

不同形貌 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料的制备和应用研究进展

郝盈颖 孙学风 石 磊 周国伟*

(山东省高校轻工精细化学品重点实验室, 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 济南 250353)

摘 要 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料具有优异的电化学性质, 尤其优异的循环稳定性和电容保持率使其在能量存储应用方面有巨大的潜力。为此, 综述了纳米阵列、纳米线、纳米片、纳米棒、纳米球等形貌 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料的制备方法, 概述了不同反应条件对 NiMoO_4 纳米材料形貌的影响, 总结了其应用在锂离子电池、超级电容器领域时表现出的优异性能, 并对 NiMoO_4 纳米材料的可控合成进行了前景展望。

关键词 NiMoO_4 纳米复合材料, 电化学, 超级电容器, 锂电池

Progress in preparation and application of nano NiMoO_4 with different morphology and its composite

HaoYingying Sun Xuefeng Shi Lei Zhou Guowei

(Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353)

Abstract NiMoO_4 nanomaterials and their composites have excellent electrochemical properties, and their excellent cycle stability and capacitance retention have great potential in energy storage applications. The preparation methods of nanoarrays, nanowires, nanosheets, nanorods, nanospheres and other NiMoO_4 and their composites were introduced. The effects of different reaction conditions on the morphology of NiMoO_4 were summarized. The excellent performance in the field of lithium-ion batteries and supercapacitors were also reviewed, and the future prospects of controlled synthesis of NiMoO_4 were presented.

Key words NiMoO_4 nanocomposite, electrochemistry, supercapacitor, lithium battery

NiMoO_4 纳米材料具有良好的机械强度和优异的电化学性质, 这些优越的性能使其在能量存储应用方面具有巨大的潜力^[1-3]。与纯的 NiMoO_4 电极相比, NiMoO_4 纳米复合材料电极不仅具有优异的电化学性能^[4], 而且结构框架稳定。 NiMoO_4 纳米材料的制备方法可分为两种, 一种是生长在骨架基材上的 NiMoO_4 纳米材料, 最常用的骨架基材有泡沫 Ni ^[5-6]、石墨烯等^[7]; 另一种是使用简单的水热法直接合成 NiMoO_4 纳米材料。合成 NiMoO_4 纳米材料或 NiMoO_4 纳米复合材料时, 反应时间、温度、前驱体溶液的浓度等对其形貌都会产生一定的影响^[8]。 NiMoO_4 纳米材料在超级电容器、锂离子电

池、催化剂等^[9-11]众多领域都有应用, 尤其是在能量转化和存储材料上, 它能使电池或电容器拥有更高的比电容保持率、倍率性能和更好的循环性能^[12]。

本文综述了不同形貌 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料的制备方法, 讨论了其在不同领域的应用以及它们所表现出的优异性能。

