

石墨烯/层状双氢氧化物纳米复合材料 在超级电容器中的应用研究

傅深娜

(重庆工业职业技术学院,化学与制药工程学院,重庆 401120)

摘 要 石墨烯/层状双氢氧化物(Gr/LDH)纳米复合材料多变的层状立体结构使其具有比表面积大、功率密度高、机械性能稳定、成分可调控等优良性能,成为储能材料领域备受关注的材料之一。概述了 Gr/LDH 复合材料的特性及制备方法,并对复合材料在超级电容器领域的应用研究进展进行了评述。Gr/LDH 的制备方法有水热合成法、共沉淀法、剥离重堆积法、层层自组合法等。通过制备方法的改进,复合材料可得到更加合理的微观形貌特征,在超级电容器电极材料领域亦表现出更广阔的应用前景。

关键词 石墨烯/层状双氢氧化物,制备方法,超级电容器

Research progress of Gr/LDH nanocomposite in application of supercapacitor

Fu Shenna

(Institute of Chemical and Pharmaceutical Engineering,Chongqing Industry Polytechnic College,
Chongqing 401120)

Abstract Graphene/layered double hydroxides (Gr/LDH) nanocomposites have recently become one of the eye-catching material in the field of energy storage material science because of its superior properties such as large specific surface areas,high power density,stable mechanical properties and the adjustability of its composition.The properties and preparation methods of Gr/LDH were primarily summarized.Research progress of Gr/LDH in application of supercapacitor was reviewed.The widely used preparation methods of Gr/LDH were hydrothermal synthesis,co-precipitation synthesis,exfoliation-restacking synthesis,the self-assembly synthesis and so on.According to improving the preparation methods,micro morphological characteristics of Gr/LDH can be optimized and showed a wide range of application in the supercapacitor electrode materials.

Key words graphene/layered double hydroxides,preparation method,supercapacitor

超级电容器作为一种新型储能材料,具有能量和功率密度大、循环寿命长、快速充放电以及绿色环保等优点,在电子设备储能、通讯、国防、航空航天以及新能源汽车方面应用广泛。常见的超级电容器电极材料有碳材料、导电聚合物和过渡金属化合物/氢氧化物等。石墨烯是一种二维碳质材料,其高电子迁移速率、高导电性能、优良的机械强度和良好的透光性等优异性能引起了世界各地的普遍关注。但由于石墨烯容易团聚和堆积,降低了石墨烯的比表面积,且石墨烯缺乏化学反应活性,在其表面或者边缘存在着易氧化或者官能化的缺陷^[1],制约了其发展和应用。

层状双氢氧化物(LDH)因其高氧化还原活性和低成本成为近几年超级电容器材料研究的热点。层状双氢氧化物的独特层状结构、大比表面积、成分可调控性和高氧化还原活性,使其成为既有利于形成双电层,又有利于赝电容氧化还原反应的理想超级电容储能材料。但是 LDH 是半导体,其导电性不如碳基材料,在电化学反应过程中存在电子迁移不畅,电化学性能下降等问题。

为了解决以上两种材料在应用中的缺陷,研究者开发了石墨烯与层状双氢氧化物复合的新型材料(Gr/LDH),该材料不仅提高了导电性,且能避免石墨烯的团聚,提高了材料的热稳定性,在超级电容储

基金项目:国家自然科学基金(21676034);重庆市教委项目(KJ1503107)

作者简介:傅深娜(1983-),女,博士研究生,研究方向为石墨烯基纳米新材料。

能^[2-3]、催化^[4]、电化学传感^[5]、磁体材料^[6]、水处理^[7]及医学^[8]等领域应用广泛。笔者主要关注的是 Gr/LDH 纳米复合材料的制备方法及其在超级电容器中的应用研究进展。

1 Gr/LDH 纳米复合材料的制备方法

目前制备 Gr/LDH 复合材料主要有两个设计思路:一个是物理重组;一个是原位生长。常用制备 Gr/LDH 的方法主要有共沉淀法、水热合成法、剥离重堆积法、层层自组合法、原位生长法等。

1.1 共沉淀法

共沉淀法是一种合成 Gr/LDH 复合物的常用方法。将混合金属盐溶液与氧化石墨烯(GO)在适宜的 pH 条件下剧烈搅拌,当加入的金属阳离子满足一定的吸附量时,就会发生共沉淀过程。反应过程中需加入还原剂(尿素、胍、葡萄糖等)将 GO 还原为还原型石墨烯(RGO)或者石墨烯纳米片(GNS)^[9],在一定温度下经回流、离心、洗涤、干燥后即可得到 Gr/LDH 复合材料。例如 Li 等^[10]采用共沉淀法制备了花状的 Ni-Mn LDH 和 Co-Mn LDH,进而与 GO 复合,复合过程中 GO 被 Mn^{2+} 还原为 RGO,最终形成具有核壳结构的 LDH/RGO 纳米复合材料,这种材料独特的三维多孔结构,使其具有较高的比表面积,能够提供大量的反应活性位点,实现快速的离子迁移和高效的氧化还原反应,进而表现出良好的电化学性能。

