

沉淀法制备草酸镍及其电化学储能性能

金灵华¹, 杨惠媛¹, 陈小洁¹, 王伟科^{2,3}, 李 健¹, 张 也¹

(1. 南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南昌理工学院, 南昌 330044;
3. 湖南师范大学物理与电子科学学院, 长沙 410081)

摘 要: 开发具有优异电化学性能的阴极材料对混合超级电容器的应用至关重要。通过沉淀法成功合成了 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 阴极材料, 并对其微观结构、形貌及其电化学性能进行研究。结果表明: $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 呈现出尺寸约 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 独特多面体颗粒结构, 且每个颗粒由多晶所组成的, 在 1 A/g 的电流密度下可实现 $1\,096.2 \text{ F/g}$ 的高比容量。组装后的草酸镍//活性炭混合超级电容器在 3.7 kW/kg 的高功率密度下, 仍保持 10.2 Wh/kg 的能量密度。将两个混合器件串联可以点亮绿色和黄色发光二极管。 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为一种新型、成本低廉、环境友好型阴极材料在电化学储能中具有潜在的应用前景。

关键词: 草酸镍; 沉淀法; 电极材料; 混合超级电容器

中图分类号: O646, TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2917-07

网络出版时间: 2022-09-29



Electrochemical Energy Storage Performance of Nickel Oxalate Prepared by Precipitation Method

JIN Linghua¹, YANG Huiyuan¹, CHEN Xiaojie¹, WANG Weike^{2,3}, LI Jian¹, ZHANG Ye¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, Jiangxi, China; 3. School of Physics and Electronics, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: The development of cathode materials with excellent electrochemical properties is crucial for the application of hybrid supercapacitors. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cathode material was synthesized by a precipitation method, and its microstructure, morphology and electrochemical performance were investigated. The results show that $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exhibits a unique polyhedral particle structure, the particle sizes are $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$, and each particle is composed of polycrystals, thus achieving a high specific capacity of $1\,096.2 \text{ F/g}$ at a current density of 1 A/g . The assembled nickel oxalate//activated carbon hybrid supercapacitor still maintains an energy density of 10.2 Wh/kg at a high power density of 3.7 kW/kg . Connecting two hybrid devices in series can light up green and yellow LEDs. This demonstrates that $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has potential application prospects in electrochemical energy storage as a novel, low-cost and environmentally friendly cathode material.

Keywords: nickel oxalate; precipitation method; electrode material; hybrid supercapacitors

在能源革命的驱动下, 可再生能源开发利用力度持续加大, 发电规模快速攀升, 接入电网的比例和在终端消费占比大幅提高。而以风能、太阳能为基础的新能源发电取决于自然资源条件, 具有波动性与间歇性, 大规模并网需要大容量及大功率的储能过程^[1-3]。此外, 新能源汽车、便携式移动电子设备高速发展, 为此, 开发高效储能装置, 在碳中

和时代已变得至关重要。在众多储能技术中, 进步最快的是化学储能技术。化学储能是利用化学反应直接转化电能的装置, 包括电化学储能(各类电池)和超级电容器储能。电池能量密度高, 但是功率密度小。超级电容器(SCs)具有功率密度高、充电快、寿命长等特点, 近年来引起了研究人员的广泛关注^[4-6]。

收稿日期: 2022-04-13。 修订日期: 2022-05-14。

基金项目: 湖南省自然科学基金青年基金(2021JJ40446); 湖南省大学生创新创业训练计划(S202110555129)。

第一作者: 金灵华(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-04-13. Revised date: 2022-05-14.

First author: JIN Linghua (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jinlh@mail.ustc.edu.cn

目前,许多研究人员致力于开发混合超级电容器(HSCs)用于改善超级电容器体系的能量密度,HSCs结合了双电层超级电容器和可充电电池的优点以实现更高的容量,这是在不牺牲其寿命的情况下同时提高能量密度和功率密度的有效策略^[7]。针对提高混合型超级电容器能量密度的工作主要集中在采用具有氧化还原活性的材料与活性炭(AC)组成不对称超级电容器^[8]。混合SCs通常由电池型阴极和双电层型阳极组成。阳极材料通常为碳材料,具有优异的循环性能和良好的功率密度。为了提高电化学性能,合理设计和制备阴极材料是提高超级电容器能量密度的直接途径。

