

镍基电极材料在超级电容器中的研究进展

郜康生, 龙源平, 荣娟, 陈毅兰, 胡勤政*

北部湾大学石油与化工学院, 广西 钦州

收稿日期: 2024年11月25日; 录用日期: 2025年1月3日; 发布日期: 2025年1月10日

摘要

能源和环境问题引发能源储存技术的发展, 而超级电容器因功率密度大、充放电速度快和循环稳定性好成为了一种新型储能装置, 但是其较低的能量密度限制了它的广泛应用。镍基材料因具有高理论容量而被广泛研究, 但稳定性差、工作电压窗口低限制了该类材料的能量密度和功率密度。根据化学成分将镍基材料分为五类, 以及近年来镍基材料的研究进展, 探讨这些材料的结构与其电化学性能的关系, 以及镍基材料在超级电容器应用中所面临的挑战和机遇。

关键词

镍基材料, 超级电容器, 电极材料, 能源存储

Research Progress of Nickel-Based Electrode Materials in Supercapacitors

Kangsheng Gao, Yuanping Long, Juan Rong, Yilan Chen, Qinzhen Hu*

College of Petroleum and Chemical Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou Guangxi

Received: Nov. 25th, 2024; accepted: Jan. 3rd, 2025; published: Jan. 10th, 2025

Abstract

Energy and environmental issues have led to the development of energy storage technology, and supercapacitors have become a new type of energy storage device due to their high power density, fast charge and discharge speed, and good cycle stability, but their low energy density limits their widespread application. Nickel-based materials have been widely studied due to their high theoretical capacity, but their poor stability and low operating voltage window limit the energy density and power density of this type of material. Nickel-based materials are divided into five categories according to their chemical composition. Based on the research progress of nickel-based materials in

*通讯作者。

文章引用: 郜康生, 龙源平, 荣娟, 陈毅兰, 胡勤政. 镍基电极材料在超级电容器中的研究进展[J]. 纳米技术, 2024, 14(4): 59-64. DOI: 10.12677/nat.2024.144006

recent years, this paper explores the relationship between the structure of these materials and their electrochemical properties, as well as the challenges and opportunities faced by nickel-based materials in supercapacitor applications.

Keywords

Nickel-Based Materials, Supercapacitors, Electrode Materials, Energy Storage

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

面对日益严峻的能源和环境问题，能源的供应依旧存在着巨大的缺口，可以利用的能源资源日益紧张，开发和利用以太阳光、风能为代表的新能源是目前能源领域亟待解决的重要问题。如今研究人员致力于研究和开发一类新型的储能设备，其中超级电容器又被叫做电化学电容器(ECs)，是一种新型的独立或者辅助性的能量存储设备，这一设备能够缓解风能/太阳能的不稳定的性质[1]。虽然超级电容器和电池之间在储能和离子、电子输运之间有相似之处，但是超级电容器除了简单的电荷储存原理、结构方式，还具有高的功率密度、长的循环使用寿命等优点，如图1所示[2]。此外，超级电容器还具有安全、制备和维护成本低廉等优点。按照工作原理可以将超级电容器分为两类：一类是双电层电容器(EDLCs)，另一类是赝电容电容器(PCs)。针对目前超级电容器储能密度不高的问题，需要开展对结构设计和形貌调控两方面进行研究。通过对氧化镍、氢氧化镍、镍基双金属材料、镍金属有机骨架(Ni-MOFs)和含镍非金属材料的研究进行综述，本论文将探索镍基材料结构设计在超级电容器的应用前景。

