

## 絮状三元镍钴铁氢氧化物电极材料的制备及其电化学储能性能

谢登奎 范爱玲\* 庞伟 郭亚奇 高殿超

(北京工业大学材料与制造学部, 先进功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 采用一步溶剂热法在泡沫镍(NF)基底上合成了镍钴氢氧化物、镍铁氢氧化物及镍钴铁氢氧化物3种电极材料, 并对其电化学性能进行测试, 结果表明: 三元镍钴铁金属电极的储能性能要远大于其他2种二元金属电极, 其在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下能达到 $5.11\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面积比电容, 并且构筑的非对称超级电容器在功率密度为 $46.814\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 时所能达到的最大能量密度为 $5.994\text{ Wh}\cdot\text{m}^{-2}$ 。研究发现三元镍钴铁金属电极的优异储能性能可归因于其疏松的絮状结构使其在单位体积内具有更大的比表面积, 能储存更多的电荷, 同时掺杂钴、铁元素后, 可增强电极内部电子转移, 降低活性物质和电解液之间的接触电阻, 提高导电性。

**关键词:** 溶剂热法; 镍钴铁; 三元金属电极; 超级电容器; 储能性能

中图分类号: O614.81<sup>+</sup>1; O614.81<sup>+</sup>1; O614.81<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)01-0031-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.024

### Flocculent Ternary Nickel-Cobalt-Iron Hydroxide Electrode Material: Preparation and Performance for Electrochemical Energy Storage

XIE Deng-Kui FAN Ai-Ling\* PANG Wei GUO Ya-Qi GAO Dian-Chao

(Department of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Three electrode materials of nickel-cobalt hydroxide, nickel-iron hydroxide, and nickel-cobalt-iron hydroxide were synthesized on nickel foam (NF) via a one-step solvothermal method. The electrochemical tests showed that the ternary nickel-cobalt-iron metal electrode with the best energy storage performance outperforms the other two binary metal electrodes, and it could reach an area capacitance of  $5.11\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$  at a current density of  $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . To further investigate the practical application, an asymmetric supercapacitor was assembled with NiCoFe-OH/NF as the positive electrode and activated carbon as the negative electrode, respectively, and the device achieved a maximum energy density of  $5.994\text{ Wh}\cdot\text{m}^{-2}$  at a power density of  $46.814\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . The results show that the excellent performance of NiCoFe-OH/NF can be attributed to loosen flocculent structure, which provides larger specific surface area per unit volume and subsequently store more electric charges, as well as facilitate electron/ion transportation, reduce the contact resistance between active material and electrolyte, and increase the electrical conductivity.

**Keywords:** solvothermal method; nickel-cobalt-iron; ternary metal electrode; supercapacitor; energy storage performance

能源在工业生产与科技发展中起着非常关键的推动作用。由于传统的化石能源日渐枯竭, 且在使用过程中会对环境造成很大的影响, 开发、利用

绿色安全的可再生新能源(如太阳能、风能等)技术备受关注。然而这些能源受地域和环境的限制, 且具有间歇的特性, 只能将其储存起来备用。近年

收稿日期: 2021-05-14。收修改稿日期: 2021-11-28。

国家自然科学基金(No.22075290)资助。

\*通信联系人。E-mail: fanailing@bjut.edu.cn

来,研究发现超级电容器的能量密度与功率密度介于电池与传统电容器之间,且兼具充放电速度快、效率高、使用寿命长、工作范围广、耐低温、对环境危害小等优点,作为储能器件具有良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。

超级电容器根据电极材料的电荷转移方式可以分为在电极表面进行吸脱附过程的双电层电容器及在电极表面和内部同时发生氧化还原反应的法拉第电容器,因此对电极材料的选取与制备是非常重要的<sup>[4-5]</sup>。超级电容器常用的电极材料有碳基材料、过渡金属材料、导电聚合物。这3类材料作为最早应用的碳基材料,成本虽低,但由于比表面积的限制,其容量小、能量密度低<sup>[6-7]</sup>。导电聚合物具有高导电性,但在充放电过程中的体积变化(膨胀和收缩)会引起部分活性材料脱落,导致循环稳定性差<sup>[8-9]</sup>。因此过渡金属材料成为当前研究的热点<sup>[10-11]</sup>,如  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{NF}$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Ni-MOF}$ <sup>[13]</sup>、 $\text{NiCoP}$ <sup>[14]</sup>、 $\text{FeNiS}$ <sup>[15]</sup>等。根据文献<sup>[12-15]</sup>可知,单金属电极能充分发挥材料本身的特性,双金属电极能较好地利用元素间的协同作用,从而进一步改善材料形貌,但在氧化还原过程中电极材料常会发生脱落或溶解,导致循环稳定性差,而且部分材料本身导电性差,且在反应过程中会发生聚集现象。基于此问题,我们开展了三元镍钴铁电极材料的研究,探究多元素掺杂对储能性能的影响规律及提升机制。

采用一步溶剂热法合成了镍钴氢氧化物、镍铁氢氧化物及镍钴铁氢氧化物3种电极材料,对比研究了单金属及双金属掺杂对镍基电极材料的微观形貌与储能性能的影响,揭示了微观形貌、活性电极的元素特性、比表面积等与超级电容器电化学性能的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