1 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料的制备

1.1 NiMoO_4 纳米材料的制备

NiMoO_4 纳米材料可以使用逐步水热反应均匀地生长在骨架基材上, 最常用的骨架基材是泡沫 Ni 骨架; 也可以使用简单的水热法直接制备。

基金项目: 国家自然科学基金(51372124, 51572134)项目

作者简介: 郝盈颖(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料的制备及应用。

联系人: 周国伟, 教授, 主要研究方向为纳米材料的可控制备及应用。

1.1.1 以泡沫 Ni 作为骨架基材制备 NiMoO_4 纳米材料

使用泡沫 Ni 作为制备纳米材料的骨架,优势在于其开放空间改善了电解质进入电极内部的扩散速率,增加了氧化还原反应的表面积,牢固粘附在泡沫 Ni 上的纳米粒子可以提供快速传输电子的有效路径,避免使用聚合物粘合剂^[12-13],而且泡沫 Ni 可以防止 NiMoO_4 的结构粉碎^[14],在泡沫 Ni 基材上可以生长不同形貌的 NiMoO_4 纳米材料,例如纳米线阵列、纳米片阵列等。Huang 等^[8]通过简单的水热反应使三维互连的 NiMoO_4 纳米板阵列成功生长在了泡沫 Ni 上,通过调控煅烧时间,探究了在泡沫 Ni 基材上制备 NiMoO_4 纳米板的最佳条件。经不同时间(0.5、2、6 和 12h)水热处理后,发现随着水热处理时间的增长,纳米板逐渐变厚,纳米粒子之间的空间也逐渐缩小,纳米粒子长度为 100~200nm。而 Guo^[15]通过水热法制备了支撑在泡沫 Ni 上的 NiMoO_4 纳米线。实验在三维多孔网状结构的泡沫 Ni 上制备出了平均直径约为 50nm,长度约为 4 μm 的 NiMoO_4 纳米线。Wang 等^[14]也利用水热法制造了生长在泡沫 Ni 上的 NiMoO_4 纳米线,当水热反应时间从 6h 增加到 12h, NiMoO_4 纳米线的直径也从 70nm 增加到 120nm;当反应时间延长到 24h,纳米线聚集生成层状结构组成的 NiMoO_4 纳米花,直径为 2 μm 左右。泡沫 Ni 的支撑防止了 NiMoO_4 的结构粉碎,这种独特的结构显示了稳定的电化学性能和高电容。

1.1.2 以碳布为骨架基材制备 NiMoO_4 纳米材料

类似于以泡沫 Ni 作为骨架基材,以碳布作为骨架基材同样可以制备 NiMoO_4 纳米材料或掺杂其他过渡金属氧化物来制备 NiMoO_4 复合纳米材料。Huang 等^[16]在碳布上合成了壁状分层的 NiMoO_4 纳米片阵列,这些 NiMoO_4 纳米片厚度约为 40nm,彼此互连形成一个类似墙的结构,该具有高比表面积的活性材料纳米片可以提供大的电活性区域。除了纳米片阵列,Wang 等^[17]通过简单的水热法在碳布上制备了纳米线阵列,直径为 27~40nm,孔径为 3.73nm。实验过程中通过调控水热时间,控制了纳米线的直径,发现水热时间越长,纳米线的直径越小。

1.1.3 直接组装制备 NiMoO_4 纳米材料

除了在骨架合成以外,也可以使用水热法直接合成 NiMoO_4 纳米材料,这种合成方法灵活并且易于操作^[18],但所形成的 NiMoO_4 纳米材料容易破

碎。Cai 等^[19]通过简单的水热法合成了 NiMoO_4 分级纳米球和纳米棒。 NiMoO_4 分级纳米球由厚度约 10~20nm 的中孔纳米棒组装而成,纳米球的直径约为 2.5 μm ; NiMoO_4 纳米棒的直径为约 80nm,长度约为 300nm~1 μm 。

1.1.4 以介孔 SiO_2 为模板制备 NiMoO_4 纳米材料

Moosavifard 等^[20]以介孔 SiO_2 为硬模板,通过水热反应制备了 3D 多孔钼酸镍纳米网络,之后刻蚀掉模板得到钼酸镍纳米网络。 NiMoO_4 为 3D 多孔的网络形貌,开孔的直径约为 13nm,平均微晶尺寸(壁厚)约为 9nm。

1.2 NiMoO_4 纳米复合材料的制备

1.2.1 以泡沫 Ni 作为骨架基材制备 NiMoO_4 纳米复合材料

以泡沫 Ni 作为骨架基材生长 NiMoO_4 纳米材料时,也可以掺杂其他的过渡金属氧化物与 NiMoO_4 纳米材料产生协同作用,合成 NiMoO_4 纳米复合材料,提高电化学性质。Lin 等^[21]通过水热法在泡沫 Ni 上成功合成了用作电池电极的分层 $\text{CuCo}_2\text{O}_4@ \text{NiMoO}_4$ 核壳纳米线阵列。首先将 CuCo_2O_4 利用水热法成功制备在泡沫 Ni 表面,平均直径为 100nm;然后再使 NiMoO_4 生长在 CuCo_2O_4 表面上,混合核壳纳米结构的平均直径增加到约 300nm。Kazemi 等^[22]在水热过程中添加不同量的石墨烯,在泡沫 Ni 底物上制备了 NiMoO_4 和石墨烯掺杂的纳米片($\text{NiMoO}_4/\text{GNS}$)复合材料, $\text{NiMoO}_4/\text{GNS}$ 是由许多纳米片组装而成的纳米球。球形微结构的平均直径在 2~5 μm 之间,单个纳米片的平均厚度约为 25nm。 NiMoO_4 微结构的形态和排列在与石墨烯进入复合时发生了变化,转变成连接到石墨烯片的 NiMoO_4 纳米片复合材料。

