

泡沫镍自支撑的草酸镍复合材料的制备及电化学性能

陈 晴, 张佳丽, 李 帅, 章海霞, 侯 莹

太原理工大学, 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024

摘要: 利用泡沫镍为集流体直接生长活性物质制备电极材料的方法, 具有增加导电性以及免黏结剂等优点。以六水合硝酸镍作为镍源, 泡沫镍作为集流体, 通过水热法制备了草酸镍/泡沫镍 ($\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$) 自支撑电极, 并对其进行了电化学性能测试。结果表明: 当六水合硝酸镍与草酸的物质的量之比为 1:5、电流密度为 0.5 A/g 时, $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极的质量比电容高达 2 027.78 F/g; 以 100 mV/s 的扫描速率循环 3 000 次后, 电极的质量比电容增加到 113.36%, 较高的质量比电容和良好的循环性能揭示了 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极在储能领域中良好的应用前景。

关键词: 储能材料 水热法 草酸镍 自支撑电极 电化学性能

中图分类号: O646; TQ050.4

文献标识码: A

由于化石燃料的枯竭以及煤和石油等传统能源的使用对环境造成严重污染, 人们迫切需要开发出清洁高效的储能设备以满足不断增加的能源需求^[1]。与传统的可充电设备(如燃料电池和锂离子电池等)相比, 超级电容器具有功率密度高、充放电速度快、循环寿命长和绿色环保等特点^[2]。根据储能机理, 超级电容器被分为双电层电容器和赝电容器^[3]。双电层电容器通过电极/电解液界面的可逆离子吸附来存储能量, 典型电极材料为碳材料^[4-6]。而赝电容器则是利用电极表面快速可逆的氧化还原反应来存储能量, 因此, 与双电层电容器相比, 赝电容器具有更高的能量密度^[7]。

在过去的十几年, 研究者制备并研究了各种新型电极材料, 其中, 过渡金属化合物由于其具有比碳材料更高的理论比容量和能量密度^[8-10]以及比导电聚合物^[11-13]更优异的电化学稳定性备受关注。近年来, 关于利用过渡金属化合物作为超级电容器电极材料的报道层出不穷。Kirubasankar 等^[14]通过简便的一步式原位水热法制备了二维 $\text{MoSe}_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米杂化体, 并将其用作超级电容器的电极材料, 该电极在电流密度为 1 A/g 处具有 1 175 F/g 的比电容, 并且在 10 A/g 时仍保持 85.6% 的高倍率能力。Gao 等^[15]采用简便的水热法以不同的沉淀剂合成了不同形貌的 NiFe_2O_4 , 其中, 当电流密度为 1 A/g 时, 纳米片状的 NiFe_2O_4 的比电容可达 240.9 F/g。经过 2 000 次循环后, 其比电容提高到 128%。Zheng 等^[16]通过将 $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{25}\text{Al}_{10}$ MG 碳带在富含 O_2 的 HF 溶液中脱合金, 制成三明治状的氧化镍/纳米孔镍/金属玻璃 ($\text{NiO}/\text{np-Ni}/\text{MG}$) 复合电极, $\text{NiO}/\text{np-Ni}/\text{MG}$ 电极在 KOH 溶液中显示出高的比电容(在 $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下为 $745.3 \text{ F}/\text{cm}^2$) 和出色的循环稳定性(以 20 mV/s 的扫描速率循环扫描 6 000 次后拥有 92% 的保留率)。近年来, 人们将目光放在了过渡金属草酸盐上。He 等^[17]在泡沫镍上合成

收稿日期: 2021-11-03; **修订日期:** 2022-06-20。

作者简介: 陈 晴(1997—), 女, 硕士研究生; 侯 莹(1985—), 女, 副教授, 通讯联系人。E-mail: yinghou@126.com。

基金项目: 国家自然科学基金(51703150)。

了 $\text{NiC}_2\text{O}_4@\text{NiO}$ 核/壳多级纳米结构; Gao 等^[18]通过无表面活性剂方法制备 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂; Zhu 等^[19]利用 NiC_2O_4 前驱体, 合成用于锂离子电池的 NiO 负极材料和 LiNiO_2 正极材料。然而, 过渡金属草酸盐在超级电容器领域中的应用仍存在空白, 并且这些材料在电化学性能和导电性方面有所欠缺。与传统金属化合物的合成相比, 草酸盐的合成通常仅涉及水溶液中的简单合成方法^[17-22], 因此该材料的成本低, 环境友好并且安全。

