文章编号: 1007 - 4252(2023)04 - 0004 - 265 DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0035

泡沫镍@石墨烯水凝胶@镍钴氢氧化物的制备及其超级电容性能

季鸣童[1,*],于雪寒[1,2]

(1. 东北石油大学秦皇岛校区,河北 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学环境与化学工程学院,河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用水热法将石墨烯生长到泡沫镍上,获得泡沫镍@石墨烯水凝胶基底材料(NF@GH),再以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为导向剂,在 120 ℃下水热反应后得到 NF@GH@NiCoLDH。并研究了石墨烯水凝胶对 NF@GH@NiCoLDH 复合材料电化学性能的影响。1 mA cm^{-2} 电流密度下 NF@GH@NiCoLDH 的比容量可达 3658 mF cm^{-2},15 mA cm^{-2} 时的比容量保持率为 67.5%,高于 NF@NiCoLDH(58%);10000 次循环后的容量保持率为 62%(15 mA cm^{-2}),具有较好的循环稳定性和倍率性能。以 NF@GH@NiCoLDH 为正极材料组装的不对称超级电容器比容量为 909 mF cm^{-2}(1 mA cm^{-2}),器件的最高能量密度为 0.25 mWh cm^{-2}(功率密度为 0.7 mW cm^{-2})。

关键词: 镍钴氢氧化物; 石墨烯水凝胶; 泡沫镍; 超级电容器

中图分类号: TM53,TB333 **文献标志码:** A

Preparation of foam nickel@ graphene hydrogel@ nickel cobalt hydroxides and the supercapacitive performance

JI Ming-tong[1,*],YU Xue-han[1,2]

(1. Northeast Petroleum University at Qinhuangdao, Qinhuangdao, Hebei 066004, China;
2. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract: Graphene was grown on foam nickel to obtain Ni foam@ graphene hydrogel (NF@GH) by hydrothermal method, and then using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as guiding agent, NF@GH@NiCoLDH was obtained by hydrothermal treatment at 120 ℃. The effect of graphene hydrogel on the electrochemical properties of the NF@GH@NiCoLDH composite was also investigated. The specific capacitance of NF@GH@NiCoLDH could reach 3658 mF cm^{-2} at 1 mA cm^{-2}, and the retention rate of the specific capacitance is 67.5% at 15 mA cm^{-2}, which is higher than that of NF@NiCoLDH (58%). And 62% of the capacitance is retained after 10000 cycles at 15 mA cm^{-2}, showing good cycle stability and rate performance. The asymmetric supercapacitor device was assembled with NF@GH@NiCoLDH as the positive electrode, which has a specific capacitance of 909 mF cm^{-2} at 1 mA cm^{-2}, and the maximum en-

收稿日期: 2023-08-14; **修订日期:** 2023-08-28

作者简介: 季鸣童(1981-),男,硕士,副教授,主要研究方向为超级电容器电极材料(E-mail: 2008little@163.com).

ergy density of the device is 0.25 mWh cm^{-2}, when the power density is 0.7 mW cm^{-2}.

Key words: nickel cobalt hydroxide; graphene hydrogel; nickel foam; supercapacitor

0 引言

由于与电解质接触次数多、层间距大和扩散路径宽等优势,过渡金属化合物被认为是电化学储能最有效的材料之一[1]。与单金属氢氧化物或氧化物相比,二元金属(氢)氧化物材料因其比容量更高、能量密度和功率密度更高。在双金属(氢)氧化物中,镍钴体系受到较为广泛的关注,除了因为它们的原材料来源丰富、毒性弱以及理论比容量高等诸多优良特性[1],更重要的是镍和钴的物理、化学性质相似、有多种氧化还原价态和高离子交换能力[2]可以提高超级电容器的比容量和能量密度。虽然镍钴(氢)氧化物能提供更好的电化学性能,但是因材料固有的导电性差、团聚现象以及结构缺陷等问题,使其在超级电容器的应用中受到限制。在目前的研究中,改善镍钴(氢)氧化物固有缺陷的方法一般有三种:①是直接将电极材料与泡沫镍进行原位复合,设计自支撑复合电极,这种方法可以避免粘结剂的使用,从而避免电极材料死区的产生,也可以有效提高电极表面三维结构的利用率,促进电荷在电极材料与导电基底之间的转移[3-4]。②是将其与石墨烯进行复合,既可以缓解镍钴(氢)氧化物在充放电过程中发生的体积变化和团聚,同时也可以提升镍钴金属化合物的倍率和长循环寿命等,此外,二者的复合还可以提高电子和离子在电极材料中的传输速率[5-7]。③是将镍钴(氢)氧化物与石墨烯凝胶复合,利用两种材料之间的协同效用,以及石墨烯凝胶独特的三维微观结构,可以提高复合材料的电化学性能[8-9]。

