

水滑石/石墨烯超级电容器电极材料的制备研究进展

王晓亮^{1,2} 张佳齐² 杨绍斌^{2*} 洪晓东² 闫慧妍²

(1.辽宁工程技术大学矿业学院,阜新 123000;

2.辽宁工程技术大学材料科学与工程学院,阜新 123000)

摘 要 水滑石具有环境友好、合成容易、价格低廉的特点,其独特的层状结构提供了较大的电化学反应活性位面积,具有较高的理论比电容。水滑石与石墨烯复合可以抑制石墨烯片层和水滑石片层的自身堆叠,优化层间距,增加比表面积,提升合成均匀性,并且石墨烯片层可以作为导电骨架增强导电性,弥补水滑石单独作为超级电容器电极材料的不足,使水滑石/石墨烯复合材料能够推广应用于超级电容器电极材料。从水滑石的电化学属性、阳离子的选择、成分控制、与石墨烯的复合比、沉淀剂类型、合成助剂等方面进行系统的综述,指出采用掺杂和微乳液、反向胶束合成方法将是提升水滑石/石墨烯复合材料电化学性能的研究方法。

关键词 水滑石,石墨烯,超级电容器,复合材料

Research progress in preparation of layered double hydroxide/graphene composite for supercapacitor electrode

Wang Xiaoliang^{1,2} Zhang Jiaqi² Yang Shaobin² Hong Xiaodong² Yan Huiyan²

(1.School of Mines,Liaoning Technical University,Fuxin 123000;

2.School of Materials Science and Engineering,Liaoning Technical University,Fuxin 123000)

Abstract Layered double hydroxides with higher theoretical specific capacitance has the characteristics of environmentally friendly,synthesizing easily and low cost,and provides a large area of electrochemical reactive activity for its unique layered structure.Layered double hydroxides composited with graphene can inhibit stack with itself of graphene layer and hydroxide layer,optimize the layer spacing,increase the specific surface area,promote synthesis uniformity.And graphene layers as conductive skeleton enhanced electrical conductivity,compensate for deficiency of layered double hydroxides as super capacitor electrode materials.The composites will be widely used as supercapacitor electrode materials.The electrochemical properties of layered double hydroxides,selection of cationic ions,composition control,compound ratio of graphene,type of precipitant and synthetic auxiliaries were reviewed.It was expected that doping,microemulsion and reverse micron-beam synthesis will be used to improve the electrochemical properties of composites.

Key words layered double hydroxide,graphene,super capacitor,composite material

化石能源的日益枯竭和环境污染加剧,促进了高能量密度、高功率密度新型储能设备的发展。双电层电容器已经得到应用,具有高能量密度的赝电容也得到快速发展^[1-2]。双电层电容器功率密度大、循环性能好,但能量密度较低;赝电容能量密度大,功率密度较低,循环性能差^[3-4]。因此,为弥补二者的不足,制备高功率密度和高能量密度且综合性能好的电极材料成为当前的研究热点^[5]。

水滑石又称层状双金属氢氧化物(LDHs),具有环境友好、易化学改性、氧化还原活性和理论比容

量较高的特点,这些优势使其在超级电容器电极材料方面表现突出,被认为是前景广阔的电极材料^[6-7]。但相对较低的电子电导率限制了 LDHs 高倍率充放电能力,片层容易堆叠引起氧化还原活性表面积缩小,明显降低了其实际比容量,因此优化 LDHs 结构和提高电子导电性能是关键问题。将 LDHs 和石墨烯(G)复合,利用氧化石墨烯(GO)富含官能团(羰基、羧基、羟基等)而呈现的负电特性吸附阳离子到 GO 层间,实现 GO 层间阳离子与合适浓度的 OH⁻限域合成^[8]LDHs 片层,经过还原制备