对混合超级电容器的阴极电极材料的研究,主要有层状双氢氧化物(如NiOOH, FeOOH, Ni/Co-OOH)^[9–11],金属氧化物(如RuO₂, MnO₂, Co₃O₄, NiO等)^[12–15],硫化物(CoS, NiS, NiCo₂S₄)^[16–18]。其中, NiOOH/AC混合型超级电容器已批量生产,并将其应用到电动公交车或太阳能电池领域,但是其能量密度较低。为了进一步提升非对称超级电容器的能量密度,近年来,人们不断的探索将不同的过渡金属氧化物或硫化物用于非对称超级电容器的阴极材料。然而,复杂的加工工艺和高成本限制了这些材料的实际应用。最初,常采用过渡金属草酸盐常作为前驱体合成相应的金属氧化物电极材料,然而,金属草酸盐本身可以用作电极材料^[19–22]。金属草酸盐的合成一般只涉及简单的水溶液合成,因此得到的材料成本低、环境友好、安全稳定。微/纳米结构的草酸镍作为其中一员,已成功应用于制造电化学电容器和不对称超级电容器的电极。本工作以乙酸镍和草酸铵为原料,在低温常压下,通过沉淀法制备出了性能较优的草酸镍电极材料。

1 实验

1.1 原料

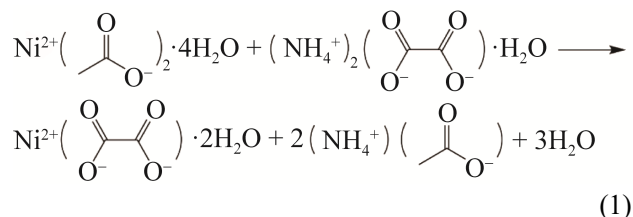
乙二醇[(CH₂OH)₂],四水乙酸镍[Ni(CH₃COO)₂·4H₂O],分析纯,国药集团;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,湖南汇虹;一水草酸铵[(COONH₄)₂·H₂O],N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,阿拉丁;氢氧化钾(KOH),分析纯,麦克林;聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙炔黑,AC,赛博电化学材料网;去离子水为自制。

分析天平:SQP,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2 草酸镍的制备

采用四水乙酸镍和一水草酸铵为原料,通过沉

淀法获得草酸镍粉末样品。反应式为:



草酸镍样品的具体合成路线:1)在磁力搅拌下将 2×10^{-3} mol 四水乙酸镍溶解在20 mL 乙二醇溶液中,在60℃加热条件下搅拌10 min,为溶液A;将 2×10^{-3} mol 一水草酸铵溶解在40 mL 去离子水中,搅拌均匀成溶液B;2)将溶液A缓慢加入至溶液B中,继续搅拌4 h后静置12 h;3)然后将获得的沉淀物分别用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,放入60℃电热鼓风干燥箱中过夜干燥。

1.3 样品表征

采用德国Bruker公司D8 discover型X射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成。用美国FEI公司Sirion 200型场发射扫描电子显微镜(SEM)和Tecnai F20型透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌和微观结构进行表征。采用美国Admiral公司Squidstat Plus电化学工作站对样品进行循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试。

1.4 草酸镍电极制备及电化学性能测试

泡沫镍使用前依次在丙酮、乙醇与去离子水中超声清洗10 min。按照质量比8:1:1分别称取适量的活性物质(NiC₂O₄·2H₂O)、黏结剂(PVDF)和导电剂(乙炔黑),滴加适量的NMP在玛瑙研钵中充分研磨分散均匀,然后将其均匀地涂敷在泡沫镍上,60℃干燥后压片。涂敷面积约为1 cm×1 cm,质量为2 mg左右。采用三电极测试系统测试NiC₂O₄·2H₂O电极材料的电化学性能,以NiC₂O₄·2H₂O为工作电极,铂片和Hg/HgO分别作为辅助电极和参比电极,3 mol/L KOH溶液为电解液。电极材料的循环伏安(CV)测试与恒流充放电(GCD)测试的电压窗口分别为-0.2~0.8 V和0~0.5 V(电位相对于Hg/HgO参比电极)。电化学阻抗谱(EIS)测试的振幅为5 mV,频率为0.01 Hz~100 kHz。电极材料的比容量可以根据三电极测试系统中的GCD测试计算得到,其计算公式如下:

$$C_s = I\Delta t / m\Delta V \quad (2)$$

式中: C_s 为质量比电容(F/g); I 为充放电过程中的恒电流(A); Δt 为放电时间(s); m 为NiC₂O₄·2H₂O电极材料的质量(g); ΔV 为对应放电时的电势差(V)。

此外,将NiC₂O₄·2H₂O与AC组装成2电极Swagelok型器件(NiC₂O₄·2H₂O//AC),构建混合超级电容器。组装过程中要尽量确保正负极的电荷守恒,