试剂包括  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 98.5\%$ ,上海麦克林生化科技有限公司)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 99\%$ ,天津福晨化学试剂厂)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 99\%$ ,天津福晨化学试剂厂)、 $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ( $\geq 99\%$ ,天津福晨化学试剂厂)、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ( $\geq 99\%$ ,天津福晨化学试剂厂)。本实验所用的原料均为商业分析纯。

采用荷兰 FEI Quanta 650 型扫描电子显微镜(SEM,配有的能谱仪型号为 HoenixEDAX,加速电压为 30 kV)对所制备电极的微观形貌及元素组成、分

布和含量进行分析。采用德国 BRUKER/AXS 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相组成,辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ),步长  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,辐射源为  $\text{Al K}\alpha$ ,工作功率 50 W,电压 15 kV)测定电极材料的表面成分与元素化学状态。采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行电化学性能测试。

### 1.2 样品的制备

泡沫镍(NF)预处理:将商业 NF(32 mm×20 mm×1.7 mm)分别在  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液、无水乙醇以及去离子水中浸泡 15 min,以去除表面杂质。

溶液配制:首先分别计算镍钴铁盐的用量并在电子天平上称量好。4组对比实验中,金属盐量分别为 1 mmol 镍盐+0.5 mmol 钴盐、2 mmol 镍盐+1 mmol 铁盐、3 mmol 镍盐+0.5 mmol 钴盐+1 mmol 铁盐、3 mmol 镍盐。然后分别量取 4份 5 mL 乙醇+10 mL 乙二醇+15 mL 去离子水的混合溶液。分别将上述金属盐和 1.2 mmol 尿素溶解在乙醇、乙二醇和去离子水的混合溶液中配制成 30 mL 溶液,并放置在磁力搅拌器上搅拌 12 min,使其充分溶解,得到 4种均匀的混合溶液。

一步溶剂热法制备样品:将配制好的 4种溶液分别移入聚四氟乙烯内衬里,并把处理好的 NF 放入溶液中,将内衬放入不锈钢反应釜中,在电鼓风干燥箱中  $160^\circ\text{C}$  下加热 12 h,冷却至室温后,取出并用去离子水把表面冲洗干净,得到相应的镍钴氢氧化物( $\text{NiCo-OH/NF}$ )、镍铁氢氧化物( $\text{NiFe-OH/NF}$ )、镍钴铁氢氧化物( $\text{NiCoFe-OH/NF}$ )和氢氧化镍( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}$ )4种电极材料。

### 1.3 电化学性能测试

三电极测试系统:以制备的复合电极材料作为工作电极,铂片电极(上海磁越电子科技有限公司)作为对电极,  $\text{Ag/AgCl}$  电极(上海仪电科学仪器股份有限公司)作为参比电极,在  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 电解液中采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站对其电化学性能进行测试。

两电极测试系统:以制备的电极材料作为正极,活性炭电极(石家庄奥凯卓特仪器科技有限公司)作为负极,无纺布(日本三菱制纸无纺布膜)为隔膜,构筑双电极非对称超级电容器,在  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 电解液中采用上海辰华 CHI660E 电化学工作

站来测试电极材料的能量密度与功率密度。

在电化学测试过程中,首先采用循环伏安(CV)法对电极材料进行活化处理,使电极趋于稳定状态。然后在0~0.4 V电压窗口下以不同电流密度进行恒电流充放电(GCD)测试,以衡量电极的储能性能。并通过交流阻抗谱在0.01~10<sup>5</sup> Hz范围内测试电极的导电性能。

构筑的三电极系统以及两电极系统中材料的面积比电容  $C_s$  (F·cm<sup>-2</sup>)、能量密度  $E$  (Wh·cm<sup>-2</sup>)与功率密度  $P$  (W·m<sup>-2</sup>)均用式 1<sup>[16]</sup>、式 2~4<sup>[17-18]</sup>进行计算:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{S\Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_s(\Delta V)^2}{2} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3)$$

$$P = \frac{I\Delta V}{2S} \quad (4)$$

其中,  $I$  为电流(A),  $S$  为活性物质表面积(cm<sup>2</sup>),  $\Delta V$  为电压差(V),  $t$  为放电时间(s)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

从图 1 的 XRD 图中可以看出 3 种电极材料在 44.5°、51.9° 和 76.4° 附近都存在明显的衍射峰,与镍的 (111)、(200)、(220) 晶面特征峰相近 (PDF No. 87-0712)。除镍的衍射峰外未观察到其他组分的衍射峰,这可能是含量较少的掺杂元素溶入镍晶格内或替代部分镍原子形成固溶体所致。3 种电极材料的

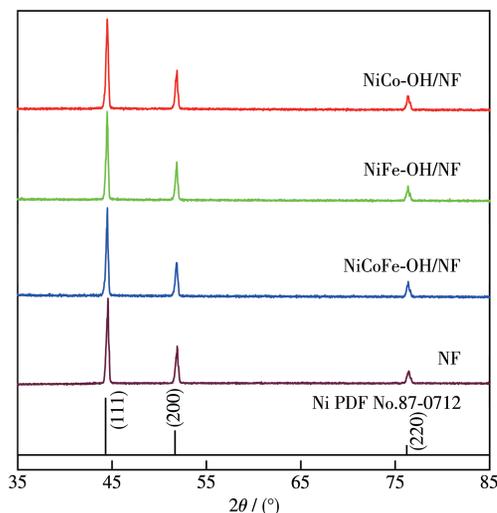


图 1 三种电极材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of three electrodes