本工作使用具有大比表面积的泡沫镍与草酸盐, 采用简单的水热法合成草酸镍自支撑复合电极材料, 并对其进行微观形貌表征和电化学性能分析。

1 材料和方法

1.1 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极的制备

使用水热法制备 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极。将 1 mmol 六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3 mmol 氟化铵 (NH_4F)、5 mmol 尿素以及物质的量分别为 5, 25 和 40 mmol 的草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶于 20 mL 超纯水中, 超声处理 30 min。使用 NH_4F 作为表面活性剂来控制样品的形貌; 以尿素作为沉淀剂, 使活性材料均匀地沉淀在泡沫镍基底上。将混合溶液与预处理后的泡沫镍 (NF, 面积为 $1.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$, 经 3 mol/L HCl 溶液浸泡预处理, 超纯水清洗和干燥) 移入 50 mL 衬有聚四氟乙烯的反应釜中进行水热反应, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热 4 h。冷却后, 使用超纯水和无水乙醇多次清洗 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极, 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 4 h。根据草酸浓度, 将制备好的 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极分别标记为 5- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$, 25- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 和 40- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$, 其活性物质负载量分别约为 0.8, 3.7 和 7.1 mg。

1.2 材料性能表征

利用 TESCAN 公司的 LYRA3 XMH 型扫描电镜 (SEM) 和 JEOL 公司的 JEM-2100F 型透射电镜 (TEM, 200 keV) 对 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的微观形貌进行观察。使用通达公司的 TD3500 型自动 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行结构分析。通过 CHI760E 电化学工作站对样品的电化学性能进行测试: 测试采用三电极体系, $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极、铂片和饱和 Ag/AgCl 电极分别作为工作电极、对电极和参比电极, 在 1 mol/L KOH 电解液中进行循环伏安 (CV)、恒电流充/放电 (GCD) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试。CV 电位为 $0\sim 0.70\text{ V}$, 固定频率为 $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 。根据以下公式计算比电容 (C):

$$C = I\Delta t / (m\Delta V) \quad (1)$$

$$C = [\int IdV] / (2sv\Delta V) \quad (2)$$

式中: Δt 是放电过程中的时间, s; I 是放电电流, A; m 是电极的质量负载, mg; ΔV 是工作电压窗口, V; $\int IdV$ 是 CV 曲线的积分面积; v 是扫描速率, mV/s ; s 是活性物质的面积, cm^2 。

2 结果与分析

2.1 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 复合材料的形貌表征

对泡沫镍、5- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 、25- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 和 40- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 分别进行了 SEM 分析, 结果如图 1 所示。在水热过程中, 随着草酸浓度的增加, 自支撑电极负载的活性物质随之增加。由图 1 可以看出, NiC_2O_4 为条状结构, 且相互错综交织, 使 NF 表面变得粗糙。随着草酸浓度增加, NF 上 NiC_2O_4 的含量增多, 条状草酸镍的长度从 5- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 样品的不足 $1\text{ }\mu\text{m}$ 增长至 40- $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 样品的 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

在这种结构中,条与条之间错综交织,不仅能够增大材料的活性表面积,提供更多的活性位点,同时还能降低电解液离子的传输阻力并减小传输距离,进而提升材料的电化学性能。从图 2 中 5-NiC₂O₄ 的 TEM 图像可以看到与 SEM 图一致的条状结构,由纳米颗粒构成^[23]。这些纳米颗粒增大了电极与电解质之间的接触面积,进而提高比电容值。相对于 5-NiC₂O₄/NF 样品来说,25-NiC₂O₄/NF 和 40-NiC₂O₄/NF 材料负载更多的活性物质,但是由于条状草酸镍过多,出现堆积,阻碍了离子的传输。

