

## 双金属氧化物和复合材料的合成及其在 超级电容器中的应用进展

田晓冬<sup>1,2</sup>, 李肖<sup>1,2</sup>, 杨桃<sup>1,2</sup>, 宋燕<sup>1</sup>, 刘占军<sup>1</sup>, 郭全贵<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 中国科学院炭材料重点实验室, 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**作为一种介于传统静电电容器和电池之间的新型储能器件, 超级电容器的整体性能受限于电极材料。研究发现, 赝电容材料拥有数十倍于碳基材料的比容量。而双金属氧化物作为一种新型赝电容材料, 因其多重氧化态、多金属离子特性和高理论容量, 在电化学储能领域备受关注。本工作系统介绍了双金属氧化物及其复合材料的合成及性质, 对双金属氧化物及其复合材料在超级电容器电极材料方面的应用进行了简要概述, 并展望了其发展前景和重点发展方向, 以及需要解决的科学问题。

**关键词:** 双金属氧化物; 复合材料; 超级电容器; 合成方法; 应用; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Recent Advances on Synthesis and Supercapacitor Application of Binary Metal Oxide

TIAN Xiao-Dong<sup>1,2</sup>, LI Xiao<sup>1,2</sup>, YANG Tao<sup>1,2</sup>, SONG Yan<sup>1</sup>, LIU Zhan-Jun<sup>1</sup>, GUO Quan-Gui<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Supercapacitors (SCs) have been regarded as ‘bridges’ between traditional capacitors and batteries, and the integrated performance of SC is essentially determined by its electrode materials. It is found that the capacitance of pseudocapacitive electrode materials can be ten times higher than that of carbon-based electrode materials. As one of the most promising electroactive materials, binary transition metal oxides (BTMOs) and their corresponding composites have been widely studied for energy storage due to their rich redox properties involving multiple oxidation states and different ions. This review presents an extensive description of BTMO materials and the most commonly used synthetic methods. Furthermore, several notable BTMOs and their composites in the application of SCs are reviewed and their prospect and direction of development as well as the scientific problems remaining to be solved are pointed out.

**Key words:** binary transition metal oxides; composite; supercapacitor; synthetic method; application; review

随着便携式移动器件的不断发展, 现代社会对小型轻质高能量密度储能器件的需求越来越高, 能

收稿日期: 2016-08-08; 收到修改稿日期: 2016-09-19

基金项目: 国家自然科学基金 (50602046, U1610119, U1610252); 山西省自然科学基金 (2012011219-3); 山西省重点研发计划 (201603D112007); 中国科学院山西煤炭化学研究所杰出青年人才项目 (Y2SC921751); 中国科学院青年创新促进会资助 (118800QCH1)

National Natural Science Foundation of China (50602046, U1610119, U1610252); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2012011219-3); Key Research and Development Program of Shanxi Province (201603D112007); Outstanding Young Scientist Fund of Institute of Coal Chemistry (Y2SC921751); Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (118800QCH1)

作者简介: 田晓冬(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: tianxiaodong0124@163.com

通讯作者: 宋燕, 研究员. E-mail: yansong1026@126.com

量储存已经成为制约现代社会发展的一个重要问题。在诸多电化学储能器件中, 超级电容器(Supercapacitors, SCs)因其高功率密度、长循环寿命、脉冲充放电等特性而引起科学界和工业界的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。为了满足日益严峻的实际需求, 炭材料<sup>[5-7]</sup>、导电聚合物<sup>[8]</sup>、金属化合物(金属氢氧化物<sup>[9]</sup>、金属氧化物<sup>[10]</sup>、金属硫化物<sup>[11]</sup>、金属氮化物<sup>[12]</sup>和金属磷化物<sup>[13]</sup>)及其复合材料<sup>[14-16]</sup>等被应用于高性能 SCs 电极。这些活性材料按照储能机制通常可以分为两类: 双电层储能类活性材料和法拉第电容储能类活性材料。一般而言, 由双电层类活性材料构成的 SC 具有良好的倍率特性和优异的循环性能, 但是能量密度相对较低; 而赝电容材料因其可以提供可观的能量输出, 比双电层类材料具有更高的容量。

为了制备高能量密度 SCs, 研究工作者将目光聚焦在赝电容材料上。人们发现二氧化钌( $\text{RuO}_2$ )具有高的电化学活性, 是一种理想的 SC 用活性材料, 但是 Ru 的价格高昂、储量低限制了其规模化应用<sup>[17]</sup>。研究发现储量丰富的过渡金属氧化物(Transition Metal Oxides, TMOs), 如  $\text{NiO}$ <sup>[18]</sup>、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[19]</sup>、 $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[20-21]</sup>、 $\text{MoO}_3$ <sup>[22]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[23]</sup>和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[24]</sup>等具有优异的氧化还原活性, 理论比容量较高, 可以替代  $\text{RuO}_2$  作为 SC 的电极使用。尽管 TMOs 有诸多共性, 但是每种 TMOs 在晶型结构和氧化还原行为上存在一定的差异, 而且可供发生反应的价态有限。而双过渡金属氧化物(Binary Transition Metal Oxides, BTMOs)囊括了至少一种过渡金属离子和一种或者多种电化学活性离子, 相比单金属氧化物, 它可通过调控组成来扩宽电位窗口, 提高电导率, 暴露更多的活性位点, 利用不同组分的协同作用来提高材料的综合电化学性能。本文主要对近期用于 SC 的 BTMOs 的研究进展进行综述, 并展望其今后发展的机遇和挑战。

## 1 BTMOs 的合成

与单金属氧化物类似, BTMOs 的合成方法有很

多, 且各有特点。各种方法制备的 BTMOs 的形貌和晶型结构有较大差异。本工作总结了目前常见的 BTMOs 制备方法, 并对其各自的优缺点进行了简要概述。

### 1.1 溶剂热法

水热/溶剂热合成法是一步制备 BTMOs 常用的技术方法。水热和溶剂热方法相近, 差别在于使用的溶剂。如果溶剂是水, 则称之为水热法。两种方式都是将反应物溶解在一定的溶剂中, 在液相超临界条件下, 反应物分散在溶液中变得活泼, 重结晶合成材料<sup>[25]</sup>。除了反应温度之外, 体系中的液相体积、溶解盐的种类数量等都对产物形貌产生明显影响<sup>[26-27]</sup>。通过这种方法还可以低温制备特殊氧化态的过渡金属化合物, 是一种高效低成本的合成技术。该方法过程相对简单, 反应条件相对温和, 易于控制, 可以有效防止有毒有害物质的挥发, 产物纯度高, 晶粒尺寸大, 可以实现单分散颗粒的可控制备。表 1 列举了一些溶剂热/水热合成 BTMOs 的相关条件, 从表中可以看出这种方法可以实现从一维到三维材料 BTMOs 的可控制备<sup>[27-30]</sup>。从图 1 中还可以看出, 选择合适的条件可以制备出相对有序的  $\text{NiMoO}_4$  纳米线阵列, 反应温度和反应时间对产物形貌的影响很大。