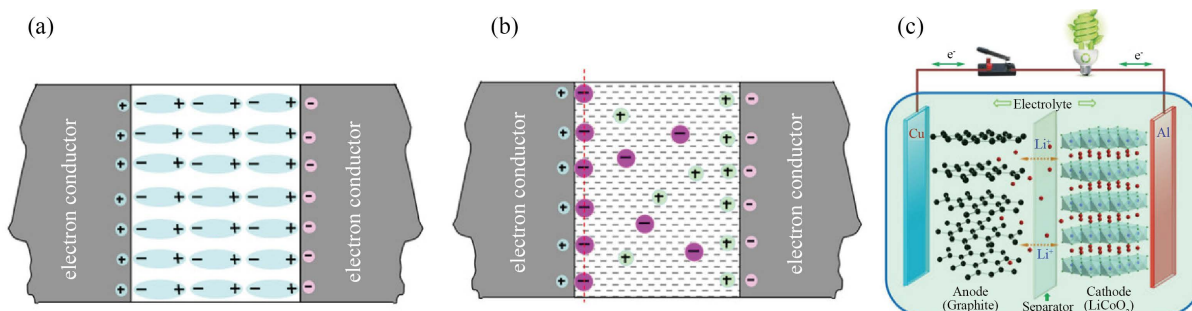


Figure 1. Comparison of charge storage of (a) dielectric capacitors, (b) electrolytic capacitors, and (c) lithium-ion batteries
图 1. (a) 电介质电容器、(b) 电解电容器和(c) 锂离子电池的电荷存储对比

2. 超级电容器的概述

2.1. 超级电容器的分类

超级电容器其特殊的结构决定了它的工作电压窗口是由电解液来决定的。普遍水系电解液有酸性(H_2SO_4)、中性(Na_2SO_4)、碱性(NaOH 、 KOH 等) [3]。通常情况下，有机电解液的电压窗口显著高于水系电解液电容器的工作电压，并且选用的电解液对电容器的能量密度也会有影响。而电化学电容性能在很大程度上受到了电极活性材料的影响。一般情况下，按照超级电容器的电极材料以及储能机理可分为以

下两类，如表 1 所示[4]-[6]。

Table 1. Comparison of electric double layer capacitors and pseudocapacitors
表 1. 双电层电容器与赝电容电容器的对比

双电层电容器	法拉第电容器
外加电压的情况下，在电极上和溶液中形成两个电荷层，即双电层。在整个充电和放电的整个过程中，正、负极的储存和释放都没有化学作用，是一种基于物质传输的物理机制。因此双电层电容器会具有较长的充放电周期。	法拉第电容又称为法拉第赝电容，其储存能量比一般的双电层电容器大。由于电极材料种类差异，其储存机制也各有差异，过渡金属氧化物和硫化物主要依靠其本身的氧化 - 还原作用来储存能源；聚合物的储能性能主要依靠电化学的高可逆性掺杂实现。

因此，赝电容器既可以通过亥姆霍兹双层结构进行储能，又可以通过其本身具有极强的可逆性，将储能转化为化学能。从容量的贡献度来看，双电层的存储容量要比赝电容小得多。采用赝电容器后，法拉第赝电容器不仅可以在其表面发生，还可以到达其内部，可以产生短时的电荷输运。最重要的是，在赝电容电极表面的活性物质中既不会发生物相转变，又不会生成新的物质，故而其使用寿命更长。

2.2. 超级电容器的特点

通过比较常见的三种储存能量体系的性能可以发现超级电容器拥有优异的特点，如表 2 所示[7] [8]。

Table 2. Characteristics and overview of supercapacitors
表 2. 超级电容器的特点及概述

特点	概述
更高的能量密度	高能量密度可高达百安培，其能量密度可达 1~10 kW/kg。
快速充放电	没有不可逆的化学反应和低的内阻，超级电容可以利用大电流进行充放电。
更大的电容	如钽、陶瓷、铝电解电容器等，比普通电容器提高了数千倍，是一种新型的能量存储器件。
延长了电池的循环寿命	双电层电容器的储能与放电不涉及电化学反应，循环寿命高；法拉第赝电容充/放电会产生化学反应，但是电子运输速度快，可逆性强，使用周期高达一万次。
更宽的工作温区	在高温下，电子的传输和传输被限制在表面，而低温下，其吸附和脱附活性比较稳定。
大的电池容量	没有不可逆的化学反应产生，不存在物相变化和新的物质产生，即便是长期存放，它也能保持原有的功能。
低污染	无论是电极材料还是隔离层，还是包装材料，都没有添加任何有害的化学物质，保证了材料的安全性和环境友好性。

