

CP@NiAl-LDH 复合材料的制备及其超级电容器性能

普颖慧 杜东峰* 于世凡 邢 伟*

(中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580)

摘要: 通过采用简易温和的水热条件制备导电聚合物@镍铝层状双金属氢氧化物复合材料(CP@NiAl-LDH), 构建电子/离子的高速传输纳米通道, 利用 SEM 和 XRD 对复合材料结构形貌进行表征。电化学性能测试结果表明, 导电聚合物为复合材料提供一定的赝电容, 促进电荷的快速转移, 使 CP@NiAl-LDH 的电容性能得以显著提升。PPy@LDH 具有最好的电容性能, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其比容量高达 $3\,010.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 当电流密度升高到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容保持率为 73.1%, 表现出优异的倍率性能; 同时, 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下 10 000 次充放电循环后仍具有 88.8% 的比容量保持率, 具有优异的循环稳定性。这主要归功于 NiAl-LDH 与导电聚合物之间的协同增强效应。

关键词: 复合材料; 导电聚合物; 层状双金属氢氧化物; 超级电容器

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)11-1983-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.224

Synthesis and Supercapacitor Performance of Conductive Polymer@Nickel and Aluminum Double Metal Hydroxide Composites

PU Ying-Hui DU Dong-Feng* YU Shi-Fan XING Wei*

(College of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract: The composite materials of conductive polymer@nickel and aluminum double metal hydroxide were prepared using the simple and mild hydrothermal conditions, constructing the nano-channels for high-speed transmission of electrons and electrolyte. The morphologies and microstructures of the composites were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results of electrochemical performance showed that the conductive polymer could provide some pseudocapacitance for the composite material, promote the rapid transfer of charge, and improve significantly the capacitive performance of CP@NiAl-LDH. The polypyrrole@LDH had the best performance of capacitance, the specific capacity could reach $3\,010.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and the specific capacitance remained 73.1% when the current density increased to $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, exhibiting excellent rate performance. Furthermore, it also displayed excellent cycling stability with a specific capacity retention rate of 88.8% after 10 000 times of charge-discharge cycles at the current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. These were mainly ascribed to the synergetic enhancement effect among NiAl-LDH and conductive polymer.

Keywords: hybrid materials; conductive polymer; layered double hydroxide; supercapacitor

收稿日期: 2018-06-13。收修改稿日期: 2018-08-02。

国家自然科学基金(No.21476264)、泰山学者青年专家计划(No.tsqn20161017)、山东省自然科学基金重大基础科研项目(No.ZR201801280009)、中央高校基础研究经费(No.18CX05007A)和国家级大学生创新创业训练计划(No.201810425067)资助。

*通信联系人。E-mail: dudongfeng0512@126.com, xingwei@upc.edu.cn

电化学超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间,以极化电解质方式储能的新型装置^[1-2],与电池相比,它具有更高的功率密度、更长的循环寿命和更快速的充放电性能。此外,还具备低碳环保的特点,使其应用前景非常广阔。但是,相对较低的能量密度限制了它们的实际应用^[3],而电极材料的选择则是影响超级电容器性能的重要因素,因此,寻找合适的电容器电极材料是解决电容器性能的关键^[4-8]。

双金属氢氧化物(LDHs)是一类特殊结构和功能的主客体化合物,因其层状结构导致的高表面积和不同金属离子带来的多种性质,受到了广泛的关注。独特的二维空间结构使其具备电化学活性的金属离子在层板上呈原子级的高分散状态,通过氧化还原反应产生非常大的法拉第赝电容。但纯的 LDHs 由于导电性差、易团聚等特点严重的影响了 LDHs 的电化学性能。为了解决这一难题,学者们将碳基材料与 LDHs 进行复合构建 LDH/碳复合材料,利用碳材料独特的理化性质(如:优异的导电性)提升 LDH/碳复合材料的整体性能,有效地阻止 LDH 的堆叠,实现 LDH 电化学性能的高效利用^[9-10]。Wimalasiri 和其团队^[11]利用带正电的 LDHs 与带负电的石墨烯静电相互作用组装了 NiAl-LDHs/石墨烯复合材料,石墨烯的存在能够增强材料的导电性,并且电容性能得以提升。但碳基材料主要依赖于双电层储能,自身的电容非常低,并能够进一步的提升 LDH/碳复合材料的理论容量。因此,采用导电性良好的赝电容材料为基底,构建 LDH 复合材料是非常有必要的。