1.2.2 以碳布作为骨架基材制备 NiMoO_4 纳米复合材料

Guo 等^[23]通过两步水热法在碳布上生长了核壳 $\text{NiMoO}_4@ \text{MnO}_2$ 复合材料。 NiMoO_4 纳米线在碳布形成网状结构,表面又被 MnO_2 纳米片均匀覆盖, MnO_2 纳米片彼此相互连接,几乎完全覆盖了整个 NiMoO_4 纳米线阵列。 $\text{NiMoO}_4@ \text{MnO}_2$ 层的厚度约为 1.5~2 μm 。Li 等^[24]也使用这种两步水热法在碳布上合成了三维核壳结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NiMoO}_4$ 纳米线/纳米片阵列,生长在碳布上的 Co_3O_4 纳米线分布均匀,直径为 50~80nm,长度约为 5 μm ; NiMoO_4 纳米片高度多孔,紧密地生长在 Co_3O_4 纳米线表面,且完全覆盖 Co_3O_4 纳米线。

1.2.3 NiMoO_4 与其他过渡金属氧化物直接复合制备 NiMoO_4 纳米复合材料

NiMoO_4 纳米材料在与其他过渡金属氧化物共同作用时会产生协同效果,所以使用其他过渡金属氧化物来制备 NiMoO_4 纳米复合材料会大大提升材料本身的电化学性质。Zhang 等^[25]通过两步水热法和退火工艺合成了三维(3D) NiCo_2O_4 @ NiMoO_4 海胆状核壳结构的新型电极材料。实验将 NiMoO_4 纳米片均匀的生长在海胆状 NiCo_2O_4 骨架上,形成由相互连接的超薄纳米片构成的 NiCo_2O_4 @ NiMoO_4 核壳材料。 NiCo_2O_4 材料具有直径 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的硫酸钙样特征,从球中心发出尖锐的纳米针,在球中产生大量的开放空间;之后, NiCo_2O_4 的纳米针被 NiMoO_4 的短纳米棒均匀包裹,形成了核壳纳米结构 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\cdot\text{NiMoO}_4$ 纳米材料,从而形成直径为 200nm 的 NiCo_2O_4 @ NiMoO_4 毛刷纳米棒。Wang 等^[26]制备了 MnO_2 @ NiMoO_4 棒状纳米复合材料, MnO_2 为光滑的棒状,相互交叉形成均匀的雪花状形态,直径约为 $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$; NiMoO_4 均匀地生长在 MnO_2 棒上,厚度约为 50nm 。Yang 等^[27]也以水热处理设计并合成了超薄纳米片基 CoMoO_4 - NiMoO_4 纳米管,实验以 MoO_3 纳米线与乙酸镍和乙酸钴反应,形成超薄纳米片基 CoMoO_4 - NiMoO_4 纳米管。 MoO_3 纳米线具有相对均匀和圆柱形的形状,平均直径为 250nm ,表面非常光滑;而超薄纳米片基 CoMoO_4 - NiMoO_4 纳米管的直径约为 400nm ,中空管直径为 150nm ,孔径分布大约在 $6\sim 10\text{nm}$ 之间。

1.2.4 NiMoO_4 与石墨烯复合制备 NiMoO_4 纳米复合材料

石墨烯泡沫是一种三维石墨烯结构,可用作能量存储的电极材料^[13],多孔结构和无缝连接的特点使其在超级电容器和电池电极材料等方面的应用具有广阔前景^[28-30],许多研究者通过将石墨烯与金属氧化物相结合的方法来提高复合材料的电化学性能^[31-33]。