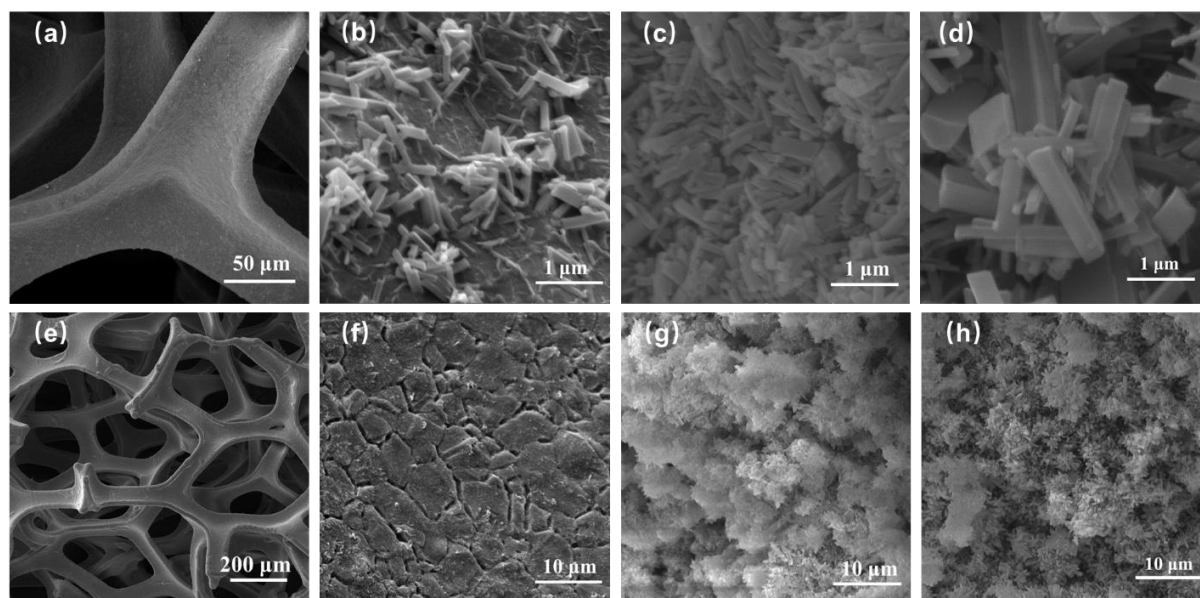


图 1 不同倍数下的泡沫镍及 NiC₂O₄/NF 电极的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of foamed nickel and NiC₂O₄/NF electrodes under different magnifications
(a), (e): nickel foam; (b), (f): 5-NiC₂O₄/NF; (c), (g): 25-NiC₂O₄/NF; (d), (h): 40-NiC₂O₄/NF

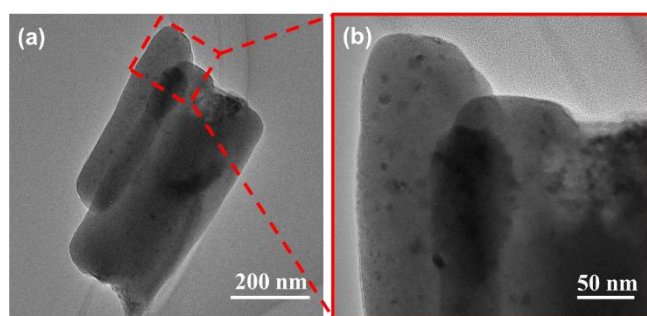


图 2 5-NiC₂O₄/NF 电极的 TEM 图像

Fig.2 TEM image of 5-NiC₂O₄/NF electrode (b) is the enlarged area marked with red square in (a)

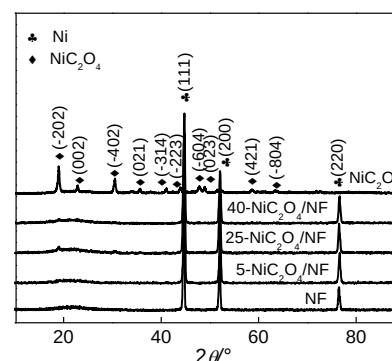


图 3 NiC₂O₄/NF 自支撑材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of NiC₂O₄/NF self-supporting materials

2.2 NiC₂O₄/NF 复合材料的结构

为了进一步确定样品的物质结构组成,对其进行 XRD 表征,结果如图 3 所示。由图可知, NiC₂O₄/NF 在 2θ 为 18.89°, 30.67°, 44.70°, 52.06° 和 76.43° 处分别出现了不同强度的衍射峰,这些衍射峰与 NiC₂O₄ (PDF#25-0581) 和 Ni (PDF#04-0850) 的标准衍射图谱中的主要特征峰基本一致。其中 18.89° 和 30.67° 处峰分别对应 NiC₂O₄ 的 (-202), (-402) 晶面。44.70°, 52.06° 和 76.43° 所对应的峰为泡沫镍基体衍射峰。NiC₂O₄ 样品在 2θ 为 18.79°, 22.67°, 30.36°, 35.48°, 40.36°, 43.76°, 47.70°, 48.76°, 58.72°