Wu 等[10]制备了三维花瓣状多孔结构的镍钴双金属氢氧化物/多层石墨烯复合材料,1 A g^{-1}的电流密度下比容量为 1212.75 F g^{-1},在 6 A g^{-1}的电流密度下循环 3000 次后仍保留 80.5%的初始容量值。Kiran 等[11]制备了树突细胞状镍钴水滑石@还原氧化石墨烯,1 A g^{-1}下比电容约 2640 F g^{-1}。Zhang 等[12]通过在碳纤维上原位生长垂直的镍钴水滑石纳米片,获得的复合电极材料在 15 A g^{-1}的电流密度下循环 8000 次后稳定性优异,可以保持初始电容的 93%。Zheng 等[13]制备的镍钴铝氢氧化物/还原氧化石墨烯呈现处一种独特的褶皱纱状形态,电化学测试结果显示该材料具有突出的比容量(1 A g^{-1}时 1544 F g^{-1}),即使在大电流(40 A g^{-1})下也具有较好的容量保持率(108 F g^{-1}),循环稳定性也很优异(在 10 A g^{-1}的电流密度下循环 2000 次后保持了 1343 F g^{-1}的比容量,并未观察到电容的明显衰减)。

石墨烯水凝胶(GH)的含氧基团会增加电极的表面润湿性,可作为一种优秀的导电基底。然而,多元金属氢氧化物与石墨烯凝胶的复合材料会发生聚集现象,这将大大限制复合材料在能量存储方面的应用。综合各文献的研究,本实验中,我们在泡沫镍(NF)上水热生长三维多孔的石墨烯水凝胶(NF@GH),在 NF@GH 基底材料上构造镍钴氢氧化物(NiCoLDH)纳米结构(NF@GH@NiCoLDH)作为超级电容器的正极材料。NF@GH 材料中的含氧官能团,可以增加电极的表面润湿性并提供额外的法拉第反应;同时 NF@GH 具有丰富的多孔结构,这将提供丰富的活性位点和电子传输通路;NiCoLDH 纳米结构生长在 NF@GH 的三维孔壁上,形成一种开放的结构,该结构有利于提高材料的电化学性能。

1 实验

1.1 材料制备

1.1.1 氧化石墨烯(GO)的制备

本实验中所用试剂皆为分析纯。将三口烧瓶固定在恒温水浴锅中,并向其中加入冰水以保持 0 ℃,称取 1.5 g 天然石墨粉于三口烧瓶中,随后量取 180 mL 硫酸和 20 mL 磷酸在强搅拌的情况下缓慢加入到三口烧瓶中,再称取 9 g 高锰酸钾在冰水浴下缓缓加入烧瓶内,保持冰水浴 2 h 后,缓慢升温到 35 ℃并保温半小时,再升温到 50 ℃保温 8 h,将制备好的溶液加入到 200 mL 冰水中,加入 5 mL 30%过氧化氢,溶液随之变为金黄色。将所得金黄色溶液用 5%的盐酸洗涤数次,再将溶液转移至透析袋内进行透析处理,直至溶液变为中性,冻干后得到粉末状的 GO。

1.1.2 NF@GH 的制备

量取 12 mL 去离子水和 18 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)置于烧杯中,再称取 1.1.1 制备的 2000

目和 5000 目 GO 各 25 mg 加入到混合溶液中，搅拌均匀后超声 1 h，得到分散均匀的 GO 溶液，将 GO 溶液转移至 100 mL 反应釜中，釜内装有 50 片 1 cm ×1 cm 的泡沫镍，将反应釜于 180 ℃下水热反应 12 h，待其降至室温后取出泡沫镍，用去离子水冲洗掉表面的松散粉末，然后振荡 30 min，将所得 NF@GH 于去离子水中浸泡过夜，备用。

1.1.3 NF@GH@NiCoLDH 的制备

分别称取 145.4 mg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、291.0 mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及 135.0 mg 尿素于 30 mL 去离子水中溶解，再加入 110 mg 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)，超声 30 min，将溶液转移至 100 mL 反应釜内，将 1.1.2 所得 NF@GH 的表面水分吸干后浸入反应釜中，约 30 min 后，溶液充分浸泡润湿 NF@GH，将反应釜至于烘箱中，120 ℃下反应 10 h。反应完成后自然冷却至室温，取出泡沫镍分别用去离子水和无水乙醇反复清洗，冻干后得到复合材料 NF@GH@NiCoLDH。泡沫镍上的负载质量约为 4.4 mg cm^{-2}。为对比研究石墨烯凝胶对复合材料的形貌以及电化学性能的影响，将基底材料换为裸 NF，其他步骤同上，即可制得 NF@NiCoLDH 复合材料。

1.2　结构与形貌表征

结构表征采用 X-射线衍射(XRD，Rigaku D-max-2500/PC)，拉曼光谱(HORIBA Xplora Plus)，X 射线光电子能谱(XPS，Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)；形貌表征采用扫描电子显微镜(SEM，Zeiss SUPRA55)，透射电子显微镜(TEM，Hitachi HT7700)。

1.3　电化学性能测试

1.3.1 测试仪器及体系

循环伏安(CV)及电化学阻抗(EIS)测试使用上海辰华 CHI660E 电化学工作站，EIS 的测试频率为 10^{-2} HZ ~ 10^{5} HZ，振幅为 5 MV；恒流充放电(GCD)测试使用深圳新威 BTS-4000 充放电仪。