3. 镍基电极材料的概述

类似于众多二元金属氧化物，氧化镍(NiO)内部金属离子与氧原子所构成的比率，往往会由于晶体中的缺陷等变量而出现偏差，导致其比例并非严格意义上的 1:1。此外，NiO 粉末中的成分比例的不同，也会导致其颜色发生变化。在镍与氧的比例趋于 1:1 时，形成的 NiO 呈现绿色；若此比例偏离 1:1 较远，则产物 NiO 将显现黑色。NiO 的晶体构造与氯化钠类似，每一个镍离子(Ni²⁺)周围有六个氧离子(O²⁻)包围，形成了一个正八面体结构，其中镍原子正位于该八面体的中心位置。基于 NiO 本身的特性，在电解质界面处的 NiO 首先转变为 Ni(OH)₂，并在其表面形成一种电化学活性层。在此基础上，通过电化作用将 Ni²⁺转化为 Ni³⁺，在充/放电过程中，Ni(OH)₂ 向 NiOOH 转化，实现了电池的能量存储。由充电和放

电的全过程可知,采用碱性电解质更有利于 NiO 材料的优良性质的发挥。NiO 因其比容量高、环境友好、成本低廉、易于制备等特点,被认为是一种较为理想的超级电容器的电极材料[9][10]。然而 NiO 存在导电性差、电荷传输速度慢、大电流充/放电过程中容易造成结构损伤等问题。因此, NiO 很难被单独用作超级电容材料,多与碳材料或高分子材料混合使用[11][12]。

3.1. 镍基化合物与碳基材料的复合电极

碳基材料具有优良的耐腐蚀、导电性好、高导热等特性,是一种具有广阔的应用前景的新型高性能储能器件,也是迄今为止仅有的一种可商用的新型电极材料。由于在选用超级电容器时,必须考虑到其自身的特性,因此必须同时具备较高的比表面积、合适的孔尺寸以及良好的导电性等方面的特殊需求[13]-[16]。此外,还要求该材料具有双电层电容器的特性,并能发生赝电容效应。从各方面来看,碳材料是一种很好的选择,而现有的碳基电极材料有活性碳、碳气凝胶和活性碳纤维。最近几年,人们陆续发现了许多新型碳基电极,如碳纳米管、石墨烯等。从原理上来说,高比表面积是决定其比电容的重要因素。但是,在使用过程中,我们却发现,其比电容与表面积并不成正比的。已有研究发现,在其比容量超过 $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以后,其比容量和比表面的直线下降趋势不再存在[17]。如何将碳材料与其它物质相结合制备新型电极材料,是当前研究的热点。NiO 具有制备简单、具有较高的比容量($2500 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),是目前最受关注的新型复合材料之一[18]。Gopi 等人[19]采用水热法制备 NiO/RGO/NiO 复合材料,使其在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 500 次以上,其具有好的容量保留率(90%),而单一 NiO 仅为 70%。实验表明, NiO/RGO 复合材料比单纯 NiO 具有更好的电化学综合性能,这一设想为研究者提供了借鉴,得到更优的电极材料。Zang 等人[20]采用溶剂热法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 RGO 的复合材料,其比容量为 $1886 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),在 $30.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的情况下,其比容量为 $1362 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.2. 镍基化合物与聚合物的复合电极

近年来,新能源逐渐走融入人类社会,高分子及金属有机骨架材料因其价格低廉、比容量大、充放电速度快等特点在电容领域的研究逐渐兴起,已逐渐引起科研工作者的关注[21]-[23]。通过对导电高分子进行分子设计,得到与之相对应的高分子结构,进而得到满足功能需求的高分子材料。目前,国际上对聚合物的研究多集中于聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等。然而,现有聚合物基电极材料存在着较低电子传输速率、较低的结构稳定性等问题。Fathi 等人[24]提出了一种新型的三维氢氧化镍/聚苯胺复合电极材料,利用其特殊的空间构型促进了电解液中的离子与电子在其界面的快速输运,从而大幅提升其储能能力。Ye 等人[25]发现利用水热合成技术,在一维纤维状 PANI 表面修饰 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,通过调控 PANI 溶液中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的含量,实现 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 PANI 表面的原位修饰,构建 PANI/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 3D 花状结构,并利用其与 PANI 之间的密切联系,提高了电荷在 PANI 表面的传导效率,提升了材料的储锂能力,增强了电池的循环稳定性。

