碱式硝酸镍的溶剂热合成调控及其超级电容器性能研究

杨晓玲，张乾，李新华*

温州大学化学与材料工程学院，浙江温州 325035

摘要：以硝酸镍为镍源、尿素为沉淀剂，采用简易一锅溶剂热法成功制备碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)超级电容器电极材料。在保持原料体系、合成工艺路线与文献报道完全一致的基础上，重点对合成温度进行梯度筛选优化。相较于文献 100℃合成工艺，本工作优选 150℃为最佳合成温度，在不增加原料种类、不引入额外添加剂、不复杂化制备流程的前提下，仅通过调控反应温度即可调控碱式硝酸镍微观形貌与晶体结构，显著提升电化学储能性能。电化学测试结果表明，150℃制备的碱式硝酸镍电极相较于 100℃样品具有更优异的比容量、倍率性能与循环稳定性，能量密度实现大幅提升。实际应用表征中，在相同组装与测试条件下，基于 150℃样品组装的器件可点亮 LED 灯亮度更高、发光时间更长，直观印证其优越的储能应用潜力。该制备工艺原料廉价易得、操作流程简单、绿色经济易行，无需复杂设备与繁琐步骤，极具规模化生产及实际电化学储能应用价值。

关键词：碱式硝酸镍；溶剂热合成；温度调控；电化学性能；超级电容器

DOI: 10.57237/j.cse.2026.04.001

Solvothermal Synthesis Regulation of Basic Nickel Nitrate and Its Energy Storage Performance for Supercapacitors

Xiaoling Yang, Qian Zhang, Xinhua Li*

College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

Abstract: Basic nickel nitrate ($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$) was successfully prepared via a facile one-pot solvothermal method using nickel nitrate as the nickel source and urea as the precipitant. On the premise of maintaining the identical raw material system and synthetic route reported in previous literatures, the synthesis temperature was systematically optimized in this work. Compared with the traditional synthetic temperature of 100 °C, 150 °C was determined as the optimal preparation condition. Without introducing extra reagents, additives or complicated post-treatment procedures, the microstructure and crystal structure of $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$ were effectively regulated merely by adjusting the reaction temperature, thereby significantly improving the electrochemical energy storage performance. Electrochemical tests demonstrate that the $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$ electrode synthesized at 150 °C exhibits superior specific capacity, and rate capability with the sample prepared at 100 °C, accompanied by a prominent enhancement in energy density. In practical device tests, the symmetric

*通信作者：李新华，lixinhua01@126.com

收稿日期: 2026-09-26; 接受日期: 2026-10-24; 在线出版日期: 2026-11-14

supercapacitor assembled with the 150 °C-derived sample delivers higher LED luminous brightness and longer lighting duration under identical assembly and test conditions, which intuitively verifies its excellent practical energy-storage potential. This solvothermal strategy features low-cost raw materials, simple operation and eco-friendly fabrication procedures without sophisticated equipment, demonstrating great feasibility for large-scale production and practical electrochemical energy storage applications.

Keywords: Basic Nickel Nitrate; Solvothermal Synthesis; Temperature Regulation; Electrochemical Performance; Supercapacitors

1 引言

超级电容器因功率密度高、充放电速率快、循环寿命长、环境适应性强等优势，已成为新能源储能、便携式电子设备及智能器件领域的核心储能装置之一[1, 2]。电极材料是决定超级电容器电化学性能与实际应用价值的关键核心，开发制备工艺简单、成本低廉、储能性能优异的过渡金属基电极材料成为当前研究热点。

碱式硝酸镍作为典型镍基层状化合物，具有层状结构可调、理论比容量高、氧化还原活性位点丰富等突出优势，且可通过简易溶剂热法实现可控制备，在超级电容器电极材料领域具备良好应用前景[3-6]。现有研究已采用硝酸镍-尿素简易体系在 100℃条件下合成碱式硝酸镍并应用于超级电容器，该工艺仅以廉价镍盐与尿素为原料，合成流程简便、操作门槛低，具备一定实用价值。