即 $Q^+ = Q^-$, 其中, Q^+ , Q^- 分别为正、负极电荷。电极中电荷 Q 满足公式:

$$Q = \int jmdV/v \quad (3)$$

式中: j 为恒定电流密度(A/g); m 为活性物质的质量(g); V 为电位(V); v 为扫描速率(V/s)。为了满足 $Q^+ = Q^-$, 则正负极中活性物质的质量关系应该满足下面的公式^[23]:

$$m_+ : m_- = (\int jmdV/v)_- : (\int jmdV/v)_+ \quad (4)$$

m_+ , m_- 分别是正、负极中活性物质的质量。测试的电压窗口均为 0~1.6 V, 依据下式可分别计算出混合器件的能量密度 E (Wh/kg) 和功率密度 P (W/kg)^[23]:

$$E = \int V dt / 3.6 \quad (5)$$

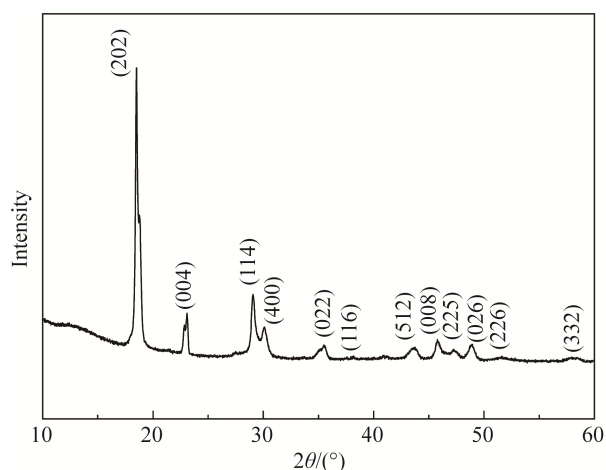
$$P = 3600 \times E / \Delta t \quad (6)$$

式中: j 为恒定电流密度(A/g); V 为电位(V); Δt 为时间(s)。

2 结果与讨论

2.1 草酸镍微观结构及形貌

图 1a 为所获样品 XRD 谱, 图 1a 中 2θ 为 18.60° 、

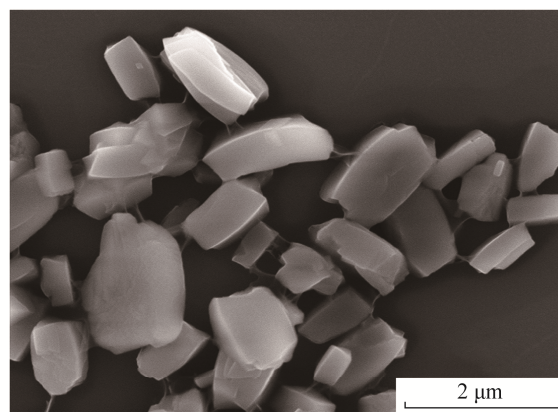


(a) XRD pattern of the as-prepared sample

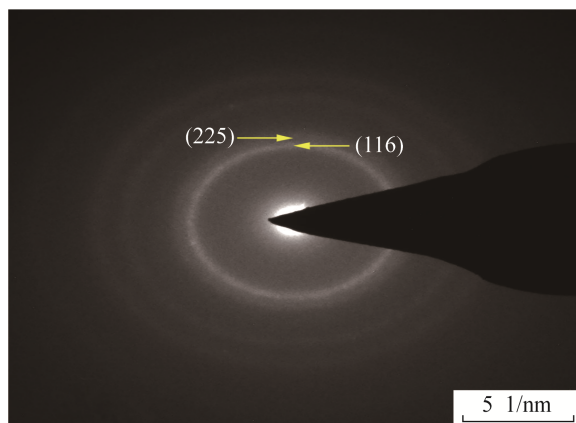
22.84° 、 29.06° 、 30.15° 、 35.48° 、 38.00° 、 43.65° 、 45.80° 、 47.26° 、 48.92° 、 51.66° 和 57.82° 的衍射峰分别对应草酸水合物($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS No. 25-0582)的(202)、(004)、(114)、(400)、(022)、(116)、(512)、(008)、(225)、(026)、(226)和(332)晶面, 证明所获样品为 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。图 1b 为样品的 SEM 照片, 由图 1b 可见, 草酸镍样品呈不均匀微多面体形貌, 结构尺寸约在 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 左右, 颗粒表面光滑。为了进一步研究样品的微结构, 对其中 1 个颗粒进行选区电子衍射(SAED)得到如图 1c 所示的电子衍射花样, 其图案显示出多晶环, 表明草酸镍每个微米多面体颗粒由多个纳米晶形成。此外, 衍射环与草酸镍水合物(116)和(225)平面相对应。图 1d 为草酸镍的高分辨透射电子衍射(HRTEM)照片, 展示晶面间距为 0.178、0.197 nm 和 0.208 nm 的晶格条纹, 分别对应正交晶系草酸镍水合物(226)、(008)和(512)晶面。