3.3. 镍基化合物与金属氧化物的复合电极

利用在电极内发生的快速、可逆的电化学反应,将其储存在三维结构中,从而获得较高的能量密度。由于各种氧化物的存在,它们的电化学性质也各不相同,有些金属可与其他化合物形成复合物以提高其他材料的性质。但是,由于金属氧化物一般都有相似的电化学性质,所以一般都是与其他的非金属化合物复配;通过掺入提高其他物质的电化学性质和提高它们的电化学性能[26]。Ruan 等人[27]通过水热合成法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$,循环 1500 次后,其容量维持在 85%,这是由于该材料的多孔结构促进了离子的进出,表现出良好的赝电容性能。

3.4. 镍基化合物与多元材料复合电极

不同的多元材料都具有各自的特性(高的力学性能、高的电导率、高的比表面等、具有较高容量),可以用作超级电容的电极材料。目前,碳材料因其独特的优点而被广泛应用于各种复合材料中,碳材料与碳材料的混合使用会产生各种优异的性能。Bai 等人[28]利用一步法制得的碳纳米管/镍/铝基金属氢化物复合材料,经 3000 次循环后,其容量保留高达 92%,具有优异的循环性能。Li 等人[29]利用无电镀方法在 CNTs 表面包覆 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$,再经 300°C 热处理,获得了优异的循环稳定性的电极材料,在 $10.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下,循环 10000 次后,几乎达到 100% 的电容保留率。

4. 结论

通过对比不同镍基化合物复合电极材料的对比,可以得出,当前的超级电容器电极材料将会朝着多组分的发展方向,这样可以整合不同材料各自的优点,从而获得比单个材料更好的综合性能。从目前的发展来看,这种新型的多组分复合材料,在这一领域有巨大的应用前景。因此,镍基合金不但能够与上述两种类型的材料进行复合,而且还能够与其它各种类型的物质进行复合,从而获得优良的电化学性质。并且对其电解质不断优化,以实现其优异的电压窗口,来降低成本以实现期望的大规模商业化制备。

基金项目

感谢广西壮族自治区大学生创新创业训练计划项目(S202411607185)和北部湾大学引进高层次人才科研启动项目(2022KYQD16)的支持。

参考文献

- [1] Wang, G., Lu, Z., Li, Y., Li, L., Ji, H., Feteira, A., *et al.* (2021) Electroceramics for High-Energy Density Capacitors: Current Status and Future Perspectives. *Chemical Reviews*, **121**, 6124-6172. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01264>
- [2] Sun, J., Luo, B. and Li, H. (2022) A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future. *Advanced Energy and Sustainability Research*, **3**, Article 2100191. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100191>
- [3] Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R.S. (2008) Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, **8**, 3498-3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- [4] Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., *et al.* (2015) Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems for Energy Conversion and Storage. *Science*, **347**, Article 1246501. <https://doi.org/10.1126/science.1246501>
- [5] Sharma, P. and Bhatti, T.S. (2010) A Review on Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Energy Conversion and Management*, **51**, 2901-2912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>
- [6] Feng, L., Zhu, Y., Ding, H. and Ni, C. (2014) Recent Progress in Nickel Based Materials for High Performance Pseudocapacitor Electrodes. *Journal of Power Sources*, **267**, 430-444. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.092>
- [7] Hepel, M. (2022) Advances in Micro-Supercapacitors (MSCs) with High Energy Density and Fast Charge-Discharge Capabilities for Flexible Bioelectronic Devices—A Review. *Electrochemical Science Advances*, **3**, e2100222. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100222>
- [8] Naeem, S., Patil, A.V., Shaikh, A.V., Shinde, U.P., Husain, D., Alam, M.T., *et al.* (2023) A Review of Cobalt-Based Metal Hydroxide Electrode for Applications in Supercapacitors. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2023**, Article 1133559. <https://doi.org/10.1155/2023/1133559>
- [9] Lang, J., Kong, L., Wu, W., Liu, M., Luo, Y. and Kang, L. (2008) A Facile Approach to the Preparation of Loose-Packed $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanoflake Materials for Electrochemical Capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**, 333-340. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0560-0>
- [10] 李静, 王文成, 王洁雯, 等. 三维石墨烯/氢氧化镍纳米复合材料的制备及电容性能研究[J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2016, 29(1): 44-49.
- [11] 黄振楠, 寇生中, 金东东, 等. 氢氧化镍/还原氧化石墨烯复合物的超级电容性能[J]. 功能材料, 2015, 46(5):

