物复合后得到的电极材料比电容有高有低。当 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\text{NiS}_{1.97}$ 复合, 比电容高达 2375.8 F/g, 而与 NiO 、 MoO_3 三元复合, 则仅有 445 F/g。除了比电容, 能

量密度和功率密度也相差较大, 这与材料的种类和结构有关^[55]。除了与 NiSe 复合, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与其他金属氧化物、硫化物、硒化物复合均表现出优异的循环稳定性, 这可能与它们稳定的微观结构有关^[56]。

3.3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与氢氧化物复合

过渡金属氢氧化物具有调节电荷转移的多重氧化状态, 不仅具有较高的理论比电容和比表面积, 而且制造成本低^[57], 是与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合的常见材料。

Wang 等^[58]采用电沉积法在 NF 上制备了 $\text{Co}(\text{OH})_2 @ \text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米片, NF 的三维独立框架与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的核壳纳米片结构相结合, 使该复合电极表现出良好的电化学性能。在 1 A/g 的电流密度下比电容可以达到 1520.6 F/g; 当电流密度增大到 10 A/g 时, 比电容仍能保持在 1376.6 F/g; 在 1500 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 71.4%。Zheng 等^[59]通过一步水热反应在 NF 上合成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2 @ \text{Zn}(\text{OH})_2$ 复合材料。该材料不仅成本低, 而且比表面积大、活性位点多。在 5 mA/cm² 的电流密度下比电容可以达到 7.87 F/cm², 当电流密度增大 10 倍时, 该材料仍可以保持 66.6% 的比电容; 在 1000 次恒电流充放电后, 比电容保持率可以达到 80.2%。电极材料高比电容和良好的循环稳定性可以使超级电容器尽可能地实现储能和能量转换^[51]。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 还常与氢氧化物材料进行三元复合。Hao 等^[60]先在水溶剂中制备出 CoNi-MOF-74 双金属模板, 然后采用溶剂热法将六水合硝酸镁负载到 CoNi-MOF-74 上合成出具有棒状结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{Co}(\text{OH})_2 / \text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料, 合成过程如图 7 所示。该材料在 1 A/g 的电流密度下显示出高达 666.8 F/g 的比电容; 在 5000 次恒电流充放电后显示出高达 92.68% 的比电容保持率。与 AC 组装成不对称超级电容器, 能量密度和功率密度分别可以达到 55.3 Wh/kg 和 930.2 W/kg。研究还发现, 由两个该超级电容器连接的设备可以成功点亮 3 种不同颜色的 LED 灯, 显示出良好的实际应用价值。Sari 等^[61]采用一步水热法合成出含 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Co}(\text{OH})_2 / \text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料, 该复合材料具有独特的核壳纳米棒结构, 如图 8 所示。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 具有表面电荷控制储存机制, 而 $\text{Co}(\text{OH})_2 / \text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有扩散控制电荷存储机制, 两者的协同效应使该复合电极显示出优异的电化学性能。当电流密度为 1 A/g 时, 比电容可以达到 2286 F/g; 在 5000 次恒电流充放电后, 比电容保持率为 89%, 表现出良好的循环稳定性。将该材料作为正极、氮掺杂石墨烯作为负极构建不对称超级电容器, 功率密度为 1700 W/kg 时, 能量密度为 92 Wh/kg。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与氢氧化物复合得到的电极材料均显示出

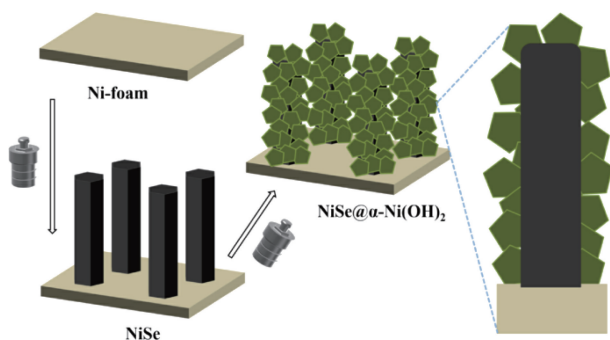


图 6 $\text{NiSe} @ \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的合成过程及纵断面示意图^[53]

Fig. 6 Schematic diagrams of synthesis procedure and longitudinal section of $\text{NiSe} @ \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ composite^[53]

较高的比电容,这与复合材料具有较大的比表面积有关。三元复合得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极材料在循环稳定性方面有明显的提升。除了电极材料本身的稳定性之外,这可能还与由不同的负载量引起的孔径和比表面积变化有关^[60]。