和 63.01° 处显示出不同强度的衍射峰, 对应于 (-202) , (002) , (-402) , (021) , (-314) , (-223) , (-604) , (023) , (421) 和 (-804) 晶面, 与 NiC_2O_4 标准衍射图谱 (PDF#25-0581) 一致。由于 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 样品中泡沫镍基底的衍射峰太强, 以至于与 NiC_2O_4 标准衍射图谱相对应的峰仅在 2θ 为 18.79° 和 30.36° 两处略有显示。因此, XRD 结果说明成功制备了 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极。此外, 从图中可以看出随着草酸含量的增加, NiC_2O_4 的衍射峰增强。

2.3 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 复合材料的电化学性能

利用三电极体系对 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 样品进行了 CV, GCD 和 EIS 电化学测试。图 4 为 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 自支撑电极在不同电压区间的 CV 曲线, 扫描速率为 20 mV/s , 通过计算得出, 电压窗口为 $0\sim 0.70\text{ V}$ 时, 材料的比电容值最高, 因此, 选择电压窗口为 $0\sim 0.70\text{ V}$ 进行后续的电化学性能测试。图 5 为扫描速率为 10 mV/s 下 NF 以及 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$, $25\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 和 $40\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 复合材料的 CV 曲线。由图可知, 随着草酸含量的增加, CV 曲线的积分面积增大, 面积比电容值增大, 根据公式 (1) 可以看出, 随着负载活性物质增加, 其质量比电容显著减小。

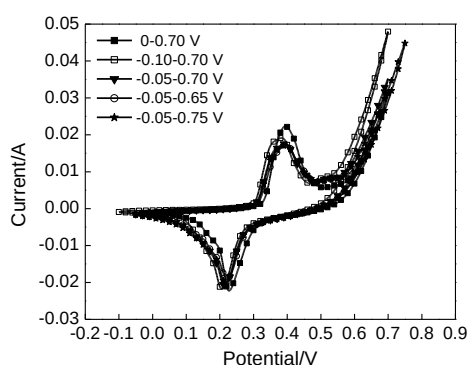


图 4 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的在不同电压区间的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ under different voltage range

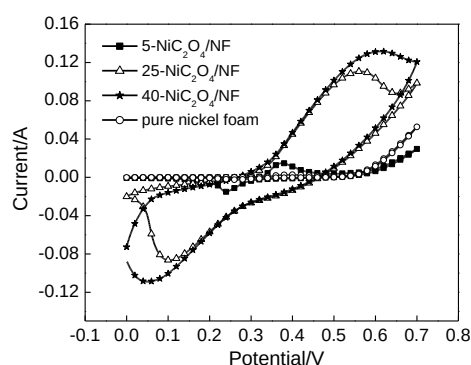


图 5 各样品在 10 mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of different samples at a scan rate of 10 mV/s

图 6 为不同扫描速率下 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的 CV 曲线, CV 曲线存在一对明显的氧化还原峰, 表明 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 发生了氧化还原反应。随着扫描速率增加, 峰值电流逐渐增大, 但曲线的形状几乎不变, 这表明 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 复合材料具有优异的倍率性能和稳定性。并且扫描速率的增加会使氧化还原峰值电流均增加, 这可能是因为 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 材料表面粗糙的凹坑结构有利于电解液离子的嵌入和脱出,

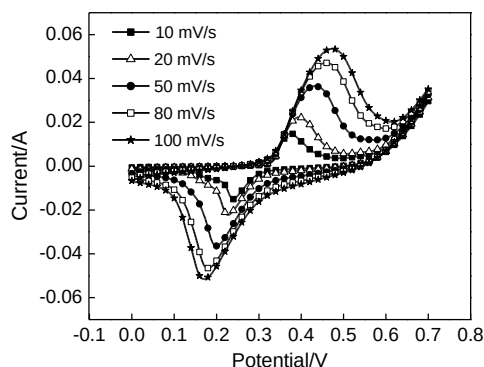


图 6 不同扫描速率下 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ at different scan rates

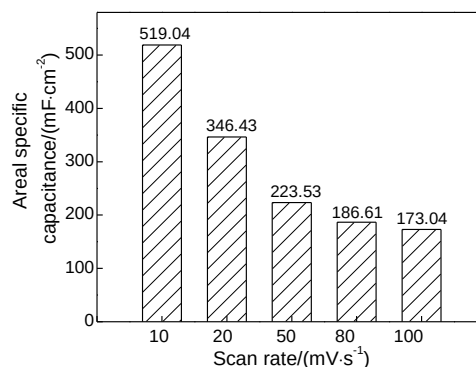


图 7 $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 在不同扫描速率下的面积比电容

Fig.7 Areal specific capacitance of $5\text{-NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ at different scan rates

