

## 原位氧化法制备 Zn-Ni 氢氧化物纳米片及其 电荷存储特性研究

祁星耀, 周清锋, 崔芒伟, 杨永珍, 蒋海伟, 梁 伟, 康利涛

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

**摘 要:** 通过简单、低成本的化学浴沉积法在泡沫镍上原位生成了 Zn-Ni 氢氧化物(Zn-Ni double hydroxides)纳米片。SEM 观察结果表明, Zn-Ni 氢氧化物纳米片均匀附着在泡沫镍表面, 形成均一的多孔纳米片阵列层。此外, 还有大量的 Zn-Ni 氢氧化物纳米片聚集成多孔团聚体, 分布于泡沫镍骨架的空隙处, 从而获得较高的活性物质负载量 ( $4.27 \text{ mg/cm}^2$ )。CV、CP 和电化学阻抗测试表明, Zn-Ni 氢氧化物纳米片在  $2 \text{ mol/L KOH}$  电解液中充放电电流密度  $1 \text{ A/g}$  时, 比电容为  $746.2 \text{ F/g}$ (面积电容为  $3.18 \text{ F/cm}^2$ ); 3000 次充放电循环后, 仍保持 70.9% 的初始比电容。

**关 键 词:** 氢氧化锌; 氢氧化镍; 复合氢氧化物; 泡沫镍; 超级电容器

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Capacitive Performance of Zn-Ni Hydroxide Nano-sheet Arrays on Nickel Foams via a Mild Chemical-bath Deposition Process

QI Xing-Yao, ZHOU Qing-Feng, CUI Mang-Wei, YANG Yong-Zhen, JIANG Hai-Wei,  
LIANG Wei, KANG Li-Tao

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Zn-Ni hydroxide nano-sheets were successfully deposited on nickel foams through a mild, cost-effective chemical bath method. SEM observation shows that these interconnected nano-sheets form a uniform marray layer and completely cover the surface of nickel foam. At the same time, additional homogeneously-precipitated hydroxide nano-sheets locate in the skeleton voids of nickel foams as aggregated porous clumps, resulting in a relatively high mass-loading of  $4.27 \text{ mg/cm}^2$ . Afterwards, the electrochemical capacitive behaviors of this binder-free electrode were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy. It is found that the Zn-Ni hydroxide electrode exhibits a specific capacitance of  $746.2 \text{ F/g}$  (areal capacitance of  $3.18 \text{ F/cm}^2$ ) at a current density of  $1 \text{ A/g}$  in  $2 \text{ mol/L KOH}$  electrolyte. Meanwhile, the Zn-Ni hydroxide electrode also shows a decent long-life cycling stability, retaining 70.9% of the initial capacitance after 3000 charge-discharge cycles.

**Key words:** znic hydroxide; nickel hydroxide; double hydroxides; Ni foam; supercapacitor

超级电容器也称为电化学电容器, 是在未来能源储存系统中具有重要地位储能器件<sup>[1-2]</sup>。该器件具

收稿日期: 2016-05-24; 收到修改稿日期: 2016-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51502194); 山西省科学技术基金(2014021019-4); 山西省科技关键创新研究团队(2012041011); 高性能陶瓷和超微观结构的国家重点实验室开放项目(SKL201511SIC)

National Natural Science Foundation of China (51502194); Science and Technology Foundation of Shangxi Province (2014021019-4); Science and Technology Innovation Team of Shanxi Province (2012041011); Opening Project of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure (SKL201511SIC)

作者简介: 祁星耀(1979-), 男, 硕士研究生. E-mail: kangltxy@163.com

通讯作者: 蒋海伟, 讲师. E-mail: tyjmx@163.com

有低成本、高功率密度和长使用寿命等优点<sup>[3-6]</sup>。

目前最常见的超级电容器为双电层电容器,采用高比表面积导电碳材料作为电极,通过在电解液/电极表面静电吸附离子来存储能量。但是,高比表面积碳材料密度和比电容普遍较低,使得器件的低体积电容严重地阻碍了其应用推广<sup>[7-10]</sup>。赝电容器通过法拉第氧化还原反应储存电荷,其比电容通常是碳材料的几倍,其材料体系包括过渡金属氧化物/氢氧化物(如 NiO、Ni-Co-Al 层状氢氧化物、Ni(OH)<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、RuO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等)和导电聚合物(例如,聚苯胺,聚吡咯和聚噻吩)<sup>[11-13]</sup>。相对于具有毒性且成本很高的 RuO<sub>2</sub>,过渡金属 Ni、Co、Cu<sup>[14-16]</sup>、Fe<sup>[17-19]</sup>、Mn 的氧化物或者氢氧化物在成本和环保性方面具有双重优势。Dubal 等<sup>[20]</sup>通过化学浴沉积法制备了 Ni(OH)<sub>2</sub> 薄膜,在 5 mV/s 扫描速度下,2 mol/L KOH 电解液,比电容为 462 F/g。Hsu 等<sup>[21]</sup>制备的多孔 Ni-Co 氢氧化物在 1 mol/L NaOH 电解液,2 A/g 电流密度下,比电容为 636 F/g。