晶面间距与纯镍的相比略有增加(表 1),说明有钴、铁溶入镍晶格中<sup>[19]</sup>。在 Ni 中引入其他元素后,根据布拉格方程  $n\lambda=2d\sin\theta$ <sup>[20]</sup>(其中,  $d$  为晶面间距,  $\theta$  为入射线与反射晶面之间的夹角,  $n$  为反射基数),当波长  $\lambda$  一定时,  $\theta$  减小,  $d$  增大,可知不同元素掺杂致使镍晶格发生膨胀,晶面间距增大,说明有镍钴、镍铁或镍钴铁物相的形成。

表 1 三种电极材料在不同典型晶面的晶面间距

Table 1 Crystal plane spacings of three electrode materials in different typical crystal planes

Material	$d / \text{nm}$		
	(111)	(200)	(220)
NF	0.234 51	0.188 01	0.176 09
NiFe-OH/NF	0.234 92	0.188 08	0.176 25
NiCo-OH/NF	0.234 92	0.188 04	0.176 33
NiCoFe-OH/NF	0.234 82	0.188 11	0.176 21

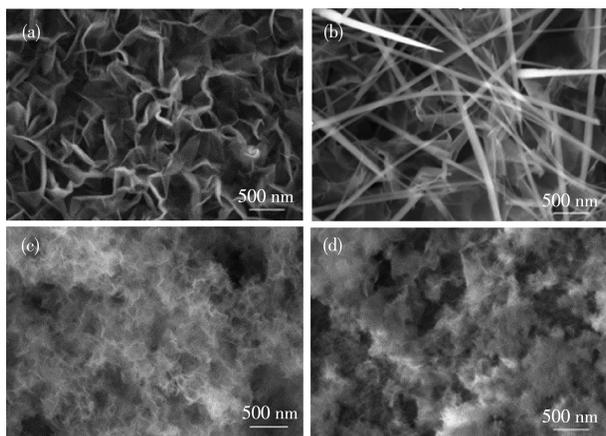
同时对 3 种电极材料进行 ICP 测试来分析其化学成分,将电极材料在酸性溶液中溶解后测试的结果如表 2 所示。由表可知, NiCo-OH、NiFe-OH 和 NiCoFe-OH 三种电极中都存在对应的镍钴、镍铁和镍钴铁元素。此外,由表可见, NiFe-OH 电极材料中镍元素的含量相对较高,可能是因为铁元素与 NF 基底发生反应,导致对应的镍元素含量升高。

表 2 三种电极材料的 ICP 分析

Table 2 ICP analysis of three electrode materials

Sample	Content / (mg·L <sup>-1</sup> )		
	Ni	Co	Fe
NiCo-OH	4.969	1.270	—
NiFe-OH	11.620	—	1.698
NiCoFe-OH	6.907	0.526	1.154

采用 SEM 对所制备的电极材料进行形貌分析,结果如图 2 所示。由图 2a 可见,在 NF 基底上只沉积镍元素时,可以得到垂直生长的较大片层结构;而掺杂钴后,在片状边缘进一步生长出了纤维状结构,如图 2b 所示。当改变掺杂元素为铁或钴铁时,电极形貌均呈现为非常细小、非常薄的片状(图 2c 和 2d)。此外,由图 2d 可知, NiCoFe-OH/NF 有向层级絮状生长的趋势,推测多元素掺杂可能利于增加单位体积内的活性物质质量,增大比表面积,从而提供更多的活性位点,提高储存的电荷数量,获得良好的储能效果。



(a) Ni(OH)<sub>2</sub>/NF, (b) NiCo-OH/NF, (c) NiFe-OH/NF, (d) NiCoFe-OH/NF

图2 不同电极材料的SEM图

Fig.2 SEM images of different electrode materials

采用XPS技术进一步探究所制备 NiCoFe-OH/NF 电极的化学组成和元素的化学价态。从图3a的全谱图可以看出, 其由 Ni、Co、Fe 和 O 元素组成。图

3b 为 Ni2p 高分辨谱图, 6 个拟合峰中的 3 个峰位置位于 Ni2p<sub>3/2</sub> 区域<sup>[10]</sup>, 包括位于 854.9 和 856.3 eV 的自旋轨道双峰, 及位于 861.2 eV 的卫星振动峰, 另 3 个峰位于 Ni2p<sub>1/2</sub> 区域, 表明所制备的电极材料中 Ni 以 Ni<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>3+</sup> 的形式共存。图 3c 为 Co2p 高分辨谱图, 由图可以观察到 6 个峰。在 Co2p<sub>3/2</sub> 区域, 2 个自旋轨道峰分别位于 776.5 和 781.7 eV, 1 个卫星峰位于 786.2 eV, 说明 Co 元素是以 Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>3+</sup> 的形式存在<sup>[14]</sup>。Fe2p 的高分辨谱图如图 3d 所示, 由图可见, Fe2p<sub>3/2</sub> 区域中位于 706.6、712.3 和 717.1 eV 处的 3 个峰分别为 2 个自旋轨道峰和 1 个卫星峰, 因此 Fe 元素也是以 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的形式存在<sup>[12]</sup>。结合价态与形貌分析可知, 在合成过程中强氧化性的 Fe<sup>3+</sup> 会与 NF 基底反应, 腐蚀基底, 但也使得制备的 NiCoFe-OH/NF 电极具有更多的价态, 存在可见的电子调制, 电子转移能力增强。