从而实现快速的充放电信号响应。图 7 为 5-NiC₂O₄/NF 在不同扫描速率下的面积比电容。由图可知，面积比电容随着扫描速率的增大而减小，这可能是由于在 100 mV/s 的扫描速率下，材料内部的活性位点来不及充分氧化或还原。但是，在低扫描速率时，电解质离子能够充分扩散到电极的表面，使材料的活性位点得到充分利用^[24]。

图 8 为电流密度为 0.5 A/g 时，5-NiC₂O₄/NF，25-NiC₂O₄/NF 和 40-NiC₂O₄/NF 自支撑电极的 GCD 曲线。由图可知，NiC₂O₄/NF 材料的 GCD 曲线呈现相对平坦的充放电平台，表明在充电过程中发生化学反应，利用赝电容机理进行储能，这与 CV 图结果对应。图 9 比较了不同样品的面积比电容和质量比电容，发现 5-NiC₂O₄/NF 复合材料的质量比电容最高，为 2 027.78 F/g，相较于报道的草酸镍及其复合材料具有良好的性能（如表 1 所示）。该结果与 SEM 表征结果一致，由于 NiC₂O₄ 的纳米结构逐渐增加，造成大量的堆积，使得活性材料与电解液的接触面积减小，从而导致质量比电容下降。随着草酸浓度的增加，复合材料的质量比电容值急剧下降。出现上述现象的原因：（1）增加草酸浓度，负载的活性物质会增加，材料的厚度也会增加，较大的厚度会导致电解质离子扩散减慢，并且电解质离子只能接触到外表面的活性材料，从而导致内部的活性材料无法被充分利用，导致无法提供电容；（2）增加草酸浓度，条状草酸镍的长度增长且出现堆积，降低了材料的比表面积，阻碍了草酸镍与电解质离子的接触，导致质量比电容值降低。

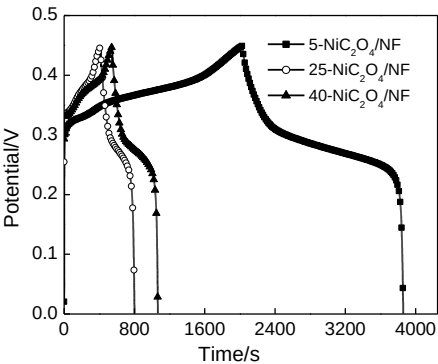


图 8 5-NiC₂O₄/NF，25-NiC₂O₄/NF 和 40-NiC₂O₄/NF 自支撑电极的 GCD 曲线

Fig.8 GCD curves of 5-NiC₂O₄/NF, 25-NiC₂O₄/NF and 40-NiC₂O₄/NF self-supporting electrodes

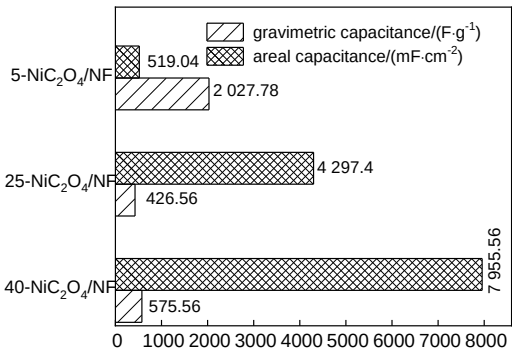


图 9 不同样品的面积比电容和质量比电容
Fig.9 Areal specific capacitance and gravimetric specific capacitance of different samples

表 1 NiC₂O₄/NF 与其他电极材料的性能比较
Table 1 Performance of NiC₂O₄/NF compares with other electrode materials

Electrodes	Specific capacitance	Cycling performance ^{a)}	References
NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	813 F/g at 1.24 A/g	92.5% after 10 000 cycles	[25]
Co _{0.5} Ni _{0.5} C ₂ O ₄ ·nH ₂ O	1 226 F/g at 1 A/g	84.6% after 3 000 cycles	[23]
NiC ₂ O ₄ /ZIF-67	1 019 F/g at 1 A/g	73.0% after 2 000 cycles	[21]
NiFe ₂ O ₄	240.9 F/g at 1 A/g	128% after 2 000 cycles	[15]
NiC ₂ O ₄ /NF	2 027.78 F/g at 0.5 A/g	113.36% after 3 000 cycles	

a): after n cycle, percentage of specific capacitance value to initial specific capacitance value.