2.2 草酸镍电极电化学性能

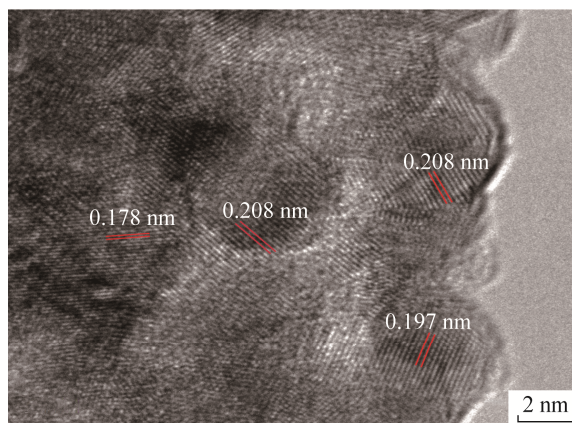
采用三电极测试系统对 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行了



(b) SEM of nickel oxalate dihydrate



(c) SAED of nickel oxalate dihydrate

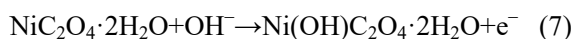


(d) HRTEM images of nickel oxalate dihydrate

图 1 二水草酸镍微结构表征

Fig. 1 Microstructure characterizations of nickel oxalate dihydrate

CV、GCD 以及 EIS 测试分析, 用于研究草酸镍电极的电化学性能。图 2a 展示了 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极材料在不同扫描速度下的典型 CV 曲线。从图 2a 中可以看出, 所有 CV 曲线都有 1 对可逆的氧化还原峰, 表明 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的电容特性来源于法拉第氧化还原反应。由于高浓度的 KOH 电解质有利于 OH^- 在草酸镍中的嵌入, 相应的法拉第氧化还原反应可能与 Ni^{2+} 到 Ni^{3+} 的转变有关^[21], 如下式所示:

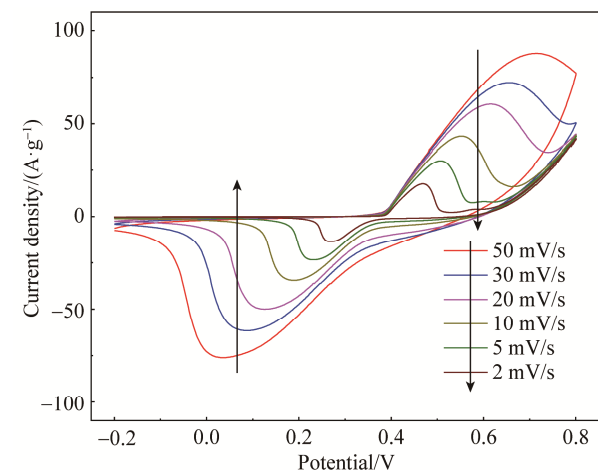


在 2 mV/s 时, 0.47 V (vs. Hg/HgO) 的阳极峰归因于氧化过程, 而约 0.27 V (vs. Hg/HgO) 的阴极峰与其逆过程相关。随着扫描速率从 2 mV/s 到 50 mV/s, 阳极峰的位置从 0.47 V 逐渐偏移到 0.71 V, CV 曲线仍显示出一对明显的氧化还原峰, 表明所涉及的氧化还原反应具有良好的可逆性。同时, 随着扫描速率的增加, 由于极化作用, 氧化还原峰向正负两端移

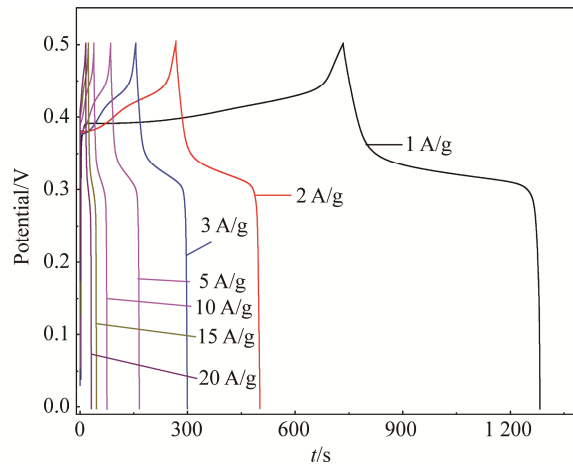
动, 即阳极电势向正方向移动, 阴极电势向负方向移动。此外, CV 曲线面积也逐渐增大, 但曲线形状基本保持不变, 表明具有较好的倍率性能^[24]。

图 2b 是 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极的恒电流充放电曲线, 可以看到明显的充放电平台, 表明具有电池的储能特性。在 1 A/g 到 20 A/g 的电流密度范围内, 充电曲线与放电曲线基本对称, 表明具有出色的可逆氧化还原反应。图 2c 展示出作为放电电流密度函数的质量比电容。在电流密度分别为 1、2、3、5、10、15 和 20 A/g 下, 比电容依次为 1 096.2、938.4、862.8、796.0、722.2、672.1 F/g 和 624.3 F/g, 高于文献所报道的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比电容^[19, 22, 25]。即使电流密度提高了 20 倍, 比电容仍保持最高值的 57.0%。