电极片电化学性能测试使用三电极体系，NF@GH@NiCoLDH 为研究电极，汞/氧化汞电极为参比电极，铂片电极为辅助电极，6 M KOH 为电解液。

1.3.2 不对称超级电容器(ASC)的组装

负极材料制备方法如下：称取 2000 目和 5000 目的 GO 各 50 mg，置于 25 mL 去离子水中，再向其中加入 5 mg 碳纳米管(CNT)。将悬浮液搅拌并超声 2 h，直至分散均匀，再向其中加入 200 mg 抗坏血酸搅拌均匀。将上述溶液转移至 50 mL 反应釜内，于烘箱中(90 ℃)反应 3 h，得到 CNT 掺杂的石墨烯水凝胶，记作 MG/CNT。

以 MG/CNT 为负极材料，正极材料为 NF@GH@NiCoLDH 复合材料，组装不对称超级电容器器件，测试前将电极片于电解液中浸泡 24 h。

2　结果与讨论

2.1　结构表征

图 1 是 NF@GH@NiCoLDH 和 NF@NiCoLDH 两种复合材料的 XRD 谱图。2θ 角为 19.3°、33.1°、38.5°、59.1°、62.7 °附近的衍射峰对应于 NiCoLDH 的(001)、(100)、(101)、(110)、(003)晶面，与标准卡片 JCPDS No.40-0216[14] 的匹配度很高。2θ 角为 44.9°、52.5°、76.9°处的三个极为尖锐的衍射峰则对应于泡沫镍基底中的镍。可以发现，在不添加石墨烯凝胶的情况下，镍钴水滑石的特征峰强度变弱并伴随某些特征峰的消失，说明石墨烯凝胶的存在会影响 NiCoLDH 的结晶度。

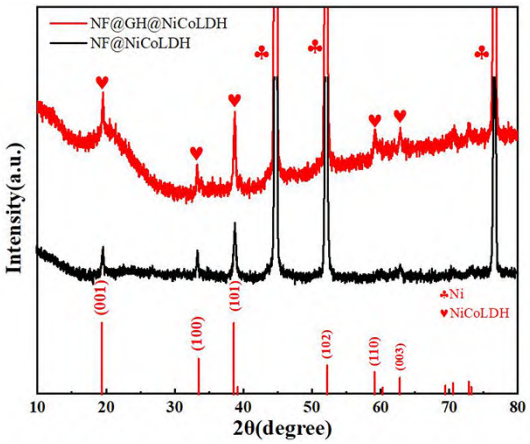

图 1　NF@NiCoLDH 和 NF@GH@NiCoLDH 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of NF@NiCoLDH and NF@GH@NiCoLDH.

进一步通过拉曼、XPS 研究 NF@GH@NiCoLDH 的结构。NF@GH@NiCoLDH 和 NF@GH 的拉曼谱图如图 2 所示。从拉曼谱图中可以看出两种材料在 1344 cm^{-1}、1596 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处均出

现较强峰，由于样品中存在石墨烯，因而可判断这两个峰分别对应于石墨烯的 D 带、G 带和 2D 带[15]。其中，D 带的出现来自于缺陷结构中无序 sp^3 杂化碳的伸缩振动，可以反应出石墨烯缺陷的多少；G 带的出现与碳材料 sp^2 型碳原子在面内的振动有关；而 2D 带则可以反映石墨烯的形成[16]。与 NF@ GH 相比，NF@ GH@ NiCoLDH 中 D 带和 G 带的强度明显降低，表明在 NF@ GH 材料上面成功负载了 NiCoLDH。位于 452 cm^{-1} 和 517 cm^{-1} 处的谱带略有差异，这可能是由 Ni-O(H) 键和 Co-O(H) 键的拉伸振动引起的[17]。

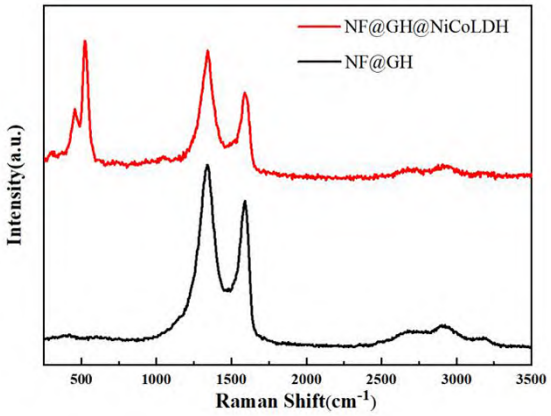

图 2 NF@ GH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 的拉曼光谱图

Fig. 2Raman spectra of NF@ GH and NF@ GH@ NiCoLDH.

