文章编号: 1007 - 4252(2021)01 - 0001 - 016

超级电容器中金属氧化物电极材料的研究进展

李德全,卢清杰,张 瑾,柳清菊*
(云南大学 材料与能源学院,云南省微纳材料与技术重点实验室,昆明 650091)

摘要: 绿色高效清洁的能源储存与转换器件可满足低碳生活和可持续发展的需求。超级电容器因其功率密度高、充放电速度快和循环寿命高等优点引起了众多的关注。金属氧化物是目前应用最广泛的超级电容器电极材料,具有比容量高、成本低、适合商业化以及环境友好等优点。本文介绍了常用电极材料的优缺点,以及超级电容器中金属氧化物电极材料的研究进展,分析了单元金属氧化物、多元金属氧化物及金属氧化物基复合材料各自的优缺点及储能原理。最后,对金属氧化物更理想的应用在超级电容器电极材料所面临的挑战和未来发展方向进行了展望。

关键词: 超级电容器; 金属氧化物; 多元金属氧化物; 复合材料; 赝电容机理
中图分类号: TB3 **文献标志码:** A

Research progress of metal oxide electrode materials in supercapacitors

LI De-quan, LU Qing-jie, ZHANG Jin, LIU Qing-ju*
(School of Materials and Energy, Yun Nan University, Key Laboratory of Micro-Nano Materials and Technology, Kunming 650091, China)

Abstract: Green, efficient and clean energy storage and conversion devices can meet the needs of low-carbon life and sustainable development. Supercapacitors have attracted a lot of attention due to their high-power density, fast charge and discharge speed and long cycle life. Metal oxide is currently the most widely used electrode material for supercapacitors. It has the advantages of high specific capacity, low cost, suitability for commercialization, and environmental friendliness. This article introduces the advantages and disadvantages of commonly used electrode materials, as well as the research progress of metal oxides in supercapacitor electrode materials, and analyzes the advantages and disadvantages of unit metal oxides, multi-element metal oxides and metal oxide-based composite materials and their energy storage principles. Finally, the challenges and future development directions for the more ideal application of metal oxides in supercapacitor electrode materials are prospected.

收稿日期: 2021-01-21; **修订日期:** 2021-02-22
基金项目: 国家自然科学基金项目(51562038).
作者简介: 李德全(1997-),男,云南玉溪人,在读硕士,师承柳清菊教授,从事能源材料的研究。
通信作者: 柳清菊(1966-),女,博士,教授(二级),主要研究方向为纳米功能材料的研究及应用开发(E-mail: qjliu@ynu.edu.cn).

Key words: Supercapacitor; Metal oxide; Multiple metal oxide; Composite material; Pseudo-capacitance mechanism

0　引言

随着化石能源的急剧消耗，探索高效清洁的能源储存与转换器件成为人类社会可持续发展的重大挑战。作为一种新型高效储能器件，超级电容器相对于传统电容器与化学能源，有着电容量大、充放电速度快、循环稳定性好和功率密度高等优点[1]。超级电容器最为重要的组成部分是电极材料，所以对超级电容器研究的关键就在于对电极材料的探索与设计[2]。金属氧化物电化学性能优异，其理论比电容可以达到碳材料的 10-100 倍，并且稳定性良好，是一种理想的超级电容器电极材料[3]。本文重点介绍了金属氧化物在超级电容器中的研究进展，对不同类型的金属氧化物作为电极材料的优缺点、研究现状进行了总结，分析了金属氧化物赝电容的储能原理，并对金属氧化物作为超级电容器电极材料所面临的挑战和未来发展方向进行了展望。

1　超级电容器及电极材料概述

1.1　超级电容器工作原理

根据电荷存储机理的不同，可将超级电容器分为双电层电容器(Double-Layer capacitors)、赝电容电容器(Pseudo capacitors)和混合电容器(Hybrid capacitors)三大类[3-4]。

双电层电容器对能量的存储是利用电极材料上的双电层，电容量的大小依赖于在液-固或固-固界面发生的静电吸附和电荷堆积，电荷的转移只发生在电极材料表面和电解液交界处，形成双电层电容，表达式如下：

$$C = \frac{A\varepsilon_r \varepsilon_0}{d} \tag{1}$$

其中 ε_r 为电解质介电常数；ε_0 为真空介电常数；A 为极板面积；d 为双电层之间的距离[5]。由公式(1)可得，双电层电容器的电容跟电极板的表面积成正比，与双电层之间的距离成反比，因此增大电极材料孔隙率和比表面积可以有效提高其电容值。双电层电容器的电荷存储是电极材料表面的纯物理过程，电极材料的体积不会随着充放电过程而减小，因此充放电效率快和循环寿命高是双电层电容器最大的优点[6]。

赝电容是发生在电极表面或体相内部的法拉第过程。其能量的存储是通过电化学物质在二维空间中发生高度可逆的化学吸附、脱附或氧化还原反应来实现的[7]。由于赝电容电容器工作时，不止电极材料表面，在体相内部也会发生反应，而双电层电容器工作时发生在电极材料交界处，所以赝电容电容器的能量密度比双电层电容器的高[7-9]。但是由于赝电容的产生归因于化学反应，赝电容电容器的电极材料和电解液会随着反应的进行有一定消耗，不同于双电层电容器的纯物理存储电荷，所以赝电容电容器的循环寿命没有双电层电容器的高。而且法拉第可逆反应的速率再快，还是会有一定的时间损耗，所以赝电容电容器的功率密度没有双电层电容器高[10]。