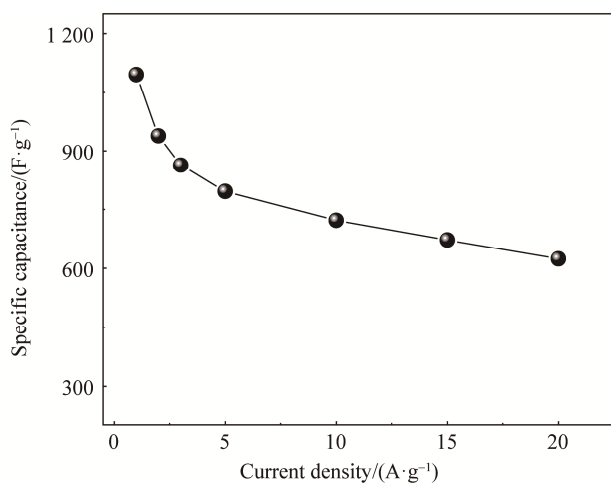
图 2d 是 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极材料在 0.01 Hz~100 kHz 范围内的 Nyquist 曲线图, 插图为用于阻抗分析的等效电路图。由图 2d 可以看到, Nyquist 曲



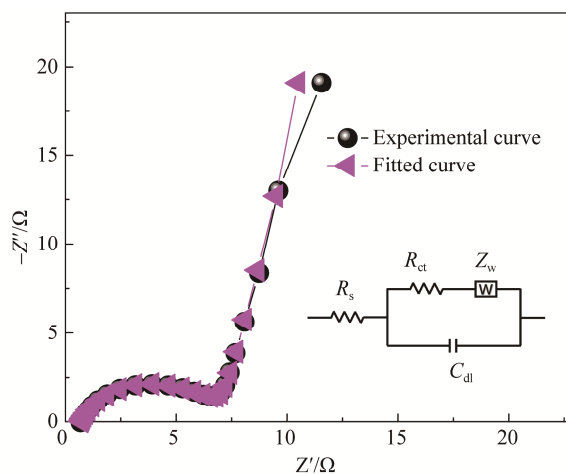
(a) CV curves at various scan rates



(b) Galvanostatic charge/discharge curves at different current densities



(c) Current density-specific capacitance curve



(d) Nyquist plot of nickel oxalate dihydrate

图 2 二水草酸镍电极在三电极体系中的电化学性能

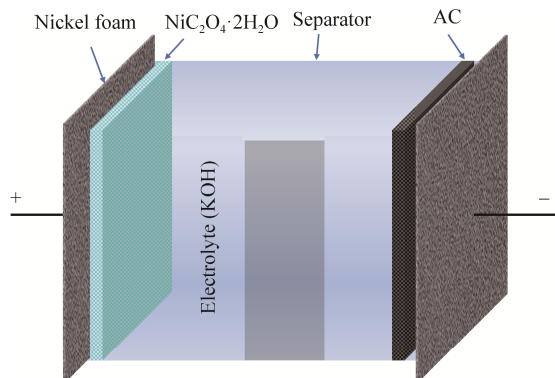
Fig. 2 Electrochemical characterization of nickel oxalate dihydrate electrode under three-electrode system

线图由高频区域的弧线和低频区域的斜线组成, 其中高频区弧线所对应圆的直径表示电极材料与电解质界面的电荷转移电阻, 低频区斜线对应于电极/电解质界面之间扩散行为^[26]。在高频区域, Nyquist 图在实部的交点表示电化学系统的接触电阻(R_s), 半圆弧的直径表示电荷转移电阻(R_{ct})。通过数据拟合, 根据等效电路可计算出 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极的电荷转移电阻为 5.52Ω , 接触电阻为 0.72Ω 。低频区域的斜率代表 Warburg 电阻, 这与离子从电解质溶液扩

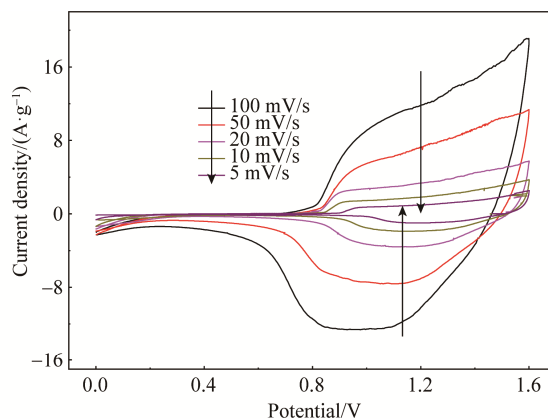
散/迁移到电极界面有关。曲线在低频区域的陡峭斜率表明 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极拥有较理想电容行为^[19]。