然而固定 100℃合成温度所制备的碱式硝酸镍仍存在能量密度偏低、储能性能有待进一步提升的问题，且目前针对该简易体系下温度调控对碱式硝酸镍结构及电化学性能的系统优化研究仍较匮乏[7-9]。基于此，本文在完全沿用文献成熟合成体系与工艺思路基础上，不改变原料配方与基础合成路径，仅通过反应温度筛选优化，探究 150℃合成条件对碱式硝酸镍晶体结构、微观形貌及电化学储荷性能的影响规律。通过电化学性能测试与实际 LED 灯点亮对比实验，验证 150℃优化样品在能量密度及实际储能应用中的显著优势。本研究在保留原工艺低成本、易操作、步骤简化、经济实用核心优点的同时，通过简单温度调控实现材料储能性能跨越式提升，为碱式硝酸镍基电极材料的性能优化及产业化应用提供简便可行的策略与实验依据。

2 实验部分

2.1 实验原料

六水合硝酸镍、尿素，均为分析纯，未进一步纯化处理；实验用水为去离子水。整个合成体系仅采用两种基础原料，组分简单、廉价易得，契合低成本规模化制备需求。

2.2 材料制备

采用文献碱式硝酸镍合成方法[10]，在 100-180℃温度范围内，对合成温度进行梯度筛选优化，结果显示 150℃得到的样品的电化学性能最佳，因此本文仅对 150℃合成的样品进行介绍。精确称取 1.6mmol 六水合硝酸镍($Ni(NO_3)_2·6H_2O$)与 0.005g 尿素，共同溶解于 25mL 乙醇中，磁力搅拌 30 分钟以形成均匀的绿色澄清溶液。随后，将该溶液转移至 50mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中，密封后置于烘箱内，于 150℃下反应 10h。反应结束后，待反应釜在烘箱内自然冷却至室温，收集釜底所得沉淀产物，并采用乙醇与去离子水交替洗涤 6 次，以彻底去除杂质。最后，将洗净的产物置于 60℃鼓风干燥箱中干燥过夜，最终得到浅绿色

的碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)粉末样品。

整个制备过程原料体系不变、合成路线不变、操作步骤一致，仅改变反应温度，工艺简单易行、无繁琐后处理、无需额外助剂，具备极强的重复性与实际推广性。

2.3 电极制备与电化学测试

将制备的碱式硝酸镍样品、导电剂、粘结剂按固定质量比例均匀混合，加入适量溶剂研磨调成均匀浆料，均匀涂覆于泡沫镍集流体上，烘干压片制备工作电极。采用三电极体系进行循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)、电化学阻抗(EIS)测试，对比两种温度样品的比容量、倍率性能、阻抗特性及能量密度、功率密度。

2.4 实际器件组装与 LED 灯测试

以 120℃制备的碱式硝酸镍为电极材料，在与文献[10]相同工艺条件下组装对称超级电容器器件。在统一测试工况下进行 LED 灯点亮对比实验，记录两种器件点亮 LED 的亮度差异及持续发光时长，直观评价材料实际储能应用性能。

3 结果与讨论

3.1 物相与形貌分析

为探究溶剂热温度对碱式硝酸镍晶体结构、物相纯度及结晶度的影响，150℃制备的样品进行 X 射线衍射测试，测试角度 2θ 范围为 5°~80°，结果如图 1 所示。样品的衍射峰位置均与碱式硝酸镍标准卡片(JCPDS No.22-0752)高度匹配，2θ 角为 12.8°、25.8°、33.0°、35.6°、42.4°、52.1°、53.1°的衍射峰，分别对应(001)、(002)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)特征晶面[11]。证明不同温度条件下均可成功制备高纯度六方相 $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$，溶剂热温度的适度调控不会改变材料本征物相。样品的 X 射线光电子能谱(XPS)与文献的结果一致[12-15]，也证明了上述结论。相较于文献[10]，150℃制备的样品的特征衍射峰峰形更尖锐、半峰宽更窄，晶体特征峰强度显著提升。这表明适度提升溶剂热温度，可有效为晶体成核与生长提供热力学驱动力，促进晶粒有序生长、减少晶格缺陷与无序结构，大幅提升材料结晶度。高结晶度的晶体结构能够有效降低电子传输阻力，优化界面电荷传导性能，同时提升材料结构稳定性，为长效循环储能提供结构基础[16-19]。