图 10 为不同电流密度下 5-NiC₂O₄/NF 的 GCD 曲线和质量比电容。由图可知，当电流密度增大时，5-NiC₂O₄/NF 电极的比电容值减小，这可能是由于在高电流密度下，活性材料不能充分发生反应所致。

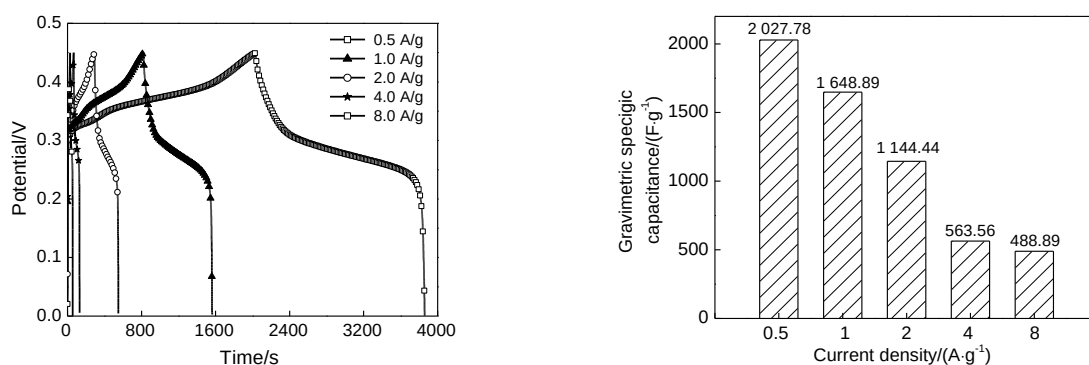


图 10 5-NiC₂O₄/NF 在不同电流密度下的 GCD 曲线以及其在不同扫描速率下的质量比电容
Fig.10 GCD curves of 5-NiC₂O₄/NF at different current densities and its gravimetric specific capacitance of 5-NiC₂O₄/NF at different scan rate

图 11 为不同 NiC₂O₄/NF 自支撑电极的 Nyquist 图, 其中插图为 5-NiC₂O₄/NF 自支撑电极的等效电路。Nyquist 图(阻抗的实部为 Z' , 阻抗的虚部系数为 Z'')由高频区的半圆形部分和低频区线性部分组成^[26]。从图 11 中可以看出 5-NiC₂O₄/NF 电极与其他电极相比, 其在低频处的斜率比其他斜率大, 这表明 5-NiC₂O₄/NF 电极具有更高的离子电导率和更短的离子扩散路径。根据 Zview2 软件对图 11 进行拟合, 5-NiC₂O₄/NF 电极的总串联电阻 (R_s) 为 0.210 7 Ω , 电荷转移电阻 (R_{ct}) 为 1.686 Ω 。图 12 为使用 CV 在 100 mV/s 的扫描速率下测量 5-NiC₂O₄/NF 电极的循环稳定性, 插图为经过 3 000 次循环后, 5-NiC₂O₄/NF 电极的微观形貌图。可以发现, 泡沫镍负载的部分条状草酸镍转变为波纹状。从循环性能图中可看出 5-NiC₂O₄/NF 电极的比电容是初始比电容的 113.36%, 这是由于 5-NiC₂O₄/NF 电极在循环过程中不断活化, 高浓度的 KOH 电解质有利于 OH⁻ 离子在金属草酸盐链之间的嵌入, 使得在草酸镍生长过程中被捕获在晶体层之间的离子发生扩散, 提高了材料的活性^[27], 并且在循环过程中部分的条状草酸镍变为波纹状, 因此比表面积增大, 比电容值增高。

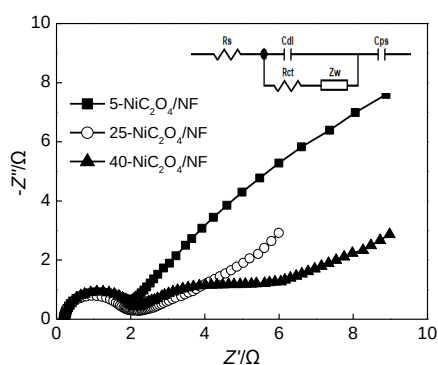


图 11 NiC₂O₄/NF 自支撑电极的 Nyquist 图和等效电路
Fig.11 Nyquist plot and equivalent circuit of NiC₂O₄/NF