### 1.2 微波辅助法

溶剂热法虽然可以在制备过程中调控 BTMOs 的形貌、尺寸和结构, 但是一般反应时间较长。微波辅助法可以将溶剂热法的反应时间从几天或几小时缩短到几分钟甚至数十秒。在合成 BTMOs 的过程中, 这种控制热量的方式对于那些对反应条件敏感的纳米结构材料的形成具有重要作用。而且微波辅助法可以减小副反应的发生, 提供快速的结晶动力学特性。研究人员已经通过微波辅助法一步制备了一系列不同纳米结构形貌的 BTMOs。Wan 等<sup>[31]</sup>使用一定量的硝酸镍和钼酸钠通过微波辅助法制备了平均长度为 1  $\mu\text{m}$ , 直径为 100 nm 的  $\text{NiMoO}_4$  纳米棒, 用作电容器电极材料时, 表现出较高的比容量和良好的可逆性。Khalid 等<sup>[32]</sup>用微波辅助法制得多孔  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  微米球。但是, 微波辅助合成法难以控制 BTMOs 的形貌和

表 1 使用溶剂热/水热方法制备 BTMOs 的参数及其相关性能  
Table 1 Parameters and performance of BTMOs synthesized by solvothermal method

Materials	Parameters	Specific capacitance	Ref.
$\text{NiMoO}_4$ nanospheres	$\text{H}_2\text{O}$ , 140 $^\circ\text{C}$ , 12 h	974.4 F/g (1 A/g)	[27]
$\text{NiMoO}_4$ nanorods	Ethanol- $\text{H}_2\text{O}$ , 140 $^\circ\text{C}$ , 12 h	944.8 F/g (1 A/g)	
$\text{MnMoO}_4$ nanosheets on Ni foam	$\text{H}_2\text{O}$ , 150 $^\circ\text{C}$ , 8 h	1271 F/g (5 mV/s)	[28]
$\text{CoMoO}_4$ nanoplate arrays on Ni foam	$\text{H}_2\text{O}$ , 180 $^\circ\text{C}$ , 12 h	1.26 F/ $\text{cm}^2$ (4 mA/ $\text{cm}^2$ )	[29]
$\text{NiMoO}_4$ nanowire arrays on carbon cloth	$\text{H}_2\text{O}$ , 140 $^\circ\text{C}$ , 8 h	414.7 F/g (0.25 A/g)	[30]

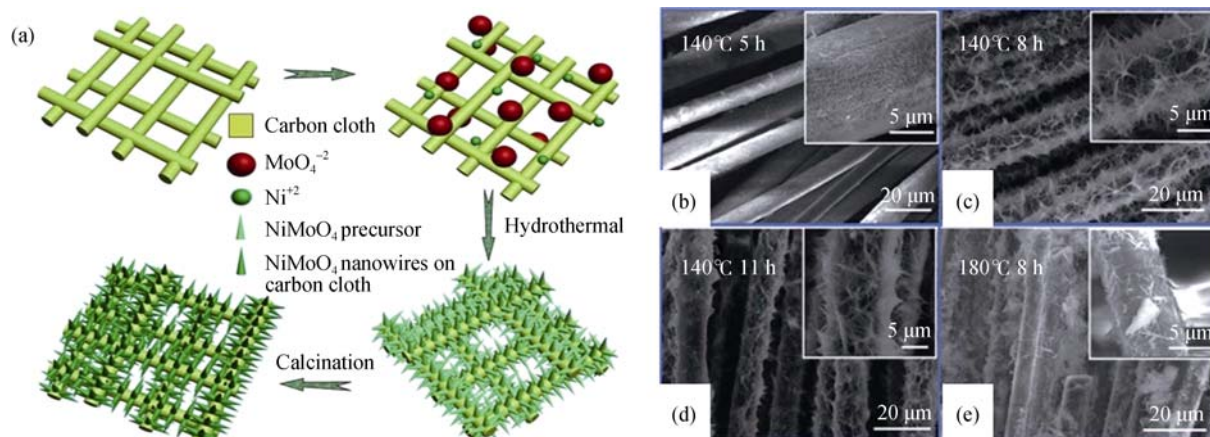


图1 (a)在碳布上水热沉积 NiMoO<sub>4</sub> 纳米线阵列示意图, 140°C 水热不同时间 SEM 照片(b~d)和 180°C 水热沉积 SEM 照片(e)<sup>[30]</sup>  
Fig. 1 (a) Schematic illustration of the formation processes of the NiMoO<sub>4</sub> NW arrays on carbon cloth via hydrothermal; SEM images of the prepared NiMoO<sub>4</sub> NW arrays on carbon cloth at 140°C for different hours (b-d) and SEM image of NiMoO<sub>4</sub> NW arrays at 180°C (e)<sup>[30]</sup>

尺寸, 如图 2 所示, 有部分 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品呈现不规则球状, 平均直径约为 1.5~1.8 μm, 而 TEM 照片中发现平均尺寸只有 1 μm 左右, 这可能是由于材料制备过程中微波场的差异造成的。由于微波场可以快速提高材料的结晶速率, 而不同位置原料微波场的差异会造成反应过程中结晶速率的差异, 因此会造成相同反应时间的反应产物形貌尺寸的差异。

### 1.3 电沉积法

电沉积也是合成 BTMOs 的一种方法, 本质上基于电化学氧化还原反应。当电流通过金属盐溶液的时候, 金属在阴极沉积, 这种方法得到的 BTMOs 表面常会有金属和金属氢氧化物包覆层。但是不同沉积电压、不同 pH、不同阴离子种类条件下会在阴极发生其他的化学反应。总的来说, 当用电沉积法制备 BTMOs 时, 需要全面考虑其影响因素。常规方法制备的 BTMOs 在制备电极时通常需要将电活性材料与粘结剂和导电填料混合, 在一定溶剂作用下拌成糊状涂布到集流体上, 经过热处理得到电极。这种方法会增加集流体和电极材料之间的接触电阻, 并造成死体积, 从而造成能量的损失。而选择合适的基底(碳布、泡沫镍、碳纤维等)进行电沉积则可