NF@ GH@ NiCoLDH 复合材料的 XPS 谱图如图 3 所示。由全谱图 3(a) 可证实复合材料中镍、钴、氧和碳的存在。图 3(b) 为 C1s 谱，通过高斯分峰拟合解谱出三个峰，在结合能位于 284.8 eV、286.66 eV 和 289.04eV 处三个明显的峰，分别对应于 C-C/C=C、C-O-C/C-O 和 C=O 基团。O1s 谱在 531.51 eV 和 530.97 eV 处解谱出两个峰，见图 3(c)，分别索引到 NF@ GH@ NiCoLDH 中的 M-O 和 M-O-H (M=Ni 或 Co)。在图 3(d) 的 Ni2p 谱中，观察到两个位于 854.92 eV 和 872.55 eV 的强峰，分别与 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 能级对应，它们之间的间隙为 17.63 eV，由于 Ni^{2+} 的自选轨道特征，在 860.74 eV 和 879.29 eV 处发现两个伴峰存在，表明镍以二价离子的形式存在[18]，并在 860.74 eV 和 879.24 eV 处观察到两个卫星峰(Sat.)。Co2p 谱可以解谱为两个自旋轨道峰和两个卫星峰，见图 3(e)，在 780.8 eV 和 796.8 eV 结合能处出现的两个自选轨道峰归属 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$，两个较弱的振荡卫星峰位于 786.3 eV 和 802.5 eV 处[19]。

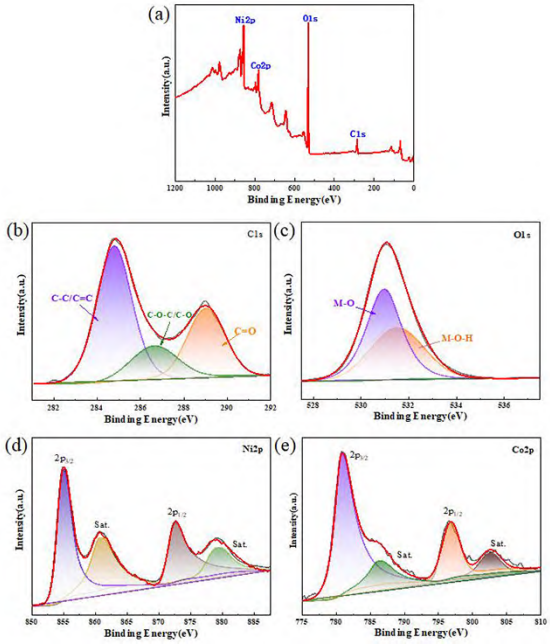

图 3 NF@ GH@ NiCoLDH 的 XPS 图：(a) 全谱；(b) C1s；(c) O1s；(d) Ni2p；(e) Co2p

Fig. 3XPS spectra of (a) full survey, (b) C1s, (c) O1s, (d) Ni2p and (e) Co2p for NF@ GH@ NiCoLDH.

2.2 形貌表征

NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 的 SEM 图如图 4 所示。可以看到，无论有无石墨烯的加入，NiCoLDH 的形貌都呈现针状，NF@ NiCoLDH 的纳米针状交错在一起形成花状(图 4a-b)，而 NF@ GH@ NiCoLDH 纳米针交错生长在大比表面积的石墨烯基底上，呈现为海胆状样貌(图 4c-d)。针状结构生长在 NF@ GH 的三维孔壁上可以更好的使电解质溶液透过，并更高效的与电极材料接触。

利用高分辨透射电镜(HRTEM) 对 NF@ GH@ NiCoLDH 复合材料的形貌做进一步观察，如图 5 所示。在图 5(a) 中可以观察到 NiCoLDH 的纳米针结构，这与 SEM 相对应。图 5(b) 是更高放大倍数的 TEM 图，可以观察到晶格条纹间距为 0.323 nm，与 NiCoLDH 的(110) 晶面对应。

图 6(a) 所示为能谱(EDS) 测试的 NF@ GH@ NiCoLDH 复合材料中各元素占比，图 6(b) 所示 SEM 图中 Ni、Co、C、O 各元素的分布情况依次如图 6(b-f) 所示，Ni、Co 元素在复合材料中分布均匀，由

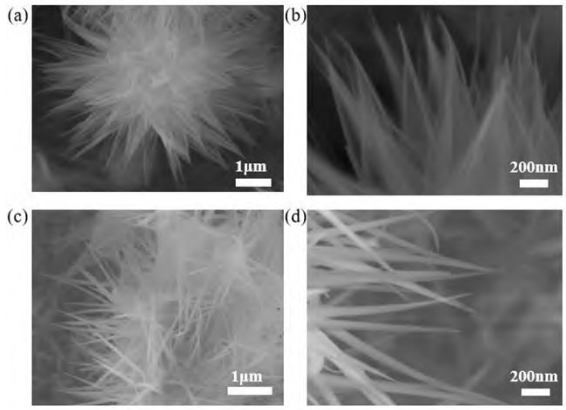

图 4（a）、（b）NF@ NiCoLDH 的 SEM 图；（c）、（d）NF@ GH@ NiCoLDH 的 SEM 图

Fig. 4SEM images of（a），（b）NF@ NiCoLDH and（c），（d）NF@ GH@ NiCoLDH

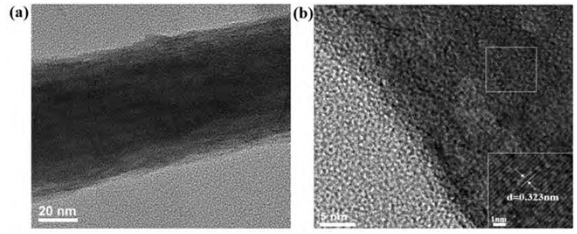

图 5　NF@ GH@ NiCoLDH 的 HRTEM 图：（a）低倍；（b）高倍

Fig. 5 HRTEM images of NF@ GH@ NiCoLDH:（a）Low multiple and（b）High multiple.