导电聚合物作为一种法拉第赝电容电极材料^[12],具有成本低、易合成等特点;它在充放电过程中的氧化还原反应不仅能够发生在材料的表面,并且在材料的三维立体结构中也能发生,这一特点使其能储存高密度的电荷,产生较大的法拉第赝电容^[13]。基于此,本工作采用简易水热法将 NiAl-LDH 与导电聚合物(聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩)进行复合,制备 CP@NiAl-LDH 复合材料,研究导电聚合物对复合材料电容性能的影响,以期得到电容性能更加优越的复合电极材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的试剂包括硝酸镍、吡咯、苯胺、噻

吩、三氯化铁、无水乙醇、尿素,均为分析纯,实验用水为去离子水。

实验所选用仪器主要包括 AL204 电子天平、79-1 磁力加热搅拌器、LGJ-10 冷冻真空干燥、SHZ-D(III)循环水式真空泵、高压反应釜。

1.2 实验方法

1.2.1 导电聚合物 PPy、PANI、PTh 的制备

采用原位聚合的方法进行聚吡咯(PPy)的制备。首先,将 0.5 mL 吡咯加入到 150 mL 的去离子水中,将其转入冰浴中;然后称取 4 g 氯化铁溶于 50 mL 的去离子水中配制氯化铁溶液(充当反应的氧化剂、引发剂);将其以 2~3 drop·s⁻¹ 的速度滴加到吡咯溶液中,并在 0 °C 的条件下磁力搅拌反应 8 h;最后,将所得样品用去离子水抽滤洗涤 3~4 次,冷冻干燥后即可得到聚吡咯。采用同样的方法进行聚苯胺(PANI)和聚噻吩(PTh)的制备。

1.2.2 CP@NiAl-LDH 的制备

取 5 mg PPy 放入烧杯中,然后向烧杯中加入 30 mL 勃姆石溶胶^[14],在常温下磁力搅拌 12 h 后,对包覆溶胶后的导电聚合物进行收集,将其与 1.5 mmol 硝酸镍和 5 mmol 尿素一起溶解到 30 mL 去离子水中。将溶解后的溶液转移至 100 mL 高压反应釜当中,在 100 °C 条件下反应 24 h 后,对所得的样品进行抽滤洗涤,并用乙醇和水各清洗 3 遍;最后在 60 °C 真空干燥后即可得到聚吡咯@镍铝层状双金属氢氧化物复合材料(PPy@LDH)。相类似的,采用同样的方法进行 PANI@LDH 和 PTh@LDH 两种复合材料的制备。

1.3 材料的结构表征

采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 场发射扫描电子显微镜(工作电压为 20 kV)观察样品的形貌。由荷兰生产的 X·Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 K α 辐射,X 射线波长为 0.154 18 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫速为 0.03°·s⁻¹,扫描范围 2 θ =5°~75°)对样品材料的物相结构进行测试分析。材料的 N₂ 吸附-脱附性能由美国 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 全自动比表面积和孔隙分析仪在液氮温度(77.3 K)下测定的,吸附质氮气的纯度为 99.999%(V/V)。

1.4 电化学电容性能测试

将活性物质和 5%的聚四氟乙烯(PTFE)按 95:5 的质量之比混合均匀后,平摊成 1 cm×1 cm 大小的形状压在泡沫镍片上,将 2 片泡沫镍片仔细压合制

成电极片。在 CHI660D(上海辰华)电化学工作站对电极材料进行电化学性能测试。测试为三电极体系,工作电极为制备样品,参电极为饱和甘汞溶液,对电极为 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 铂片。在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 碱性体系中进行循环伏安(扫描电位窗口为 $-0.2\sim 0.5\text{ V}$)、恒流充放电(工作电压为 $-0.1\sim 0.35\text{ V}$)及交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 CP@NiAl-LDH 复合材料的形貌表征

图 1 为 NiAl-LDH 在不同放大倍数的扫描电镜图,从图中可以看到 LDHs 呈现纳米化的层状结构,并且尺度非常均匀。而在低倍电镜的照片下可以看到,LDHs 趋于发生自身团聚,使得 LDHs 中镍的活性位点没有完全暴露,限制了电子转移和电解质离子的传输,影响材料的电容性能。