- 5084-5088.
- [12] 蔡敏. 超级电容器复合电极材料 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}$ 的制备及其电化学性能研究[J]. 化工技术与开发, 2015, 44(7): 31-32.
- [13] 任晓霞, 高君华, 郑瑞伦. 氢氧化镍超级电容器电极材料电流变化规律研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(8): 2141-2146.
- [14] 韩丹丹, 陈野, 张密林, 等. 纳米 NiO 的制备及其性能研究[J]. 电池, 2006, 36(4): 283-285.
- [15] Du, F. (2013) Hierarchically Structured Carbon Nanotubes for Energy Conversion and Storage. University of Dayton.
- [16] Pognon, G., Brousse, T. and Bélanger, D. (2011) Effect of Molecular Grafting on the Pore Size Distribution and the Double Layer Capacitance of Activated Carbon for Electrochemical Double Layer Capacitors. *Carbon*, **49**, 1340-1348. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.055>
- [17] Tseng, R. (2006) Mesopore Control of High Surface Area NaOH-Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **303**, 494-502. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.024>
- [18] Ding, S., Zhu, T., Chen, J.S., Wang, Z., Yuan, C. and (David) Lou, X.W. (2011) Controlled Synthesis of Hierarchical NiO Nanosheet Hollow Spheres with Enhanced Supercapacitive Performance. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 6602-6606. <https://doi.org/10.1039/c1jm00017a>
- [19] Gopi, C.V.V.M., Reddy, A.E., Bak, J., Cho, I. and Kim, H. (2018) One-Pot Hydrothermal Synthesis of Tungsten Diselenide/Reduced Graphene Oxide Composite as Advanced Electrode Materials for Supercapacitors. *Materials Letters*, **223**, 57-60. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.023>
- [20] Zang, X., Sun, C., Dai, Z., Yang, J. and Dong, X. (2017) Nickel Hydroxide Nanosheets Supported on Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **691**, 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.233>
- [21] Cao, Y., Jiao, Q., Zhao, Y., et al. (2010) Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with Layered Double Hydroxides Containing Iron, Cobalt or Nickel as Catalyst Precursors. *South African Journal of Chemistry*, **63**, 58-61.
- [22] 张宏丽, 陈丽佳. 我国新能源产业及核心技术发展探析[J]. 能源研究与信息, 2013, 29(4): 187-191.
- [23] 赵秀霞. 新能源汽车的发展现状与对策[J]. 能源研究与信息, 2014, 30(1): 12-17.
- [24] Fathi, M., Saghafi, M., Mahboubi, F. and Mohajerzadeh, S. (2014) Synthesis and Electrochemical Investigation of Polyaniline/Unzipped Carbon Nanotube Composites as Electrode Material in Supercapacitors. *Synthetic Metals*, **198**, 345-356. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.033>
- [25] Ye, T., Kuang, Y., Xie, C., Huang, Z., Zhang, C., Shan, D., et al. (2013) Enhanced Performance by Polyaniline/Tailored Carbon Nanotubes Composite as Supercapacitor Electrode Material. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, Article 39971. <https://doi.org/10.1002/app.39971>
- [26] 刘姝睿, 王隆肇, 冯苗. 分层纳米结构的钴酸镍/四氧化三钴复合电极的制备及其电化学性能研究[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(10): 19-25.
- [27] Ruan, J., Huo, Y. and Hu, B. (2016) Three-Dimensional $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Porous Cluster Grown on Nickel Foam for High Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **215**, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.064>
- [28] Bai, C., Sun, S., Xu, Y., Yu, R. and Li, H. (2016) Facile One-Step Synthesis of Nanocomposite Based on Carbon Nanotubes and Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxides with High Cycling Stability for Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **480**, 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.001>
- [29] Li, M., Liu, F., Cheng, J.P., Ying, J. and Zhang, X.B. (2015) Enhanced Performance of Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxide Nanosheets/Carbon Nanotubes Composite for Supercapacitor and Asymmetric Capacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **635**, 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.130>