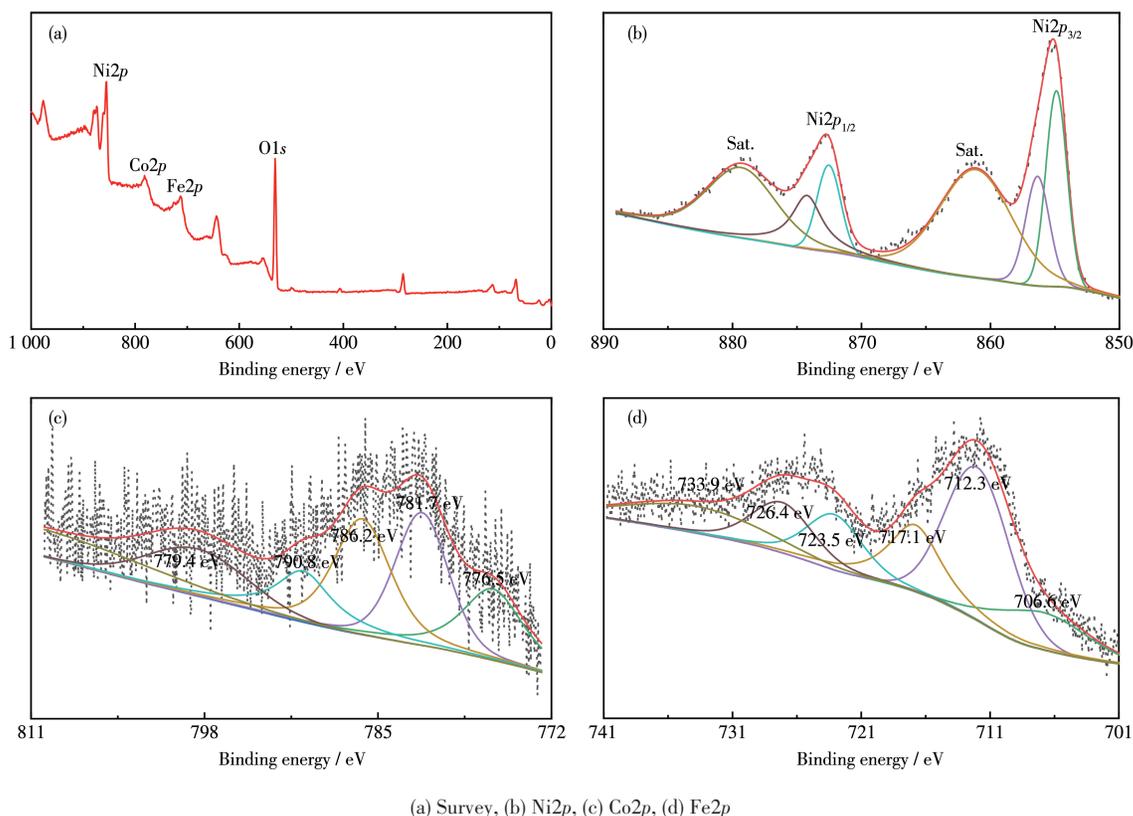


图3 NiCoFe-OH/NF 的 XPS 全谱图和高分辨 XPS 谱图

Fig.3 XPS survey and high-resolution XPS spectra of NiCoFe-OH/NF

## 2.2 电化学性能

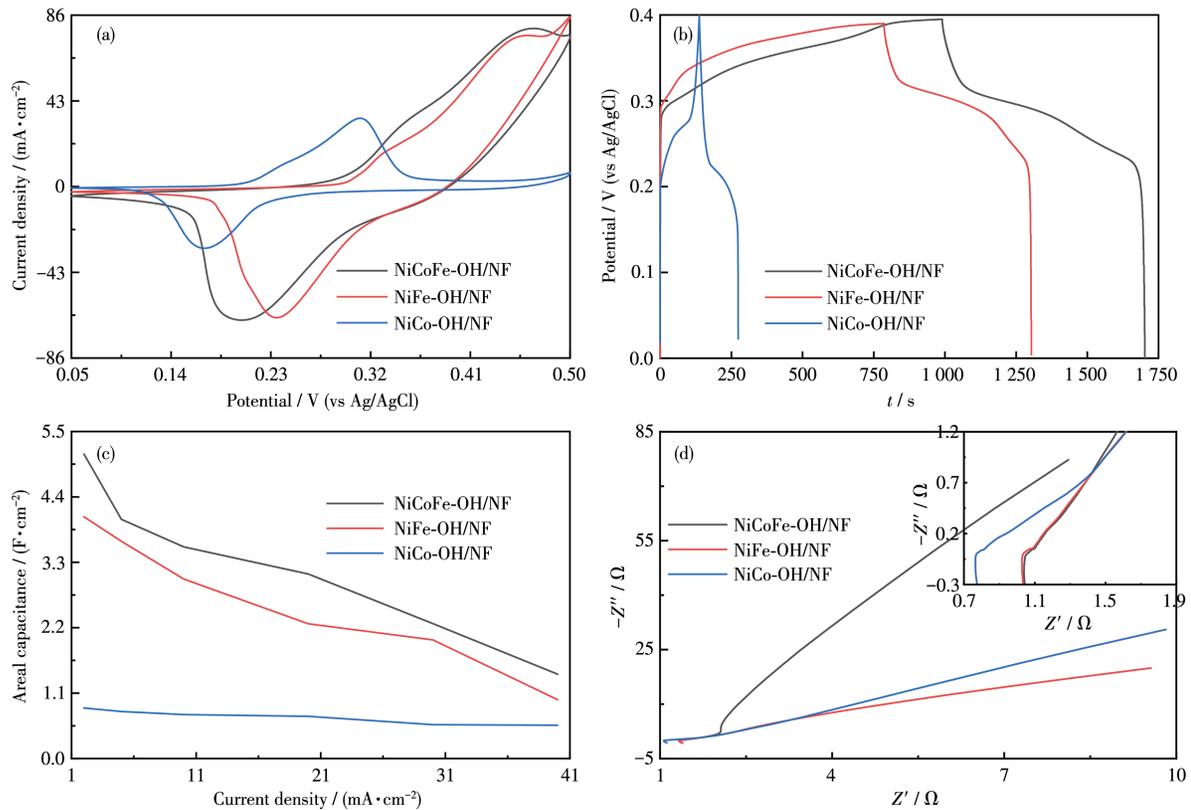
采用三电极体系分别测试 NiCo-OH/NF、NiFe-OH/NF、NiCoFe-OH/NF 电极材料的电化学性能。图 4a 为在 10 mV·s<sup>-1</sup> 扫速下 3 种电极的 CV 曲