根据电荷转移方式的不同，可以将赝电容分为以下三类：欠电位沉积、氧化还原赝电容和离子插层[7-9]。三种不同的赝电容存储机理如图 1 所示：

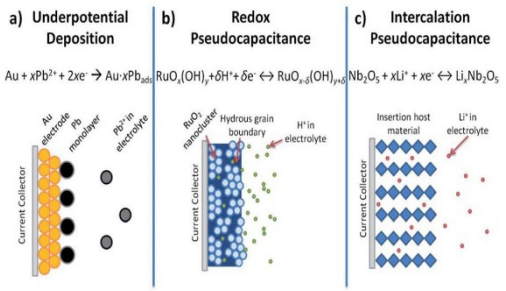

图 1　赝电容电荷存储机制原理图：a) 欠电位沉积，b) 氧化还原赝电容，c) 离子插层[3]

Fig. 1 Schematic diagram of pseudo capacitive charge storage mechanism: a) underpotential deposition, b) redox pseudo capacitance, c) ion intercalation

欠电位沉积是在外电场的作用下，将重金属元素沉积在异金属电极的表面，形成单原子层或多原子层(例如 Zn^{2+} 在 Au 电极上沉积，H^+ 在 Ag 电极上析出)。因为沉积金属原子间的相互作用力小于沉积金属原子与电极金属原子之间的相互作用力，所以只有功函数较小的金属原子向功函数较大的金属

原子沉积才会发生欠电位沉积[11-12]。氧化还原反应发生在电极材料表面，是氧化性物质(如 RuO_2、Co_3O_4、MnO_2和 P 型掺杂导电聚合物等)和还原性物质(如 Ni(OH)$_2$、N 型掺杂导电聚合物等)之间的电子传递，电解质中的离子吸附到电极表面，以离子或电子来实现能量储存[12-13]。离子插层是一种嵌入式电容，电解液中的阳离子(Ru^+、Li^+、Na^+等)在电极活性材料中进行吸附和脱附[13-15]。嵌入式赝电容是电容储存机理中最接近于电池的电容行为，因此能量密度会随着电容量的提高而增大。常见的具有嵌入式赝电容的材料有 Nb_2O_5、TiO_2、MoO_3以及 MnO_2的层状结构等。

超级电容器按照组装结构的不同，还可以分为对称超级电容器和非对称超级电容器。对称超级电容器是正负极采用相同材料的组装方式，其对材料的要求较高，需要电极材料在同一种电解液中作为正负极都有电容存在[2-4]。非对称超级电容器则是正负极采用不同类型材料的器件，这种电容器由于正负极都采用了比容量较高的材料，组装之后的正负极可良好的发挥各自的作用，所以具有较宽的电压窗口和较高的能量密度[4]。

1.2 超级电容器电极材料

超级电容器目前存在的主要问题是能量密度低，能量公示可表达为:

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \qquad (2)$$

其中 E 为能量，C 为电容量，V 为工作电压，由此可知，提高能量密度可以通过提高比电容和工作电压来实现[1-3]。其中工作电压的提高可以通过不对称设计和利用有机电解液来实现; 比电容的提高可以通过选择电极材料并改善材料的比表面积和孔径大小等微观结构来实现。所以优化结构、工艺和寻找优异的电极材料就成为了高性能超级电容器的关键[16]。根据超级电容器储能机理，电极材料可以分为双电层电极材料和赝电容电极材料。双电层电极材料以碳基材料(活性炭、石墨烯、碳纤维等[17-19])为主。常用的赝电容电极材料有金属氧化物/氢氧化物[20]、导电聚合物、金属有机框架(MOFs)[21]和共价有机框架(COFs)等。

碳基材料主要包括活性炭、石墨烯、碳纳米管和碳纤维等。由于具有成本低、柔韧性好、导电性好、性能稳定、比表面积大、密度低和功率密度高等优点，碳基材料被广泛研究和应用于超级电容器[22-24]。但是在实际应用中，碳基材料的电荷存储只在表面进行，对内部的利用并不充分，而且对表面的利用也会受到孔径等因素的影响，导致碳基材料的能量密度不高，实际比电容量不到理论的 20%[25-27]。所以对碳基材料的改性就显得尤为重要，其中与金属氧化物进行复合就是简便有效的改性方法。

导电聚合物是一种较新的电极材料，其能量的存储是法拉第赝电容。常见的导电聚合物电极材料有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)和聚噻吩(PTH)等具有共轭结构的聚合物及其衍生物。这类材料可以通过电化学方法或者化学氧化制得，其能量存储是通过掺杂和去掺杂的快速氧化还原反应来实现较大的法拉第电容[15]。作为超级电容器的电极材料，高分子导电聚合物具有电导率良好、副反应少、电子和离子传输效率高等优点[28]，但是由于功率密度较低和循环稳定性较差等缺陷，其研究与应用受到了较大的限制。

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks，MOFs)是由金属离子或团簇与有机配体相互连接形成的晶态多孔材料[29]。截至 2020 年 1 月，剑桥结构数据库已记录的 MOFs 材料已达 9 万多种[30]，目前研究报道较多的 MOFs 材料类型是 IRMOFs、MIL 和 ZIFs 系列[31]。MOFs 作为赝电容电极材料，具有比表面积大、孔道丰富可调、结构多样可控和活性位点多等优点，是一类有前途的超级电容器电极材料。但是 MOFs 材料电导率不足和比电容较低限制了其在超级电容器中的应用，常用的解决策略是与其他导电性材料复合和设计分层结构，获得更多的离子运输通道，以提高 MOFs 材料的电化学性能[30-31]。共价有机框架(Covalent Organic Frameworks，COFs)跟 MOFs 材料类似，是有机结构单元通过共价键连接形成的晶态多孔材料，具有比表面积大、密度低、结晶性好和孔隙率高等优点，也是一类有前景的可应用于超级电容器的电极材料[32]。