Li 等^[32]通过简易的水热法成功合成了生长在石墨烯上的 NiMoO_4 纳米线阵列,同时实现石墨烯的还原和 NiMoO_4 的形成。还原石墨烯(rGO)片材内的 NiMoO_4 纳米线防止了 rGO 纳米片材的凝聚和堆叠。而 Wang 等^[33]通过简便的化学气相沉积和水热法合成了一种新颖的 3D NiMoO_4 纳米线阵列,使其直接生长在具有强烈粘附性的大孔石墨烯泡沫的表面上,石墨烯微管直径为 $30\sim 50\mu\text{m}$,

NiMoO_4 纳米线的直径为 $70\sim 150\text{nm}$ 。

Ghosh 等^[34]通过静电相互作用在石墨烯表面上合成 NiMoO_4 纳米棒,石墨烯表面提供了大量的活性位点用于生长 NiMoO_4 纳米颗粒。通常 NiMoO_4 纳米棒的平均直径约为 $50\sim 200\text{nm}$,平均长度约为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 。 NiMoO_4 纳米棒在石墨烯的复合材料中的长度缩短。Ezeigwe 等^[35]使用水热法,将石墨烯片清洗干燥后并在氧气中煅烧处理,从而在石墨烯片上直接合成了 NiMoO_4 纳米棒,长度约为 $4\sim 6\mu\text{m}$ 。

2 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料的应用

2.1 超级电容器

超级电容器是一种新型储能装置,它具有充电时间短、使用寿命长、温度特性好、绿色环保等特点^[36]。用于超级电容器的材料通常有 3 种类型,即碳质、金属氧化物和导电聚合物, NiMoO_4 作为过渡金属氧化物,在超级电容器上应用广泛^[37]。

Ratha 等^[38]通过水热法制备了钼酸镍纳米花,通过控制添加尿素浓度的大小对钼酸镍纳米球的尺寸进行了调控。实验发现,以 2M KOH 水溶液为电解液,该样品在 5A/g 的电流密度下有高达 4188F/g 的比电容,并且即使在连续充电-放电 3000 次循环之后也显示出优异的稳定性,容量保持率为 90% ,库仑效率为 87% 。Moosavifard 等^[20]以介孔二氧化硅为硬模板,通过水热反应制备了 3D 多孔钼酸镍纳米网络,之后刻蚀掉模板。产物在用于超级电容器的电极材料时,以 3M KOH 水溶液为电解液,在 3mA/cm^2 下具有的面积比电容达到 4.25F/cm^2 (2835F/g),在 120mA/cm^2 处的倍率能力为 2.18F/cm^2 ;产物还具有优异的循环稳定性(在 7.5mA/cm^2 的电流密度下循环 3000 次后初始比电容仅损失 8.4%),以及高能量密度(141.75Wh/kg , 72.6Wh/kg)和功率密度(0.6kW/kg , 24kW/kg)。纳米多孔 NiMoO_4 电极优异的电化学性能归功于其结构特征,3D 纳米多孔结构有助于质量传递,提高了比表面积,缩短了离子扩散路径。

Li 等^[32]通过简易的水热法成功合成了生长在石墨烯上的 NiMoO_4 纳米线阵列,在用于超级电容器的电极时, NiMoO_4 /rGO 复合材料在 1A/g 电流密度下表现出 1202F/g 的最大比电容,并且在 10A/g 和 20A/g 的电流密度下电容保持率仍分别高达 775F/g 和 592F/g ,比纯 NiMoO_4 纳米线更优越。所制备的 NiMoO_4 /rGO 复合材料的电容性能