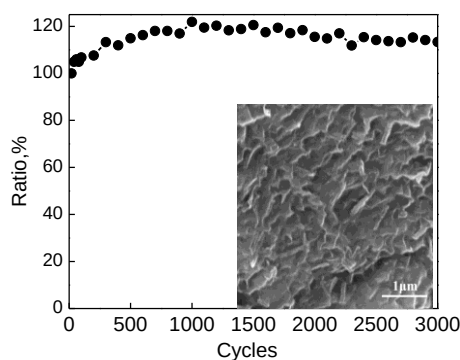


图 12 5-NiC₂O₄/NF 自支撑电极的循环性能以及循环后的 SEM 照片
Fig.12 Cyclic performance and SEM image of 5-NiC₂O₄/NF self-supporting electrode

3 结论

采用了简单的水热法成功制备了 NiC₂O₄/NF 自支撑电极材料。通过 SEM 表征发现 NiC₂O₄/NF 为相互错综交织的条状结构, 该结构可以使泡沫镍表面变得粗糙, 进而增大其表面积。5-NiC₂O₄/NF 电极在 0.5 A/g 的电流密度下表现出出色的质量比电容, 其高达 2 027.78 F/g, 在 10 mV/s 的扫描速率下具有良好的面积比电容, 为 519.04 mF/cm², 在 100 mV/s 的扫描速率下经过 3 000 次循环后, 材料的

电容保持率为113.36%。

参考文献:

- [1] POONAM, SHARMA K, ARORA A, et al. Review of supercapacitors: materials and devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21:801-825.
- [2] 冯艳艳, 李彦杰, 杨文, 等. 原位生长法制备花瓣状氢氧化钴及其电化学性能[J]. *材料工程*, 2020, 48(3):121-126.
FENG Yanyan, LI Yanjie, YANG Wen, et al. Preparation of petal-like cobalt hydroxide by in-situ growth method and its electrochemical performance[J]. *Materials Engineering*, 2020, 48(3):121-126.
- [3] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1):16-22.
- [4] HUANG G, HAN J H, ZHANG F, et al. Lithiophilic 3D nanoporous nitrogen-doped graphene for dendrite-free and ultrahigh-rate lithium-metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(2):1805334.
- [5] JIA L M, ZHENG L T, XU X H, et al. Controllable design of coaxial MnO_2 /polyaniline for asymmetric supercapacitors and stamping flexible micro-device[J]. *Materials Letters*, 2019, 252:80-83.
- [6] RAMADOSS A, YOON K Y, KWAK M J, et al. Fully flexible, lightweight, high performance all-solid-state supercapacitor based on 3Dimensional-graphene/graphite-paper[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337:159-165.
- [7] LIU J H, AN J W, MA Y X, et al. Synthesis of a graphene-polypyrrole nanotube composite and its application in supercapacitor electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(6):A828-A833.
- [8] ARK S, SHIN D, YEO T, et al. Combustion-driven synthesis route for tunable TiO_2 / RuO_2 hybrid composites as high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384:123269.
- [9] SEPTIANI N, KANETI Y, NANJUNDAN A, et al. Self-assembly of nickel phosphate-based nanotubes into two-dimensional crumpled sheet-like architectures for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2020, 67:104270.
- [10] MIRGHANI A A, OYEDOTUN K O, MANYALA A N, et al. Nickel-cobalt phosphate/graphene foam as enhanced electrode for hybrid supercapacitor[J]. *Composites Part B*, 2019, 174:106953.
- [11] SONG Y, LIU S E, WANG B Y, et al. Continuous and controllable preparation of polyaniline with different reaction media in microreactors for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 207:820-828.
- [12] SHIVAKUMARA S, MUNICHANDRAIAH N. In-situ preparation of nanostructured $\alpha\text{-MnO}_2$ /polypyrrole hybrid composite electrode materials for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787:1044-1050.
- [13] ZHAO Y C, WANG C A. Nano-network MnO_2 /polyaniline composites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors[J]. *Materials and Design*, 2016, 97:512-518.
- [14] KIRUBASANKAR B, PALANISAMY P, ARUNACHALAM S, et al. 2D MoSe_2 - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nano-hybrid as an efficient electrode material with high rate capability for asymmetric supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355:881-890.
- [15] GAO X C, WANG W L, BI J Q, et al. Morphology controllable preparation of NiFe_2O_4 as high performance electrode material for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296:181-189.
- [16] ZHENG D H, ZHAO F, LI Y Y, et al. Flexible NiO micro-rods/nanoporous Ni /metallic glass electrode with sandwich structure for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297:767-777.
- [17] HE D, LIU G L, PANG A Q, et al. A high-performance supercapacitor electrode based on tremella-like NiC_2O_4 @ NiO core/shell hierarchical nanostructures on nickel foam[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(6):1857-1863.
- [18] GAO X Q, CHEN D, QI J, et al. NiFe oxalate nanomesh array with homogenous doping of Fe for electrocatalytic water oxidation[J]. *Small*, 2019, 15(46):1904579.
- [19] ZHU J, CAO G L, LI Y J, et al. Efficient utilisation of rod-like nickel oxalate in lithium-ion batteries: a case of NiO for the anode and LiNiO_2 for the cathode[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178:51-56.
- [20] JUNG I, CHOI J, TAK Y. Nickel oxalate nanostructures for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(29):6164-6169.
- [21] GAO Y L, WU J X, ZHANG W, et al. Synthesis of nickel oxalate/zeolitic imidazolate framework-67 (NiC_2O_4 /ZIF-67) as a supercapacitor electrode[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(1):94-97.
- [22] WANG X H, HE P, YANG Y, et al. In situ synthesis of Fe-doped NiC_2O_4 nanorods for efficient oxygen evolution activity and overall water split-ting[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 345:136228.
- [23] 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(29):13894-13902.
- [24] ZHANG J L, CHEN Q, HOU Y, et al. High-performance polypyrrole coated filter paper electrode for flexible all-solid-state supercapacitor[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(14):140533.
- [25] 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]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2(41):17307-17313.
- [26] JI J Y, ZHANG L L, JI H X, et al. Nanoporous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7):6237-6243.
- [27] BHOJANE P, SHARMA A, PUSTY M, et al. Synthesis of ammonia-assisted porous nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanostructures as an electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(2):1387-1392.