金属氧化物是研究与应用最广泛的超级电容器电极材料，具有比容量高、成本低、适合商业化以及环境友好等优点，在该领域很有应用前景。此外其能量的存储是由于过渡金属离子有可变价位，可以在晶格中发生氧化还原反应，提供赝电容，因而使得金属氧化物电容器的能量密度得到有效提高[33]。

2　金属氧化物电极材料

2.1　单元金属氧化物

用于超级电容器电极材料的单元金属氧化物主要分为两类：贵金属氧化物（RuO_2，IrO 等）和贱金属氧化物（V_2O_5，Co_3O_4，MnO_2，NiO 等）[34-35]。最早应用于超级电容器的贵金属氧化物电极材料是 RuO_2，早在 1988 年，Meisheimer[37] 等人就采用热分解方法，在 300 ℃至 500 ℃的退火温度下，用 $RuCl_3$ 糊剂在钛上制备 RuO_2 电极。RuO_2 作为电极材料，电导率高、容量大、稳定性强、可逆性良好，并且理论比电容非常高，可以达到 1 580 F/g。但是由于 RuO_2 的价格相对昂贵，限制了其在超级电容器中的应用，所以科学家致力于降低 RuO_2 用作超级电容器电极材料的成本，其中，最常用的策略是控制 RuO_2 薄膜的厚度[36]。目前，为了控制厚度，通常采用电化学沉积的方法。Park[38] 等人利用阴极沉积将 RuO_2 沉积在钛基板上，使用不同的沉积时间来获得不同膜厚度，发现电极比电容随着膜厚度的减小而增大，当电极厚度为 0.0014 g/cm^2 时，最大比电容为 788 F/g。此外，Fang[39] 等人以不锈钢为基底，报道了被 Ru^{3+} 氧化的 RuO_2 膜的阳极沉积，当膜厚度为 0.376 mg/cm^2 时，最大比电容为 1 190 F/g。总的来说，电化学沉积制备 RuO_2 是一种能在室温下进行并且可以控制成本的优良方法。另外，IrO 和 RuO_2 一样，也是一种性能优异的贵金属氧化物材料，导电性好，比电容高，赝电容特性和 RuO_2 相似，但也是由于价格昂贵，并且具有毒性，对环境污染严重，限制了其大规模应用。为此研究者们一直在寻找可代替的金属氧化物作为电极材料。Co_3O_4、MnO_2、铁基金属氧化物等一系列价格低廉、低毒且性能较优异的金属氧化物开始进入人们视野。虽然这类材料的电导率不及贵金属氧化物，但是成本低和毒性小使得贱金属氧化物比贵金属氧化物具有更加广阔的应用前景。

MnO_2 是常用的赝电容金属氧化物材料，以其自然储量大、毒性低和成本低引起了广泛的关注，成为最具前途的电极材料之一[40]。MnO_2 有多种晶型，包括 α-MnO_2、β-MnO_2、γ-MnO_2 和 δ-MnO_2，其中比电容最大的是 α-MnO_2，循环稳定性较好的是 γ-MnO_2 和 δ-MnO_2[41]。目前 MnO_2 作为电极材料存在的主要问题是导电性较差，电子传导的速度较慢，导致实际比电容远低于其理论值。1999 年，Lee 和 Goodenough 首次研究了 MnO_2 的赝电容行为[42-43]，基于氧化还原机理，MnO_2 纳米结构（纳米线、纳米带）因为有较大的比表面积而具有较好的能量储存能力，所以应用在电极材料中时，常利用水热法或模板法得到纳米结构的 MnO_2，这样可以有效改善导电性差的问题[44]。Wang[44] 等人利用 $KMnO_4$ 和抗坏血酸在水溶液中混合，制得三维 α-MnO_2 纳米材料，其比表面积为 284 m^2/g，最大比电容 200 F/g。Xia[45] 等人利用水热反应制备了多孔 δ-MnO_2 纳米材料，并且探讨了水热温度对材料比表面积和形貌的影响，结果表明 150 ℃是最佳的合成温度，可达到 411 F/g 的比电容。Li[46] 等人利用聚碳酸酯为模板，制备了三维多孔纳米 MnO_2，最高比电容为411.9 F/g。

Co_3O_4 也是一种常用的金属氧化物电极材料，其理论比电容高、成本低、制备工艺简单环保，被认为是一种有前景的电极材料。然而材料本身导电性差、实际比电容远低于其理论值、有效比表面积低以及稳定性差等限制了其大规模应用[36]。为了解决这些问题，可以通过改变材料的形貌制造优良的纳米结构来提高电极和电极-电解质界面中电荷传输的动力，以此提高电化学性能。因此，具有分层纳米结构的 Co_3O_4 及其复合物引起了重点关注[47]。Meher[47] 等人在水热条件下利用均相沉淀法制备了超层 Co_3O_4（其形成过程如图 2 所示），该材料在 8 A/g 的电流密度下达到 548 F/g 的高比电容，并且在 16 A/g 的高电流密度下经过 2 000 次循环后，电容保持率为 98.5 %。Wang[48] 等制备了 Co_3O_4 纳米粒子，该纳米粒子包含具有单晶和中孔性质的纳米棒、纳米带和纳米片，最大比电容为 162.8 F/g，电流密度从 1 A/g 至 10 A/g，电容保持率高达 90 %。Wang[49] 等人利用简便传统的方法制备了一种 3D 纳米空心结构的 Co_3O_4 材料，基于多孔结构，该材料的最大比电容达 820 F/g，在 5 A/g 的电流密度下循环 1 000 次后，电容保持率为 91 %。