作者简介:王晓亮(1980-),男,副教授,研究方向为功能复合材料。

联系人:杨绍斌(1963-),教授,博士生导师,研究方向为功能复合材料。

石墨烯片层与 LDHs 片层交替分布的复合产物。这种复合抑制了石墨烯片层和 LDHs 片层的自身堆叠,可以优化层间距和增加比表面积,提升了合成均匀性^[9],并且石墨烯片层可以作为导电骨架增强材料的导电性,弥补 LDHs 单独作为超级电容电极材料的不足^[10-11],使 LDHs/石墨烯复合材料能够推广应用于超级电容器电极材料。近几年相关报道呈现上升趋势,研究人员采用沉淀法、水热法、溶剂热法、自组装法、微波辅助加热法、反相乳液法、电沉积法等多种方法合成了 LDHs/石墨烯复合材料,取得可喜的研究成果。但是各种合成方法中的共性问题,如 LDHs 的离子成分、与石墨烯的复合比、沉淀剂的种类和浓度、合成助剂等对材料合成的影响尚无系统评述,因此有必要从上述几个方面进行讨论和综述。

1 LDHs 阳离子的选择与成分控制

1.1 阳离子的选择

用于超级电容器电极的 LDHs 大多选择电化学活性高、理论比电容大的 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 与 Al^{3+} 形成的镍铝水滑石 (NiAl-LDHs) 或钴铝水滑石 (CoAl-LDHs)。这是报道最早也是最多的。 Al^{3+} 分散于板层中,具有一定的维持并保持层间距不变的作用,使 NiAl-LDHs 和 CoAl-LDHs 能够长时间保持 α 结构^[12]。但 Al 是固定价态金属,不具有电化学活性,制备不含 Al^{3+} 双过渡金属 NiMn、NiCo、NiFe、CoFe、CoMn 等成分的 LDHs,使其具有更高的电化学性能,成为近年来的研究趋势。在镍钴水滑石 (NiCo-LDHs) 中 Co^{3+} 可以降低 Ni^{3+} 姜泰勒效应,使 Ni 可以在氧化还原反应时达到 Ni^{4+} ,扩大氧化还原反应的价态范围,进一步提高比容量^[13]。将部分二价离子氧化成三价离子得到结构稳定的层状 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ ^[2]、 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ ^[14] 单金属 LDHs,则具有更高电化学性能。在二元金属阳离子基础上引入第三种阳离子可以得到较高的氧化还原活性,获得较稳定的循环性能。研究发现,由 3 种阳离子构成的 LDHs 的活性元素分布更为均匀,易获得非晶相并具有较多缺陷,可以暴露更多化学反应活性位点,提供更多的离子扩散通道,同时可以缓解充放电过程中的应力、应变而获得高比容量、高倍率性能和长的循环寿命^[15],因此出现了 NiFeMn ^[16]、 NiCoFe ^[17]、 NiCoMn ^[18] 等 LDHs。此外,在 LDHs 中提高 Co 含量^[19,11]和引入高价态金属离子如 Mn^{3+} 、 Co^{4+} ^[16]可减小带隙,提高 LDHs 的导电性,使其具有较高的

电化学性能。

1.2 阳离子配比

对于特定阳离子构成的 LDHs,阳离子配比会明显影响 LDHs 的结构稳定性、形貌、层间距和电化学性能。对 MgAl-LDHs 的研究显示,二价阳离子与三价阳离子的比值范围在 2—4 时结构较为稳定^[20]。根据 Lowenstein 规则,八面体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈电中性, Al^{3+} 同晶替换 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的 Mg^{2+} 形成带一价正电荷的 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 八面体结构。由于静电排斥, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 八面体结构互相远离,分散在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 连接形成的 LDHs 板层中比较稳定。当二价阳离子与三价阳离子比值小于 2 时, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 生成量较多,会出现两个或多个 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 八面体结构相邻共边, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 八面体结构之间静电排斥造成结构不稳定;当比值大于 4 时,会导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成,使 LDHs 的结构更加不稳定^[21]。但新的研究证明,超过这一范围依然可以得到结构稳定的 LDHs。Ma 等^[22]制备了 $n(\text{Co})/n(\text{Fe})$ 分别为 2.35、1.07、0.58、0.24 的结构稳定的 LDHs,但 Fe 离子含量继续增大造成 LDHs 结构不稳定;当 $n(\text{Co})/n(\text{Fe})$ 为 2.35 时,LDHs 的电容性能最佳。