采用 SEM 对制备的聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩(图 2(A~C)),以及其分别与 LDH 进行复合生长后的复合材料(图 2(D~F))进行表征。图 2 表明 NiAl-LDH 完全包覆在导电聚合物表面,呈现出均匀的尺寸和相似的形貌,主要是由花瓣状的纳米片构成,在导电聚合物表面均匀分布。在高倍电镜下(图 2(D~F))

中插图)可以观察到 LDH 片层完全把导电聚合物基底包覆,难以拍摄到复合材料的结合界面,只能看到 LDH 的片层结构,这可能是 LDH 片层相对较大的缘故。由于 LDH 独特的层状结构存在,使 CP@NiAl-LDH 形成二维复合结构,NiAl-LDH 在导电聚合物表面垂直生长,花瓣状的纳米级片层结构使其具有较大的比表面积。高度分散的 LDH 纳米片和大的比表面积可以充分暴露 NiAl-LDH 的电化学活性位点,一定程度上提高电极材料的电化学性能。同时,这种独特的结构不仅能够有效的阻止 NiAl-LDH 的自身团聚,减小因 NiAl-LDH 团聚而导致的比电容下降,提高复合材料的电容性能;而且直立生长的 NiAl-LDH 之间相互之间形成开放的孔道结构,这些开放的孔结构能够为离子的缓冲空间提供电解液^[15-17],提高离子的传输效率。此外,NiAl-LDHs 沉积到导电聚合物表面构建多孔分级结构,一方面,导电聚合物可以作为电子/离子的传导基底,改善 LDH 导电性差的缺点;另一方面,LDHs 可作为导电聚合物膨胀/收缩的保护层,它们之间的相互作用对其复合材料电容性能的发挥具有决定性的作用。

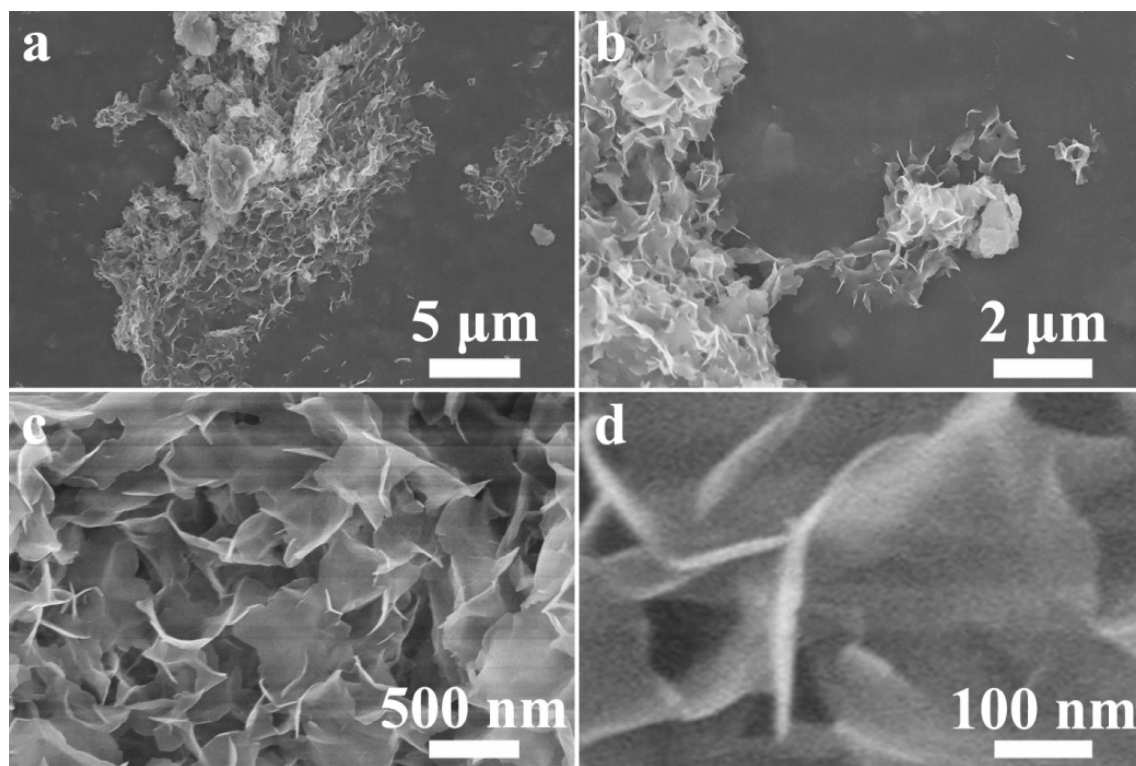


图 1 不同放大倍数 NiAl-LDH 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of NiAl-LDH with different magnifications