以免去粘结剂的使用, 这不仅可以减小接触电阻, 还可以提高能量密度<sup>[33-35]</sup>。且多孔基底的使用还可以增加活性位点的数量, 使沉积的 BTMOs 可以有更多的机会与电解液接触, 从而提高 BTMOs 的有效利用率, 保证材料高容量的发挥。电沉积法简单快捷, 产物形貌尺寸均匀, 但产量低阻碍了其实际应用。

### 1.4 模板法

模板法制备得到的多孔纳米结构 BTMOs 具有高的比表面积, 可控的孔尺寸和形貌, 有利用电解液和电极的接触, 逐渐成为一类重要的电化学材料。而且多孔结构也可让电解液很容易扩散至电极材料。但是, 由于 BTMOs 热稳定性的问题, 单独使用模板法来制备并不成功<sup>[36-37]</sup>, 现在通常将模板法与溶剂热或者化学浴的方法结合起来合成这种多孔结构 BTMOs。Lu 等<sup>[38]</sup>成功将介孔 KIT-6 模板和水热法结合, 制备了有序介孔 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 用作超级电容器电极时表现出良好的性能。Yuan 等<sup>[39]</sup>使用硅球为模板, 结合化学浴沉积制备了尺寸均一、结构稳定的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 超薄中空微球, 用作超级电容器电极时, 表现出很高的比容量和优异的循环稳定性。除了上述研究使用硬模板制备介孔结构 BTMOs 材料之外, 软模板法也被用于 BTMOs 的制备。常见的软模板有表面活性剂、柔性有机分子、微乳液和嵌段共聚物等, 这些模板在合成过程中, 可以同时充当结构导向剂和造孔剂的作用。Zhu 等<sup>[40]</sup>使用不同浓度的 PVP 制得一系列 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中空亚微球, 用于电容性能的研究时发现 PVP 浓度对形貌和性能的影响较大, PVP 通过吡咯烷酮环上-N 或者 C=O 官能团与金属离子配位, 实现自组装, 在退火过程中热解释放气体造孔(图 3)。以上研究表明硬模板和软模板对于合成 BTMOs 过程中的结构控制都有很重要的

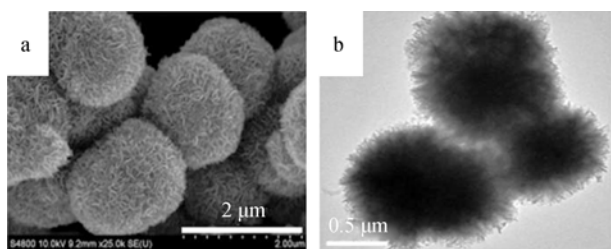


图2 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多孔微米球的扫描电镜(a)和透射电镜(b)照片<sup>[32]</sup>  
Fig. 2 FE-SEM and TEM images of porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsphere<sup>[32]</sup>

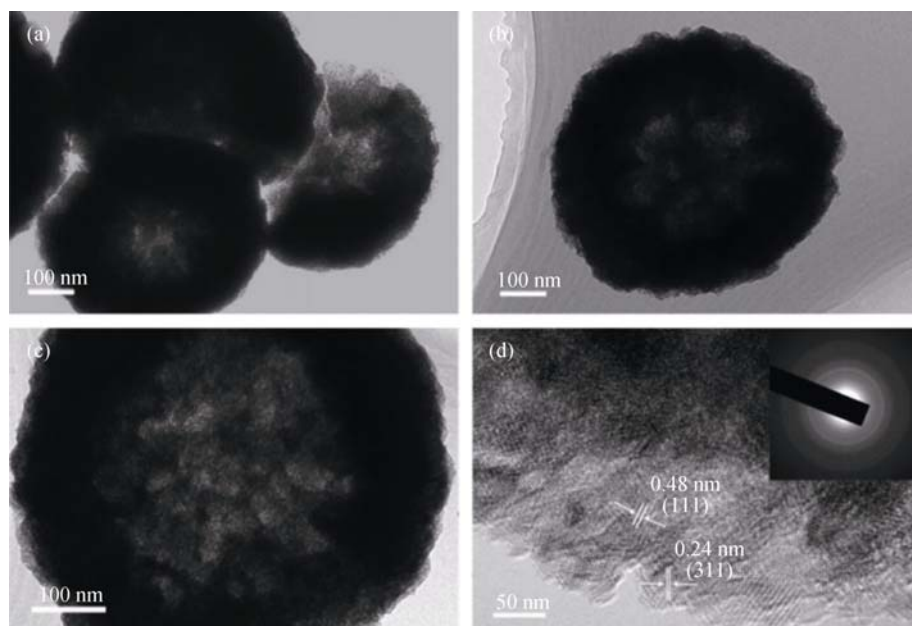


图 3  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  中空亚微米球的 TEM (a~c) 和 HRTEM (d) 以及相应的 SAED 照片 (d 插图)<sup>[40]</sup>  
Fig. 3 TEM images (a-c), HRTEM image (d) and corresponding SAED pattern (inset in (d)) of the mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  hollow submicrospheres<sup>[40]</sup>

作用, 将其与溶剂热法或者化学浴沉积结合可以对其结构进行有效调控。

### 1.5 共沉淀法

共沉淀法指在溶液状态下, 将不同化学成分的物质混合, 在适当条件下制备前驱体沉淀物, 经过干燥或者煅烧之后得到相应粉体颗粒的方法, 具有操作简单, 通常一步合成, 反应条件温和, 合成周期短等特点。Liu 等<sup>[41]</sup>使用氯化镍和钼酸钠在不同温度下进行化学共沉积制备  $\text{NiMoO}_4$ , 发现  $70^\circ\text{C}$  制备的样品在  $5\text{ mA/cm}^2$  电流密度下容量可达到  $1136\text{ F/g}$ , 并且有良好的倍率性能( $50\text{ mA/cm}^2$  下容量可为  $688\text{ F/g}$ )。随后, 他们以化学共沉积制备的  $\text{NiMoO}_4$  为骨架,