二价阳离子与三价阳离子配比增大,使板层正电荷增多。为保持静电平衡,吸入层间的阴离子数量增多,阴离子与阳离子作用力增强,会造成层间距减小,LDHs 片层更趋向于密集排布。Guo 等^[23]研究了 Ni 和 Mn 离子比对物相结构和性能的影响,发现随着 Mn 离子的增加,物相结构由水合氢氧化物、片层交织分布 LDHs、片层平行分布 LDHs 转化为非片层结构的 MnCO_3 ;当 Ni 和 Mn 离子比为 3:1 时具有最低解析氢能,有利于氧化还原反应的进行,电化学性能最佳;电流密度为 2.5 A/g 时,样品的比电容为 1511.1 F/g;电流密度为 15 A/g 时,经过 3000 次循环,样品的电容保持率为 92.8%。由于制备方法和阳离子种类不同,文献中报道的最佳离子比往往不尽相同。

2 LDHs 与石墨烯的复合比

石墨烯的加入量影响复合均匀程度,进而影响着 LDHs/石墨烯复合材料协同作用能否得到最大程度发挥。石墨烯含量过多易发生自身团聚,不能与 LDHs 均匀复合,电化学过程以双电层电容为主,比电容与 GO 相当;石墨烯含量过少,不能形成完整的导电网络,复合材料的导电性不好,协同作用不能充分发挥,电容性能也不会很高。为此,Zhang

等^[9]制备了 LDHs 质量分数为 5%、10%、15% 和 20% 的还原氧化石墨烯/钴铝水滑石 (rGO/CoAl-LDHs) 复合膜。LDHs 质量分数由 5% 增加到 15% 时,由于还原氧化石墨烯 (rGO) 含量较大,因此导电性能较好,LDHs 片层与 rGO 片层交替分布形成协同作用,电容性能逐渐提高;LDHs 质量分数为 15% 时,复合膜的电容性能达到最佳。在保持 LDHs 离子比 $M^{2+}:M^{3+}=2:1$ 不变的条件下,Zhang 等^[24] 制备了石墨烯质量分数为 5.5%、9.3%、15.1%、18.9% 的 4 种 CoAl-LDHs/石墨烯复合材料,在电流密度为 1,10 A/g 时,石墨烯质量分数为 9.3% 的复合材料比电容最高,分别为 711.5, 516.8 F/g, 电容保持率为 72.6%。

3 沉淀剂

3.1 沉淀剂的类型

合成 LDHs/石墨烯复合材料使用的沉淀剂有两类,即直接提供 OH^- 的碱类溶液 (氨水、氢氧化钠等) 和通过分解或水解形成碱性环境的沉淀剂 (如尿素、乌洛托品等 90℃ 以上能形成氨)^[24-26]。碱溶液沉淀剂通过滴加进入溶液,即使在搅拌的情况下溶液 pH 也不完全相同,结晶和老化生长往往同时进行,LDHs 晶粒尺寸不均匀^[27]。利用尿素、乌洛托品等在溶液水解或分解得到均匀分布的 NH_3 ,将其作为沉淀剂,在溶液 pH 均一旦结晶条件相同的情况下,将结晶过程和老化过程分离,得到尺寸均匀的 LDHs。尿素水解产生了可插入层间的 CO_3^{2-} ,通过提高尿素的浓度和控制反应时间可以增加层间 CO_3^{2-} 的浓度和缩小层间距^[28],但由于尿素水解不断供应低浓度 NH_4^+ ,促使 LDHs 晶粒尺寸不断长大,可达到几个微米,比表面积缩小严重影响了 LDHs 的电容性能。近年来,采用低浓度低速滴加和剧烈搅拌相结合的沉淀方法已经获得纳米级且较为均匀的 LDHs^[29]。降低尿素的浓度也可以获得较为细小的 LDHs^[30],但上述两种方法会造成产率大幅度降低。

3.2 沉淀剂浓度

LDHs 的纯度、产率、颗粒大小、形态均与沉淀剂的提供形式、浓度 (pH) 有关。一般浓度较高 (pH 较大) 的沉淀剂会因为结晶速度过快而产生杂质,结晶向无定型态转变,可获得较高的沉淀产率。因此,采用氨水或碱溶液作为沉淀剂的沉淀合成法,往往需要长时间的老化才能得到较好的结晶度。而尿素、乌洛托品等水解产生的 NH_3 的浓度稳定,有利