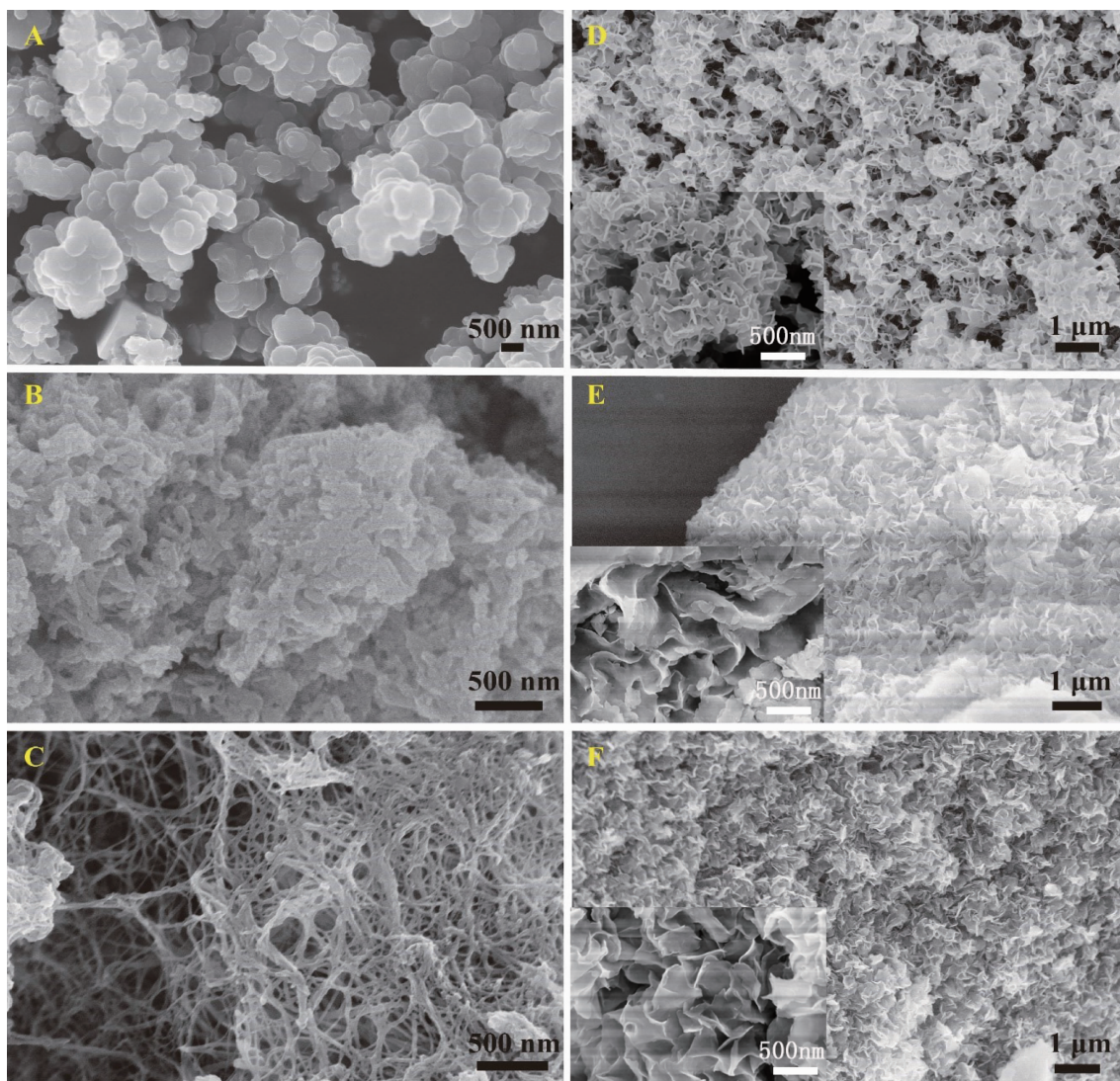


图 2 PPy (A), PANI (B), PTh (C), PPy@LDH (D), PANI@LDH (E)和 PTh@LDH (F)的扫描电镜图片

Fig.2 SEM images of PPy (A), PANI (B), PTh (C), PPy@LDH (D), PANI@LDH (E) and PTh@LDH (F)