贱金属氧化物中除了 MnO_2 和 Co_3O_4 以外，NiO、V_2O_5、Fe_3O_4 等金属氧化物都是超级电容器电极材料的候选材料，它们的成本都很低，而且理论比电容很大。但是这些材料的导电性都很差，使得实际比电容远低于理论值。其解决方法除了上文改变形貌实现纳米化以外，研究者们发现两种或多种金属氧化物复合制备多元金属氧化物可以有效提高电极材料的电导率和稳定性，使金属氧化物在超级电容器领域具有更广阔的应用前景。

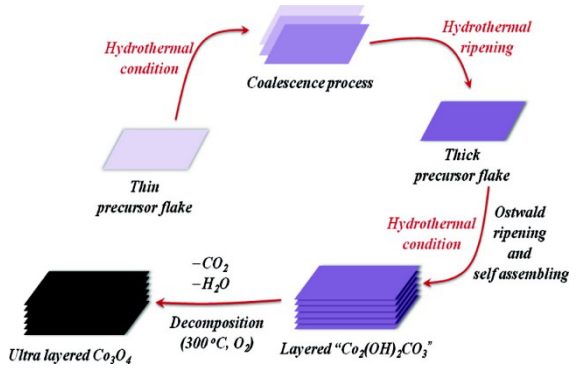

图 2 超层 Co_3O_4的形成过程[47]

Fig. 2 The formation process of super layer Co_3O_4

2.2 多元金属氧化物电极材料

2.2.1 二元金属氧化物

单元金属氧化物导电性较差，尤其是在高电流密度或高扫描速率的情况下，极大的限制了其在超级电容器中的应用[50]。为了克服单元金属氧化物的缺点，研究人员通过组合两种金属氧化物，进一步研究合成了二元金属氧化物（$NiCo_2O_4$，$ZnCo_2O_4$，$NiMoO_4$等）[51]。纳米结构的二元金属氧化物成本低、导电性好、具有多重氧化态、比表面积大和循环稳定性好，并且不同原子之间的协同作用可以提升材料的比电容量，从而提高超级电容器的能量密度[50]。不同的合成方法可以改变金属原子与溶剂之间的反应，以合成空心球状、管状和伞状等不同形貌的二元金属氧化物。目前常用的合成方法有直接液相法（水热法[52]、溶剂热法）和基板合成法（如镍泡沫、碳布等）。

Wang[53]等人在镍泡沫上生长了一种 3D 自支撑 Co_3O_4@$CoMoO_4$核—壳结构，以此作为超级电容器电极材料，表现出优异的电化学性能，在 1 A/g 的电流密度下，可达到 1 902 F/g 的高比电容，并且在 5 000 次循环后，仍具有 99 % 的电容保持率。Chen[50]提出了以 MOF 为辅助模板合成 Co_3O_4@NiO-ZnO 核—壳纳米复合材料阵列，由于其独特的结构特征、高孔隙率和大表面积，该纳米复合材料具有大量用于电解质传输的通道和用于法拉第反应的电化学活性位，具有良好的电化学性能，最大面积比电容为 4 678 mF/cm^2，并且具有优异的可逆性能和良好的循环稳定性，在 10，000 次循环后具有 83 % 的电容保持率。Yan[54]等人通过水热法制备了一种镍基钴纳米核壳结构，合成过程如图 3 所示。制得的 $NiCo_2O_4$@Ni(OH)$_2$电极具有出色的电容能力，在 1 A/g 的电流密度下，比电容高达 2356 F/g。Zhu[55]等人首次通过离子液体辅助水热法制备了纳米棒组装的 $NiCoO_4$空心微球，在 2 A/g 的电流密度下显示出 764 F/g 的高比电容，并且循环稳定性良好，在 30 A/g 的高电流密度下，电容保持率为 53.5%。如此优异的性能归因于独特的空心纳米结构（如图 4 所示），为氧化还原反应提供了更多的活性位点，让电解液渗透更为便捷，减少了电极材料的体积消耗。诸多研究发现，在二元金属氧化物电极材料应用中，核—壳结构是最常见的结构，这是因为核—壳结构提供了更多的活性位点，并且核与壳不同组分之间的协同作用可以促进法拉第反应和电子传输效率，这些都有助于改善金属氧化物电极材料的电化学性能[54-55]。

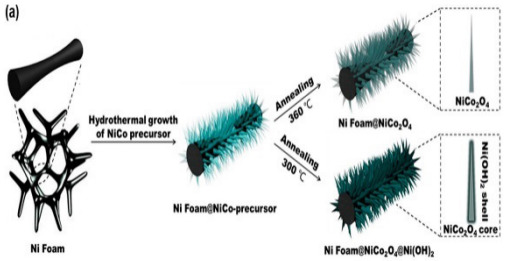

图 3 $NiCo_2O_4$@ Ni(OH)$_2$的合成过程[54]

Fig. 3 Synthesis process of $NiCo_2O_4$@ Ni(OH)$_2$

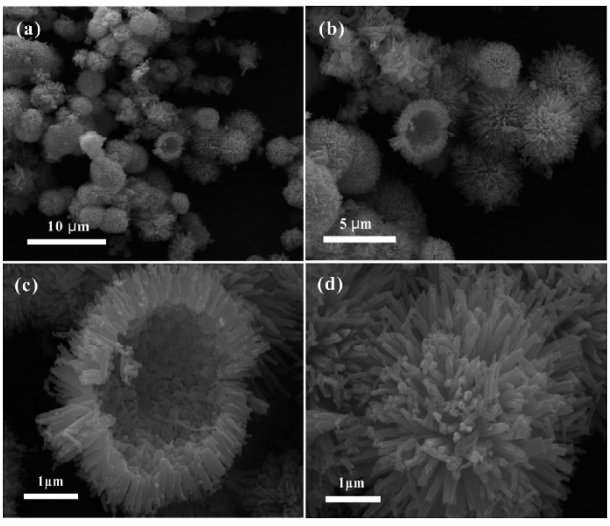

图 4 $NiCoO_4$空心微球不同放大倍数下 SEM 图[55]