于晶体生长获得较好的结晶度。在水热反应或溶剂热反应条件下,由于环境密闭,压力高于大气压,物质传输速度更快,因此有利于晶体的快速生长,容易合成形貌尺寸一致、结晶良好的 LDHs^[31-33]。良好的结晶度可保证电化学循环反应中材料的结构稳定,提高材料的循环稳定性能。

沉淀剂浓度 (pH) 对 LDHs 形态、粒度会产生显著影响。沉淀剂 pH 增大会加快结晶速率,导致较大的无序度,因而形态转变为无规则形态。Li 等^[34] 研究了 pH 对 NiCo-LDHs 合成的影响。结果表明: pH < 8.02 时,没有沉淀生成; pH = 8.72 时,生成球状 NiCo-LDHs; pH = 9.04 时,不再生成球状 NiCo-LDHs,同时容易产生杂质 $\beta-Ni(OH)_2$ 并且沉淀剂浓度较高,造成结晶和生长同时进行,不容易获得较小的粒度分布范围。为获得均一的粒度,可采用控制水解反应温度或脲酶^[27]、氟化物、硼酸等促发尿素分解代替尿素热分解的方法,减缓水解反应速度和 OH^- ,也可采用蠕动泵降低沉淀剂滴入速度,得到纳米尺度均一的 LDHs,使 LDHs 与石墨烯片紧密结合^[35]。

4 合成助剂

在合成溶液体系中添加辅助剂可以控制 LDHs 的尺寸和形态。一般采用聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇和十二烷基硫酸钠等作为结构导向剂,氟化铵 (NH_4F) 和精氨酸为配位剂, SiO_2 为硬模板。Xie 等^[36] 采用聚乙烯吡咯烷酮辅助沉淀法制备了细小的 CoNi-LDHs,比表面积达 109.8 m^2/g 。Sun 等^[37] 采用十二烷基硫酸钠为导向模板,以尿素为沉淀剂,在 80℃ 反应 6h,未进行陈化,制得小于 50nm 的花状、片状和颗粒状的 NiCo-LDHs,所测 NiCo-LDHs 的比容量较高。Li 等^[18] 采用 NH_4F 辅助沉淀法合成了 NiCoMn-LDHs/rGO 复合材料,复合材料比表面积为 103.6 m^2/g ,较 NiCoMn-LDHs 提高 83.1 m^2/g 。Hu 等^[38] 采用聚乙二醇为结构导向剂,合成了平均层厚 10nm 的 CoNi-LDHs。Lin 等^[39] 用精氨酸作为配位剂,用尿素作为沉淀剂,用氢氧化钠调节 pH,经过水热反应得到 CoAl-LDHs,在 pH = 13 时,CoAl-LDHs 最佳比电容为 1148 F/g (电流密度 5 A/g)。Memon 等^[40] 采用 SiO_2 球为硬模板,在 SiO_2 球上沉淀水合氧化铝 ($AlOOH$),添加镍盐,通过调整尿素的浓度分别得到核壳状 NiAl-LDHs (无 rGO)、石墨烯片支撑的 NiAl-LDHs 纳米片和石墨烯基底生长 NiAl-LDHs 纳米线。石墨烯/NiAl-

LDHs 纳米线组装成不对称电容器,在电流密度为 0.43A/g 时,比容量达 268F/g。

5 展望

LDHs/石墨烯复合材料具有低成本,制备容易且电容性能较高的特点,作为超级电容器电极材料具有广阔的前景。进一步提高 LDHs/石墨烯复合材料电化学性能的突破点在于精确组装石墨烯片和 LDHs 片,使 LDHs 充分利用石墨烯的导电基底完全发挥电化学活性。目前通过先合成 LDHs 和 GO,然后剥离再液相静电组装的工艺较复杂。采用微乳液和反向胶束一步法在 GO 片层上原位合成 LDHs 具有工艺简单、性能优异的特点;但是在反应中,由于含氧官能团的减少,GO 逐渐转为亲油属性是有待解决的问题。另外,掺杂高价活性金属的 LDHs 与石墨烯复合可进一步提高材料的导电性和电化学性能,LDHs/石墨烯复合材料是未来的研究方向。