线, 曲线中存在明显的氧化还原峰, 说明其具有赝电容超级电容器特性<sup>[21]</sup>, 证明材料发生了氧化还原反应, 这是镍、钴、铁元素化合价变化的结果。NiCoFe-OH/NF 的积分区域面积最大, 初步判定其具

有更好的储能效果。在  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下测试得到材料的 GCD 曲线,结果如图 4b 所示,曲线存在明显的充放电平台,对称性较好,说明氧化还原是可逆的。其中, NiCoFe-OH/NF 充放电时间最长,储能效果最好。比电容曲线如图 4c 所示,图中 3 条曲线均呈现出随着电流密度的增加,面积比电容下降的趋势。此外, NiCo-OH/NF 的比电容较小,但是钴的添加在一定程度上减缓了电极材料在大电流密度下比电容下降的趋势,说明其具有较好的结构稳定性; NiFe-OH/NF 的 GCD 曲线表明铁的掺杂可以显著提高电极材料的性能,但在大电流密度下比电容急剧降低,这是因为铁会与 NF 基底发生反应,生成的配合物堵塞 NF 孔道,不利于电解质的传输,而且在充放电过程中发现电解池底部有黄色沉淀颗粒生成,电极的机械稳定性差;而同时掺杂钴铁后 (NiCoFe-OH/NF), 其比电容值与双金属电极的相比,明显提高,在  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下能达到  $5.11 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$  的面积比电容,且在大电流密度下的稳定性也

优于 NiFe-OH/NF,说明所合成的三元金属电极具有良好的电化学性能。

进一步采用交流阻抗测试对 3 种电极材料的导电性进行研究,结果如图 4d 所示。由图可见,在高频区没有出现理论上存在的半圆曲线,表明 3 种电极材料的电荷转移电阻均可以忽略。结合表 3 的阻抗值可知, NiCo-OH/NF 具有最小的等效电阻 ( $0.77 \Omega$ ),表明活性物质、集流体和电解液的内阻以及它们之间的界面接触电阻较小,离子和电极间有良好的电荷传输。随着 Fe 元素的加入,等效电阻增大,离子和电极间的传输效果变差。进一步证实了前面的推论,即铁与 NF 基底发生反应,生成的配合物容易剥落,导致导电性下降。且 NiFe-OH/NF 的等效串联电阻大于三元 NiCoFe-OH/NF,说明多金属的掺杂可以有效增强内部电子转移,提升导电性。低频区曲线的斜率代表离子扩散阻力的大小,斜率越大阻力越小,3 种材料的斜率大小为 NiCoFe-OH/NF > NiCo-OH/NF > NiFe-OH/NF,说明钴元素的掺杂可以



Inset in c: corresponding enlarged spectra

图4 三种电极的电化学测试: (a) 扫速为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下的 CV 曲线; (b) 在  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下的 GCD 曲线; (c) 面积比电容曲线; (d) 交流阻抗曲线

Fig.4 Electrochemical test of three electrodes: (a) CV curves at sweeping speed of  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) GCD curves at  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; (c) area ratio capacitance curves; (d) AC impedance curves

表3 电极材料交流阻抗

Table 3 AC resistance of electrode materials

Sample	Slop / $\Omega$	Equivalent resistance / $\Omega$
NiCo-OH/NF	2.885	0.770
NiFe-OH/NF	2.340	1.165
NiCoFe-OH/NF	12.327	1.055

有效降低离子的扩散阻力,三元金属的掺杂使溶液中的离子浓度相对升高,扩散阻力最小。这也说明三元金属的掺杂可以有效提升电极的导电性能。

在  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下,对3种电极进行1000次的GCD测试,如图5所示。从曲线中可以看出,循环充放电过程中3种材料的比电容均呈下降趋势。其中,NiCo-OH/NF的比电容最为平稳,电容保持率可达81%,NiFe-OH/NF下降得最为明显,电容保持率为69%,NiCoFe-OH/NF介于两者之间,电容保持率为78%。这可能是由于NiFe-OH/NF中存