Fig. 4 SEM images of $NiCoO_4$ hollow micro-spheres under different magnifications

2.2.2　三元金属氧化物

虽然二元金属氧化物相比于单元金属氧化物性能具有较大的提升，但是其电导率还是较低，并且电子扩散速率不高，导致电容和能量密度仍不理想[56]。为了获得更高性能的电极材料，具有三维分层的三元金属氧化物进入人们的视野。三维分层体系结构具有较大的暴露比表面积，提供了更多的活性位点，使得电解液易进入电极，提高了电子的传输效率，进而改善了电极材料的电化学性能[60]。

Maitra[57]等人研究报告了 Zn-Fe-Co 三元金属氧化物(ZICO)在超级电容器中的应用，该研究将分层介孔的 ZICO 纳米线涂覆在镍泡沫上作为正极(ZICO@Ni Foam)，氮掺杂的石墨烯涂覆在镍泡沫上作为负极(NG@Ni Foam)。该器件中由于钴和铁离子的存在，电子电导率和电容性能增加，而锌离子提供更好的电导率和结构稳定性，使得其电化学性能优异，在 1 A/g 的电流密度下最大比电容为 129.74 F/g，并且经过 5 000 次循环后，仍有 95 %的电容保持率。Acharya[58]等人制备了一种以水解剂辅助的三维分层花状 Zn-Ni-Co 氧化物(ZNCO)纳米结构材料，不同的水解剂会影响 ZNCO 的形貌和电化学性能。实验发现，当水解剂为六亚甲基四胺和尿素时，ZNCO 电化学性能最好，在 1 A/g 的电流密度下，其比电容为 259 mAh/g。Hussain[59]团队通过简单的水热法制备了无粘连剂的 Zn-Mn-Co 三元氧化物纳米针，在 1 A/g 的电流密度下，显示出 849 C/g 的高比电容。相比于二元金属氧化物，三元金属氧化物多了一个金属元素，可以造成更多的缺陷，提高电导率和电子传输效率，在金属氧化物电极材料具有广阔的应用前景。

2.3　金属氧化物复合材料

为了解决金属氧化物作为电极材料电导率不足的问题，除了上文描述的改变金属氧化物本身的纳米微观结构以外，与其他导电性材料复合也是常用的方法。如利用碳纤维、碳纳米管和导电聚合物等导电性物质作为金属氧化物电极的支撑材料，可以有效提高金属氧化物的导电性和功率密度[60]。目前，通过不同材料之间的复合，实现各材料的取长补短，已经成为电极材料改性的一大趋势。

Panbo[60]等人以碗状磺化聚苯乙烯为牺牲模板，通过简单的水热反应合成了碗状 MnO_2 纳米片，合成过程如图 5 所示。

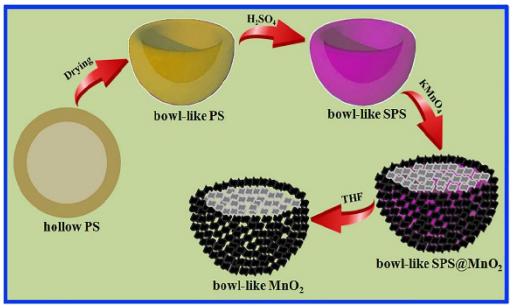

图 5　碗状 MnO_2 的合成过程[60]

Fig. 5 Synthesis process of bowl-shaped MnO_2

该碗状 MnO_2 纳米片电极的最大比电容为 379 F/g，并且经过 5 000 次循环后，电容保持率为 87.3 %。Huang[61]等人将 MnO_2 与碳纳米管复合，利用一种可控的氧化还原反应在 CNT 上生长 MnO_2，通过控制反应时间来控制纳米 MnO_2 的密度和结构完整性，所得的 MnO_2-CNT 电极的最大比电容为 247.9 F/g，在循环 5 000 次后电容保持率为 92.8 %。Lin[62]等人制备了一种珊瑚状 Co_3O_4 装饰的 N 掺杂颗粒(Co_3O_4/N-CP)，实验发现，在管式炉 N_2 气氛下 900 ℃得到的产物性能最好(Co_3O_4/N-CP-900)，在 6 M KOH 电解液中，最大比电容达 316 F/g，经过 5 000 次充放电循环，电容保持率为 90 %。该电极优异的性能归因于 N 掺杂和 Co_3O_4 的锚定作用，图 6 是 Co_3O_4/N-CP-900 材料的电镜图，从图中可以看出，在珊瑚状 N 掺杂的碳纳米管上生长了许多分布均匀 Co_3O_4 纳米颗粒，这对稳定优异的电化学性能起了重要的作用。Yang[63]等人采用一步激光辐照的方法制备了可控电导率和化学活性的富氧超细 Co_3O_4/石墨烯复合材料。该材料有着优异的电化学性能，在 1 A/g 的电流密度下，比电容为 978.1 F/g，电流密度增加到 10 A/g，比电容仍然达 916.5 F/g，并且经过 2 万次循环后，电容保持率高达 99.3 %。值得一提的是，这种激光辐照方法对于合成其他可控电导率的金属氧化物/石墨烯材料也是适用的。