研究表明,将纳米结构的活性物质直接沉积于集流体上,可以避免绝缘性粘结剂的使用,有利于电子向活性物质的传输;纳米状活性物质与电解液充分接触,又可以提高材料的电化学储能电位<sup>[20,22-23]</sup>。然而,沉积纳米结构的活性物质需要精细控制实验参数,以避免均相成核造成沉积失败。

将作为集流体的金属镍材料外表面直接氧化成具有电化学活性的 NiO 或 Ni(OH)<sub>2</sub>,可以有效扩展材料的制备窗口,提升沉积效率<sup>[24-26]</sup>。然而,利用中性溶液直接氧化生成的 Ni(OH)<sub>2</sub> 显尺寸较大的微米级块状,材料充放电时电荷与离子传输较慢,且由于体积变化产生的内应力较大,循环稳定性和倍率特性有待进一步提升<sup>[22]</sup>。本工作利用具有强烈二维层片状生长倾向的 Zn(OH)<sub>2</sub> 为原位模板,通过化学浴沉积法制备 Zn(OH)<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米片层阵列。该材料较高的比表面积和较薄的片层厚度,表现出更优的电化学储能行为。

## 1 实验方法

### 1.1 Zn-Ni 氢氧化物纳米片的制备

实验所用原料均为分析纯。实验中 Zn-Ni 氢氧化物纳米片阵列采用化学浴沉积法生长在泡沫镍上,具体过程如下: 2.975 g 六水合硝酸锌在搅拌条件下溶解于 50 mL 去离子水中,然后向溶液中滴入 1.5 mL 氨水,搅拌 5 min 获得反应液待用。取干净泡沫镍在 6 mol/L HCl 中超声波处理 10 min 后,取出

泡沫镍片在丙酮、乙醇和去离子水中分别超声清洗 15 min 获得酸化泡沫镍。将酸化泡沫镍干燥称重后,置于聚四氟乙烯反应釜中,并向反应釜中倒入反应液。将反应釜密封后,在 80℃ 下处理 24 h,所得的产物用去离子水清洗,最后在 80℃ 干燥 12 h 获得 Ni@Zn-Ni 氢氧化物样品(Ni@Zn-Ni DHs)。

### 1.2 样品结构表征

利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和能量色散 X 射线探测器对样品的物相、微观结构和化学组成进行分析表征。利用自动氮吸脱附仪测定样品的氮吸附等温线,并利用活性材料负载量,以及 BET、BJH 模型获得活性物质的比表面积与孔径分布数据,而总孔容由  $P/P_0=0.99$  处的氮气吸附量进行计算。测试前,样品先在真空条件下 90℃ 加热 12 h 以去除材料表面吸附的杂质,从而获得更加准确的氮吸附等温线。

### 1.3 电化学测试

利用 CHI660D 电化学工作站在三电极体系条件下进行电化学测试。Ni@Zn-Ni 氢氧化物电极和酸化泡沫镍都作为工作电极,参考电极和对电极分别为标准甘汞电极和铂电极。采用 CS350 型电化学工作站进行电化学阻抗测试,频率范围为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz,开路电压 10 mV。样品比电容计算公式如下<sup>[27]</sup>:

$$C = \frac{It}{sv} \text{ 和 } C = \frac{It}{mv}$$

式中,  $I(A)$  代表放电电流,  $t(s)$  代表放电时间,  $v(V)$  代表电压窗口,  $s(\text{cm}^2)$  代表工作电极的面积,  $m(g)$  代表活性材料的质量。

### 1.4 活性物质负载量计算

样品所有称重均在奥豪斯 CP114 型万分位天平上进行。样品单位面积的氢氧化物活性材料的负载量可由以下方法计算:

首先,将干燥后的酸化泡沫镍进行称重,其质量为  $m_1(0.1661 \text{ g})$ ,规格为  $1.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 。

然后,对化学浴沉积法处理后获得的氢氧化物包覆泡沫镍样品进行 80℃ 干燥 12 h,称重后得到其质量为  $m_2(0.1777 \text{ g})$ 。

将干燥后的 Zn-Ni 氢氧化物样品(质量为  $m_2$ )在氮气气氛中 150℃ 退火处理 2 h,使氢氧化锌分解(氢氧化锌分解温度 125℃,氢氧化镍分解温度 230℃)后进行称重,得到退火后样品质量为  $m_3(0.1764 \text{ g})$ 。则分解反应  $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  产生的  $\text{H}_2\text{O}$  的质量为  $m_2 - m_3(0.0013 \text{ g})$ ,从而推算出其中氢氧化锌的质量  $m_4$  为 0.0072 g。