2.3 草酸镍//活性炭混合超级电容器电化学性能

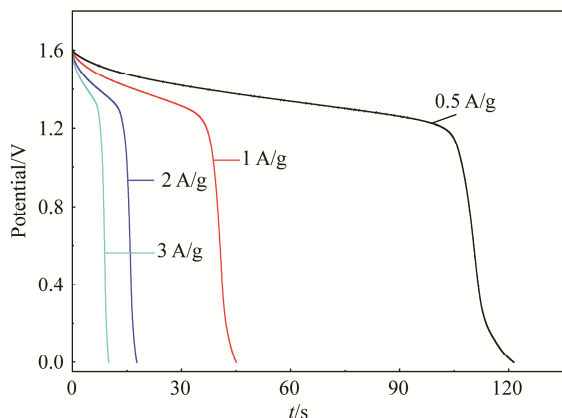
为了进一步评估 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极的实际应用, 以 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作电池型电极(正极), AC 作电容型电极(负极), 纤维素纸作为隔膜, 3 mol/L KOH 溶液为电解液, 构建了如图 3a 所示的混合超级电容器器件。图 3b 展示了 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 的在不同扫描速率下的 CV 曲线, 其电位窗口为 1.6 V。



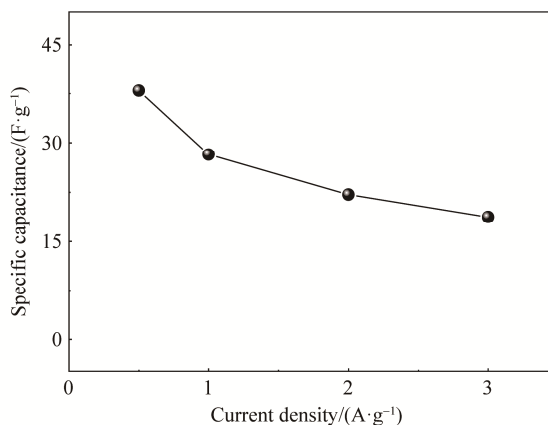
(a) Schematic diagram of the $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ hybrid supercapacitor device



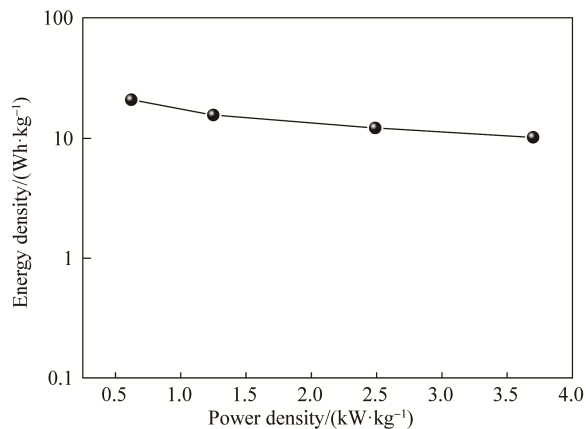
(b) CV curves at different scan rates



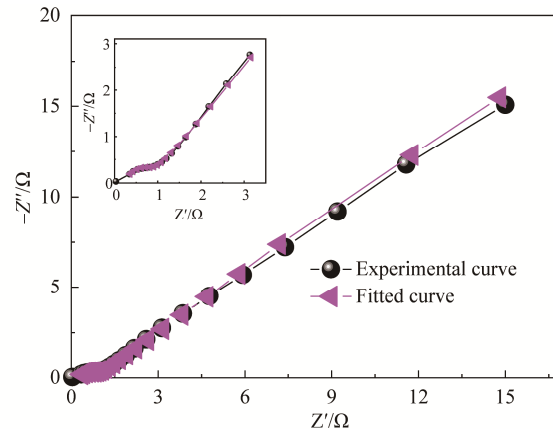
(c) Galvanostatic charge-discharge curves at different current densities



(d) Current density-specific capacitance curve



(e) Ragone plot related to energy and power densities



(f) Nyquist plot of the hybrid device

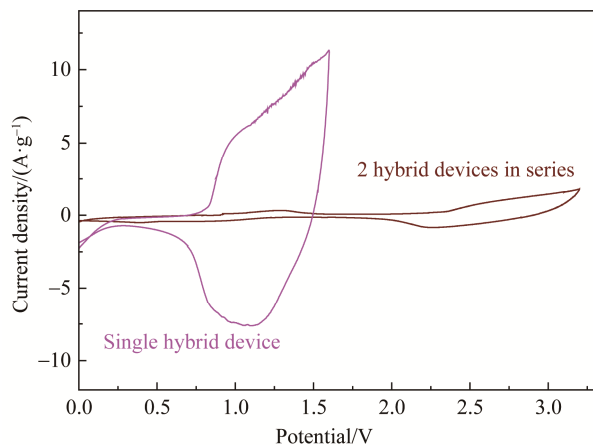
图 3 混合器件在两电极中的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical characterization of hybrid device under two-electrode system