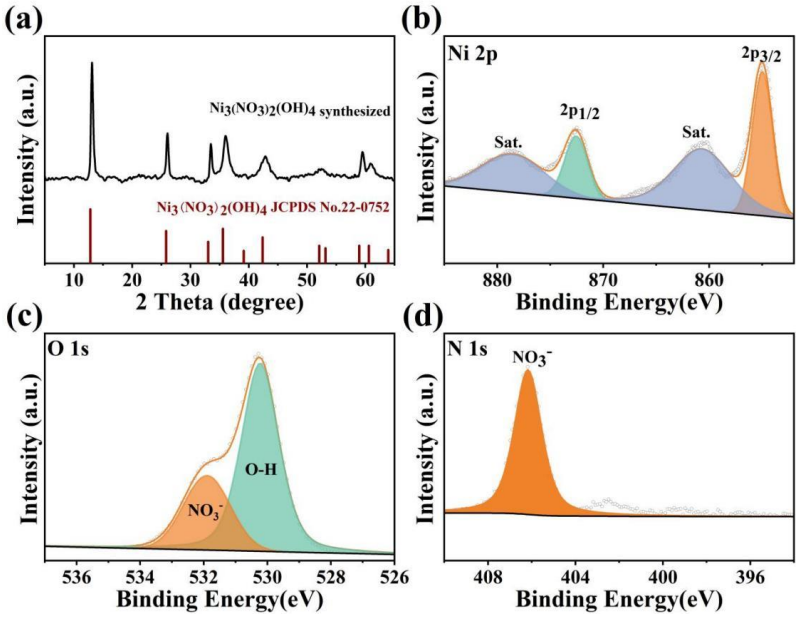


图 1 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)的 XRD (a)与 Ni 2p (b)，O 1s (c)和 N 1s (d)的 XPS 谱

通过场发射扫描电镜直观观察不同水热温度下 $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$ 的微观形貌、结构尺寸与孔隙特征

(图 2)，明确温度对材料微观形貌的调控机制。微观表征结果显示，成功构筑了纳米片自组装的花球状分级结构，片层状纳米结构可为氧化还原反应提供充足活性位点，分级孔隙结构有利于电解液渗透与离子传输。其中，文献中低温 100℃制备的样品，纳米片生长不完全、片层厚度不均，存在大量褶皱堆叠与局部团聚现象，微球结构松散无序，片层间孔隙大小不一、连通性较差。这种缺陷结构会导致部分活性位点被包裹遮挡，同时阻碍电解液离子的快速扩散与迁移，限制电化学性能发挥。当溶剂热温度提升至150℃时，样品微观形貌得到显著优化，纳米片生长均匀、片层厚度轻薄规整，有序组装形成完整的花球状分级结构，片层之间存在丰富且均匀的介孔通道，结构开放度与孔隙连通性大幅提升。该优化的分级多孔结构不仅能够极大增加电极与电解液的有效接触面积，暴露更多电化学活性位点，还可有效缓冲充放电过程中离子嵌入脱出引发的体积形变，抑制结构坍塌，同时缩短离子扩散路径、加速电荷传输，从微观结构层面实现储能性能的全方位提升[20, 21]。