此也可确定复合材料中石墨烯的存在。

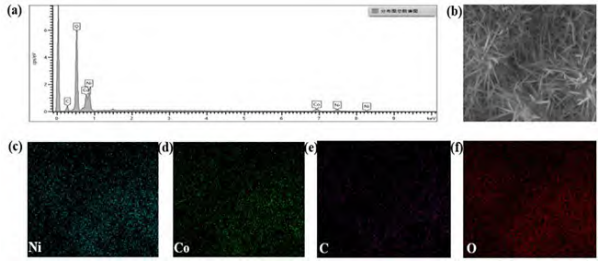

图 6　NF@ GH@ NiCoLDH 的 EDS：（a）各元素占比；（b）SEM 图；（c-f）Ni、Co、C、O 元素分布图

Fig. 6EDS of NF@ GH@ NiCoLDH:（a）The proportion of elements，（b）SEM image and（c-f）SEM element mapping of Ni，Co，C and O.

2.3　电化学性能

图 7（a）、（b）分别为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 在电压窗口 0～0.6 V，扫速 5～100 mV s^{-1}下的 CV 曲线图。由图可见，CV 曲线的峰电流随着扫速的增加向两侧移动，同时峰值电流随之变大，高扫速下的 CV 曲线形状没有明显改变，表明材料具有较好的可逆性和倍率性能[20]。图 7（c）、（d）分别为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 在 1、2、5、10、15 mA cm^{-1}下的 GCD 曲线，电位窗口 0～0.4 V。由图可见，两种材料的 GCD 曲线均呈现准三角形的形状，表明复合材料的赝电容特性。

图 7（a）、（b）分别为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 在电压窗口 0～0.6 V，扫速 5～100 mV s^{-1}下的 CV 曲线图。由图可见，CV 曲线的峰电流随着扫速的增加向两侧移动，同时峰值电流随之变大，高扫速下的 CV 曲线形状没有明显改变，表明材料具有较好的可逆性和倍率性能[20]。图 7（c）、（d）分别为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 在 1、2、5、10、15 mA cm^{-1}下的 GCD 曲线，电位窗口 0～0.4 V。由图可见，两种材料的 GCD 曲线均呈现准三角形的形状，表明复合材料的赝电容特性。

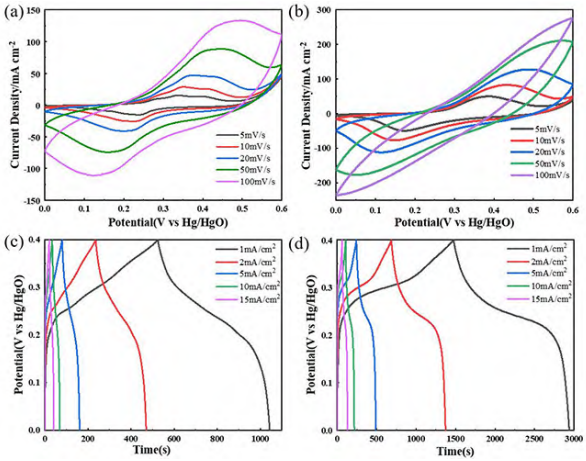

图 7　不同扫描速度下的 CV 曲线：（a）NF@ NiCoLDH，（b）NF@ GH@ NiCoLDH；不同电流密度下的 GCD 曲线：（a）NF@ NiCoLDH，（b）NF@ GH@ NiCoLDH

Fig. 7CV curves at various scan rates of（a）NF@ NiCoLDH，（b）NF@ GH@ NiCoLDH and GCD curves at various current densities of（a）NF@ NiCoLDH，（b）NF@ GH@ NiCoLDH.

图 8 为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 的电化学性能比较。图 8（a）为 5 mV s^{-1}扫速下的 CV 曲线，可以明显看出 NF@ GH@ NiCoLDH 闭合曲线所围成的面积更大，说明 NF@ GH@ NiCoLDH 的比容量更高，这可能是由于复合材料中石墨烯凝胶

的三维多孔结构为离子传输提供了更多通道，从而有利于材料电化学性能的提高。图 8(b) 为 1 mA cm^{-2}电流密度下的 GCD 曲线，NF@ GH@ NiCoLDH 具有更长的放电时间，这也说明 NF @ GH @ NiCoLDH 比 NF@ NiCoLDH 具有更高的比容量。图 8(c) 所示为倍率性能对比，NF@ GH@ NiCoLDH 在 1 mA cm^{-2}电流密度下的比容量为 3658 mF cm^{-2}，在 15 mA cm^{-2}电流密度下的比容量为 2470 mF cm^{-2}，电容保持率为 67.5%; 而 NF@ NiCoLDH 的电容保持率为 58%，说明石墨烯凝胶的加入可以改善复合材料倍率性能。图 8(d) 为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH @ NiCoLDH 的 EIS Nyquist 图，两种材料在 x 轴的截距均较小，表明较小的等效串联电阻[21]。