增强,主要是利用了 rGO 纳米片的高电导率和大比表面积,其中大比表面积可提供更多的活性位点和电极-电解质接触面积,加快了整个电极中离子和电子的有效传输。

Zhang 等^[25]通过不含模板和催化剂的两步水热法,成功地合成了一种新的棒状纳米结构核壳 $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{NiMoO}_4$ 杂化物。结果表明, $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{NiMoO}_4$ 电极表现出最优的电化学性能,在 1A/g 的电流密度下具有 2474F/g 的极大电容(NiMoO_4 纳米棒的电容为 1250F/g);在 20A/g 的高电流密度环境下,它仍然具有 2080F/g 的比电容,表现出良好的比率能力(NiMoO_4 纳米棒的比电容仅为 800F/g);并且在 1000 次充放电循环后,它还具有 95% 的高电容保持率(NiMoO_4 纳米棒的电容保持率为 93.5%),显示出高回收稳定性。可见, $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{NiMoO}_4$ 核壳电极材料在超级电容器的电化学储能中具有很大的应用潜力。Ren 等^[39]通过简单的水热处理和电化学沉积路线成功在泡沫 Ni 上生长了 $\text{NiMoO}_4 @ \text{Co}(\text{OH})_2$ 核壳结构的纳米线阵列和纯的 NiMoO_4 纳米线阵列,并用于超级电容器的电极材料。结果表明, $\text{NiMoO}_4 @ \text{Co}(\text{OH})_2$ 核壳结构的纳米线阵列在电流密度为 5mA/cm^2 和 50mA/cm^2 时,可将电容分别增加到 0.909F/cm^2 和 2.335F/cm^2 ;并且电极表现出良好的循环能力,在电流密度为 20mA/cm^2 的情况下循环 5000 次后初始容量仍然保持在 83%。与纯 NiMoO_4 纳米线阵列相比, $\text{NiMoO}_4 @ \text{Co}(\text{OH})_2$ 核壳纳米线阵列具有更高的电容,这主要归因于超薄 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片组装在 NiMoO_4 纳米线阵列上,产生了高比表面积、富集的电活性位点,以及短离子传输途径和优异的电子收集效率。可见, NiMoO_4 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 两种金属材料具有协同效应的优点。

2.2 锂离子电池

锂离子电池是一种二次电池,现代电子设备和电动车辆的迅速发展对高能量密度电源的需求不断增长^[40],为锂离子电池的发展提供了契机。纳米材料的独特结构使其在锂电池的应用中具有极大的优势^[41]。Xiao 等^[42]制备了具有互连纳米级孔通道的 NiMoO_4 超薄纳米片,并用作锂电池阳极材料,其在互连的介孔纳米片之间有较大的开放空间,并提供了更多的活性电位和较短的电子传输路径。 NiMoO_4 纳米片电极在 0.2A/g 的电流密度下第一次放电可以达到 1688mAh/g ,充电容量为 1059mAh/g (库仑效率为 62.7%)。为了评估倍率

性能,将 NiMoO_4 纳米片电极在电流密度范围为 $0.2 \sim 8\text{A/g}$ 的条件下进行充放电循环测试,结果表明 NiMoO_4 纳米片在电流密度为 0.2A/g 的条件下进行 10 次充放电循环测试后,其可逆容量高达 870mAh/g ;在电流密度增加到 8A/g 时, NiMoO_4 纳米片的平均可逆容量仍保持在 370mAh/g 。此外,当电流密度恢复为 0.2A/g 时,可逆容量恢复到 900mAh/g ,表现出优异的倍率性能。 NiMoO_4 纳米片电极在 1A/g 的电流密度下充电-放电 1 个循环后,库仑效率为 95%,在 200 次充放电循环后, NiMoO_4 纳米片电极的放电容量稳定在约 680mAh/g ,没有容量衰减。Heatge 等^[43]制备的 3D 蜂窝结构 NiMoO_4 纳米薄膜电极同样也表现出了较强的锂离子存储能力,其初始放电容量为 270mAh/g ,40 次充放电循环后,介孔材料为仍然能够展示出高达 148mAh/g 的放电容量,容量衰减约 45%,库仑效率稳定在 95% 以上。

3 结语与展望

NiMoO_4 纳米材料及其复合材料具有非常优异的电化学性质,在能量储存和能量转换领域应用广泛,尤其是在超级电容器和锂离子电池的应用中有着非常广阔的前景。 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料的形貌对能量转换效率及比电容等性能都有很大的影响。在已有的 NiMoO_4 纳米材料的可控合成中,可以看到 NiMoO_4 纳米材料制备方法多以水热法为主。因为 NiMoO_4 纳米材料结构脆弱,许多制备方法中都需要以各种模板作为骨架基材进行支撑,基材的性质也会对电化学性质产生很大的影响,其中软模板法屈指可数,所以开发一种简便的结构坚固、性能优异的 NiMoO_4 纳米材料及其复合材料合成方法是一项有必要认真研究的课题。