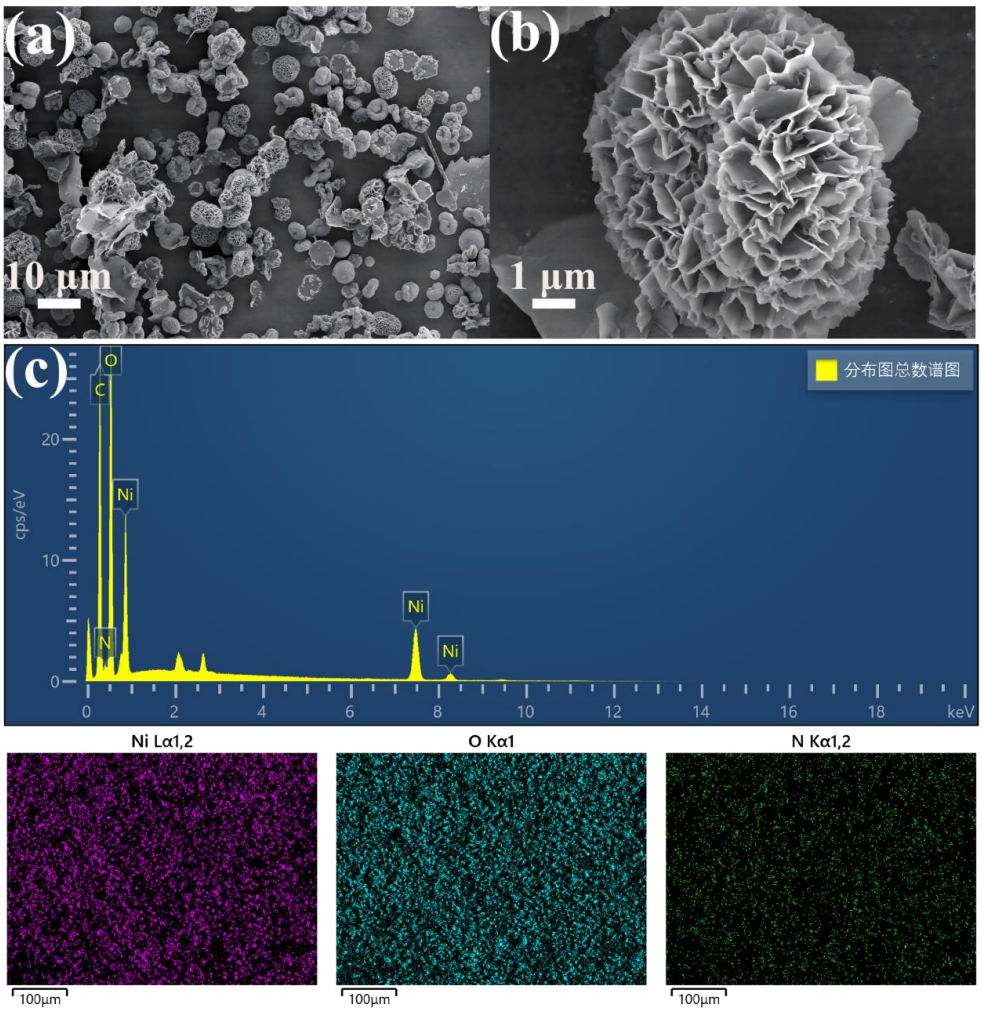


图 2 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)的 SEM (a)，(b)和 EDS 测试的元素分布图(c)

3.2 电化学性能对比

电化学测试结果表明，相较于文献 100℃合成样品，150℃优化制备的碱式硝酸镍电极由于结晶度和有序花球状形貌使其展现出较文献[10]更优异的超电性能 [图 3]。三电极下，1 A g^{-1} 的电流密度下，材料的质量比容量高达 1756.3 F g^{-1}；即使电流密度增大至 10 A g^{-1}，其比容量

仍能保持在 1036.2 F g^{-1}，容量保持率为 59.0%， 展现出良好的倍率性能。

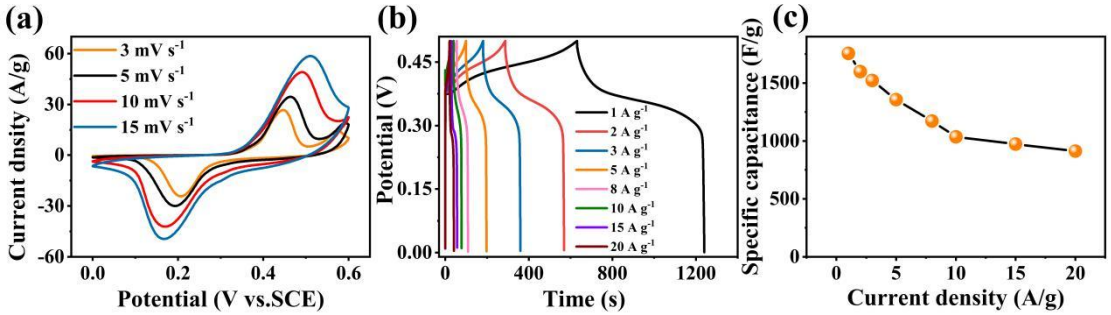


图 3 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)三电极测试体系下的电化学性能：(a)不同扫速下的 CV 曲线，(b)不同电流密度下恒电流充放电曲线，(c)不同电流密度下的比容量