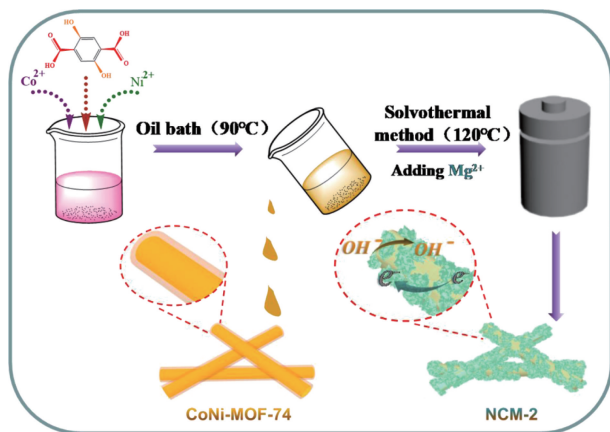


图 7 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的合成过程^[60]

Fig. 7 Synthetic process of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites^[60]

4 结 语

近年来, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凭借其较高的理论容量广泛应用于超级电容器。研究人员已经合成出各种纳米形态的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基材料,如纳米花、纳米片、纳米球、纳米线、纳米颗粒等形态,都表现出优异的电化学性能。本文综述了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与碳基材料、金属氧化物、金属硫化物、

金属硒化物和氢氧化物复合制备的电极材料在超级电容器中的研究进展。

虽然 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极材料在超级电容器储能方面表现出优异的性能,但其功率密度、能量密度以及稳定性等方面性能仍需逐步改善。

(1) 需要通过优化 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基复合材料的结构来获得兼具高比表面积和高导电性的电极材料,以期得到低成本、高比容量、在大电流下充放电稳定的超级电容器。对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极材料而言: ① $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料本征导电性较差,除了本文提及的高导电碳基材料以外,还可与导电聚合物、导电金属等材料复合,提高电极材料的导电性; ② 由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基复合材料多是粉末状材料,在电极制备中使用粘合剂会增加电极电阻,并且粘合剂降解后活性材料又极易从基底上剥离,因此,电极的制备方法对组装的超级电容器器件的性能起着至关重要的作用。大量研究人员采用泡沫镍作为集流体基底原位生长 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,可以实现无粘结剂电极制备,但这种电极在长时间充放电循环过程中,其容量和稳定性都不高。此外,泡沫镍的高价格也限制了其进一步商业化应用,低成本的基底,如不锈钢、改性铝板等可能是未来一种平价替代的选择; ③ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器的容量、能量密度和功率密度与其负载量密切相关。只有少数研究者使用了合理的负载量($\geq 10 \text{ mg/cm}^2$),需要进一步研究合理负载量下的电极在实际中可以实现的容量和倍率性能。