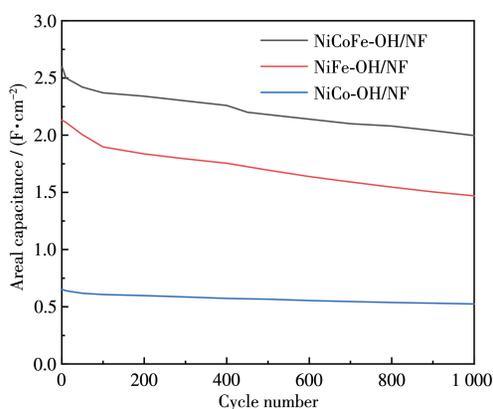


图5 三种电极在  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下的循环稳定性曲线

Fig.5 Cyclic stability curves of the three electrodes at  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

在配合物,其在充放电时最容易脱落,导致循环稳定性最差<sup>[4]</sup>。而钴的引入可以保护基底,提高电极间的结合强度,改善电极稳定性。3条曲线在前100次循环充放电过程中,比电容下降得较为明显,继续充放电时下降趋势放缓。这可能是在循环充放电过程中,电极材料会发生脱落,使性能下降,随着反应进行,电解液中离子浓度逐渐增加,离子扩散阻力减少,在一定程度上缓解了电容的下降趋势。

以上研究表明 NiCoFe-OH/NF 具有很好的储能效果,但在进行充放电时所能达到的电压窗口有限(0~0.4 V)。测试发现 AC 电极的电压窗口为-1~0 V,因此将二者结合,以 NiCoFe-OH/NF 电极为正极,AC 电极为负极,构筑成非对称超级电容器(NiCoFe-OH/NF//AC ACS),能使充放电过程中的电压窗口达到0~1.4 V,从而优化材料的电化学性能。在构筑非对称超级电容器时,由于正负极的电压窗口不一致,需要平衡正负极电荷使得  $Q_+ = Q_-$ ,根据公式  $C_{s+} \Delta V_+ S_+ = C_{s-} \Delta V_- S_-$ <sup>[22]</sup>,可以得出对应的正负极电极材料的面积比例。

在不同电流密度下对 NiCoFe-OH/NF//AC ASC 进行 GCD 测试,得到对应的比电容曲线,如图6a所示。其在 2、5、10、20、30、40  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下的面积比电容分别为 1.929、1.807、1.621、1.390、1.258、1.131  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。因为扩散速率的限制,致使面积比电容随扫描速率的增加逐渐降低,但比电容曲线相对于三电极体系下降得较为平缓。在  $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下进行1000次GCD测试所得的曲线如图6b所示,曲线整体呈波动趋势,形状保持良好,说明所构筑的 NiCoFe-OH/NF//AC ASC 机械强度高,稳定性好。以图6a的比电容值为基础,通过式2、式3来

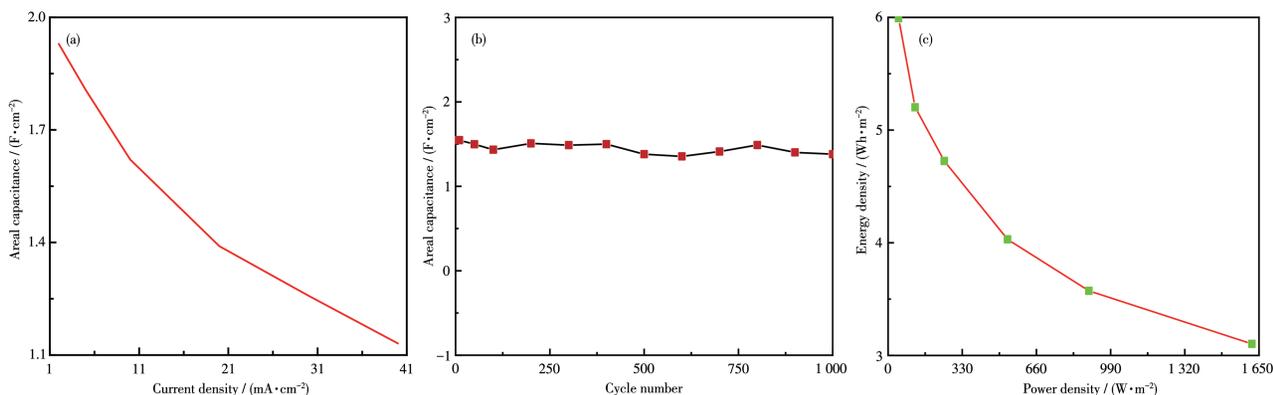


图6 NiCoFe-OH/NF//AC ASC 的电化学曲线:(a) 面积比电容曲线;(b)  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下的循环稳定性曲线;(c) Ragone 图

Fig.6 Electrochemical curves of NiCoFe-OH/NF//AC ASC: (a) area ratio capacitance curve; (b) cyclic stability curve at  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; (c) Ragone plot