2.2 CP@NiAl-LDH 和 NiAl-LDH 的物相分析

利用 XRD 对所有样品的晶体结构和物相组成进行了研究,如图 3 所示,可以看出纯 LDH、PPy@LDH、PANI@LDH 和 PTh@LDH 的 XRD 图均显示出相同的衍射峰位,而且能够与水铝镍石的物相 (PDF No.00-015-0087)相吻合,有力地证明了 NiAl-LDH 材料的成功制备。从图中还可以看出所有的样品都出现了 LDH 的 (003)、(006)和 (012)晶面的特征峰,没有其他杂峰出现,说明所制备的最终样品纯度较高,并且根据布拉格方程计算得到 (003)晶面的层间距为 0.75 nm,这一层间距值说明尿素分解产生的碳酸根离子插入到了 LDH 的夹层板中^[18],此外图 3 中出现的 3 个等间距的衍射峰 ($2\theta=11.5^\circ$, 23.2° , 34.9°)反应出了 NiAl-LDH 的层状结构。

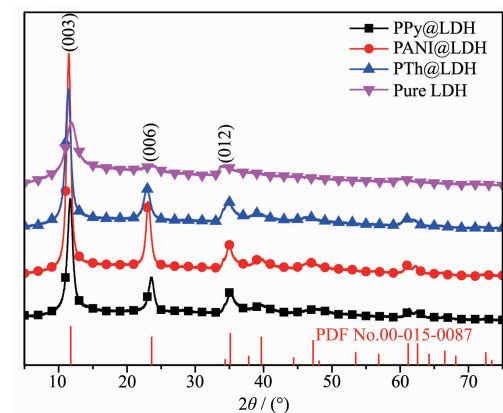


图 3 PPy@LDH、PANI@LDH、PTh@LDH 和纯 LDH 材料的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of PPy@LDH, PANI@LDH, PTh@LDH and pure LDH

2.3 CP@NiAl-LDH 复合材料的孔结构

图 4 为 PPy@LDH、PANI@LDH 和 PTh@LDH 的氮气吸附-脱附等温线和孔径大小分布图。由图可见,所有样品均具有明显的磁滞回线($P/P_0 > 0.4$),为典型的 IV 型等温线,表现为介孔的形成。这种结构的存在有利于电解质离子在孔道的快速扩散。孔径分布可由氮气吸附-脱附等温线的脱附分支数据采用 BJH 法求得。如插图所示,4 个样品的介孔分布在 3~10 nm,其中 PPy@LDH 的孔径最大,最有利于离子的传输。表 1 为 CP@NiAl-LDH 和纯 LDH 的比表面积和孔容数据,可以明显看出,CP@NiAl-LDH 复合材料较纯 LDH 具有更大的比表面积和孔隙体积,表明在复合材料中 LDHs 有更多的交叉从而形成良好的开放结构,为离子的传输提供更多的空间。并且使其活性比表面积增大,暴露出更多的电化学反应活性位点,从而使复合材料的电容性能得到

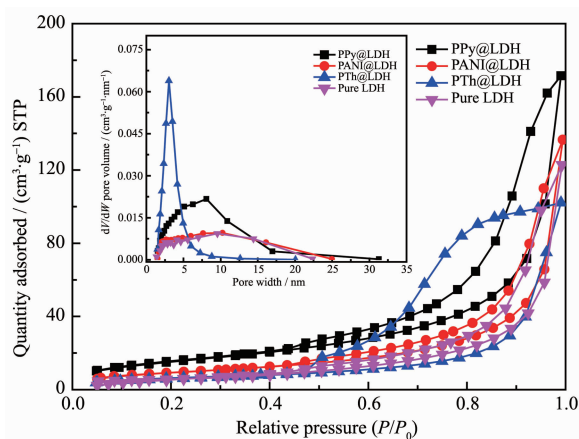


图 4 PPy@LDH、PANI@LDH 和 PTh@LDH 的氮气吸附-脱附曲线和孔径大小分布图

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore-size distributions of PPy@LDH, PANI@LDH and PTh@LDH

表 1 PPy@LDH、PANI@LDH、PTh@LDH 和纯 LDH 的比表面积和孔容数据

Table 1 Specific surface area and pore volume of PPy@LDH, PANI@LDH, PTh@LDH and pure LDH

Sample	$S_{BET}^a / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_T^b / (m^3 \cdot g^{-1})$
PPy@LDH	57	0.24
PANI@LDH	34	0.16
PTh@LDH	22	0.15
Pure LDH	20	0.15

^a S_{BET} : BET specific surface area; ^b V_T : Single point total pore volume measured at $P/P_0=0.95$.