参考文献

- [1] Liu Y, Fu N, Zhang G, et al. Design of hierarchical NiCo@NiCo layered double hydroxide core-shell structured nanotube array for high-performance flexible all-solid-state battery-type supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8):1605307.
- [2] Vialat P, Mousty C, Taviot-Gueho C, et al. High-performing monometallic cobalt layered double hydroxide supercapacitor with defined local structure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(30):4831-4842.
- [3] Lai F, Miao Y E, Zuo L, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon nanofiber network: a facile template for decoration of ultrathin nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance asymmetric supercapacitor electrode [J]. *Small*, 2016(12):3235-3244.
- [4] Yan J, Fan Z, Sun W, et al. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(12):2632-2641.
- [5] Qi D, Liu Y, Liu Z, et al. Design of architectures and materials in in-plane micro-supercapacitors: current status and future challenges[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5):1602802.
- [6] Liu H, Yu T, Su D, et al. Ultrathin Ni-Al layered double hydroxide nanosheets with enhanced supercapacitor performance [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16):14395-14400.
- [7] Li H, Gao Y, Wang C, et al. A simple electrochemical route to access amorphous mixed-metal hydroxides for supercapacitor electrode materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(6):1-9.
- [8] Song L, Shi J, Lu J, et al. Structure observation of graphene quantum dots by single-layered formation in layered confinement space[J]. *Chem Sci*, 2015, 6(8):4846-4850.
- [9] Zhang R, An H, Li Z, et al. Mesoporous graphene-layered double hydroxides free-standing films for enhanced flexible supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B. V, 2016, 289:85-92.
- [10] Peng W, Li H, Liu Y, et al. Effect of oxidation degree of graphene oxide on the electrochemical performance of CoAl-layered double hydroxide/graphene composites[J]. *Applied Materials Today*, Elsevier Ltd, 2017(7):201-211.
- [11] Wang X, Yan C, Sumboja A, et al. Achieving high rate performance in layered hydroxide supercapacitor electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(6):1-7.
- [12] Lv L, Xu K, Wang C, et al. Intercalation of glucose in NiMn-layered double hydroxide nanosheets: an effective path way towards battery-type electrodes with enhanced performance [J]. *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 2016, 216:35-43.
- [13] Lee J H, Lee H J, Lim S Y, et al. Stabilized octahedral frameworks in layered double hydroxides by solid-solution mixing of transition metals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(7):1-10.
- [14] Gu F, Cheng X, Wang S, et al. Oxidative Intercalation for monometallic Ni²⁺-Ni³⁺ layered double hydroxide and enhanced capacitance in exfoliated nanosheets[J]. *Small*, 2015, 11(17):2044-2050.
- [15] Chen J, Xu J, Zhou S, et al. Amorphous nanostructured FeOOH and Co-Ni double hydroxides for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 21:145-153.
- [16] Lu Z, Qian L, Tian Y, et al. Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(5):908-911.
- [17] Wang X, Lin Y, Su Y, et al. Design and synthesis of ternary-component layered double hydroxides for high-performance supercapacitors; understanding the role of trivalent metal ions [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 225:263-271.
- [18] Li M, Cheng J P P, Liu F, et al. 3D-architected nickel-cobalt-manganese layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite for high-performance supercapacitor[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 640:5-10.
- [19] Li Xuejin, Du Dongfeng, Zhang Yu, et al. Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30):15460-15485.
- [20] Daud M, Kamal M S, Shehzad F, et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: a review of recent progress in synthesis and applications[J]. *Carbon*, Elsevier Ltd, 2016, 104:241-252.
- [21] 段雪, 张法智, 蒲敏, 等. 无机超分子材料的插层组装化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009:18-25.
- [22] Ma K, Cheng J P, Zhang J, et al. Dependence of Co/Fe ratios in Co-Fe layered double hydroxides on the structure and ca-