同样采用化学共沉积包覆一层  $\text{CoMoO}_4$ , 制成  $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4$  复合材料, 发现复合材料比  $\text{CoMoO}_4$  具有更高的容量, 比  $\text{NiMoO}_4$  具有更好的倍率性能<sup>[42]</sup>(图 4)。然而, 沉淀剂的加入往往会造成局部浓度过高, 造成团聚或者产物组成的不均匀。

### 1.6 其他方法

除了以上提到的合成方法, 其他的一些技术如溶胶-凝胶法、微乳液法也同样被用于 BTMOs 的合成。

溶胶-凝胶法在无机氧化物及其复合材料的制备中应用广泛, 是一种低温或者条件温和的合成无机材料的重要方法, 具有均匀、组成可控等优点。

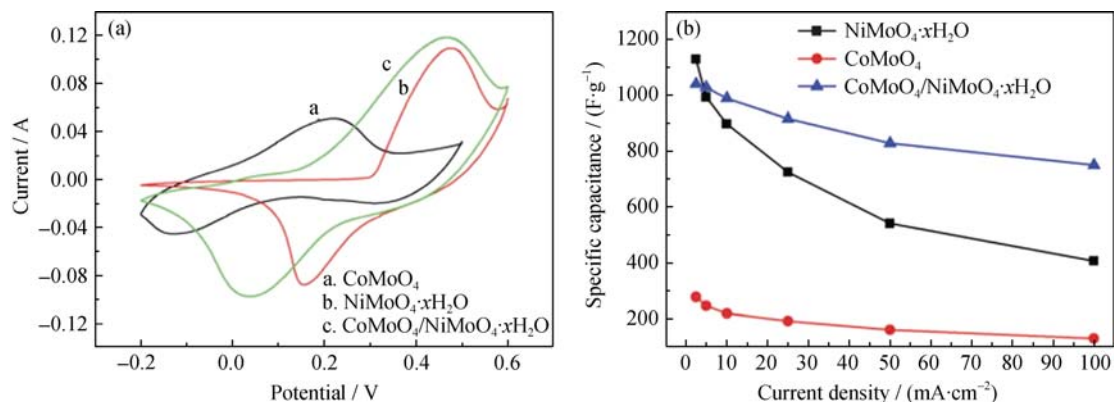


图 4  $\text{NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoMoO}_4$  和  $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  在  $20\text{ mV/s}$  扫描速度下的 CV 曲线(a)以及比容量随电流密度的变化曲线(b)<sup>[42]</sup>

Fig. 4 (a) CV curves of  $\text{NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoMoO}_4$ , and  $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  bundles at a scan rate of  $20\text{ mV/s}$ ; (b) Specific capacitances of  $\text{NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoMoO}_4$ , and  $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  bundles at controlled current densities<sup>[42]</sup>



Haetge 等<sup>[43]</sup>使用溶胶-凝胶法制备了平均孔径为 17 nm 的三维蜂窝结构  $\text{NiMoO}_4$  材料,但是通常溶胶-凝胶法所需时间较长,如几天甚至几周。微乳液法指不同相容特性的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,经过成核、聚结、团聚、热处理之后得到纳米粒子的方法,具有单分散、界面性能好、粒径分布窄、粒径可调等特点。该方法制备装置简单,能耗低,操作容易,同样被应用到 BTMOs 的制备。An 等<sup>[44]</sup>用微乳液法结合后续热处理制备了比表面积为  $53.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为 16.5 nm 的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线,用于超级电容器电极材料时表现出高比容量和循环稳定性。

以上提到的所有方法可以制备不同结构和形貌的 BTMOs 及其复合材料,并且可以通过组合不同方法来制备具有杂化结构的材料,以求在电化学性能方面有所突破。

## 2 BTMOs 及其复合电极

现在,巨大能源需求促进了太阳能电池、锂离子电池、超级电容器等一大批新型储能器件的发展,其中,超级电容器因其长循环寿命、高功率密度以及脉冲充放电等特性受到广泛关注。但是现在主流的超级电容器以双电层电容器为主,存在能量密度低的问题。为了解决这一问题,研究人员尝试将金属氧化物用于超级电容器电极材料的研究,发现不同方法制备得到的 BTMOs 材料形貌结构不同,不同维度以及不同复合方式的材料在使用过程中也有一定的差别,这些因素都会影响电极的功率密度、能量密度、倍率性能以及循环稳定性。

### 2.1 纯 BTMOs 电极

纯 BTMOs 材料通常以纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米片的形式存在,用作超级电容器电极材料时通常需要使用粘结剂。Lu 等<sup>[38]</sup>将模板法与化学浴结合制备  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  前驱体,经过后续不同温度热处理和模板去除工序,得到一系列不同结晶度、孔分布、电导率的有序介孔尖晶石型结构  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  材料,与炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)以 70:15:15 的质量比混合,制备工作电极用于超级电容器的研究,发现  $170^\circ\text{C}$  热处理得到的样品具有最佳的比容量和循环稳定性(电流密度为  $2.86 \text{ A/g}$  时,容量为  $739 \text{ F/g}$ , 2500 次循环后,容量衰减 5%)。但是当电流密度增大到  $28.6 \text{ A/g}$  时,容量保持率只有 55%。Yuan 等<sup>[39]</sup>以硅球为模板制备了层次孔结构中空介孔  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  亚微球,电化学测试发现电流密度为  $1 \text{ A/g}$  时,容量

为  $678 \text{ F/g}$ , 电流密度增大 10 倍,电容保持率为 80%。Long 等<sup>[45]</sup>用化学浴制备的无定形 Ni-Co 双金属氧化物在电流密度为  $0.5 \text{ A/g}$  时,比容量可以达到  $1607 \text{ F/g}$ , 电流密度扩大到  $10 \text{ A/g}$  时,容量为  $948 \text{ F/g}$ , 容量保持率仅为 59%。Cai 等<sup>[46]</sup>水热制备的层次孔  $\beta\text{-NiMoO}_4$  纳米片用作电极材料时,电流密度从  $2 \text{ A/g}$  提高到  $20 \text{ A/g}$  时,电容保持率为 75%。从上述报道可知,不同形貌的 BTMOs 电化学性能有较大差异,经过合理的形貌结构设计,可以提高纯 BTMOs 电极性能。然而,尽管纯 BTMOs 有较高的比容量,但是由于其本征电导率低,体积变化明显,加上粘结剂的使用,造成倍率和稳定性较差。为此,研究人员试图通过复合的手段来改善 BTMOs 的倍率和稳定性,常用的方式是将 BTMOs 与炭材料、金属/金属化合物、导电聚合物等进行复合。