明显的提升。此外,PPy@LDH 具有最大的比表面积($57 m^2 \cdot g^{-1}$)和孔隙体积($0.24 m^3 \cdot g^{-1}$),更加有利于电化学反应的发生和电解液的渗透,从而有望表现为更好的电容性能。

2.4 CP@NiAl-LDH 复合材料的电容性能

2.4.1 循环伏安特性分析

将 CP@NiAl-LDH 复合材料与纯 NiAl-LDH 的电容性能进行电容特性对比。从扫描速度为 $5 mV \cdot s^{-1}$ 的 CV 曲线(如图 5)可以明显的看出,3 种复合材料循环伏安曲线的积分面积远大于纯 LDH,说明复合材料具备更高的比电容值,另外,在 4 种材料中,PPy@LDH 复合材料相比较于其他三者,具有更小的极化取向,说明其具有更高的极化电位,有利于电极材料的保护。

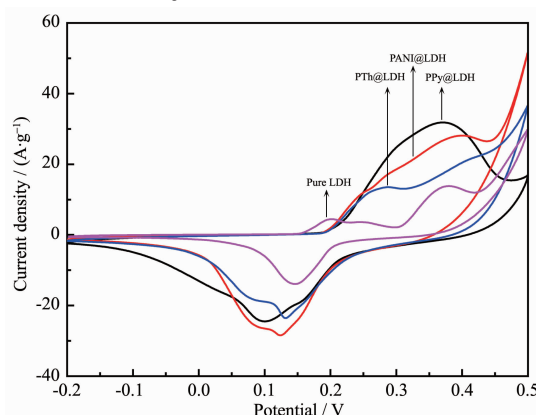


图 5 CP@NiAl-LDH 在扫描速率为 $5 mV \cdot s^{-1}$ 的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of CP@NiAl-LDH at the scan rate of $5 mV \cdot s^{-1}$

2.4.2 恒流充放电特性分析

恒流充放电法(GCD)为衡量电极材料容量的常用方法,图 6 是 PPy@LDH、PANI@LDH、PTh@LDH 和纯 LDH 的恒流充放电曲线。从图中可以看出,4 个样品的恒流充放电曲线形状大致相同,均具有一对明显的充放电平台,说明 4 种电极材料均产生了法拉第反应,具有赝电容储能特性,但电势平台出现的位置各不同,与图 5 中循环伏安曲线中氧化还原峰出现的位置基本保持一致。且充放电曲线均展现出良好的对称性,说明复合材料的电化学反应可逆性较好。通过对 4 种材料的恒流充放电测试曲线对比可以看出:相比于纯的 LDH,复合材料的充放电时间有了显著的增加,意味着比容量有了明显的提高,复合材料中导电聚合物与 LDH 具有协同增强效应。通过恒流充放电得到的数据,根据公式^[9]计算

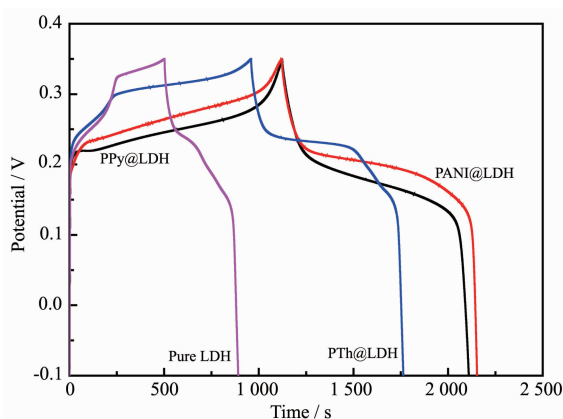


图 6 CP@NiAl-LDH 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的恒流充放电曲线

Fig.6 GCD curves of CP@NiAl-LDH at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