沉积氢氧化物后样品的增重由两部分构成: 沉

积在泡沫镍表面的氢氧化锌和镍转化成氢氧化镍的增重。因此, 如设泡沫镍发生反应的镍质量为  $X$ , 则有  $m_2 - m_1 = m_4 + X(93/59 - 1)$ , 代入  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_4$  值后, 可知,  $X=0.0076$  g, 即氢氧化镍的质量为  $m_5=0.0076 \times 93/59=0.012$  g。

最后, 活性物质 Zn-Ni 氢氧化物的质量为  $m$ , 通过公式  $m=m_4+m_5$ , 计算得出  $m=0.0192$  g。泡沫镍的面积为  $4.5 \text{ cm}^2$ , 故 Zn-Ni 氢氧化物纳米片的单位面积负载量为  $0.0192 \text{ g}/4.5 \text{ cm}^2=4.27 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

## 2 结果与讨论

图 1 是酸化泡沫镍和 Ni@Zn-Ni DHs 的 XRD 图谱。其中, 酸化泡沫镍的衍射峰与 Ni 标准峰(JCPDS 70-1849)相匹配。而 Ni@Zn-Ni DHs 样品中出现了  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (JCPDS 12-0142) 与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (JCPDS 74-2075) 的主要衍射峰, 表明 Zn-Ni 氢氧化物已成功地沉积在泡沫镍上。

图 2 为酸化泡沫镍压片后的场发射扫描电镜照片, 展示出泡沫镍的多孔三维结构。在化学浴沉积后, 泡沫镍由浅灰色转变为浅绿色, 表明衬底上生成 Zn-Ni 复合氢氧化物。

图 3 是 Ni@Zn-Ni DHs 的扫描电镜照片。图 3(a) 显示部分 Zn-Ni 氢氧化物阵列直接生长在泡沫镍骨架上, 而剩余的 Zn-Ni 氢氧化物以团聚体的形式沉积在镍骨架周围的空隙间中。图 3(b~d) 中 Zn-Ni 氢氧化物的倍数显微照片可以观测到氢氧化物为纳米片状, 片长和片宽在  $1 \mu\text{m}$  左右, 厚度极薄; 其中, 附着在镍骨架上的氢氧化物相互连接形成类蜂窝状结构。该结构中的空隙有利于电解液的渗透, 而相互连接的纳米片之间形成电子传输通路, 有利于获得良好的电化学性能<sup>[28]</sup>。图 3(e~f) 为镍骨架间

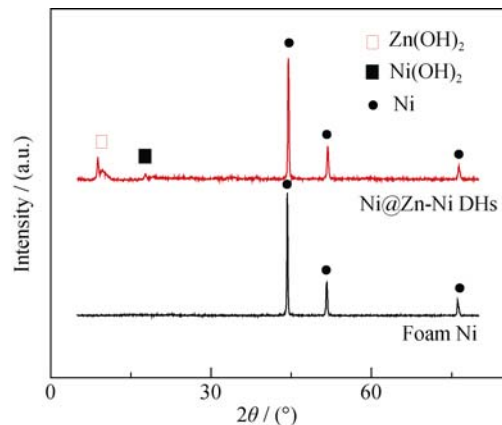


图 1 酸化泡沫镍和 Ni@Zn-Ni 氢氧化物的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of acidified Ni foams and Ni@Zn-Ni DHs

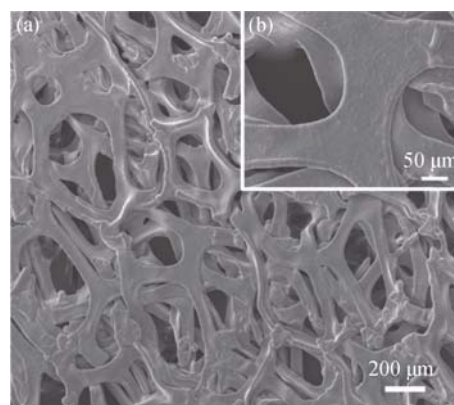


图 2 泡沫镍的不同放大倍率 SEM 照片  
Fig. 2 Different magnified SEM images of the Ni foam substrate

隙中 Zn-Ni 氢氧化物团聚体的显微照片, 可见该部分氢氧化物也是片状。

图 4 是样品的氮吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。根据 IUPAC 分类, 该氮吸附-脱附等温曲线应属于 II 型。根据活性物质负载量可以推知, 氢氧化物的 BET 比表面积为  $42.65 \text{ m}^2/\text{g}$ , BJH 孔容是  $95.15 \text{ m}^3/\text{g}$ , 明显高于纯  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  样品<sup>[22]</sup>, 表明  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的形成确实起到了调节形貌的作用。图 4 的插图显示, 氢氧化物中气孔主要分布在  $3\sim 9 \text{ nm}$  范围内, 平均孔径为  $3.4 \text{ nm}$ ; 纳米孔的出现有助于电解液的渗透与离子的迁移<sup>[29]</sup>。