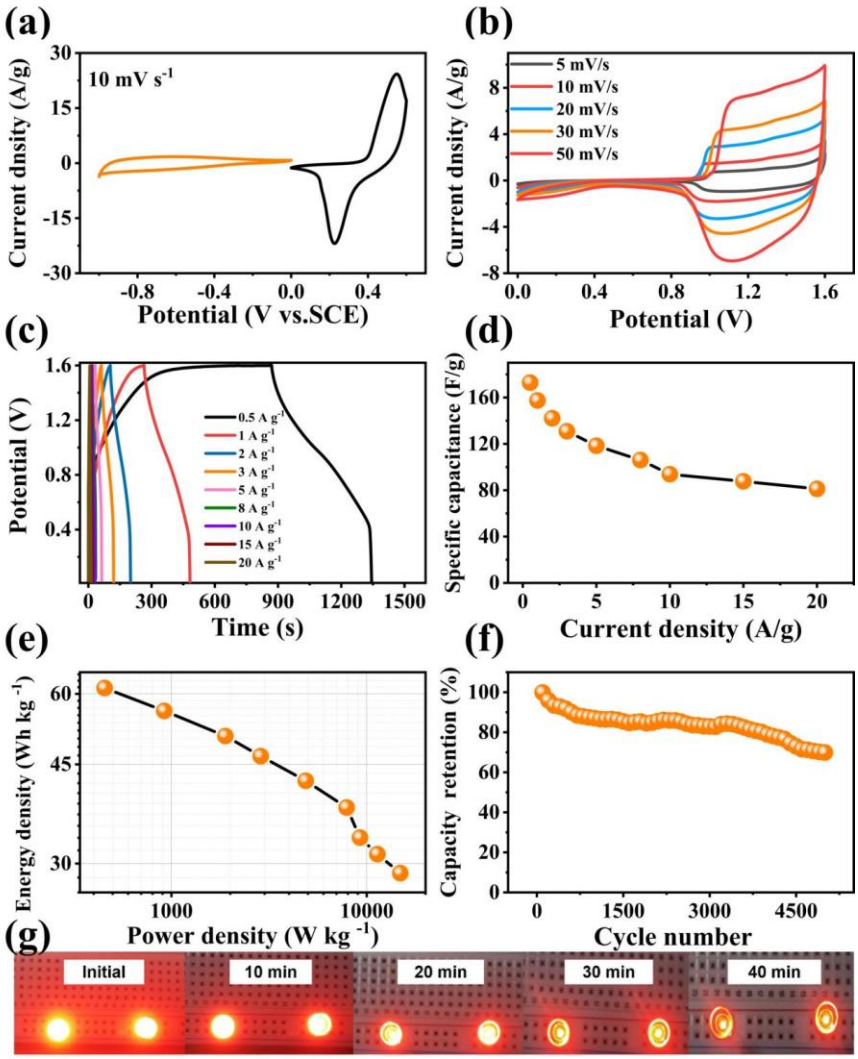


图 4 (a) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)和活性炭(AC)分别在 10 mV s^{-1} 扫速下的 CV 曲线，(b) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$//AC ASC 不同扫速下的 CV 曲线(电压窗口为 0-1.6 V)，(c) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$//AC ASC 不同电流密度下的 GCD 曲线，(d) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$//AC ASC 在不同电流密度下的比容量，(e) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$//AC ASC 的 Ragone 图，(f) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$//AC ASC 循环性能图，(g) 碱式硝酸镍($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$//AC ASC 的 LED 灯点亮实验

尤为突出的是，优化后样品能量密度得到大幅度提高。以碱式硝酸镍为正极、活性炭(AC)材料为负极的非对称超级电容器(ASC)，在 0.5 至 20 A g^{-1} 的宽电流密度范围内，器件的比容量从 172.9 F g^{-1} 平稳降至 87.5F g^{-1}。所有 GCD 曲线均呈现高度对称的三角形轮廓，印证了其高效的法拉第反应动力学和出色的库伦效率[22, 23]。器件在功率密度为 455 W kg^{-1} 时，能量密度高达 61.5 Wh kg^{-1}；即使功率密度提升至 7900 W kg^{-1}，能量密度仍能维持在 37.7 Wh kg^{-1}。这一性能显著优于多种已报道的碱式硝酸镍及其复合材料超级电容器，如 $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$@MnO_2 (36.5 Wh kg^{-1}) [24]、多孔 Ni3(NO3)2(OH)4 纳米片 (33.2 Wh kg-1) [25]及钴掺杂 $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$ 多孔纳米片(44.8Wh kg^{-1}) [26]等体系，凸显了其在高性能储能领域的应用优势。究其原因，适宜的 150℃反应温度有利于完善晶体结构、优化微观形貌、降低离子传输阻抗，加快氧化还原反应动力学进程，从而实现容量与能量密度同步提升。经过 3500 次循环后，器件仍能保持 83.3 %的初始容量，体现了良好的长期运行稳定性。