计算能量密度与功率密度并绘制曲线,如图6c所示。由图可知,所构筑的NiCoFe-OH/NF//AC ASC在功率密度为 $46.814 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 时能达到的最大能量密度为 $5.994 \text{ Wh} \cdot \text{m}^{-2}$ 。与现有的文献相比<sup>[23-25]</sup>,其具有更高的比电容、更大的能量密度和功率密度(表4)。此外,NiCoFe-OH/NF//AC ASC的能量密度随着功率密

度的升高而降低,这可能是由参与反应的活性物质量的变化引起的。由式2和式4可知随着电流密度的增加,功率密度增大,而对应的能量密度降低。分析认为,电流密度增大时,可能只有表面的活性物质参与反应,使得能被有效利用的活性物质减少,导致非对称电容器的能量密度下降<sup>[10,22]</sup>。

表4 相关文献中的参数对比

Table 4 Comparison of parameters in related literature

Electrode material	Bath solution	Specific capacitance	Power density	Energy density	Ref.
NiCoP/NF	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$5.97 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1.16 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$	[17]
MWCNT@NiO	$0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	$0.44 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$			[20]
$\text{MnO}_2/\text{NF}/\text{NiFe-LDH}$	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$4.27 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$350 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	$24.60 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$	[23]
NiCo-LDH@Ag/CC	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$1.13 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$12.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	$78.80 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$	[24]
$\text{NiCoO}_3/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$3.00 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$56.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1.89 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$	[25]
NiFe-LDH-S/NF	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$0.99 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$			[26]
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2/\text{NF}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$1.66 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	—	—	[27]
NiCoFe-OH/NF	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	$5.11 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$46.814 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$	$5.994 \text{ Wh} \cdot \text{m}^{-2}$	This work

### 3 结 论

采用一步溶剂热法在泡沫镍基底上合成了镍钴氢氧化物、镍铁氢氧化物及镍钴铁氢氧化物3种电极材料。研究表明不同元素掺杂对镍基电极的电化学性能有显著影响。钴元素掺杂可提高材料的化学稳定性,铁元素掺杂可改善材料的储能效果,而同时掺杂钴、铁元素可使电极的储能效果得到显著提升。分析发现掺杂钴、铁2种元素后所得的电极材料具有层级絮状结构,这种独特结构使其在单位体积内具有更大的比表面积,因而三元镍钴铁电极材料相较于其它2种二元金属电极材料具有更大的比容量,在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下能达到 $5.11 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积比电容。同时,掺杂2种元素后,电极内部电子转移增强,活性物质和电解液之间的接触电阻降低,导电性提高。此外,采用三元镍钴铁电极材料和活性炭材料构筑的非对称超级电容器,在功率密度为 $46.814 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 时能达到的最大能量密度为 $5.994 \text{ Wh} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这些结果表明所合成的三元镍钴铁电极材料具有良好的电化学储能性能和应用前景。

#### 参考文献:

[1]Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, Ganesh K j, Cai W W, Ferreira P J, Pirkle A, Wallace R M, Cychosz K A, Thommes M. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science*, **2011**,

**332**(6037):1537-1541

- [2]Hoque M M, Hannan M A, Mohamed A, Ayob A. Battery Charge Equalization Controller in Electric Vehicle Applications: A Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2017**,**75**:1363-1385
- [3]Li B, Gu P, Feng Y C, Zhang G X, Huang K S, Xue H G, Pang H. Ultrathin Nickel-Cobalt Phosphate 2D Nanosheets for Electrochemical Energy Storage under Aqueous/Solid-State Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,**27**(12):1605784
- [4]Wang F, Wang T, Sun S, Xu Y, Yu R, Li H. One-Step Synthesis of Nickel Iron - Layered Double Hydroxide/Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanofibers Composite as Electrode Materials for Asymmetric Supercapacitor. *Sci. Rep.*, **2018**,**8**(1):8908
- [5]康丽萍,张改妮,白云龙,王焕京,雷志斌,刘宗怀.二维纳米片层孔洞化策略及组装材料在超级电容器中的应用. *物理化学学报*, **2020**,**36**(2):1905032
- KANG L P, ZHANG G N, BAI Y L, WANG H J, LEI Z B, LIU Z H. Two - Dimensional Nanosheet Hole Strategy and Their Assembled Materials for Supercapacitor Application. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2020**,**36**(2):1905032
- [6]Elessawy N A, Nady E J, Wazeer W, Kashyout A B. Development of High - Performance Supercapacitor Based on a Novel Controllable Green Synthesis for 3D Nitrogen Doped Graphene. *Sci. Rep.*, **2019**,**9**(1):1129
- [7]Liu D D, Xu B, Zhu J H, Tang S S, Xu F, Li S, Jia B Y, Chen G. Preparation of Highly Porous Graphitic Activated Carbon as Electrode Materials for Supercapacitors by Hydrothermal Pretreatment-Assisted Chemical Activation. *ACS Omega*, **2020**,**5**(19):11058-11067
- [8]Liu Q F, Zang L M, Qiao X, Qiu J H, Wang X, Hu L, Yang J, Yang C. Compressible All - In - One Supercapacitor with Adjustable Output Voltage Based on Polypyrrole-Coated Melamine Foam. *Adv. Electron. Mater.*, **2019**,**5**(12):1900724