为了测试 Ni@Zn-Ni DHs 和酸化泡沫镍的电荷存储特性, 对两种材料进行了循环伏安(CV)和恒电流充放电(GCD)测试。图 5(a)是 Ni@Zn-Ni DHs 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线, 从图中可以看出, 曲线分别在  $0.45 \text{ V}$  和  $0.20 \text{ V}$  处出现了氧化峰和还原峰, 随着扫描速率的增大, 峰电流值增加, 且峰位分别向高和低电位方向移动。这些变化与  $\text{OH}^-$  在 Zn-Ni 氢氧化物中的扩散有关: 低扫描速率下,  $\text{OH}^-$  扩散时间充裕, 极化电压较小, 电化学反应也更充分, 活性材料利用率高<sup>[30]</sup>。图 5(b)为 Ni@Zn-Ni DHs 电极的 GCD 曲线, 由图可知, 充放电曲线显近对称斗笠状, 分别在  $0.45 \text{ V}$  和  $0.25 \text{ V}$  处出现电压平台, 证实了赝电容反应的存在。图 5(c)为未生长氢氧化物的酸化泡沫镍的恒电流充放电曲线, 由图可知, 该材料的充放电时间极短, 表明其电荷存储能力有限, 与 Zn-Ni 氢氧化物相比, 基本可以忽略。

图 6(a, b)是 Ni@Zn-Ni DHs 样品在不同电流密度下比电容、面积电容与电流密度的关系曲线。在  $1 \text{ A/g}$  (或者  $4.27 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 的电流密度下, 样品的比电容达  $746.2 \text{ F/g}$  (或者  $3.18 \text{ F}/\text{cm}^2$ )。Ni@Zn-Ni DHs 电极具有好的电容性能的原因在于: 纳米片构建的

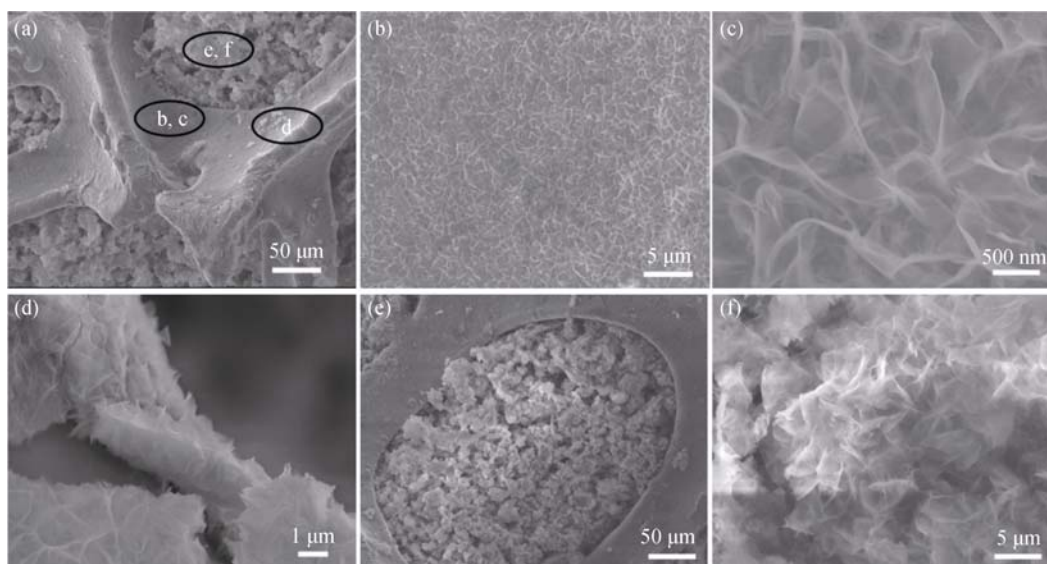


图3 Ni@Zn-Ni 氢氧化物(a), 在泡沫镍骨架表面的 Zn-Ni 氢氧化物纳米片(b~d)和在泡沫镍中空位置的 Zn-Ni 氢氧化物纳米片(e~f)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the Ni@Zn-Ni electrode (a), Zn-Ni on the surface of the nickel foam skeletons(b-d), Zn-Ni in the void space of the nickel (foam e-f)