3.3 实际 LED 灯应用对比

按照文献[10]的测试条件，在测试环境完全一致的前提下，用三个 ASC 器件串联，充电 5 分钟后进行两个 LED 灯点亮实验。结果显示：基于 150℃碱式硝酸镍的器件点亮的 LED 灯在相同时间内发光亮度更高，尤其在 40 分钟后仍有相当亮度。该宏观直观现象直接印证 150℃优化样品更高的能量密度与实际储能输出能力，充分体现温度优化策略的实用价值。

3.4 工艺优势分析

本研究完全沿用文献简易合成体系，仅通过简单调控反应温度即可实现性能大幅提升，无需更换原料、无需添加助剂、无需改变化合流程、无需增加操作步骤。整个制备工艺原料经济、操作简便、条件温和、重复性好，既保留了原工艺简单实用、适合工业化量产的优势，又通过低成本工艺优化突破了原有材料能量密度偏低的瓶颈，在实际电化学储能器件应用中具备极强的竞争力与推广前景。

4 结论

在硝酸镍 - 尿素简易合成体系制备碱式硝酸镍超级电容器电极材料基础上，通过反应温度定向优化，确立 150℃为最佳合成工艺温度。仅调控反应温度即可有效优化碱式硝酸镍结晶度与微观形貌，增加电化学活性位点、加速离子传输与氧化还原反应动力学。相较于文献 100℃制备样品，150℃优化电极材料电化学储荷性能显著提升，能量密度实现大幅突破；相同条件下器件点亮 LED 灯亮度更高、续航时间更长，实际应用效果优势明显。

该工艺全程采用廉价基础原料，合成方法简单、操作流程简便、无需复杂改性与额外添加剂，兼顾经济性与可实用性。本工作通过简易温度调控策略，在不改变原有简易制备路线的前提下实现镍基电极材料储能性能升级，为高性能碱式硝酸镍超级电容器电极材料的可控合成与实际储能应用提供了一种简单、高效、可规模化推广的新思路。

参考文献

[1] WEI Y M, KUMAR K D, ZHANG L, et al. Pseudocapacitive materials for energy storage: properties, mechanisms, and applications in supercapacitors and batteries[J]. Frontiers in Chemistry, 2025, 13: 1636683. https://doi.org/10.3389/fchem.2025.1636683

[2] GHARANLI S, GHARIB A, MOHARRAMNEJAD M, et al. Environmentally friendly Nickel-based nanocomposites for energy storage: A review of supercapacitor and battery-type Mechanisms[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 122: 116509. https://doi.org/10.1016/j.est.2025.116509

[3] YI X, KIRK C, ROBERTSON N, Retaining precursor morphology: in-situ growth of Ni2P and Ni(PO3)2 for advanced hybrid supercapacitor electrodes[J]. Journal of Physics: Energy, 2025, 7: 045022. https://doi.org/10.1088/2515-7655/ae06c6

[4] RANGARAJU H, MATHESWARAN P, CHEN P Y, et al. Tailored nanoarchitectonics of PPy/g-C3N4/MnO2 hybrid on NiCo LDH for enhanced energy storage in Supercapacitors[J]. FlatChem, 2025, 52: 100897. https://doi.org/10.1016/j.flatc.2025.100897

[5] WU Y, LIU Q, WANG J, et al. Effectively Morphology-controlled NiMn layered double hydroxide microflowers by conductive silver nanowires for supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2023, 460: 142623. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142623

[6] LI X, REN J, SRIDHAR D, et al. Progress of layered double Hydroxide-based materials for Supercapacitors[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7: 1520–1561. https://doi.org/10.1039/d2qm01346k

[7] OJODUN O E, IMOISILI P E, JEN T C, Effects of conductivity enhancement and morphological changes of nickel oxide on supercapacitor performance: a review[J]. Energy Technology, 2025, 13: 2500362. https://doi.org/10.1002/ente.202500362