二元金属氧化物与其他材料进行复合也可以有效提高其电化学性能。Li[64]等人以碳纳米管为导电集流体，将尿素和硫代硫酸钠作为前驱体，制备了 N、S 双掺杂的 $CoFe_2O_4$@CNT 电极材料。掺杂 N 和 S 之后对材料的结构和内部形态没有太大的影响，

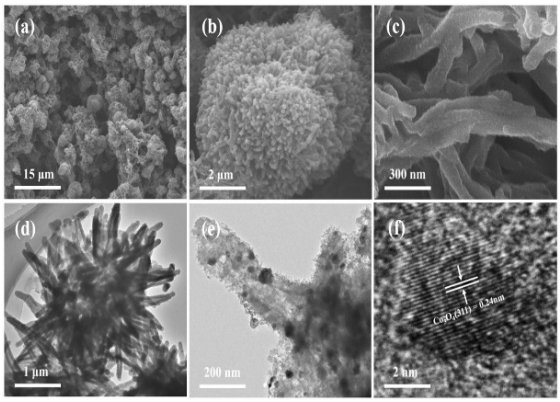

图 6 Co_3O_4 / N-CP-900: (a,b,c) SEM 图,(d,e) TEM 图,(f) HRTEM 图[63]

Fig. 6 Co_3O_4 / N-CP-900: (a, b, c) SEM image, (d, e) TEM image, (f) HRTEM image

但是由于尖晶石结构和掺杂杂原子的协同作用,使得该材料有具有优异的电化学性能,在 KOH 电解液中,最大比电容为 1 053 F/g,经过 5 000 次循环之后,电容保持率为 93.15 %。Vadiyar[65] 等人利用樟脑为碳源,采用碳烟喷射的方法在不锈钢板上合成多孔 C@ $ZnFe_2O_4$薄膜,制得的材料具有出色的电化学性能,当电流密度为 1 A/g 时,比电容达 1452 F/g,功率密度为 0.87 KW/kg,经过 5 万次循环后,电容保持率为 96 %。Hu[66] 等人使用环氧端基超支化聚合物(EHP)作为模板,在 CNT 膜上原位制备了多孔核-壳结构的 $NiCo_2O_4$,CNT@ $NiCo_2O_4$作为电极薄膜材料显示出 281.7 F/cm^3的高比电容。Nawishta[67] 等人设计了独特的核壳 $NiCo_2O_4$@ PANI 纳米棒阵列(NRAs),具有高度多孔的 $NiCo_2O_4$异质结构作为导电核和应变缓冲层的支撑体,纳米级 PANI 层作为电化学活性成分,使其在保持良好的循环稳定性和倍率性能的同时,具有高比电容量,在 1 A/g 的电流密度下比电容为 901 F/g,在 3 000 次循环下电容保持率约为 91 %。通过诸多报道,使金属氧化物与其他材料进行复合可以克服单一材料的缺点,得到高性能的电极材料,这在超级电容器领域将会是一大发展趋势。

3 结论与展望

金属氧化物因其能量密度高、比电容大、成本低和环境友好等优点在超级电容器领域受到广泛的关注,但是由于金属氧化物电子团聚、电导率较低等缺点限制了其在高性能超级电容器中的应用。为了改善目前金属氧化物电极材料存在的问题,主要的解决方法有以下几个方面: 1) 通过不同的方法对金属氧化物引入缺陷,提高电子传输效率,进而提高电极材料的导电性; 2) 实现金属氧化物与其他导电性材料的复合(如碳材料、导电聚合物、MOFs 等),提高金属氧化物的电导率; 3) 优化工艺水平,对金属氧化物结构和形貌进行修饰。通过调控金属氧化物的合成条件,制备不同形态和大小的纳米金属氧化物材料,以增加材料比表面积,提高电化学性能; 4) 克服金属氧化物氧化还原反应对电极材料表面的依赖,以改善在高电流密度下反应动力缓慢的问题。

储能器件在新能源利用和发展中起到关键作用,因此对超级电容器这类高效储能器件的研究发展至关重要。要实现超级电容器同时兼备高倍率性、高功率密度和高能量密度等优异性能,需要更多的探索和研发。

参考文献:

[1] 李艳梅, 郝国栋, 崔平, 伊廷锋. 超级电容器电极材料研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2020, 37 (01): 17-33.

[2] 肖谧, 宿玉鹏, 杜伯学. 超级电容器研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2019, 38 (09): 1-12.

[3] Hu C, Wang C, Chang K. A comparison study of the capacitive behavior for sol-gel-derived and co-annealed ruthenium tin oxide composite [J]. Electrochemical Acta, 2007, 52 (7): 2691-2700.

[4] 张亚雄. MnO_2超级电容器电极的反应动力学及其性能调控研究 [D]. 兰州大学, 2020.

[5] Wang Y G, Song Y F, Xia Y Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications [J]. Chem Soc Rev, 2016, 45 (21): 5925-5950.

[6] Xue Q, Sun J F, Huang Y, et al. Recent Progress on Flexible and Wearable Super capacitors [J]. Small, 2017, 13 (45).

[7] Conway B E. Electrochemical super capacitors: scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999.

[8] Yu A, Yu A, Yu A. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and De-livery: Fundamentals and Applications [J]. 2013.

[9] Augustyn V, Simon P, Dunn B, et al. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage

[J]. 2014, 7(5): 1597.

[10] Yang X, Mao L, Peng W, et al.Synthesis of Double-Layered $NiCo_2O_4$-Nanosheet-Loa-ded PAN / Lignin-Based Hollow Carbon Nanofibers for High-Performance Supercapacitor [J]. Chemistry Select, 2020, 5(8): 2602-2609.