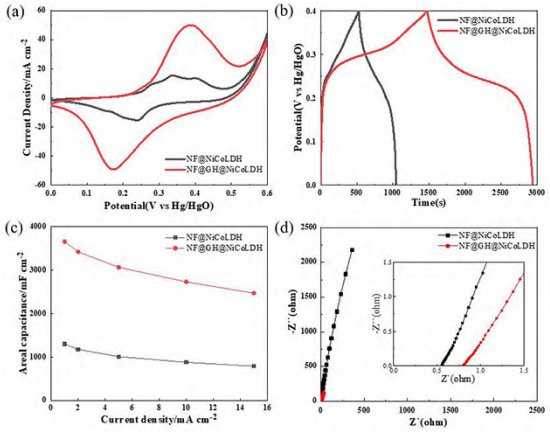

图 8 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 的电化学性能对比: (a) CV 曲线(5 mV s^{-1}) ; (b) GCD 曲线(1 mA cm^{-2}) ; (c) 倍率性能; (d) EIS 的 Nyquist 图

Fig.8 The comparison of electrochemical properties of NF@ NiCoLDH and NF@ GH@ NiCoLDH: (a) CV curves (5 mV s^{-1}) , (b) GCD curves (1 mA cm^{-2}) , (c) Rate performance and (d) Nyquist plots for EIS.

图 9(a) 、(b) 分别为 NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH @ NiCoLDH 在 15 mA cm^{-2}电流密度下进行 10000 次的充放电循环的循环稳定性及库伦效率。长循环测试中，NF@ NiCoLDH 和 NF@ GH@ NiCoLDH 的库伦效率均保持在 100%。由图 9(a) 可见，NF@ NiCoLDH 在开始的 3000 次循环中比容量下降较快，大约下降到初始容量的 57.5%，这可能是由于最初的循环中电极材料与电解液浸润不佳; 6000 圈循环后，比容量逐渐趋于稳定，容量保持在初始容量的 50%左右，大约为 376 mF cm^{-2}，循环 10000 次后容量保持率为 45%，比容量值为 337 mF cm^{-2}。图 9 (b) 中，NF@ GH@ NiCoLDH 在前 2000 圈循环中电容下降速度快，从初始比容量(2453 mF cm^{-2}) 下降到 1612 mF cm^{-2}，衰减了 34.3%; 循环 2000 圈后趋于稳定，10000 次循环后，比容量降至约 1520 mF cm^{-2}，电容保持率约为 62%。以上数据表明，NF@ GH@ NiCoLDH 的循环稳定性更好，分析原因可能是由于 GH 的存在稳定了复合材料的结构，同时 NF@ GH 的三维多孔结构为电极材料和电解液提供了更大的接触面积。

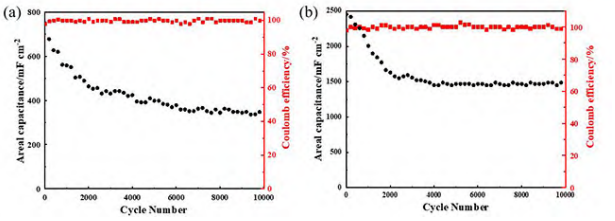

图 9 循环稳定性(15 mA cm^{-2}) 和库伦效率: (a) NF@ NiCoLDH; (b) NF@ GH@ NiCoLDH

Fig. 9Cycle stability at 15 mA cm^{-2} and coulombic efficiency of (a) NF@ NiCoLDH and (b) NF@ GH@ NiCoLDH.

为了进一步研究 NF@ GH@ NiCoLDH 作为电极材料在超级电容器中的应用，以 NF @ GH @ NiCoLDH 和 MG/CNT 分别作为正、负极材料组装不对称超级电容器器件(记作 NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT) 。图 10(a) 显示了在 5 mV s^{-1}扫速下正、负极材料的 CV 曲线，负极的电为窗口选择为-1～0 V，正极的电位窗口为 0～0.45 V。NF @ GH @ NiCoLDH//MG/CNT SC 于 5～100 mV s^{-1}扫描速率下的 CV 曲线如图 10(b) 所示，组装后的器件位窗口在 0～1.45 V，随着扫速增大到 100 mV s^{-1}曲线形状并没有明显变化，表明其良好的倍率性能。图 10 (c) 为该 ASC 器件于 1～10 mA cm^{-2}电流密度下的 GCD 曲线，各曲线形状近似为等腰三角形，对称性较好，放电时间与充电时间接近，这意味着该 ASC 具有较好的可逆性。图 10(d) 所示为 ASC 在不同电流密度下的面积比容量，经计算可得，1 mA cm^{-2}时比容量为 909 mF cm^{-2}，随着电流密度增加到 15 mA cm^{-2}，其比容量为 344 mF cm^{-2}，容量保持率为 38%。图 10(e) 是 ASC 在 15 mA cm^{-2}的电流密度下进行 10000 次充放电循环的稳定性及库伦效率，其库伦效率始终保持在 100%左右，经 10000 次循环，