参考文献

- [1] Zhou Wei, Guo Lin. Iron triad (Fe, Co, Ni) nanomaterials: structural design, functionalization and their applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(19): 6697-6707.
- [2] Hu Xianluo, Zhang Wei, Liu Xiaoxiao, et al. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(8): 2376-2404.
- [3] Zhou Caixia, Yang Wen, Zeng Guangfeng, et al. Three-dimensional NiMoO_4 nanosheets supported on a carbon fibers@pretreated Ni foam (CF@PNF) substrate as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors[J]. Chemistry An Asian Journal, 2015, 10(8): 1745-1752.
- [4] Kazemi S H, Bahmani F, Kazemic H, et al. Binder-free elec-

- trodes of NiMoO_4 /graphene oxide nanosheets; synthesis, characterization and supercapacitive behavior[J]. Ral Society of Chmistry, 2016, 6(112):111170-111181.
- [5] Wang Xiaobing, Hao Jin, Su Yichang, et al. A $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Ni}$ foam composite electrode with multi-layers: one-step synthesis and high supercapacitor performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(33):12929-12939.
- [6] Yan Kai, Lu Yiran. Direct growth of MoS_2 microspheres on Ni foam as a hybrid nanocomposite efficient for oxygen evolution reaction[J]. Small, 2016, 12(22):2975-2981.
- [7] Wang Bo, Li Songmei, Wu Xiaoyu, et al. Integration of network-like porous NiMoO_4 nanoarchitectures assembled with ultrathin mesoporous nanosheets on three-dimensional graphene foam for highly reversible lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26):13691-13698.
- [8] Huang Liang, Xiang Jingwei, Zhang Wei, et al. 3D interconnected porous NiMoO_4 nanoplate arrays on Ni foam as high-performance binder-free electrode for supercapacitors[J]. Materials Chemistry And Physics, 2015, 3(44):22081-22087.
- [9] Wang Chuanshen, Xi Yi, Hu Chenguo, et al. $\beta\text{-NiMoO}_4$ nanowire arrays grown on carbon cloth for 3D solid asymmetry supercapacitors[J]. Ral Society of Chmistry, 2015, 5(129):107098-107104.
- [10] Farina B, Eloyb P, Poleunisb C, et al. Self-assembled hybrid precursors towards more efficient propane ODH NiMoO_4 catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(15):6046-6056.
- [11] Wang Xiuhua, Xia Houyong, Gao Jie, et al. Enhanced cycle performance of ultraflexible asymmetric supercapacitors based on a hierarchical $\text{MnO}_2@/\text{NiMoO}_4$ core-shell nanostructure and porous carbon[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(46):18181-18187.
- [12] Zhang Ziqing, Zhang Hongdan, Zhang Xinyang, et al. Facile synthesis of hierarchical $\text{CoMoO}_4@/\text{NiMoO}_4$ core-shell nanosheet arrays on nickel foam as an advanced electrode for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(47):18578-18584.
- [13] Garg Rajni, Elmas Sait, Nann Thomas, et al. Deposition methods of graphene as electrode material for organic solar cell[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 7(10):1601393.
- [14] Wang Zhaojie, Wei Guijuan, Du Kun, et al. Ni foam supported carbon-sheathed NiMoO_4 nanowires as integrated electrode for high-performance hybrid supercapacitors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7):5964-5971.
- [15] Guo Di, Zhang Ping, Zhang Haiming, et al. NiMoO_4 nanowires supported on Ni foam as novel advanced electrodes for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(32):9024-9027.
- [16] Huang Zongyu, Zhang Zhen, Qi Xiang, et al. Wall-like hierarchical metal oxide nanosheet arrays grown on carbon cloth for excellent supercapacitor electrodes[J]. Nanoscale, 2016, 8:13273-13279.
- [17] Wang Chuanshen, Xi Yi, Hu Chenguo, et al. $\beta\text{-NiMoO}_4$ nanowire arrays grown on carbon cloth for 3D solid asymmetry supercapacitor[J]. Ral Society of Chmistry, 2015, 5:107098-107104.
- [18] Zhang Zhen, Liu Yundan, Huang Zongyu, et al. Facile hydrothermal synthesis of $\text{NiMoO}_4@/\text{CoMoO}_4$ hierarchical nanospheres for supercapacitor applications[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(32):20795-20804.
- [19] Cai Daoping, Wang Dandan, Liu Bin, et al. Comparison of the electrochemical performance of NiMoO_4 nanorods and hierarchical nanospheres for supercapacitor applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(24):12905-12910.
- [20] Moosavifard S E, Shamsi Javad, Fani Saeed, et al. 3D ordered nanoporous NiMoO_4 for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. Ral Society of Chmistry, 2014, 4:52555-52561.
- [21] Lin Jinghuang, Liang Haoyan, Jia Henan, et al. Hierarchical $\text{CuCo}_2\text{O}_4@/\text{NiMoO}_4$ core-shell hybrid arrays as the battery-like electrode for supercapacitors[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4:1575-1581.
- [22] Kazemi S H, Bahmani F, Kazemic H, et al. Binder-free electrodes of NiMoO_4 /graphene oxide nanosheets; synthesis, characterization and supercapacitive behavior? [J]. Ral Society of Chmistry, 2016, 6:111170-111181.
- [23] Guo Di, Ren Weiji, Chen Zhi, et al. NiMoO_4 nanowire @ MnO_2 nanoflake core/shell hybrid structure aligned on carbon cloth for highperformance supercapacitors[J]. Ral Society of Chmistry, 2015, 5:10681-10687.
- [24] Li Yongfeng, Wang Hui, Jian Jianming, et al. Design of three dimensional hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{NiMoO}_4$ core/shell arrays grown on carbon cloth as high-performance supercapacitors[J]. Ral Society of Chmistry, 2016, 6:13957-13963.
- [25] Zhang Qiang, Deng Yanghua, Hu Zhonghua, et al. Seachurch-like hierarchical $\text{NiCo}_2\text{O}_4@/\text{NiMoO}_4$ core-shell nanomaterials for high performance supercapacitors[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16:23451-23460.
- [26] Wang Xiaoxia, Zhang Baoqin, Yu Mingxun, et al. Enhanced microwave absorption capacity of hierarchical structural $\text{MnO}_2@/\text{NiMoO}_4$ composites[J]. Ral Society of Chmistry, 2016, 6:36484-36490.
- [27] Yang Qing, Lin Shuangyan. Rationally designed nanosheet-based $\text{CoMoO}_4\text{-NiMoO}_4$ nanotubes for high-performance electrochemical electrodes[J]. Ral Society of Chmistry, 2016, 6:10520-10526.
- [28] Shao Yuanlong, Maher F El-Kady, Wang Lisa J, . Graphene-based materials for flexible supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(11):3639-3665.
- [29] Shen Jianfeng, Wu Jingjie, Pei Liyuan, et al. $\text{CoNi}_2\text{S}_4\text{-Graphene-2D-MoSe}_2$ as an advanced electrode material for supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(13):1600341.