[11] Sudha V, Sangaranarayanan M V. Underpotential deposition of metals: Structural and thermodynamic considerations [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(10): 2699-2707.

[12] Herrero E, Buller L J, Abrua H D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials [J]. Chemical Reviews, 2001, 101(7): 1897-1930.

[13] Liu J, Wang J, Xu C, et al. Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials de-sign [J]. Advanced science, 2018, 5(1): 1700322.

[14] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electro-chemical capacitors [J]. Nature Materials, 20087(11): 845-854.

[15] Lang X, Hirata A, Fujita T, et al. Nano porous metal / oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(4): 232-236.

[16] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. A review of electrode materials for electro chemical supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797-828.

[17] Zheng S, Wu Z S, Wang S, et al. Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors [J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 70-97

[18] Yang Z, Tian J, Yin Z, et al. Carbon nanotube and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review [J]. Carbon, 2019, 141: 467-480.

[19] Wang K, Zhao N, Lei S, et al.Promising biomass-based activated carbons derived f-rom willow catkins for high performance supercapacitors [J]. Electrochemical Acta, 2015, 166: 1-11.

[20] Qiu K, Lu Y, Zhang D, et al. Mesoporous, hierarchical core/ shell structured $ZnCo_2O_4$ / MnO_2 nanocone forests for high - performance supercapacitors [J]. Nano Energy, 2015, 11: 687-696.

[21] Peng M, Tian X, Li D, et al. Flexible high energy asymmetric supercapacitors based on PANI@ CNT - graphene and $NiCo_2O_4$ @ N - C electrode [J]. Materials Letters, 2020, 272: 127859.

[22] Pumera M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4146-4157.

[23] Karthikeyan K, Amaresh S, Lee S N, et al. Construction of High-Energy-Density Supercapacitors from Pine-Cone-Derived High-Surface-Area Carbons [J]. Chemsuschem, 2014, 7(5): 1435-1442.

[24] Sun M H, Huang S Z, Chen L H, et al. Applications of hierarchically structured orous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine [J]. Chemical society reviews, 2016, 45(12): 3479-3563.

[25] Yan X, Tai Z, Chen J, et al. Fabrication of carbon nanofiber-polyaniline compositeflexible paper for supercapacitor [J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 212-216.

[26] Tanaka S, Nakao H, Mukai T, et al. An Experimental Investigation of the Ion Storage / Transfer Behavior in an Electrical Double-Layer Capacitor by Using Monodisperse Carbon Spheres with Microporous Structure [J]. Journal of Physical Chemistry, 2012, 116(51): 26791-26799.

[27] Bryan A M, Santino L M, Lu Y, et al. Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(17): 5989-5998.

[28] Volkov A, Sun H, Kroon R, et al. Asymmetric aqueous supercapacitor based on p-and n-type conducting polymers [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(8): 5350-5355.

[29] Yaghi O M, Li H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels [J].Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(41): 10401-10402.

[30] Moghadam P Z, Li A, Liu X W, et al. Targeted classification of metal-organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD) [J]. Chemical Science, 2020, 11(32): 8373-8387.

[31] Tajik S, Beitollahi H, Nejad F G, et al. Recent Electrochemical Applications of Metal-Organic Framework-Based Materials [J]. Crystal Growth & Design, 2020, 20(10), 7034-7064.

[32] Gao T J, Su X F, Xu H J, et al. Construction of the Copper-Functionalized Covalent Organic Framework Used as a Heterogeneous Catalyst for Click Re - action. 2020, 5(47): 15010-15014.

[33] **武文杰**. MnO_2**基电极的超级电容性能及动力学分析** [D]. **兰州大学**, 2020.

[34] Ni J, Lu W, Zhang L, et al. Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D Manganese Oxide Nanoflowers and TheirPseudo capacitance Properties [J]. The Journal of

Physical Chemistry C, 2013, 113 (1): 54-60.

[35] Wen J, Zhou Z.Pseudo capacitance characterization of hydrous ruthenium oxide pre-pared via cyclic voltammetry deposition [J]. Materials Chemistry & Physics, 2006, 98 (23): 442-446.

[36] Li Q, Zheng S, Xu Y, et al. Rutheniumbased materials as electrode materials for supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 505-518.

[37] Melsheimer J, Ziegler D. The oxygen electrode reaction in acid solutions on RuO_2 electrodes prepared by the thermal decomposition method [J]. Thin Solid Films, 1988, 163 (none): 301-308.

[38] Park B O, Lokhande C D, Park H S, et al. Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes-effect of film thickness [J]. Journal of Power Sources, 2004, 134 (1): 148-152.

[39] Fang Q L, Evans D A, Roberson S L, et al. Ruthenium Oxide Film Electrodes Prepared at Low Temperatures for Electrochemical Capacitors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148 (8): A833-A837.

[40] Zhu J, Shi W, Xiao N, et al. Oxidation-etching preparation of MnO_2 tubular nanostructures for high-performance supercapacitors [J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2012, 4 (5): 2769-2774.

[41] **王长城，胡红利，李龙，闫新育，董海健. 过渡金属氧化物在超级电容器中的研究进展 [J]. 电力电容器与无功补偿，**2020, 41 (05): 81-87.

[42] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides [J]. Nature Energy, 2017, 2: 17105.

[43] Ni J, Lu W, Zhang L, et al. Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D Manganese Oxide Nanoflowers and TheirPseudo capacitance Properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 113 (1): 54-60.