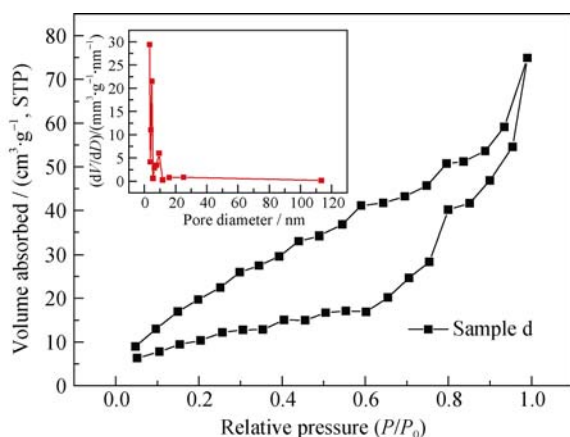


图4 Ni@Zn-Ni DHs 样品的氮吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线(插图)

Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution (inset) of Ni@Zn-Ni DHs

网状结构不仅为离子的吸附提供大量的活性位点, 而且为电子传输提供了有效路径<sup>[31-33]</sup>。

此外, 本研究进一步测试了 Ni@Zn-Ni DHs 在 5 A/g 电流密度下 3000 次充放电循环的 GCD 曲线, 以确定材料的循环稳定性。从图 7 中可知, 样品经 1000 次充放电循环后, 电容降至初始值的 89.7%; 而 3000 次充放电循环后, 比电容为初始值的 70.9%, 循环稳定明显优于纯 Ni(OH)<sub>2</sub> 样品<sup>[22]</sup>。图 7 中插图是每隔 1000 次循环后测量的 GDC 曲线, 可以看到随循环性数增多, 完成一次充放电的时间逐渐减少, 说明比电容逐渐减少。

奈奎斯特曲线是阻抗的虚分量与实分量的曲线图, 反映电极与电解液系统的频率响应, 简称 EIS 曲线<sup>[34-35]</sup>。图 8 是 Ni@Zn-Ni DHs 在 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup>Hz 频

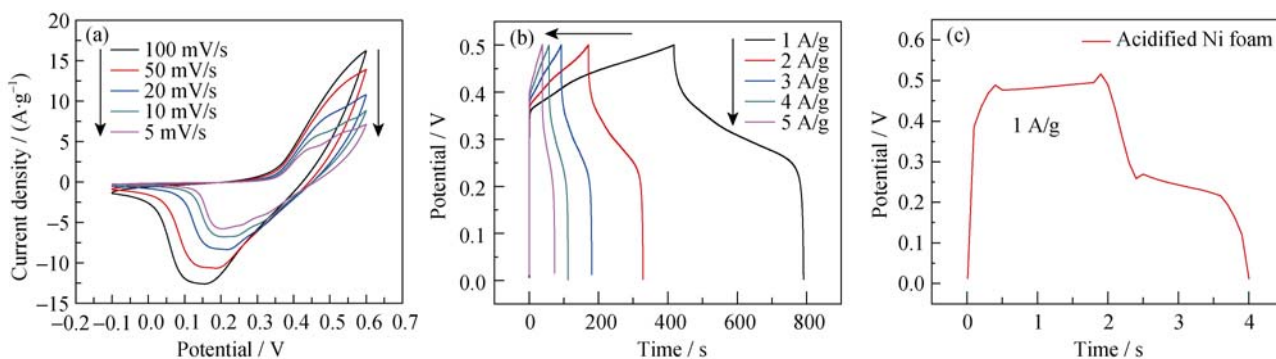


图5 Ni@Zn-Ni DHs 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线(a)和在不同电流密度下的恒电流充放电曲线(b), 酸化泡沫镍在 1 A/g 下的恒电流充放电曲线(c)

Fig. 5 (a) Cyclic voltammetric and (b) galvanostatic charge-discharge curves of Ni@Zn-Ni DHs at various scan rates and current densities, (c) GCD curve of acidified Ni foam at current density of 1 A/g



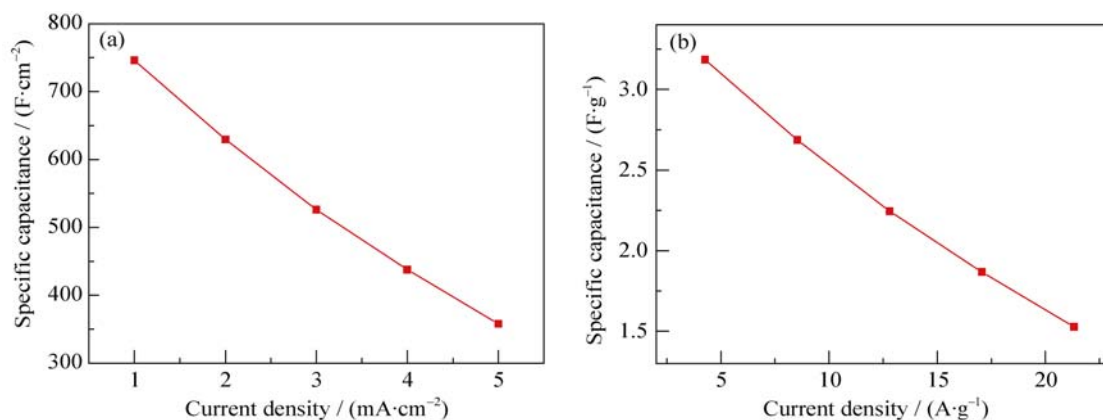


图 6 Ni@Zn-Ni DHs 电极在不同放电电流密度下的面积电容(a)和比电容(b)