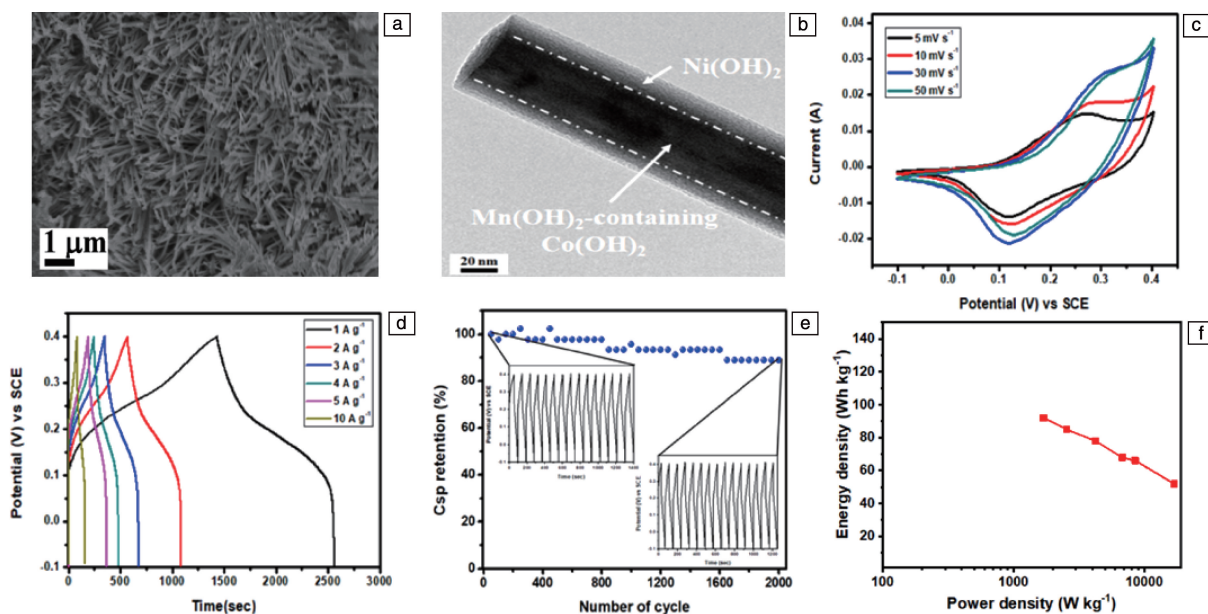


图 8 含 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的 SEM 照片(a)和 TEM 照片(b); CV 曲线(c), GCD 曲线(d), 循环性能图(e), 能量密度-功率密度关系曲线(f)^[61]

Fig. 8 SEM(a) and TEM (b) image of $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -containing $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite; CV curves (c), GCD curves (d), cycling performance curves (e), energy density vs. power density curves (f)^[61]

(2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器的性能不仅与电极材料有关, 还需要选择合适的电解质, 电解质会影响器件的离子传导性、稳定性和安全性。大量研究表明, 水系电解质尤其是氢氧化钾溶液适合 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器, 不仅避免了有机电解质的高毒性, 还可以提供较宽的工作电压。但是水系电解质具有挥发性且不易于封装。因此, 研究适合 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基超级电容器, 尤其是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基固态/准固态超级电容器的固态电解质与凝胶电解质也是未来的一个发展方向。

(3) 随着可穿戴电子设备的不断发展, 柔性超级电容器器件以及柔性电极材料的研发迫在眉睫。研究人员还需寻找构建柔性 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基电极材料及安全稳定的柔性超级电容器器件的新思路, 以提高超级电容器能量密度和整体电化学性能。

参考文献 References

- [1] YANG W H, GUO H, FAN T, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2021, 615: 126178.
- [2] TIAN L L, XIA K D, WU S P, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 307: 310–317.
- [3] WANG Y, ZHU X B, QIN J, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2021, 168(3): 030523.
- [4] XIANG G T, YIN J M, QU G M, *et al.* Inorganic Chemistry Frontiers[J], 2019, 6(8): 2135–2141.
- [5] KIM B K, CHABOT V, YU A P. Electrochimica Acta[J], 2013, 109: 370–380.
- [6] LIU P, QIN K Q, WEN S W, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 283: 970–978.
- [7] SONG K, LI W T, YANG R, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2021, 388: 138663.
- [8] WU T H, HOU B W. Catalysis Science & Technology[J], 2021, 11(12): 4294–4300.
- [9] NATARAJAN S, ULAGANATHAN M, ARAVINDAN V. Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, 9(28): 15542–15585.
- [10] MIAO C, ZHU Y, HUANG L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 274: 186–193.
- [11] CORRIGAN D A, KNIGHT S L. Journal of the Electrochemical Society[J], 2019, 136(3): 613–619.
- [12] JEEVANANDAM P, KOLTYPIN Y, GEDANKEN A. Nano Letters[J], 2001, 1(5): 263–266.
- [13] WANG S T, WANG J M, JI X, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2020, 31(13): 10489–10498.
- [14] LI H S, XUAN H C. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(77): 38198–38211.
- [15] LUO Y, LI Y A, WANG D X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 743: 1–10.
- [16] LOKHANDE P E, CHAVAN U S. Materials Science for Energy Technologies[J], 2019, 2(1): 52–56.
- [17] WANG J, WANG Y, XIE T, *et al.* Materials Letters[J], 2019, 245: 138–141.
- [18] KARIMPOUR A, NOROUZI P, GANJALI M R. Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2019, 19(11): 7330–7338.
- [19] ZHANG J J, ZHANG T A, FENG S. Arabian Journal of Chemistry[J], 2021, 14(7): 103208.
- [20] SHAO D, LI P, WANG D, *et al.* Journal of Solid State Electrochemistry[J], 2019, 23(7): 2051–2060.
- [21] ZHANG P Y, ZHANG Z, LI X Y, *et al.* Inorganic Chemistry Communications[J], 2020, 113: 107753.
- [22] LI W, CHEN Y, LI F, *et al.* Ionics[J], 2018, 25(5): 2401–2409.
- [23] SIMONENKO T L, SIMONENKO N P, GOROBTSOV P Y, *et al.* Russian Journal of Inorganic Chemistry[J], 2022, 67(5): 622–627.
- [24] PENG Y, CHEN Q, XIE J, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2019, 166(6): B521–B523.
- [25] FAN F, PAN L, RAZA M M, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2019, 166(14): B1330–B1334.
- [26] HU L, YU Z, HU Z, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 174: 273–281.
- [27] LEE E, PARK A H, PARK H U, *et al.* Ultrason Sonochem[J], 2018, 40: 552–557.
- [28] HASSANIN H A, TAHA A. Nanomaterials (Basel) [J], 2022, 12(11): 1919.
- [29] LIN J H, ZHENG X H, WANG Y H, *et al.* Inorganic Chemistry Frontiers[J], 2018, 5(8): 1985–1991.
- [30] ZHAO Y F, ZHANG Y F, CHENG Y, *et al.* Materials Letters[J], 2021, 282: 128774.
- [31] LI J B, LIU Y, CAO W, *et al.* Dalton Transactions[J], 2020, 49(15): 4956–4966.
- [32] KE X, ZHANG Z X, CHENG Y F, *et al.* Science China Materials[J], 2017, 61(3): 353–362.
- [33] GORENSKAIA E N, KHOLKHOEV B C, MAKOTCHENKO V G, *et al.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2020, 20(5): 3258–3264.
- [34] GUO J, ZHAO Y Y, JIANG N, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2018, 165(5): 882–890.
- [35] YI X R, SUN H P, ROBERTSON N, *et al.* Sustainable Energy & Fuels[J], 2021, 5(20): 5236–5246.
- [36] NAVEENKUMAR P, MANIYAZAGAN M, YESURAJ J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2022, 412: 140138.
- [37] PALANI N S, KAVITHA N S, VENKATESH K S, *et al.* Journal of Solid State Electrochemistry[J], 2018, 22(10): 3273–3287.
- [38] HAO J Y, ZOU X F, FENG L, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 583: 243–254.
- [39] HAN C, SI H Z, SANG S B, *et al.* ACS Applied Nano Materials[J], 2020, 3(12): 12106–12114.
- [40] PAN Y Y, YANG Y, RONG F, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2022, 33(8): 5192–5200.
- [41] LIU H, LIU B, SUN X J, *et al.* Inorganic Chemistry Communications