- capitive properties [J]. *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 2016, 198: 231-240.
- [23] Guo X L, Liu X Y, Hao X D, et al. Nickel-manganese layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 2016, 194: 179-186.
- [24] Zhang L, Zhang X, Shen L, et al. Enhanced high-current capacitive behavior of graphene/CoAl-layered double hydroxide composites as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, Elsevier B.V, 2012, 199: 395-401.
- [25] Newman S P, Jones W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests [J]. *New Journal of Chemistry*, 1998, 22: 105-115.
- [26] Yu C, Yang J, Zhao C, et al. Nanohybrids from NiCoAl-LDH coupled with carbon for pseudocapacitors: understanding the role of nano-structured carbon [J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (6): 3097-3104.
- [27] Vial S, Prevot V, Forano C. Novel route for layered double hydroxides preparation by enzymatic decomposition of urea[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67 (5/6): 1048-1053.
- [28] Inayat A, Klumpp M, Schwieger W. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion[J]. *Applied Clay Science*, Elsevier B.V, 2011, 51(4): 452-459.
- [29] Lee I, Jeong G H, An S, et al. Facile synthesis of 3D MnNi-layered double hydroxides (LDH)/graphene composites from directly graphites for pseudocapacitor and their electrochemical analysis[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 429: 196-202.
- [30] Chandrasekaran N I, Muthukumar H, Sekar A D, et al. Hollow nickel-aluminium-manganese layered triple hydroxide nanospheres with tunable architecture for supercapacitor application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier B.V, 2017, 195: 247-258.
- [31] Hibino T, Ohya H. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, Elsevier B.V, 2009, 45(3): 123-132.
- [32] Yu J, Wang Q, O'Hare D, et al. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2017, 46: 5950-5974.
- [33] Arai Y, Ogawa M. Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size[J]. *Applied Clay Science*, Elsevier B.V, 2009, 42(3/4): 601-604.
- [34] Li T, Li G H, Li L H, et al. Large-scale self-assembly of 3D flower-like hierarchical Ni/Co-LDHs microspheres for high-performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(4): 2562-2572.
- [35] Zhang L, Wang J, Zhu J, et al. 3D porous layered double hydroxides grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(32): 9046.
- [36] Xie L, Hu Z, Lv C, et al. Co_xNi_{1-x} double hydroxide nanoparticles with ultrahigh specific capacitances as supercapacitor electrode materials [J]. *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 2012, 78: 205-211.
- [37] Sun X, Wang G, Sun H, et al. Morphology controlled high performance supercapacitor behaviour of the Ni-Co binary hydroxide system[J]. *Journal of Power Sources*, Elsevier B.V, 2013, 238: 150-156.
- [38] Hu Z A, Xie Y L, Wang Y X, et al. Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(10): 2737-2741.
- [39] Lin W, Yu W, Hu Z, et al. Superior performance asymmetric supercapacitors based on flake-like Co/Al hydrotalcite and graphene[J]. *Electrochimica Acta*, Elsevier Ltd, 2014, 143: 331-339.
- [40] Memon J, Sun J, Meng D, et al. Synthesis of graphene/Ni-Al layered double hydroxide nanowires and their application as an electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(14): 5060-5067.

收稿日期: 2017-12-03

修稿日期: 2018-04-05

(上接第 28 页)

- [25] Chang Y, Peng C T, Hung I M. Synthesis and electrochemical properties of LiFe_{0.95}VNi_{0.05}-PO₄/C cathode material for lithium ion battery[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5370-5379.
- [26] Yang Xujiao, Hu Zhendong, Liang Jun. Effects of sodium and vanadium codoping on the structure and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode material for lithium ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(2): 2863-2868.
- [27] Meng Lijun, Chen Ken, Deng Bohua, et al. Preparation and characterization of LiFePO₄/graphene composite nanomaterial[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(4): 200-202.
- [28] 孔令涌, 尚伟丽, 任诚, 等. 纳米磷酸铁锂/石墨烯复合正极材料的制备[J]. *电池*, 2016, 46(1): 38-41.
- [29] Zhang Jinli, Wang Jiao, Liu Yuanyuan, et al. High performance lithium iron phosphate with phosphorus doped carbon layers for lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2015, 3(5): 2043-2049.
- [30] Ma Zhipeng, Peng Youshun, Wang Guiling, et al. Enhancement of electrochemical performance for LiFePO₄ cathodes via hybrid coating with electron conductor carbon and lithium ion conductor LaPO₄[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156: 77-85.
- [31] Yu B C, Jung J W, Park K S, et al. A new approach for recycling waste rubber products in Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(1): 86-90.

收稿日期: 2017-01-21