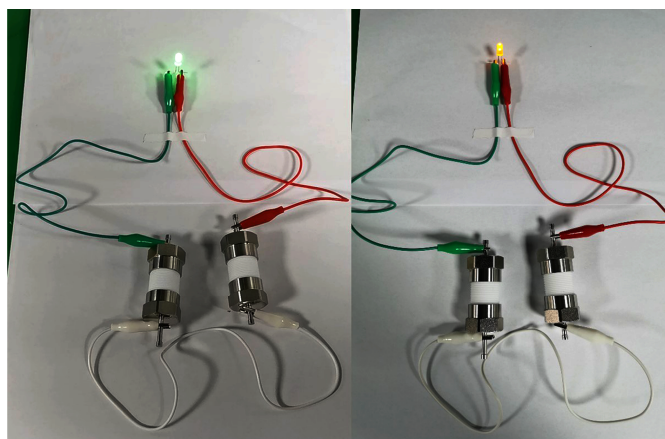
可以看到,随着扫描速率的增加,CV 曲线的形状得到了有效的保持,只是氧化还原峰略有偏移。其氧化还原峰没有三电极测试中那么明显,表现出更强的电容行为,这可归因于电容型负极 AC 的作用。图 3c 说明了不同电流密度下的恒电流放电曲线,根据公式(2)计算可得出,在电流密度为 0.5、1、2 和 3 A/g 时,质量比电容分别为 38.0、28.2、22.1 和 18.8 F/g,如图 3d 所示。近似线性的 GCD 曲线带有微弱的充放电平台,表明作为电池型 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 正极和电容型 AC 负极都参与了电化学储能。图 3e 为 Ragone 图,展示了 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} // \text{AC}$ 混合器件的能量密度与功率密度相关性。从图中可以看出 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} // \text{AC}$ 超级电容器具有较为出色的储能性能,在 0.62 kW/kg 的功率密度下,能量密度可达 20.9 Wh/kg。即使在 3.7 kW/kg 的高功率密度下,超级电容器仍然可以具有 10.2 Wh/kg

的能量密度。图 3f 是混合器件在 0.01 Hz~100 kHz 范围内的 Nyquist 曲线。等效串联电阻 ESR 是决定混合超级电容器功率密度和整体性能的关键因素之一,由活性物质和集流体的本征电阻,活性物质和集流体之间的接触电阻,电解液的离子电阻等组成^[27],经过拟合可得到 $\text{ESR} = R_s + R_{ct} = 2.90 + 0.48 = 3.38 \Omega$,整个混合器件的内阻较低。此外,高频区较小的半圆意味着较低的电荷转移电阻,这有利于获得大的功率密度。从 EIS 结果可以得到, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} // \text{AC}$ 超级电容器表现出良好的电子和离子电导率。

单个混合器件的电压窗口为 1.6 V,将 2 个串联后,其充放电电压窗口则增加到 3.2 V,如图 4a 所示。由 2 个串联的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} // \text{AC}$ 混合超级电容器构成的器件可以点亮绿色和黄色发光二极管,如图 4b 所示,展示其在储能领域的潜在应用。



(a) CV curves of the single hybrid device and the two hybrid devices connected in series



(b) Photographs of the two hybrid devices connected in series which can drive green and yellow light-emitting diodes (LEDs)

图 4 串联后混合器件应用

Fig. 4 Applications of two hybrid device

3 结论

采用简单的沉淀法在低温常压下制备出 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电极材料,操作过程简单且易于控制,环保无污染,成本较低,可进行大规模制备。该电极材料具有独特的多面体状颗粒形貌,且块状颗粒由多晶所组成。通过电化学测试表明, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有良好的电子和离子电导率,在电流密度为 1 A/g 下展现出较高的质量比电容(1 096.2 F/g),且倍率性能较好,在电流密度提高 20 倍后比电容仍可保持最高值的 57.0%。当组装成 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} // \text{AC}$ 混合超级电容器时,混合器件在 0.62 kW/kg 的功率密度下,能量密度达 20.9 Wh/kg,在 3.7 kW/kg 的高功率密

度下,仍然保持 10.2 Wh/kg 的能量密度。将 2 个 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} // \text{AC}$ 混合超级电容器串联可以点亮绿色和黄色发光二极管。本工作为草酸盐超级电容器电极材料的制备提供了一种简单低成本大规模制备途径,同时也促进其在电化学储能领域中的实际应用。

参考文献:

- [1] DÍAZ-GONZÁLEZ F, SUMPER A, GOMIS-BELLMUNT O, et al. A review of energy storage technologies for wind power applications[J]. *Renew Sus Energ Rev*, 2012, 16(4): 2154–2171.
- [2] MOFIJUR M, MAHLIA T M I, SILITONGA A S, et al. Phase change materials (PCM) for solar energy usages and storage: An overview[J]. *Energies*, 2019, 12(16): 3167.