1.2 水热合成法

水热合成法是目前制备过渡金属氧化物、有机和无机杂化材料等多元复合体系应用最广的一种方法^[11]。先将构成 LDH 的金属离子盐溶液与沉淀剂(六亚甲基四胺、尿素)混合,再加入一定浓度的 GO 溶液进行超声处理,转移到聚四氟乙烯高压反应釜中,经过一定的高温高压,得到具有均匀纳米晶粒尺寸和形状的复合材料。

水热合成法相比于共沉淀法能得到结晶形态更好且形貌均匀的纳米微观结构,进而表现出优越的电化学性能。Tiruneh 等^[12]采用水热合成法制备得到了 RGO/NiCo 纳米复合材料,其中金属离子的摩尔占比为 1:1,GO 与金属前驱体的质量比例为 1:5 时纳米材料的电化学性能最好,电流密度在 2 mV/s 时比电容为 617 F/g,在 2 A/g 恒流充放电循环 5000 次后,比电容保留率维持在 90%。

水热法可以通过调节反应温度、时间和反应物浓度等因素控制复合材料的微观形貌,但是该方法

在高压反应釜内部反应温度和压力的不直接可控性,限制了制备工艺的市场化。目前研究者关注的方向是更加简单快捷的水热合成工艺。

1.3 剥离堆积合成法

LDH 层间存在着静电作用力,层间插层阴离子(如硝酸根离子)后,LDH 的结构会坍塌分层获得单层的 LDH 层板^[13],单层 LDH 带正电,GO 由于官能团的存在带负电,通过阴阳离子的交换自组装最终在石墨烯的表面附着 LDH,这个过程就是剥离堆积合成法。剥离堆积过程中,插层阴离子的种类和数量等因素会发生改变,这都影响最终 RGO/LDH 复合纳米材料的性能。Huang 等^[14]采用剥离堆积合成法制备得到了 CoAl-LDH-NS/RGO 复合材料,先将硝酸盐插层到 LDH 层间并完成 LDH 的分层,然后通过静电相互作用将 CoAl-LDH 纳米片堆积到石墨烯表面。得到的复合材料在电流密度 1 A/g 下比电容高达 1296 F/g,在 15 A/g 恒流充放电循环 1000 次后,比电容保留值维持在 90.5%,电化学性能优异。

1.4 自组合法

自组装是指在一定条件下,多个结构组元之间通过作用力自发排列结合形成热力学稳定、结构确定的有序缔合体的过程。自组合法制备 RGO/LDH 复合材料是利用带正电荷的材料与带负电荷的石墨烯之间的静电吸引力完成层层自组装。比如 Zhong 等^[15]通过面对面的静电自组装过程得到了 GO/CoAl-LDH 复合材料,带正电的胶体 CoAl-LDH 纳米片与带负电的 GO 纳米片均匀混合,通过静电吸引作用将 CoAl-LDH 组装到 GO 纳米片表面,然后通过水热反应将 GO 还原,最终得到 RGO/CoAl-LDH 复合材料。反应过程中,RGO 的含量对纳米复合材料的电化学性能影响显著,当 RGO 质量分数为 12% 时,材料表现出最佳的比电容和循环稳定性。

1.5 原位合成法

原位合成法以石墨烯材料作为模板,将其浸泡在不同比例的金属盐溶液中,金属离子在形成 LDH 的过程中完成与石墨烯的有序聚合,最终形成 RGO/LDH 纳米复合材料。Padmini 等^[16]采用原位结晶法在 RGO 表面原位结晶生长 NiMn-LDH,将一定比例的金属离子硝酸盐溶液与 GO 溶液混合,使金属离子在 GO 表面富集,搅拌后促使 NiMn-LDH 在石墨烯表面有序生长。制备得到的 NiMn-LDH/RGO 复合材料表现出优良的稳定性、大的比

表面积和高导电性,由 NiMn-LDH/RGO 复合材料作为正极,RGO 作负极形成的固态混合储能装置,表现出较高的能量密度和功率密度。

1.6 其他方法

除以上方法外,微波辅助技术和机械化学法在制备 RGO/LDH 复合材料方面也得到了应用。微波辅助技术主要是利用某些溶剂吸收微波迅速加热,进而完成材料的高温合成反应,目前已经逐渐取代传统水热反应在越来越多的领域发挥其应用价值^[9]。Kim 等^[17]采用一步微波辅助法制备得到了 RGO/NiCo LDH 复合物,这种方法可以在微波辐射过程中一步完成 GO 的还原和 NiCo LDH 在石墨烯表面复合两个过程,更有利于得到结构稳定的复合材料。Qu 等^[18]采用机械化学法合成了 ZnAl LDH 材料,反应中分为两步,先将 Zn 的碳酸盐和 Al 的氢氧化物进行干燥打磨,再将反应体系在室温下磁力搅拌 4h 完成 ZnAl LDH 的制备。