- [9] Chu J, Li X, Li Q Q, Ma J, Wu B H, Wang X Q, Zhang R L, Gong M, Xiong S X. Hydrothermal Synthesis of PANI Nanowires for High-Performance Supercapacitor. *High Perform. Polym.*, **2020**,**32**(3):258-267
- [10] Liu S D, Lee S C, Patil U, Shackery I, Kang S, Zhang K, Park J H, Chung K Y, Jun S C. Hierarchical MnCo-Layered Double Hydroxides@Ni(OH)<sub>2</sub> Core-Shell Heterostructures as Advanced Electrodes for Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**:1043-1049
- [11] Parveen N, Ansari S A, Alamri H R, Ansari M O, Khan Z, Cho M H. Facile Synthesis of SnS<sub>2</sub> Nanostructures with Different Morphologies for High-Performance Supercapacitor Applications. *ACS Omega*, **2018**,**3**(2):1581-1588
- [12] Fan Y Q, Wang L M, Ma Z P, Dai W, Shao H B, Wang H J, Shao G J. The *In Situ* Synthesis of Fe(OH)<sub>3</sub> Film on Fe Foam as Efficient Anode of Alkaline Supercapacitor Based on a Promising Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>0</sup> Energy Storage Mechanism. *Particle*, **2018**,**35**(6):1700484
- [13] Yang C Y, Li X Y, Yu L, Liu X J, Yang J, Wei M D. A New Promising Ni-MOF Superstructure for High-Performance Supercapacitors. *Chem. Commun.*, **2020**,**56**(12):1803-1806
- [14] Ranganatha S, Munichandraiah N. Solvothermal Synthesis of Mesoporous NiCoP for High Performance Electrochemical Supercapacitors. *Mater. Chem. Phys.*, **2019**,**224**(15):124-128
- [15] Zhao C, Zhang C Y, Bhoyate S, Kahol P K, Kostoglou N, Mitterer C, Hinder S, Baker M, Constantinides G, Polychonopoulou K. Nanostructured Fe-Ni Sulfide: A Multifunctional Material for Energy Generation and Storage. *Catalysts*, **2019**,**9**(7):597
- [16] Wan H Z, Li L, Xu Y, Tan Q Y, Liu X, Zhang J, Wang H B, Wang H. 3D Cotton-like Nickel Nanowires@Ni-Co Hydroxide Nanosheets Arrays as Binder-Free Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *Nanotechnology*, **2018**,**29**:194003
- [17] Kong M L, Wang Z, Wang W Y, Ma M, Liu D N, Hao S, Kong R M, Du G, Asiri A M, Yao Y D, Sun X P. NiCoP Nanoarray: A Superior Pseudocapacitor Electrode with High Areal Capacitance. *Chem. Eur. J.*, **2017**,**23**(18):4435-4441
- [18] Li W Y, Zhang B J, Lin R J, Ho-Kimura S, He G J, Zhou X Y, Hu J Q, Parkin I P. A Dendritic Nickel Cobalt Sulfide Nanostructure for Alkaline Battery Electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, **28**(23): 1705937
- [19] Liang C W, Zou P C, Nairan A, Zhang Y Q, Liu J X, Liu K W, Hu S Y, Kang F Y, Fan H J, Yang C. Exceptional Performance of Hierarchical Ni-Fe Oxyhydroxide@NiFe Alloy Nanowire Array-Electrocatalysts for Large Current Density Water Splitting. *Energy Environ. Sci.*, **2020**,**13**:86-95
- [20] Adekunle A S, Ozoemena K I, Agboola B O. MWCNTs/Metal (Ni, Co, Fe) Oxide Nanocomposite as Potential Material for Supercapacitors Application in Acidic and Neutral Media. *J. Solid State Electrochem.*, **2013**,**17**(5):1311-1320
- [21] Tian L, Wo H X, Wang K, Wang X, Zhuang W C, Li T X, Du X H. Ultrathin Wrinkled NiFeP Nanosheets Enable Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis. *J. Chem. Eng.*, **2019**,**97**:200-206
- [22] Yan M L, Yao Y D, Wen J Q, Long L, Kong M L, Zhang G G, Liao X M, Yin G F, Huang Z B. Construction of a Hierarchical NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@PPy Core-Shell Heterostructure Nanotube Array on Ni Foam for a High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(37):24525-24535
- [23] Li M, Zhou M, Wen Z Q, Zhang Y X. Flower-like NiFe Layered Double Hydroxides Coated MnO<sub>2</sub> for High-Performance Flexible Supercapacitors. *J. Energy Storage*, **2017**,**11**:242-248
- [24] Sekhar S C, Nagaraju G L, Yu J S. Conductive Silver Nanowires-Fenced Carbon Cloth Fibers-Supported Layered Double Hydroxide Nanosheets as A Flexible and Binder-Free Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Nano Energy*, **2017**,**26**:58-67
- [25] Liu B, Kong D A, Huang Z X, Mo R W, Wang Y, Han Z J, Cheng C W, Yang H Y. Three-Dimensional Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Nanosheet Core/Shell Arrays for Flexible Asymmetric Supercapacitors. *Nanoscale*, **2016**,**8**:10686-10694
- [26] Xiao T, Wang S L, Li J, Yang N, Li W, Xiang P, Jiang L H, Tan X Y. Sulfidation of NiFe-Layered Double Hydroxides as Novel Negative electrodes for Supercapacitors with Enhanced Performance. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**786**:635-643
- [27] Yu L, Zhang G Q, Yuan C Z, Lou X W. Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> Core-Shell Heterostructured Nanowire Arrays on Ni Foam as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**: 137-139