- [3] 陈海生, 吴玉庭. 储能技术发展及路线图[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021: 1–45.
- [4] CHOUDHARY N, LI C, MOORE J, NAGAIH N, et al. Asymmetric supercapacitor electrodes and devices[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(21): 1605336.
- [5] SIMON P, GOGOTSI Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices[J]. *Nat Mater*, 2020, 19: 1151–1163.
- [6] FOROUZANDEH P, KUMARAVEL V, PILLA S C. Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances[J]. *Catalysts*, 2020, 10(9): 969.
- [7] MUZAFFAR A, AHAMED M B, DESHMUKH K, et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2019, 101: 123–145.
- [8] LI Q H, LU W, LI Z P, et al. Hierarchical $\text{MoS}_2/\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{C}$ urchin-like hollow microspheres for asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 380(15): 122544.
- [9] LIANG H Y, LIN J H, JIA H N, et al. Hierarchical $\text{NiCo-LDH}@\text{NiOOH}$ core-shell heterostructure on carbon fiber cloth as battery-like electrode for supercapacitor[J]. *J Power Sources*, 2018, 378(28): 248–254.
- [10] LI K L, LIU X Y, ZHENG T X, et al. Tuning MnO_2 to FeOOH replicas with bio-template 3D morphology as electrodes for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370(15): 136–147.
- [11] HOU L Q, YANG W, LI R, et al. Self-reconstruction strategy to synthesis of Ni/Co-OOH nanoflowers decorated with N, S co-doped carbon for high-performance energy storage[J]. *Chem Eng J*, 2020, 396(15): 125323.
- [12] EDISON T N J I, ATCHUDAN R, LEE Y R. Facile synthesis of carbon encapsulated RuO_2 nanorods for supercapacitor and electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2019, 44(4): 2323–2329.
- [13] YANG R J, FAN Y Y, YE R Q, et al. MnO_2 -based materials for environmental applications[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(9): 2004862.
- [14] HU X R, WEI L S, CHEN R, et al. Reviews and prospectives of Co_3O_4 -based nanomaterials for supercapacitor application[J]. *Chem Select*, 2020, 5(17): 5268–5288.
- [15] KATE R S, KHALATE S A, DEOKATE R J. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 734(15): 89–111.
- [16] HU H, GUAN B Y, Lou X W (David). Construction of Complex CoS hollow structures with enhanced electrochemical properties for hybrid supercapacitors[J]. *Chem*, 2016, 1(1): 102–113.
- [17] GUAN B, LI Y, YIN B Y, et al. ZHANG H H, CHENG C J. Synthesis of hierarchical NiS microflowers for high performance asymmetric supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2017, 308(15): 1165–1173.
- [18] CHEN X, LIU Q, BAI T, et al. Nickel and cobalt sulfide-based nanostructured materials for electrochemical energy storage devices[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409(1): 127237.
- [19] CHENG G H, XU J L, DONG C Q, et al. Anodization driven synthesis of nickel oxalate nanostructures with excellent performance for asymmetric supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17307–17313.
- [20] WANG L, ZHANG R N, JIANG Y, et al. Interfacial synthesis of micro-cuboid $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{C}_2\text{O}_4$ solid solution with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 13894–13902.
- [21] ZHANG Y Z, ZHAO J H, XIA J, et al. Room temperature synthesis of cobalt-manganese-nickel oxalates micropolyhedrons for high-performance flexible electrochemical energy storage device[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 8536.
- [22] CHEN T H, LIU Z S, FAN H L, et al. Optimization design of orthorhombic-monoclinic $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solid solutions for high-performance pseudocapacitors[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 808(5): 151772.
- [23] WANG X, LI H, LI H, et al. Heterostructures of Ni-Co-Al layered double hydroxide assembled on V_4C_3 MXene for high energy hybrid supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(5): 2291–2300.
- [24] 徐晓, 田艳红, 张学军. 石墨烯/二氧化锰复合材料的电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(1): 38–43.
- XU Xiao, TIAN Yanhong, ZHANG Xuejun. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(1): 38–43.
- [25] GAO Y L, WU J X, ZHANG W, et al. Synthesis of nickel oxalate/zeolitic imidazolate framework-67 ($\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{ZIF-67}$) as a supercapacitor electrode[J]. *New J Chem*, 2015, 39: 94–97.
- [26] HE X Y, LIU Q, LIU J Y, et al. High-performance all-solid-state asymmetrical supercapacitors based on petal-like NiCo_2S_4 /polyaniline nanosheets[J]. *Chem Eng J*, 2017, 325(1): 134–143.
- [27] ZHANG J, ZHAO X S. On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance[J]. *Chemsus Chem*, 2012, 5(5): 818–841.