Fig. 6 (a) Areal capacitance and (b) specific capacitance of Ni@Zn-Ni DHs electrodes at different discharge current densities

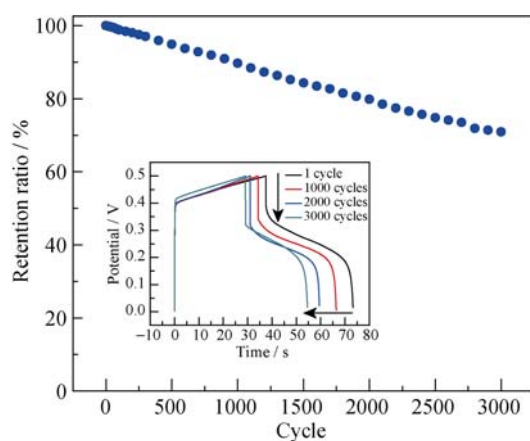


图 7 Zn-Ni 氢氧化物样品在 5 A/g 下 3000 次循环测试中比电容变化和每 1000 次循环过程中的充放电曲线

Fig. 7 Stability test in terms of specific capacitance and galvanostatic charge-discharge curves after every 1000 cycle at a current density of 5 A/g (insert) for Ni@Zn-Ni DHs

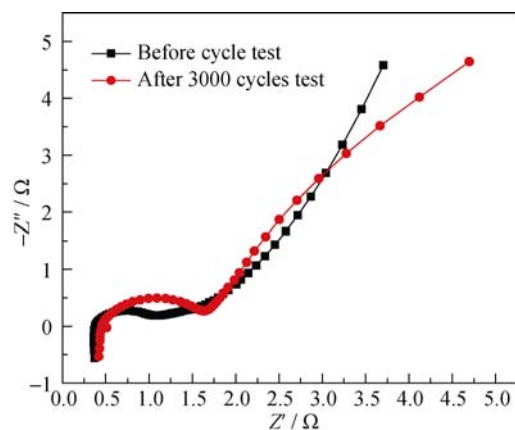


图 8 3000 次充放电循环前后的 Ni@Zn-Ni DHs 样品在 2 mol/L KOH 电解液中的阻抗谱图

Fig. 8 Nyquist plots of Ni@Zn-Ni DHs before and after 3000 charge-discharge cycles in 2 mol/L KOH aqueous electrolyte.

率范围内的奈奎斯特图, 曲线由高频区的半圆弧和低频区的斜线组成。曲线在  $Z'$  轴的截距对应的是电

化学系统的等效电阻  $R_s$  (包括衬底的固有电阻, 电解液的离子电阻和集流体和活性材料的接触电阻等), 而半圆形直径代表电荷转移电阻  $R_{ct}$  [23, 36-37]。

Ni@Zn-Ni DHs 电极在 3000 次循环测试后,  $R_s$  和  $R_{ct}$  增大, 表明循环后的样品电子转移和离子传输速度变慢 [38-40], 即循环中 Ni@Zn-Ni DHs 电极的某些特性发生了变化。

为了考察样品性能降低的原因, 对 3000 次循环后的样品进行了 XRD 和 SEM 分析。XRD 分析表明, 3000 次充放电循环后, 样品的物相仍为  $Zn(OH)_2$  (JCPDS12-0142) 和  $Ni(OH)_2$  (JCPDS 74-2075) (图 9)。对比图 3(b~f) 和图 10(a, d) 可以看出, Zn-Ni 氢氧化物经过 3000 次充放电循环后, 纳米片层结构保持不变, 但是片层变得更加皱缩和团聚。这种形态变化可能是导致 Ni@Zn-Ni DHs 电极循环后电容性能衰减的主要原因。

### 3 结论

利用化学浴方法同步沉积氢氧化锌并氧化泡沫

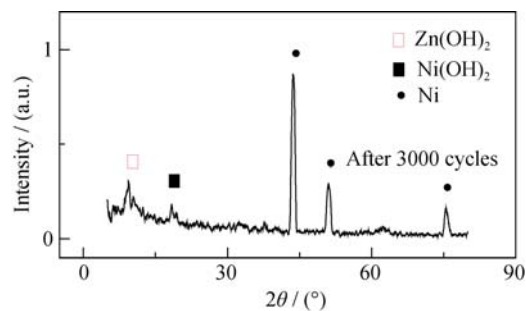


图 9 3000 次充放电循环后 Ni@Zn-Ni 氢氧化物样品的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of Ni@Zn-Ni sample after 3000 charge-discharge cycles