Preparation and Electrochemical Performance of Self-Supporting Nickel Oxalate Composite with Nickel Foam

CHEN Qing, ZHANG Jiali, LI Shuai, ZHANG Haixia, HOU Ying

Key Laboratory of New Material Interface Science and Engineering of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract: Using foamed nickel as the current collector to directly grow active materials to prepare electrode materials had the advantages of increasing conductivity and avoiding binders. In this paper, nickel nitrate hexahydrate was used as the nickel source, and nickel foam was used as the current collector. A nickel oxalate/nickel foam ($\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$) self-supporting electrode was prepared by a hydrothermal method. The electrochemical performance test showed that when the molar ratio of nickel nitrate hexahydrate to oxalic acid was 1:5 and the current density was 0.5 A/g, the mass-specific capacitance of the $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ self-supporting electrode was up to 2 027.78 F/g. After cycling 3 000 times at a scan rate of 100 mV/s, the mass-specific capacitance of the electrode increased to 113.36%. The high mass-specific capacitance and good cycle performance revealed the good application prospects of $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{NF}$ self-supporting electrodes in the field of energy storage.

Key words: energy storage materials; hydrothermal method; nickel oxalate; self-supporting electrodes; electrochemical performance

栏目编辑 张庆华

上接第 540 页

Simulation and Analysis of Cyclone Separator in Fischer-Tropsch Reactor

WEN Runjuan, ZHU Chuanqi, DING Wenyao

China Energy Group Ningxia Coal Industry Company Limited, Ningxia 750000, China

Abstract: In view of the gas-solid separation at the top of Fischer-Tropsch reactors, the flow field simulation of cyclone separator was discussed and the gas-solid flow characteristics was checked. The results showed that the solid phase particles were enriched on the wall of the cyclone separator under centrifugal force. Under the pressure, the gas was moved towards the center of the separator and discharged from the ascending pipe. The solid particles were collided with the wall of cyclone separator and moved in a broken line which had poor following property with gas. The axial velocity of the gas was greater than zero at the outer edge of cyclone separator roof, straight cylinder section and cone section junction, which resulted a long residence time and enriched. In addition, the separation efficiency of cyclone separator was related to the size of particles. The simulation results showed that the separation efficiency could reach 99.9% when particle size was above 10 μm , which could meet the separation requirements.

Key words: cyclone separator; gas-solid separation; flow characteristic

栏目编辑 廖祖维