- [J], 2020, 122: 108263.
- [42] NAVEENKUMAR P, PARUTHIMAL KALAIKANNAN G, ARULMANI S, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2018, 29(19): 16853–16863.
- [43] HE L Q, WANG Y, GUO Y J, *et al.* Nanotechnology[J], 2021, 32(34): 345706.
- [44] GUO C L, WANG H Y, REN X C, *et al.* Batteries & Supercaps[J], 2020, 3(6): 548–556.
- [45] CHEN X Y, WANG S C, QIAO G Q, *et al.* Energy & Fuels[J], 2020, 34(12): 16783–16790.
- [46] FENG Y, LIU L, LIANG J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 433: 126676.
- [47] MANIBALAN G, GOVINDARAJ Y, YESURAJ J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 585: 505–518.
- [48] HU X R, WEI L S, CHEN R, *et al.* ChemistrySelect[J], 2020, 5(17): 5268–5288.
- [49] WEI W T, WU J R, CUI S Z, *et al.* Nanoscale[J], 2019, 11(13): 6243–6253.
- [50] LUO X, SHAO J, HE P, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2020, 354: 136679.
- [51] ERDEMUTU E, BAI C, DING L J. Journal of Electronic Materials[J], 2020, 49(12): 7211–7218.
- [52] ZHOU S Y, LIU Y, YAN M, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2020, 349: 136337.
- [53] HE L Q, WANG Y, XU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 876: 160164.
- [54] ARUL N S, HAN J I. Materials Letters[J], 2019, 234: 87–91.
- [55] ZHOU S J, WEI W T, ZHANG Y Y, *et al.* Scientific Reports[J], 2019, 9(1): 12727.
- [56] FAN J H, CHEN A Y, XIE X F, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2022, 48: 103964.
- [57] PAN X B, ZHAO L J, LIU H B, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2022, 309: 122974.
- [58] WANG Y, YIN Z L, WANG Z X, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 293: 40–46.
- [59] ZHENG J H, ZHANG R M, WANG X G, *et al.* Research on Chemical Intermediates[J], 2018, 44(11): 6637–6648.
- [60] HAO C, GUO Y N, REN W T, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2022, 412: 140135.
- [61] SARI F N I, LIN K C, TING J M. Applied Surface Science[J], 2022, 576: 151805.

(编辑 惠 琼)