2 Gr/LDH 纳米复合材料在超级电容器中的应用

LDH 独特的层板结构、大的比表面积以及较高的能量密度等特性使它成为了理想的电极材料,广泛用于超级电容器储能^[19]。但是 LDH 存在着导电率低和稳定性低的问题,为了解决上述问题,研究者着手对材料进行结构修饰。近几年 Gr/LDH 纳米复合材料表现出比表面积大、导电性能高、循环稳定性好等特点,广泛应用于超级电容器的电极材料中。

Gr/LDH 中金属阳离子的种类和数量对纳米复合材料的性能影响较大,目前以镍、钴、铝等金属离子作为阳离子的 LDH 研究较多。Du 等^[20]通过晶体剥离的方式得到了二维的 NiAl LDH 结构,并通过自组装方法在石墨烯表面复合形成 NiAl LDH/GR,表现出优异的电化学性能,材料的体积比电容为 818.9F/cm³,且电流增大 10 倍后,电容维持率为 81.1%。随着研究的深入,越来越多具有经济、环保优势的金属离子(如 Mn、Fe、Cr 等)被用于制备 LDH^[21-22]。Xiao 等^[23]采用水热法制备得到了三金属的二维六角形结构的 NiCoAl-LDH 材料,这种通过 3 种金属合理配比得到的二维材料在 1A/g 的电流密度下的比电容高达 2369F/g,且在 8A/g 下循环充放电 5000 次后,比电容保留率能维持在 92%以上,电化学性能显著提升。

除对复合材料的 LDH 结构进行修饰外,研究者还通过对石墨烯的三维结构设计来优化复合材料

的电化学性能。Bai 等^[24]将浸涂与水热法结合,成功地在三维石墨烯表面沉积了 NiCoAl-LDH,以此复合材料(3D G/NiCoAl LDH)为正极组装的全固态超级电容器表现出比电容高(1421F/g,1A/g)、功率密度高(8650W/kg)和循环稳定性好(93.6%,4500 次循环)等优异的电化学性能。Hao 等^[25]采用化学沉积法制备了氮掺杂的三维石墨烯空心微球(NGHS),并在微球表面自组装上 CoNi-LDH 纳米片,形成的 CoNi_x@NGHSs 复合物电化学性能优异,比表面积高达 268m²/g,在 1A/g 的电流密度下的比电容为 1815F/g,且在 20A/g 下循环充放电 4000 次后,比电容保留率能维持在 82%以上,显示出该材料在超级电容器电极材料中的应用潜力。更多最新复合材料的应用研究进展详见表 1。

表 1 Gr/LDH 的电化学性能对比

发表年份	材料组成	比电容及对应电流密度	循环次数	循环稳定性/%	参考文献
2016	MgAl-LDH/RGO	1334F/g(1A/g)	10000	87	[26]
2017	NiCoAl-LDH/RGO	1544F/g(1A/g)	2000	89	[27]
2018	3D MnNi-LDH/RGO	—	—	—	[28]
2018	3D Ni-Al LDH/RGO	1145F/g(1A/g)	10000	83.4	[29]
2018	Co-LDH/Gr	76.4F/cm ³	10000	90.4	[30]
2018	Ni-CoLDH/RGO/NF	2133.3F/g(4A/g)	—	—	[31]

3 结语与展望

Gr/LDH 复合材料作为近几年纳米材料的新贵,在超级电容器材料应用方面显示出较大的潜力,其内部三维片层与多孔结构提供的大比表面积和过渡金属离子的氧化还原反应活性使得该复合材料兼具双电层电容和法拉第电容的双重储能机制,同时石墨烯结构的可塑性以及 LDH 层板间阴阳离子的多样性为材料的性能改进提供了更多的选择空间。

由于石墨烯和 LDH 独特的内部层状结构,导致其极为敏感,易受到多种因素的影响,在大批量材料生产过程中很难得到粒度均匀的材料,因此在制备过程中需要开发先进的手段对层状结构的均匀性进行有效的控制。近期的 3D 打印技术在这方面有了一定的突破,但还未见在 Gr/LDH 复合材料制备领域的应用研究。此外,复合材料的协同效应有助于增强其稳定性、阻燃性和机械强度等性能,但是目前相关结构与性能之间的理论机理研究还相对浅显,这为材料结构的有效设计以及对影响因素的控制带来了研究难度。

综上所述,Gr/LDH 复合材料作为新型的纳米储能材料其应用前景是不可限量的,未来的研究方向应着眼于其结构体系的相互作用机理研究以及在超级电容器样机设计中的应用研究。