### 2.2 BTMOs/C 电极

炭材料比表面积较大,电导率高,具有较好的化学稳定性,是 BTMOs 复合的主要材料之一,将炭材料引入 BTMOs 中可以提高其电导率,从而改善其功率特性。鉴于此, Peng 等<sup>[47]</sup>通过调控静电纺丝原液中 PVP、PAN 和金属盐的比例,通过一定的热处理,成功制备了一维结构实心纤维、中空纤维以及 tube-in-tube 纤维结构多种 BTMOs 材料,其中 tube-in-tube 结构 BTMOs/C 复合材料比实心、中空纤维拥有更优越的电化学性能(如图 5 所示)。Du 等<sup>[33]</sup>在碳布上电沉积超薄多孔  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米片层阵列,在  $2 \text{ A/g}$  电流下,容量可达到  $2658 \text{ F/g}$ ,与此同时,还表现出良好的倍率特性以及优异的循环寿命。Zhang 等<sup>[48]</sup>在三维石墨烯泡沫上沉积花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  用作电容器测试时,发现  $5 \text{ A/g}$  电流密度下循环 5000 次之后电容保持率可达 76.6%,而且循环前后材料的形貌几乎没有发生变化(如图 6 所示)。Zhou 等<sup>[49]</sup>制备的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米片和三维石墨烯复合材料,表现出超高的比容量( $6 \text{ A/g}$  时容量达  $2173 \text{ F/g}$ ),优异的倍率性能( $200 \text{ A/g}$  时容量可达  $954 \text{ F/g}$ )和循环寿命( $100 \text{ A/g}$  循环 14000 次之后,容量保持率高达 94%)。以上工作表明,通过与不同类型炭材料复合,制备自支撑(self-standing)型复合材料,炭材料和 BTMOs 协同作用,利用炭材料高电导率的特性,在充分发挥 BTMOs 电化学活性的同时,可以降低传质电阻,缓解 BTMOs 的体积变化,提高倍率性能和循环稳定性。

### 2.3 BTMOs/金属及其化合物电极

高电导率可以改善电荷转移速率,减小电极内

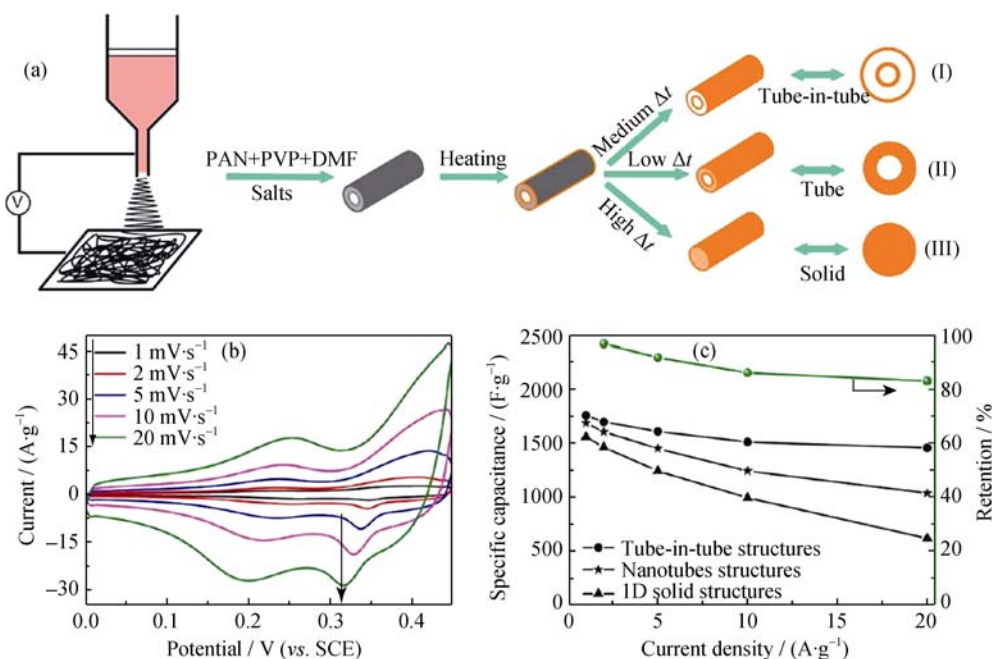


图 5 (a)不同结构双金属过渡金属氧化物形成示意图, (b) tube-in-tube 结构 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 不同扫速下 CV 曲线图, (c)不同结构样品比容量随电流密度的变化曲线<sup>[47]</sup>

Fig. 5 (a) Schematic illustration for the formation process of the ternary TMOs with complex 1D nanostructures including tube-in-tube, nanotube, and solid 1D nanostructures; (b) CV curves of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tube-in-tube nanostructures at various scan rates ranging from 1–20 mV·s<sup>-1</sup>; (c) the specific capacitance at various current density of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tube-in-tube, nanotube, and 1D solid nanostructures<sup>[47]</sup>

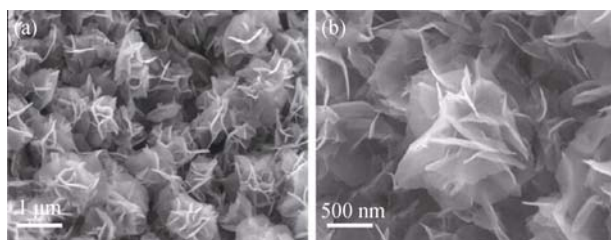


图 6 NGF7.5 循环 5000 次之后不同放大倍数的 FESEM 照片<sup>[48]</sup>  
Fig. 6 FESEM images of NGF7.5 after 5000 charge-discharge cycles at (a) low and (b) high magnification<sup>[48]</sup>

阻, 除炭材料之外, 还可以通过掺杂其它导体或者半导体材料来实现。由于很多 BTMOs 和 TMOs 是 p 型半导体, 通过两者的组合可以实现能带效应来构造缺陷位点储能。Wang 等<sup>[50]</sup>在 Ni 线上水热沉积 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米片层之后, 以图 7 所示方式制备柔性同轴纤维电容器, 发现这种电容器在 0.08 mA 电流下容量可达到 10.3 F/cm<sup>3</sup>, 并且经过弯曲之后, 循环稳定性依旧良好。Wang 等<sup>[51]</sup>在泡沫镍上水热沉积 Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, 1 A/g 电流密度下, 比容量最高可达到 1479 F/g, 30 A/g 电流密度下, 比电容还可以保持在 792 F/g, 表现出了良好的倍率性能。Ai 等<sup>[52]</sup>在泡沫镍上水热沉积 CoMoO<sub>4</sub>@CoNiO<sub>2</sub> 核壳结构纳米线阵列用于全固态超级电容器的测试, 研究发现, 核壳结构材料比单一 BTMOs 材料表现出更高的比容量