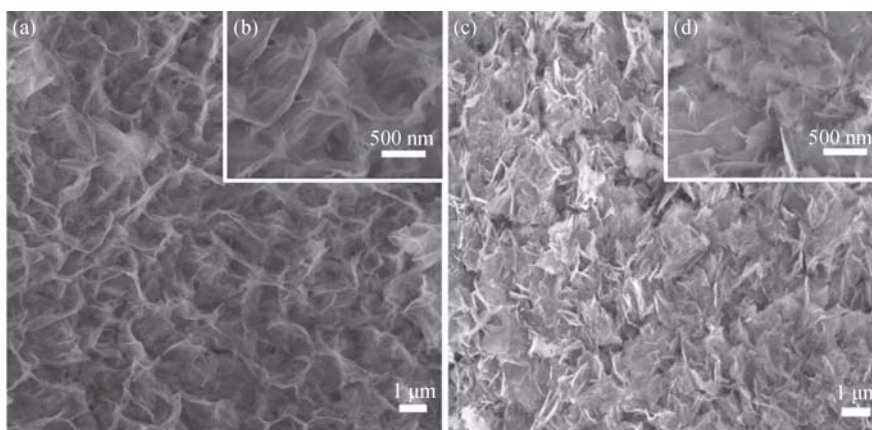


图 10 Ni@Zn-Ni DHs 电极在 3000 次充放电循环后的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of the Ni@Zn-Ni DHs electrode after 3000 charge-discharge cycles

SEM images of Zn-Ni nano-sheets grown on the surface of the Ni foam skeletons (a, b); Zn-Ni nano-sheets accommodated in the voids between skeletons of the Ni foam (c, d)

镍, 一步制备了 Zn-Ni 氢氧化物纳米片, 其中一部分纳米片附着在泡沫镍骨架上, 形成均匀薄膜; 另一部分则均相沉淀形成团聚体, 存在于泡沫镍骨架间的空隙当中。由于纳米片结构同时具有很好的电子传输路径和电解液渗透空间, 因此 Zn-Ni 氢氧化物表现出良好的电荷存储特性: 1 A/g 电流密度时, 比电容为 746.2 F/g(或 4.27 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度时面积电容为 3.18 F/cm<sup>2</sup>)。Ni@Zn-Ni 氢氧化物电极在 3000 次充放电循环后, 仍然保持 70.9% 的初始电容, 明显优于纯氢氧化镍样品。

## 参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008, **7(11)**: 845–854.
- [2] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41(2)**: 797–828.
- [3] CHEN X, CHEN C, ZHANG Z, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon for supercapacitor with long-term electrochemical stability. *Journal of Power Sources*, 2013, **230**: 50–58.
- [4] KANG J, HIRATA A, KANG L, *et al.* Enhanced supercapacitor performance of MnO<sub>2</sub> by atomic doping. *Angewandte Chemie*, 2013, **125(6)**: 1708–1711.
- [5] SU Z, YANG C, XU C, *et al.* Co-electro-deposition of the MnO<sub>2</sub>-PEDOT: PSS nanostructured composite for high areal mass, flexible asymmetric supercapacitor devices. *Journal of Materials-Chemistry A*, 2013, **1(40)**: 12432–12440.
- [6] HUANG L, CHEN D, DING Y, *et al.* Nickel-cobalt hydroxide nanosheets coated on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors. *Nano Letters*, 2013, **13(7)**: 3135–3139.
- [7] GAMBY J, TABERNA P L, SIMON P, *et al.* Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2001, **101(1)**: 109–116.
- [8] FUERTES A B, LOTA G, CENTENO T A, *et al.* Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2005, **50(14)**: 2799–2805.
- [9] CHMIOLA J, YUSHIN G, DASH R, *et al.* Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources*, 2006, **158(1)**: 765–772.
- [10] FUTABA D, HATA K, YAMADA T, *et al.* Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature Materials*, 2006, **5(12)**: 987–994.
- [11] TAO K, LI P, KANG L, *et al.* Facile and low-cost combustion-synthesized amorphous mesoporous NiO/carbon as high mass-loading pseudocapacitor materials. *Journal of Power Sources*, 2015, **293**: 23–32.
- [12] LI W, CHEN J, ZHAO J, *et al.* Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor. *Materials Letters*, 2005, **59(7)**: 800–803.
- [13] HU C, CHANG K, LIN M, *et al.* Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO<sub>2</sub> for next generation supercapacitors. *Nano Letters*, 2006, **6(12)**: 2690–2695.
- [14] WANG G, HUANG J, CHEN S, *et al.* Preparation and supercapacitance of CuO nanosheet arrays grown on nickel foam. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(13)**: 5756–5760.
- [15] LI Y, CHANG S, LIU X, *et al.* Nanostructured CuO directly grown on copper foam and their supercapacitance performance. *Electrochimica Acta*, 2012, **85**: 393–398.
- [16] HUANG J, WU H, CAO D, *et al.* Influence of Ag doped CuO nanosheet arrays on electrochemical behaviors for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2012, **75**: 208–212.