其比容量保持在初始值的 53.5%，最终比容量值为 148 mF cm^{-2}。图 10(f) 为 NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC 能量密度、功率密度的拉贡图。当功率密度为 0.7 mW cm^{-2} 时，能量密度为 0.25 mWh cm^{-2}；当功率密度增加到 10.5 mW cm^{-2} 时，其能量密度为 0.093 mWh cm^{-2}。同时，还与文献中的相似材料进行了对比，如表 1 所示，本研究中的 NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC 器件具有相对较高的能量密度和功率密度。

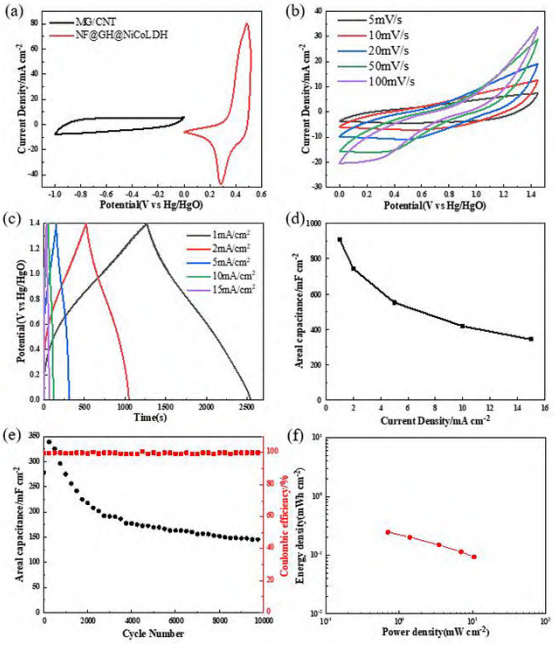

图 10　NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC 的电化学性能：(a) 正、负极材料的 CV 曲线(5 mV s^{-1})；(b) 不同扫描速度下的 CV 曲线；(c) 不同电流密度下的 GCD 线；(d) 倍率性能；(e) 循环性能(15 mA cm^{-2}) 及库伦效率；(f) 拉贡图

Fig. 10 Electrochemical properties of NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC: (a) CV curves of cathode and anode electrodes at 5 mV s^{-1}, (b) CV curves at various scan rates, (c) GCD curves at various current densities, (d) Rate performance, (e) Cycle stability at 15 mA cm^{-2} and coulombic efficiency and (f) Ragone plots.

表 1　本研究中 NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC 能量密度及功率密度与文献对比

Table 1 The comparison of energy density and power density of NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC in this work with other literatures.

器件	能量密度 /mWh cm^{-2}	功率密度 /mW cm^{-2}	参考文献
MnCoLDH/S-NiCoLDH/NF//graphene/NF	0.230	4.0	[22]
ZnNiCo/GCH//GCH	0.410	4.5	[23]
NiCo LDH/Ag//CC	0.078	0.785	[24]
NiCo LDH/NF//AC	0.110	1.76	[25]
NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT	0.093	10.5	本文

3　结论

采用水热法在泡沫镍表面生长上石墨烯水凝胶，以三维多孔网络结构的 NF@ GH 作为基底，其上生长针状 NiCoLDH，制备得到 NF@ GH@ NiCoLDH 复合材料。将所得 NF@ GH@ NiCoLDH 用作超级电容器电极材料，表现出了优良的电化学性能。NF@ GH 的三维多孔网络结构，可为 NiCoLDH 提供丰富的生长位点，同时利于电解液离子的传输。1 mA cm^{-2} 电流密度下的比容量可达 3658 mF cm^{-2}，电流密度增大到 15 mA cm^{-2}，仍可保持比容量亦有 2470 mF cm^{-2}，倍率性能 67.5%(15 mA cm^{-2})，10000 次充放电循环后的比容量保持在初始值的 62%(15 mA cm^{-2})。组装的 NF@ GH@ NiCoLDH//MG/CNT ASC，在 1 mA cm^{-2} 电流密度下的比容量为 909 mF cm^{-2}；功率密度 0.7 mW cm^{-2} 时的能量密度为 0.25 mWh cm^{-2}。

参考文献：

[1] Ouyang Y, Xing T, Chen Y, et al. Hierarchically structured spherical nickel cobalt layered double hydroxides particles grown on biomass porous carbon as an advanced electrode for high specific energy asymmetric supercapacitor [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 30: 101454.

[2] Tao Y, Haiyan Z, Ruiyi L, et al. Microwave synthesis of nickel/cobalt double hydroxide ultrathin flowerclusters with three-dimensional structures for high-performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2013, 111: 71-79.

[3] Lu Z, Xuan D, Wang D, et al. Reagent-assisted hydrothermal synthesis of $NiCo_2O_4$ nanomaterials as electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(20): 9230-9242.