和稳定性。正如图 8 所示, Cai 等<sup>[53]</sup>在泡沫镍上水热沉积得到的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiMoO<sub>4</sub> 核壳结构纳米线阵列, 在保持较高循环稳定性的前提下, 面积比容量比单一金属化合物有明显的提升。将多种金属化合物复合使用, 利用不同金属化合物晶格结构的差异形成位错, 不仅可以提供更多的氧化还原活性位点, 提高容量, 而且还赋予材料更好的结构稳定性, 循环寿命也因此得到改善。

## 2.4 BTMOs/导电聚合物或其它电极

Kong 等<sup>[54]</sup>制备了 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、聚吡咯、碳布三元复合柔性电极材料用于柔性全固态非对称电容器的研究, 比纯 BTMOs 表现出更为优异的电化学性能。Ma 等<sup>[55]</sup>用两步液相法制备了 Si/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合材料, 研究发现 Si 的分散性对复合材料的性能有一定影响, 而且两者的协同作用, 让复合材料的循环寿命提高 2 倍以上, 表明 Si 掺杂可以用来提高电容器性能。目前, 将 BTMOs 与导电聚合物以及其它单质类非金属材料复合对 BTMOs 材料性能优化的报道相对较少。

表 2 总结了不同形貌 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及其复合材料的制备方法和基本电化学性能, 从表中可以看出, 相同 BTMO 可以通过不同的制备途径得到; 不同微观结构的材料性能有较大差异; 通过不同种类材料的组合, 不仅可以提供更强的氧化还原活性, 还能增

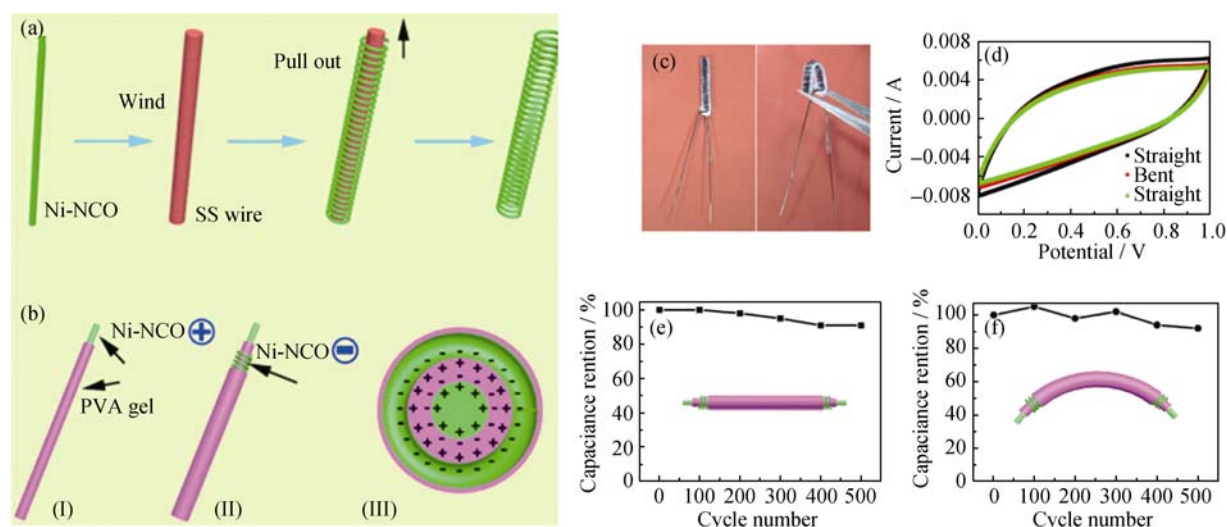


图 7 (a)卷绕电极和(b)纤维状全固态超级电容器制备示意图; 不同弯曲状态纤维状电容器的(c)光学照片、(d) CV 曲线以及(e, f) 500 次循环的容量保持率曲线<sup>[48]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram showing (a) the fabrication of the winding electrode and (b) the fabrication process of the fiber solid-state NCO SCs; (c) Photos of fiber SCs in straight and bending states; (d) CV curves at 80 mV/s in straight and bending states, respectively. (e, f) The capacitance stability of fiber SCs in straight and bending states for 500 cycles, respectively<sup>[48]</sup>

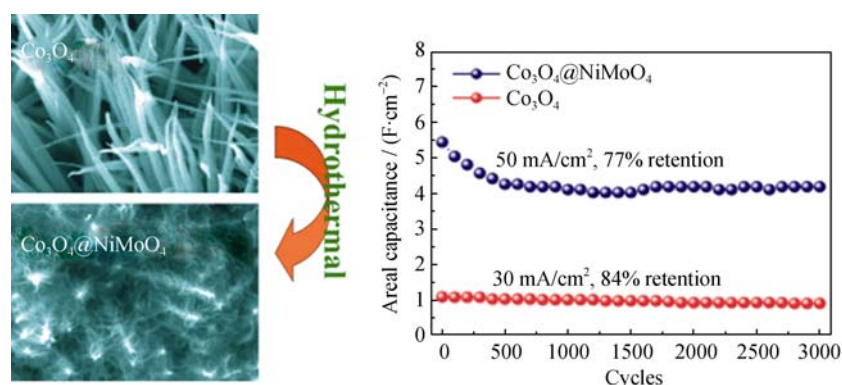


图 8 不同样品循环稳定性比较<sup>[51]</sup>

Fig. 8 Comparison of cycle stability of different samples<sup>[51]</sup>

强复合材料的结构稳定性。更为重要的是, 经过合理设计, 可以充分发挥不同组分的作用, 从这个角度看, 调控 BTMOs 的微观结构、电导率等对超级电容器性能的提高具有重要影响。

### 3 展望

储量丰富的 BTMOs 材料很适合用作制备高能量密度、低成本 SCs 电极材料。从近些年制备 BTMOs 及其复合材料常用的合成方法以及在超级电容器电极材料方面的应用可以看出, 目前对 BTMOs 性能提升的改进工作主要集中在制备不同种类、晶型、微观结构的 BTMOs 以及与其它活性材料复合两个方面。通过制备不同种类、晶型和微观结构的 BTMOs 可以起到调整孔隙度、电导率和暴露活性位