- [30] Yu Yu, Gao Wenyu, Shen Zongxu, et al. A novel Ni₃N/graphene nanocomposite as supercapacitor electrode material with high capacitance and energy density[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(32): 16633-16641.
- [31] Pang Qiang, Zhao Yingying, Bian Xiaofei, et al. Hybrid graphene@MoS₂@TiO₂ microspheres for use as a high performance negative electrode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 3667-3674.
- [32] Li Yongfeng, Jian Jianming, Fan Yun, et al. Facile one-pot synthesis of a NiMoO₄/reduced graphene oxide composite as a pseudocapacitor with superior performance[J]. Royal Society of Chemistry, 2016, 6(73): 69627-69633.
- [33] Wang Bo, Li Songmei, Wu Xiaoyu, et al. Hierarchical NiMoO₄ nanowire arrays supported on macroporous graphene foam as binder-free 3D anodes for high-performance lithium storage[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(2): 908-915.
- [34] Ghosh Debasis, Soumen Giri, Chapal Kumar Das. Synthesis, characterization and electrochemical performance of graphene decorated with 1D NiMoO₄ · nH₂O nanorods[J]. Nanoscale, 2013, 5: 10428-10437.
- [35] Ejikeme R E, Poi S K, Chiu W S, et al. Synthesis of NiMoO₄ nanorods on graphene and superior electrochemical performance of the resulting ternary based composites[J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13772-13780.
- [36] Shi Ye, Peng Lele, Ding Yu. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(19): 6684-6696.
- [37] Budhiraju V S, Kumar R, Sharma A, et al. Structurally stable hollow mesoporous graphitized carbon nanofibers embedded with NiMoO₄ nanoparticles for high performance asymmetric supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2017, 238: 337-348.
- [38] Ratha S, Samantara A K, Singha K K, et al. Urea-assisted room temperature stabilized metastable NiMoO₄: experimental and theoretical insights into its unique bifunctional activity towards oxygen evolution and supercapacitor[J]. ACS Applied Materials & Interface, 2017, 9(11): 9640-9653.
- [39] Ren Weiji, Guo Di, Zhuo Ming, et al. NiMoO₄@Co(OH)₂ core/shell structure nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitors[J]. Royal Society of Chemistry, 2015, 5: 21881-21887.
- [40] Lv Qiying, Chi Kai, Zhang Yan, et al. Ultrafast charge/discharge solid-state thin-film supercapacitor via regulating the microstructure of transition-metal-oxide[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 5: 2759-2767.
- [41] Ma Yan, Yin Mingyue, Ying Zhenhua, et al. Establishment and simulation of an electrode averaged model for a lithium-ion battery based on kinetic reactions[J]. Royal Society of Chemistry, 2016, 6(30): 25435-25443.
- [42] Xiao Kang, Xia Lu, Liu Guoxue, et al. Honeycomb-like NiMoO₄ ultrathin nanosheet arrays for high-performance electrochemical energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(11): 6128-6135.
- [43] Haetge Jan, Djerdj Igor, Brezesinski Torsten. Nanocrystalline NiMoO₄ with an ordered mesoporous morphology as potential material for rechargeable thin film lithium batteries[J]. Chemical Communications, 2012, 48(53): 6726-6728.