[44] Wang Y T, Lu A H, Zhang H L, et al. Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (13): 5413-5421.

[45] Xia A, Yu W, Yi J, et al. Synthesis of porous δ-MnO_2 nanosheets and their super-capacitor performance [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019.

[46] Li F, Zhang Y X, Huang M, et al. Rational Design of Porous MnO_2 Tubular Arrays via Facile and Templated Method for High Performance Supercapacitors [J]. Electrochemical Acta, 2015, 154: 329-337.

[47] Meher S K, Rao G.Ultra-layered Co_3O_4 f-or High-Performance Supercapacitor Applications [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (31): 15646-15654.

[48] Wang Y, Zhong Z, Chen Y, et al. Control-label synthesis of Co_3O_4 from nanosized to micro size with large-scale exposure of active crystal planes and their excellent rate capability in supercapacitors based on the crystal plane effect [J]. Nano Research, 2011, 4 (7): 695-704.

[49] Wang Y, Lei Y, Li J, et al. Synthesis of 3D-nanonet hollow structured Co_3O_4 for high capacity supercapacitor [J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2014, 6 (9): 6739-6747.

[50] Chen H, Zhou J, Li Q, et al. Core-shell assembly of Co_3O_4@ NiO-ZnO nanoarray-s as battery-type electrodes for high-performance supercapacitors [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6 (9): 2481-2487.

[51] Long X, Zeng Z, Guo E, et al. Facile fabrication of all-solid-state flexible interdigitated MnO_2 supercapacitor via insitu catalytic solution route [J]. Journal of Power Sources, 2016, 325 (sep.1): 264-272.

[52] Vijayakumar S, Nagamuthu S, Ryu K S. $CuCo_2O_4$ flowers / Ni-foam architecture as a battery type positive electrode for high performance hybrid supercapacitor applications [J]. Electrochemical Acta, 2017, 238: 99-106.

[53] Wang J, Zhang X, Wei Q, et al. 3D self-supportednano pine forest-like Co_3O_4@ $CoMoO_4$ core-shell architectures for high-energy solid-state supercapacitors [J]. Nano Energy, 2016, 19: 222-233.

[54] Fan Y, Liu S, Han X, et al. Ni-Co-Based Nanowire Arrays with Hierarchical Core-Shell Structure Electrodes for High-Performance Supercapacitors [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3 (8): 7580-7587.

[55] Zhu Y, Ji X, Yin R, et al.Nanorod assembled $NiCo_2O_4$ hollow microspheres assist-ed by an ionic liquid as advanced electro-de materials for supercapacitors [J]. Rsc Advances, 2017, 7 (18): 11123-11128.

[56] Wu C, Cai J, Zhang Q, et al. Hierarchical Mesoporous Zinc-Nickel-CobaltTernary Oxide Nanowire Arrays on Nickel Foam as High-Performance Electrodes for Supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (48): 26512-26521.

[57] Maitra A, Das A K, Bera R, et al. An Approach to Fabricate PDMSEncapsulated All-Soli-d-State Advanced Asymmetric Supercapacitor Device with Vertically Aligned Hierarchical Zn-Fe-Co Ternary Oxide Nanowire and Nitrogen Doped Graphene Nanosheet for High Power Device Applications [J]. Acs Applied Materials& Interfaces, 2017, 9

(7): 5947.

[58] Acharya J, Ko T H, Seong J G, et al. Hybrid Electrodes Based on Zn - Ni - Co Ternary Oxide Nanowires and Nanosheetsfor Ultra-High-Rate Asymmetric Supercapacitors [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3 (9): 8679-8690.

[59] Hussain I, Mohamed S G, Ali A, et al. Uniform growth of Zn-Mn-Co ternary oxide nanoneedles for high-performance energy-storage applications [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 837: 39-47.

[60] Panbo L, Yade Z, Xiao G, et al. Rational construction of bowl-like MnO_2 nanosheets with excellent electrochemical performance for supercapacitor electrodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 79-88.

[61] Huang H, Zhang W, Fu Y, et al. Controlled growth of nanostructured MnO_2 on carbon nanotubes for high-performance electrochemical capacitors [J]. Electrochemical Acta, 2015, 152: 480-488.

[62] Lin Z, Qiao X. Coral-like Co_3O_4 Decorate-d N-doped Carbon Particles as active Materials for Oxygen Reduction Reaction and Supercapacitor [J]. entific Reports, 2018, 8 (1): 1802.

[63] Yang S, Liu Y, Hao Y, et al. Oxygen-Vacancy Abundant Ultrafine Co_3O_4/ Graphene Composites for High-Rate Supercapacitor Electrodes [J]. Advanced Science, 2018, 5 (4): 1700659.

[64] Li Y, Song C, Chen J, et al. Sulfur and nitrogen Co-doped activated $CoFe_2O_4$@ C-nanotubes as an efficient material for supercapacitor applications [J]. Carbon, 2020, 162: 124-135.

[65] Vadiyar M M, Bandgar S B, Kolekar S S, et al. Holey C @ ZnFe2O4 Nanoflakes by Carbon Soot Layer Blasting Approach for High Performance Supercapacitors [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2 (9): 6693-6704.

[66] Hu Y, Wang Q, Chen S, et al. Flexible Supercapacitors Fabricated by Growing Porous $NiCo_2O_4$ In Situ on a Carbon Nanotube Film Using a Hyperbranched Polymer Template [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3 (4): 4043-4050.

[67] Jabeen N, Xia Q, Yang M, et al. Unique Core-Shell nanorod arrays with polyaniline deposited into mesoporous $NiCo_2O_4$ support for high-performance supercapacitor electrodes [J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8 (9): 6093-6100.