[4] Fan X, Ohlckers P, Chen X. One-step and morphology-controlled synthesis of Ni-Co binary hydroxide on nickel foam for high-performance supercapacitors. Applied Sciences, 2020, 10(11): 3814.

[5] Imranullah M, Hussain T, Ahmad R, et al. Reduced graphene oxide/hierarchal spinel nickel cobaltite nanoflowers composites for supercapacitor electrodes with ultrahigh capacitive and excellent rate performance [J]. Ceramics International, 2022, 48(9): 12460-12466.

[6] Yuan R, Chen W, Zhang J, et al. Crumpled graphene microspheres anchored on $NiCo_2O_4$ nanoparticles as an advanced composite electrode for asymmetric supercapacitors with ultralong cycling life [J]. Dalton Transactions, 2022, 51(11): 4491-4501.

[7] Liang J, Xiang C, Zou Y, et al. Spacing graphene and Ni-Co layered double hydroxides with polypyrrole for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 55: 190-197.

[8] Yangyang, Shang, Juan, et al. Facile synthesis of a graphene/nickel-cobalt hydroxide ternary hydrogel for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 531: 593-601.

[9] Hwang M, Kang J, Seong K-d, et al. Ni-Co hydroxide nanoneedles embedded in graphene hydrogel as a binder-free electrode for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2018, 270: 156-164.

[10] Wu W, Shuai M, Kuang H, et al. Synthesis of NiCo-layered double hydroxide/multilayer graphene composite via the ozone oxidation combined microwave-assisted synthesis strategy [J]. Diamond and Related Materials, 2021, 120: 108636.

[11] Kiran S K, Shukla S, Struck A, et al. Surface engineering of graphene oxide shells using lamellar LDH nanostructures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(22): 20232-20240.

[12] Zhang M Y, Li Y L, Yan X H, et al. Construction of NiCo-LDH vertical standing arrays on carbon fibers for highly effective supercapacitors and catalytic oxygen evolution applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934: 167955.

[13] Zheng C-H, Yao T, Xu T-R, et al. Growth of ultrathin NiCoAl layered double hydroxide on reduced graphene oxide and superb supercapacitive performance of the resulting composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 678: 93-101.

[14] Wang W, Zhang N, Ye Z, et al. Synthesis of 3D hierarchical porous Ni-Co layered double hydroxide/N-doped reduced graphene oxide composites for supercapacitor electrodes [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(2): 407-416.

[15] Dong X, Bing L, Wei A, et al. One-step growth of graphene-carbon nanotube hybrid materials by chemical vapor deposition [J]. Carbon, 2011, 49(9): 2944-2949.

[16] Qi J L, Zheng W T, Zheng X H, et al. Relatively low temperature synthesis of graphene by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6531-6534.

[17] Ni G, Cheng J, Dai X, et al. Integrating ultrathin polypyrrole framework on nickel-cobalt layered double hydroxide as an amperometric sensor for non-enzymatic glucose determination [J]. Electroanalysis, 2018, 30(10): 2366-2373.

[18] Li L, Zhang L, Cheng B, et al. 0D/2D $(Fe_{0.5}Ni_{0.5})S_2$/rGO nanocomposite with enhanced supercapacitor and lithium ion battery performance [J]. Journal of Power Sources, 2019, 426: 266-274.

[19] Cai X, Shen X, Ma L, et al. Solvothermal synthesis of NiCo-layered double hydroxide nanosheets decorated on RGO sheets for high performance supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 268: 251-259.

[20] Dubal D P, Gund G S, Lokhande C D, et al. Decoration of Spongelike $Ni(OH)_2$ Nanoparticles onto MWCNTs Using an Easily Manipulated Chemical Protocol for Supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(7): 2446-2454.

[21] Chen Z, Li Y, Hu Z, et al. In-situ growth of core-shell $NiCo_2O_4$@Ni-Co layered double hydroxides for all-solid-state flexible hybrid supercapacitor [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607: 125417.

[22] Hsiao Y-C, Liao C-H, Hsu C-S, et al. Novel synthesis of manganese cobalt layered double hydroxide and sulfur-doped nickel cobalt layered double hydroxide composite as efficient active material of battery supercapacitor hybrids [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 57: 106171.

[23] Lyu L, Kang J, Seong K, et al. ZnNiCo hydroxide/graphene-carbon nanotube hydrogel on surface-modified Ni foam as a battery-type electrode for hybrid supercapacitors

[J]. Journal of Alloys and Compounds，2021，872：159610.

[24] Sekhar S C，Nagaraju G，Yu J S. Conductive silver nanowires-fenced carbon cloth fibers-supported layered double hydroxide nanosheets as a flexible and binder-free electrode for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. Nano Energy，2017，36：58-67.

[25] Nguyen T T，Mohapatra D，Kumar D R，et al. Direct growth of nickel cobalt layered double hydroxide on nickel foam via redox reaction between nitrate ion and ethanol for hybrid supercapacitors [J]. Electrochimica Acta，2021，367：137226.