收稿日期: 2018-12-19

新型“耐火宣纸”问世

中国科学院上海硅酸盐研究所朱英杰研究员带领的科研团队,针对传统宣纸存在的问题,以无机纳米材料—羟基磷灰石超长纳米线为主要构建材料,成功研制出新型“耐火宣纸”,该“耐火宣纸”具有易于书写性,优异的润墨性、抗霉性、耐久性、耐高温性和耐火性等性能。

实验结果表明,新型“耐火宣纸”白度高(~92%),高于传统宣纸的白度(~70%)。新型“耐火宣纸”比传统宣纸具有更加优越的防霉性能,实验结果表明,多种霉菌在新型“耐火宣纸”上均不能生长。新型“耐火宣纸”的使用寿命可达至少3000年,其性能明显优于传统宣纸。加速模拟老化2000年后,新型“耐火宣纸”的白度仍然为91.6%,白度保持率高达99.6%;而传统宣纸加速模拟老化2000年后,其白度只有47%左右,白度保持率较低,只有大约67%。新型“耐火宣纸”加速模拟老化3000年后的白度为86.7%,白度保持率仍高达94.2%;而传统宣纸加速模拟老化3000

年后,其白度低于42.5%,白度保持率低于60%。新型“耐火宣纸”加速模拟老化3000年后的白度甚至仍然明显高于没有老化的传统宣纸。

在加速模拟老化过程中,新型“耐火宣纸”表现出优异的力学性能,加速模拟老化3000年后,“耐火宣纸”的拉伸强度保持率为81.3%;而相比之下,传统生宣纸加速模拟老化3000年后的拉伸强度保持率仅为38%,传统熟宣纸加速模拟老化3000年后的拉伸强度保持率为52.7%。耐火性能测试表明,传统宣纸在火中仅仅几秒钟就迅速燃烧化为灰烬;而新型“耐火宣纸”具有优异的耐高温和耐火性能,长时间在火中灼烧也不会燃烧并保持完好。

此外,新型“耐火宣纸”的制备只需3至4天,制备周期短,制备效率高。新型“耐火宣纸”有望作为耐高温、耐火书法绘画纸,应用于保护珍贵的艺术作品和重要文件免于火灾的损毁。

(新型)