点的作用。而与其他物种复合的目的则主要集中在提高电导率以及制备自支撑材料两个方面。这些工作有效改善了 BTMOs 材料的离子和电子传输特性, 提高了材料的有效利用率。但是, BTMOs 材料本身的电导率与晶型结构的关系, 孔隙度、晶型结构与电化学活性的关系还不是很明确, 有待进一步研究确认。

尽管 BTMOs 在超级电容器能源储存方面的研究已经取得长足进步, 但依然面临着许多实际的困难和挑战。总的来说, 通过简便、廉价、低耗、环保的方式来实现大规模稳定生产, 还有很多困难需要克服。另外, 就材料的电化学性能而言, 还需要研究人员进一步优化合成参数, 调整材料特性, 达到充分利用活性材料的目的。再者, BTMOs 中不同金属组分对电化学性能影响的研究还不够深入, 需优化理论模型, 以适应新材料的发展。

表 2 不同制备方法得到的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电化学性能的比较Table 2 Comparison of the electrochemical performance of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  obtained by different methods

Materials	Method	$C/(F \cdot g^{-1})$	Rate capability	Cycle performance	Ref.
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanorods on carbon nanofibers	Copolymerization	1026 (1 A/g)	48.7% (20/1)	91.5% (2 A/g, 2000)	[26]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanosheets on carbon nanofibers		1002 (1 A/g)	51.9% (20/1)	96.4% (2 A/g, 2400)	
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ microspheres	Microwave assisted synthesis	774 (2 mV/s)	52.3% (100/2)	—	[32]
Ordered mesoporous $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	Hard template	739 (2.86 A/g)	55.2% (28.6/2.86)	95%(28.6 A/g, 2500)	[38]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ hollow submicrospheres	Soft template	987 (1 A/g)	62.8% (50/1)	No capacity loss (5 A/g, 5000)	[40]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanowires	Microemulsion	1481 (0.5 A/g)	42.2% (8/0.5)	91.4% (2 A/g, 2000)	[44]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ tube-in-tube structure	Electrospinning	1756 (1 A/g)	83.0% (20/1)	92.4% (5 A/g, 5000)	[47]
Flower like $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /3D graphene foam	Electrodeposition	1402 (1 A/g)	77.0% (20/1)	76.6% (5 A/g, 5000)	[48]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @Ppy nanowire arrays on carbon textiles	Hydrothermal	2244 (1 A/g)	60.5% (30/1)	82.9% (3 A/g, 10000)	[54]
Si/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ heterostructure	Hydrothermal	1972 (2 A/g)	54.4% (10/2)	78% (10 A/g, 2000)	[55]

Note: “1026 (1 A/g)” refers to the specific capacitance is 1026 F/g at 1 A/g; “48.7% (20/1)” means the specific capacitance at 20 A/g is 48.7% of that at 1 A/g; “91.5% (2 A/g, 2000)” indicates that the capacitance retention is 91.5% after 2000 cycles at 2 A/g

## 参考文献:

- [1] MANTHIRAM A, MURUGAN A V, SARKAR A, *et al.* Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**(6): 621–638.
- [2] YAN J, WANG Q, WEI T, *et al.* Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Adv. Energy Mater.*, 2014, DOI: 10.1002/aenm.201300816.
- [3] WANG Y, XIA Y. Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(37): 5336–5342.
- [4] GONZ LEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, *et al.* Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **58**: 1189–1206.
- [5] WANG Q, YAN J, FAN Z. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**(3): 729–762.
- [6] ZHAI Y, DOU Y, ZHAO D, *et al.* Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(42): 4828–4850.
- [7] DENG X, ZHAO B, ZHU L, *et al.* Molten salt synthesis of nitrogen-doped carbon with hierarchical pore structures for use as high-performance electrodes in supercapacitors. *Carbon*, 2015, **93**: 48–58.
- [8] WANG K, WU H, MENG Y, *et al.* Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors. *Small*, 2014, **10**(1): 14–31.
- [9] WANG Q, O'HARE D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem. Rev.*, 2012, **112**(7): 4124–4155.
- [10] YU M, ZENG Y, HAN Y, *et al.* Valence-optimized vanadium oxide supercapacitor electrodes exhibit ultrahigh capacitance and super-long cyclic durability of 100 000 cycles. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**(23): 3534–3540.
- [11] RUI X, TAN H, YAN Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage. *Nanoscale*, 2014, **6**(17): 9889–9924.
- [12] BALOGUN M S, QIU W, WANG W, *et al.* Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(4): 1364–1387.
- [13] SUN M, LIU H, QU J, *et al.* Earth-rich transition metal phosphide for energy conversion and storage. *Adv. Energy Mater.*, 2016, DOI: 10.1002/aenm.201600087.
- [14] ZHI M, XIANG C, LI J, *et al.* Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, 2013, **5**(1): 72–88.
- [15] DUBAL D P, GOMEZ-ROMERO P, SANKAPAL B R, *et al.* Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview. *Nano Energy*, 2015, **11**: 377–399.
- [16] SHOWN I, GANGULY A, CHEN L C, *et al.* Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energ. Sci. Eng.*, 2014, **3**(1): 2–26.
- [17] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials



- for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(2): 797–828.
- [18] KIM S Y, JEONG H M, KWON J H, *et al.* Nickel oxide encapsulated nitrogen-rich carbon hollow spheres with multiporosity for high-performance pseudocapacitors having extremely robust cycle life. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**(1): 188–194.
- [19] ABOUALI S, AKBARI GARAKANI M, ZHANG B, *et al.* Electrospun carbon nanofibers with in situ encapsulated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(24): 13503–13511.
- [20] SARAVANAKUMAR B, PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G. Interconnected  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanoporous network for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**(9): 4484–4490.
- [21] GHOSH A, RA E J, JIN M, *et al.* High pseudocapacitance from ultrathin  $\text{V}_2\text{O}_5$  films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(13): 2541–2547.
- [22] MENDOZA-S NCHEZ B, GRANT P S. Charge storage properties of a  $\alpha\text{-MoO}_3$ /carboxyl-functionalized single-walled carbon nanotube composite electrode in a Li ion electrolyte. *Electrochim Acta*, 2013, **98**: 294–302.
- [23] 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. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(12): 2366–2375.
- [24] CHAUDHARI N K, CHAUDHARI S, YU J S. Cube-like  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  supported on ordered multimodal porous carbon as high performance electrode material for supercapacitors. *ChemSusChem*, 2014, **7**(11): 3102–3111.
- [25] PENG S, LI L, WU H B, *et al.* Controlled growth of  $\text{NiMoO}_4$  nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, DOI: 10.1002/aenm.201401172.
- [26] ZHANG G, LOU X W. Controlled growth of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 1470.
- [27] CAI D, WANG D, LIU B, *et al.* Comparison of the electrochemical performance of  $\text{NiMoO}_4$  nanorods and hierarchical nanospheres for supercapacitor applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(24): 12905–12910.
- [28] MU X, ZHANG Y, WANG H, *et al.* A high energy density asymmetric supercapacitor from ultrathin manganese molybdate nanosheets. *Electrochim Acta*, 2016, **211**: 217–224.
- [29] GUO D, ZHANG H, YU X, *et al.* Facile synthesis and excellent electrochemical properties of  $\text{CoMoO}_4$  nanoplate arrays as supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(24): 7247–7254.
- [30] WANG C, XI Y, HU C, *et al.*  $\beta\text{-NiMoO}_4$  nanowire arrays grown on carbon cloth for 3D solid asymmetry supercapacitor. *RSC Adv.*, 2015, **5**: 107098–107104.
- [31] WAN H, JIANG J, JI X, *et al.* Rapid microwave-assisted synthesis  $\text{NiMoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  nanoclusters for supercapacitors. *Mater. Lett.*, 2013, **108**: 164–167.
- [32] KHALID S, CAO C, WANG L, *et al.* Microwave assisted synthesis of porous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  microspheres: application as high performance asymmetric and symmetric supercapacitors with large areal capacitance. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 22699.
- [33] DU J, ZHOU G, ZHANG H, *et al.* Ultrathin porous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(15): 7405–7409.
- [34] WU J, GUO P, MI R, *et al.* Ultrathin  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheets grown on three-dimensional interwoven nitrogen-doped carbon nanotubes as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(29): 15331–15338.
- [35] XIAO K, XIA L, LIU G, *et al.* Honeycomb-like  $\text{NiMoO}_4$  ultrathin nanosheet arrays for high-performance electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(11): 6128–6135.
- [36] KONG L B, LU C, LIU M C, *et al.* Effect of surfactant on the morphology and capacitive performance of porous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . *J. Solid State Electrochem.*, 2013, **17**(5): 1463–1471.
- [37] HSU C T, HU C C. Synthesis and characterization of mesoporous spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  using surfactant-assembled dispersion for asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources*, 2013, **242**: 662–671.
- [38] LU Q, CHEN Y, LI W, *et al.* Ordered mesoporous nickel cobaltite spinel with ultra-high supercapacitance. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(6): 2331–2336.
- [39] YUAN C, LI J, HOU L, *et al.* Template-engaged synthesis of uniform mesoporous hollow  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sub-microspheres towards high-performance electrochemical capacitors. *RSC Adv.*, 2013, **3**(40): 18573–18578.
- [40] ZHU Y, WANG J, WU Z, *et al.* An electrochemical exploration of hollow  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  submicrospheres and its capacitive performances. *J. Power Sources*, 2015, **287**: 307–315.
- [41] LIU M C, KANG L, KONG L B, *et al.* Facile synthesis of  $\text{NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  nanorods as a positive electrode material for supercapacitors. *RSC Adv.*, 2013, **3**(18): 6472–6478.
- [42] LIU M C, KONG L B, LU C, *et al.* Design and synthesis of  $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  bundles with improved electrochemical properties for supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(4): 1380–1387.
- [43] HAETGE J, DJERDJ I, BREZESINSKI T. Nanocrystalline  $\text{Ni-MoO}_4$  with an ordered mesoporous morphology as potential material for rechargeable thin film lithium batteries. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(53): 6726–6728.

- [44] AN C, WANG Y, HUANG Y, *et al.* Porous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanostructures for high performance supercapacitors via a microemulsion technique. *Nano Energy*, 2014, **10**: 125–134.
- [45] LONG C, ZHENG M, XIAO Y, *et al.* Amorphous Ni–Co binary oxide with hierarchical porous structure for electrochemical capacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(44): 24419–24429.
- [46] CAI D, LIU B, WANG D, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of hierarchical ultrathin mesoporous  $\text{NiMoO}_4$  nanosheets for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2014, **115**: 358–363.
- [47] PENG S, LI L, HU Y, *et al.* Fabrication of spinel one-dimensional architectures by single-spinneret electrospinning for energy storage applications. *ACS Nano*, 2015, **9**(2): 1945–1954.
- [48] ZHANG C, KUILA T, KIM N H, *et al.* Facile preparation of flower-like  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /three dimensional graphene foam hybrid for high performance supercapacitor electrodes. *Carbon*, 2015, **89**: 328–339.
- [49] ZHOU J, HUANG Y, CAO X, *et al.* Two-dimensional  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheet-coated three-dimensional graphene networks for high-rate, long-cycle-life supercapacitors. *Nanoscale*, 2015, **7**(16): 7035–7039.
- [50] WANG Q, WANG X, XU J, *et al.* Flexible coaxial-type fiber supercapacitor based on  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheets electrodes. *Nano Energy*, 2014, **8**: 44–51.
- [51] WANG X, YAN C, SUMBOJA A, *et al.* High performance porous nickel cobalt oxide nanowires for asymmetric supercapacitor. *Nano Energy*, 2014, **3**: 119–126.
- [52] AI Y, GENG X, LOU Z, *et al.* Rational synthesis of branched  $\text{CoMoO}_4@\text{CoNiO}_2$  core/shell nanowire arrays for all-solid-state supercapacitors with improved performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(43): 24204–24211.
- [53] CAI D, WANG D, LIU B, *et al.* Three-dimensional  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$  core/shell nanowire arrays on Ni foam for electrochemical energy storage. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(7): 5050–5055.
- [54] KONG D, REN W, CHENG C, *et al.* Three-dimensional  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @polypyrrole coaxial nanowire arrays on carbon textiles for high-performance flexible asymmetric solid-state supercapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(38): 21334–21346.
- [55] MA M, GUO J, ZHANG Y, *et al.*  $\text{Si/NiCo}_2\text{O}_4$  heterostructures electrodes with enhanced performance for supercapacitor. *RSC Adv.*, 2015, **5**(77): 62813–62818.