参考文献

- [1] Lee S H, Lee D H, Lee W J, et al. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(8): 1338-1354.
- [2] Huang Z, Wang S, Wang J, et al. Exfoliation-restacking synthesis of CoAl-layered double hydroxide nanosheets/reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 152(2): 117-125.
- [3] Peng W J, Li H Q, Liu Y Y, et al. Effect of oxidation degree of graphene oxide on the electro-chemical performance of CoAl-layered double hydroxide/graphene composites[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 7(8): 201-211.
- [4] Jia Y, Zhang L Z, Gao G P, et al. A heterostructure coupling of exfoliated Ni-Fe hydroxide nanosheet and defective graphene as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1-8.
- [5] Samuei S, Fakkar J, Rezvani Z, et al. Synthesis and characterization of graphene quantum dots/CoNiAl layered double-hydroxide nanocomposite; application as a glucose sensor[J]. *Analytical Biochemistry*, 2017, 521(3): 31-39.
- [6] Abellan G, Marti-Gastaldo C, Ribera A, et al. Hybrid materials based on magnetic layered double hydroxides: a molecular perspective[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(6): 1601-1611.
- [7] Berner S, Araya P, Govan J, et al. Cu/Al and Cu/Cr based layered double hydroxide nanoparticles as adsorption materials for water treatment[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59(3): 134-140.
- [8] Zhu J Y, Zhu J L, Zhang H, et al. Calcined layered double hydroxides/reduced graphene oxide composites with improved photocatalytic degradation of paracetamol and efficient oxidation-adsorption of As(Ⅲ)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225(6): 550-562.
- [9] Daud M M, Kamal M S, Shehzad F, et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: a review of recent progress in synthesis and applications[J]. *Carbon*, 2016, 104(8): 241-252.
- [10] Li M, Cheng P, Wang J, et al. The growth of nickel-manganese and cobalt-manganese layered double hydroxides on reduced graphene oxide for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 206(20): 108-115.
- [11] Sarfraz M, Shakir I. Recent advances in layered double hydroxides as electrode materials for high-performance electrochemical energy storage devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2017, 13(10): 103-122.
- [12] Tiruneh S N, Kang S N, Ngoc Q T, et al. Enhanced electrochemical performance of lamellar structured CoNi(OH)₂/reduced graphene oxide(rGO) via hydrothermal synthesis[J]. *RSC Advance*, 2016, 53(6): 4764-4769.
- [13] Huang L, Liu B C, Hou H J, et al. Facile preparation of flower-like NiMn layered double hydroxide/reduced graphene oxide microsphere composite for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 730(1): 71-80.
- [14] Huang Z C, Wang S L, Wang J P, et al. Exfoliation-restacking synthesis of CoAl-layered double hydroxide nanosheets/reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 152(2): 117-125.
- [15] Zhong Y Y, Liao Y Q, Gao A M, et al. Supercapacitive behavior of electrostatic self-assembly reduced graphene oxide/CoAl-layered double hydroxides nanocomposites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 669(16): 146-155.
- [16] Padmini M, Kiran S K, Narayanan L, et al. High-performance solid-state hybrid energy-storage device consisting of reduced graphene-oxide anchored with NiMn-layered double hydroxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236(14): 359-370.
- [17] Kim Y, Cho E S, Park S J, et al. One-pot microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/nickel cobalt double hydroxide composites and their electrochemical behavior[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 33(1): 108-114.
- [18] Qu J, He X M, Chen M, et al. A facile mechanochemical approach to synthesize Zn-Al layered double hydroxide[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 250(6): 1-5.
- [19] Wang W C, Zhang N, Shi Z Y, et al. Preparation of Ni-Al layered double hydroxide hollow microspheres for supercapacitor electrode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338(8): 55-61.
- [20] Du M, Yin X S, Tang C H, et al. Takovite-derived 2-D Ni/Al double hydroxide monolayer and graphene hybrid electrodes for electrochemical energy storage applications with high volumetric capacitance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190(4): 521-530.
- [21] Gao L B, Zhang H T, James U S, et al. Mechanically stable ternary heterogeneous electrodes for energy storage and conversion[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2613-2622.
- [22] Xu J M, Liao K, Song K X, et al. Fast in situ synthesis of CoFe layered double hydroxide onto multi-layer graphene for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 262(6): 181-185.
- [23] Xiao Y H, Su D C, Wang X Z, et al. Ultrahigh energy density and stable supercapacitor with 2D NiCoAl layered double hydroxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253(31): 324-332.
- [24] Bai X, Liu Q, Liu J Y, et al. All-solid state asymmetric supercapacitor based on NiCoAl layered double hydroxide nanopetals on robust 3D graphene and modified mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328(22): 873-883.