- [17] XIE K, LI J, LAI Y, *et al.* Polyaniline nanowire array encapsulated in titania nanotubes as a superior electrode for supercapacitors. *Nanoscale*, 2011, **3**(5): 2202–2207.
- [18] KULAL P, DUBAL D, LOKHANDE C, *et al.* Chemical synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(5): 2567–2571.
- [19] WU M, LEE R, JOW J, *et al.* Nanostructured iron oxide films prepared by electrochemical method for electrochemical capacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**(1): A1–A4.
- [20] DUBAL D, FULARI V, LOKHANDE C. Effect of morphology on supercapacitive properties of chemically grown  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  thin films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **151**: 511–516.
- [21] HSU H, CHANG K, SALUNKHE R, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous Ni–Co oxy-hydroxides for pseudocapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2013, **94**: 104–112.
- [22] ZHOU Q, CUI M, TAO K, *et al.* High areal capacitance three-dimensional  $\text{Ni}@\text{Ni}(\text{OH})_2$  foams via *in situ* oxidizing Ni foams in mild aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2016, **365**: 125–130.
- [23] ZHOU C, ZHANG Y, LI Y, *et al.* Construction of high-capacitance 3D  $\text{CoO}@\text{polypyrrole}$  nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. *Nano letters*, 2013, **13**(5): 2078–2085.
- [24] ZHANG G, WU H, HOSTER H, *et al.* Single-crystalline  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(11): 9453–9456.
- [25] JIANG J, LI Y, LIU J, *et al.* Building one-dimensional oxide nanostructure arrays on conductive metal substrates for lithium-ion battery anodes. *Nanoscale*, 2011, **3**(1): 45–58.
- [26] JIANG J, LI Y, LIU J, *et al.* Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Advanced Materials*, 2012, **24**(38): 5166–5180.
- [27] LIU Y, LIU Z, LU N, *et al.* Facile synthesis of polypyrrole coated copper nanowires: a new concept to engineered core–shell structures. *Chemical Communications*, 2012, **48**(20): 2621–2623.
- [28] ZHONG J, WANG A, LI G, *et al.*  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$  composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(12): 5656–5665.
- [29] MING B, LI J, KANG F, *et al.* Microwave–hydrothermal synthesis of birnessite-type  $\text{MnO}_2$  nanospheres as supercapacitor electrode materials. *Journal of Power Sources*, 2012, **198**: 428–431.
- [30] TOUPIN M, BROUSSE T, BÉLANGER D. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(9): 3946–3952.
- [31] YU M, ZENG Y, ZHANG C, *et al.* Titanium dioxide@ polypyrrole core–shell nanowires for all solid-state flexible supercapacitors. *Nanoscale*, 2013, **5**(22): 10806–10810.
- [32] ZHENG H, ZHAI T, YU M, *et al.*  $\text{TiO}_2/\text{C}$  core–shell nanowires for high-performance and flexible solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(2): 225–229.
- [33] LI J, YANG M, WEI J, *et al.* Preparation and electrochemical performances of doughnut-like  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{--Co}(\text{OH})_2$  composites as pseudocapacitor materials. *Nanoscale*, 2012, **4**(15): 4498–4503.
- [34] LIU M, MIAO Y, ZHANG C, *et al.* Hierarchical composites of polyaniline–graphene nanoribbons–carbon nanotubes as electrode materials in all-solid-state supercapacitors. *Nanoscale*, 2013, **5**(16): 7312–7320.
- [35] WU X, XING W, ZHANG L, *et al.* Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor. *Powder Technology*, 2012, **224**: 162–167.
- [36] FAN Z, YAN J, WEI T, *et al.* Asymmetric supercapacitors based on graphene/ $\text{MnO}_2$  and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(12): 2366–2375.
- [37] GUAN C, LIU J, CHENG C, *et al.* Hybrid structure of cobalt monoxide nanowire@nickelhydroxidenitratenanoflake aligned on nickel foam for high-rate supercapacitor. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(11): 4496–4499.
- [38] ZHU Y, JI X, PAN C, *et al.* A carbon quantum dot decorated  $\text{RuO}_2$  network: outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(12): 3665–3675.
- [39] KONG L, LANG J, LIU M, *et al.* Facile approach to prepare loose-packed cobalt hydroxide nano-flakes materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(2): 1194–1201.
- [40] DENG J, KANG L, BAI G, *et al.* Solution combustion synthesis of cobalt oxides ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ) nanoparticles as supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*, 2014, **132**: 127–135.