[8] LEE W, CHOI M, KIM M, et al. Pinning effects of heavy elements for the structural stability of Ni-based layered oxides[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10: 4527–4534. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.5c02563

[9] WANG S, TAN G, LI W, et al. Influence of nickel-content and cycling rate on the phase behavior of layered nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17: 21122–21132. https://doi.org/10.1021/acsami.4c21038

[10] VEANN C, MAENSIRI S, Effect of urea concentration on the hydrothermal synthesis of porous Ni3(NO3)2(OH)4 nanosheet-assembled microspheres with enhanced electrochemical performance for supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 150: 119988. https://doi.org/10.1016/j.est.2025.119988

[11] ZHOU J, LIN Z, REN H, et al. Layered intercalation materials[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2004557. https://doi.org/10.1002/adma.202004557

[12] HU J, WANG X L, XU Q J, et al. Facile synthesis of Ni anchored on N-doped carbon nanotube as cathodic electronic conductive agent for thermal battery[J]. Materials Letters, 2024, 360: 136041. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136041

[13] YANG C, LI Y D, CAO L J, et al. Engineering FeOOH/Ni(OH)2 heterostructures on Ni3S2 surface to enhance seawater splitting[J]. Rare Metals, 2024, 43: 1989–1998. https://doi.org/10.1007/s12598-023-02590-9

[14] YAO Z, YAO J, LUO H, et al. Cu/Ni (OH)$_2$ nanocomposites for efficient and stable electrocatalysis nitrate reduction reaction to ammonia[J]. Materials Letters, 2024, 364: 4. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136324

[15] ZHANG Y, YUE P, ZHANG C, et al. Facile synthesis of three-dimensional interconnected porous carbon for high performance supercapacitor[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 139: 110497. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109941

[16] XU J, LIU L, ZHANG P, et al. EDTA-induced growth of nickel hydroxychloride nanosheet networks on multilayer graphene for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 177751. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177751

[17] BEN ZAROUALA K, ELHATIMI W, LAHKALE R, et al. Enhancing the light absorption and dielectric properties of nitrate intercalated Zn-Al Layered double hydroxide through anionic exchange with Ethylenediaminetetraacetate[J]. Applied Clay Science, 2023, 238: 106928. https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106928

[18] GLAND J L, FISHER G B, MITCHELL G E, Vibrational characterization of adsorbed NH on the Ni(111) surface[J]. Chemical Physics Letters, 1985, 119: 89–92. https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85426-9

[19] SHENG Q, WANG Y, ZHANG P, et al. Highly dispersed Ni on defective carbon with metal-support interaction for efficient and selective cinnamaldehyde hydrogenation[J]. Applied Surface Science, 2024, 666: 160369. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160369

[20] SHANG S, XUE K, CHEN D, et al. Preparation and characterization of rose-like NiO nanostructures[J]. CrystEngComm, 2011, 13: 5094. https://doi.org/10.1039/c0ce00975j

[21] QI L, CHENG B, HO W, et al. Hierarchical Pt/NiO hollow microspheres with enhanced catalytic performance[J]. ChemNanoMat, 2015, 1: 58–67. https://doi.org/10.1002/cnma.201400013

[22] LIU T, WANG X, JIANG X, et al. Mechanism of corrosion and sedimentation of nickel electrodes for alkaline water electrolysis[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 303: 127806. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127806

[23] URSO M, PRIOLO F, MIRABELLA S, Investigating the charge-discharge behaviour of Ni(OH)2 nanowalls[J]. Applied Surface Science, 2020, 534: 147585. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147585

[24] LI Y J, SUN W Q, GAO B, et al. Two-step hydrothermal synthesis of Ni3(NO3)2(OH)4@MnO2 heterojunction supported α-MnO2 material on foam nickel for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7: 11126–11134. https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02162

[25] SHI M, CUI M, KANG L, et al. Porous Ni3(NO3)2(OH)4 nano-sheets for supercapacitors: facile synthesis and excellent rate performance at high mass loadings[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 678–686. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.012

[26] XIE L, SHI M, KIMURA H, et al. Facile synthesis of cobalt-doped Ni3(NO3)2(OH)4 porous nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33: 17284-17294. https://doi.org/10.1007/s10854-022-08604-z