材料的比电容值(C):

$$C = \frac{2i_m \int V dt}{V_f^2 - V_i^2}$$

其中 $i_m = I/m (\text{A} \cdot \text{g}^{-1})$ 为放电电流密度, I 为电流, m 为活性材料的质量, $\int V dt = \Delta V \Delta t / 2$ 为放电曲线积分面积, ΔV 为平均放电电势, Δt 为放电时间, V_i 和 V_f 分别为起始电位和终止电位, 通过上式计算得出, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, PPy@LDH、PANI@LDH、PTh@LDH 和纯 LDH 的比电容分别为 3010.3 、 3340.1 、 3028.9 和 $1349.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 种复合材料的比容量较纯 LDH 均有明显的提升。这可能归因于复合之后 NiAl-LDH 中电化学活性位点的充分暴露^[20-21]。

2.4.3 比电容和倍率性能

在不同的电流密度下电极材料的比电容值 (图 7) 表明随着放电电流密度的增大, 所有样品的比电容值都呈逐渐减小的趋势。如图 7 所示, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 PANI@LDH 具有最大的比电容值, 这主要是由于 NiAl-LDH 电化学活性位点的充分暴露, 但当电流密度从 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容值保持率不如 PPy@LDH。大电流密度时比电容降低的主要原因是短时间内, 电解液中的离子或质子来不及进入体相只与电极表面发生反应, 使活性物质没有得到充分利用, 导致比容量下降速度快。而 PPy@LDH 的形貌规则且单分散性好, 活性物质之间的电荷传递电阻小, 有利于电子或离子的扩散, 从而使大电流下仍具有很好的充放电性能。在电流密度为 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 4 种电极材料的比电容值及保

持率大小变化均为: PPy@LDH > PANI@LDH > PTh@LDH > Pure LDH。其中 PPy@LDH 具有最高的比容量保持率 73.1%, 表现出更为优异的速率性能。

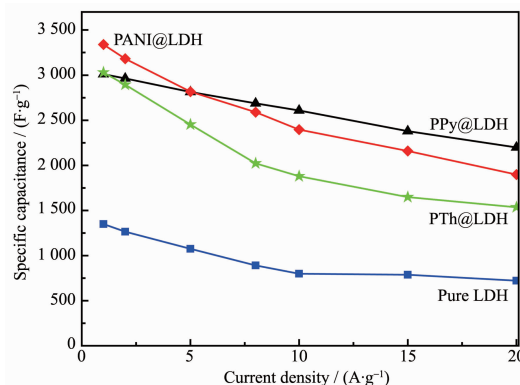


图 7 纯 LDH 及 CP@NiAl-LDH 在不同电流密度下的比电容

Fig.7 Specific capacitance of pure LDH and CP@NiAl-LDH at different current densities

2.4.4 交流阻抗特性

电化学阻抗分析是一种用来检测作为超级电容器材料基本行为的重要方法^[22], 通过 Nyquist 图进一步分析 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾电解液中样品的离子扩散和电荷转移电阻。一般情况, 对于理想的多孔电极材料来说, 高频和低频区域分别有一个半圆和直线。半圆主要代表电荷转移电阻, 从放大的 Nyquist 图中, 我们可以发现所有样品的半圆区域几乎都消失了, 这表明它们在电极和电解质界面的电荷转移阻力很小。低频区的 Nyquist 曲线应为一垂直于横坐标轴的直线, 其线性部分表示样品的纯电容行为, 斜率越大则表示电容性能越好。从图 8

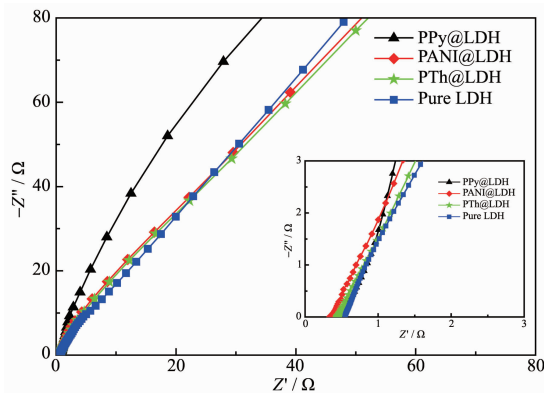


图 8 纯 LDH 及 CP@NiAl-LDH 的交流阻抗图谱, 插图为高频区放大图

Fig.8 Nyquist plots of pure LDH and CP@NiAl-LDH with the enlarged view of the high-frequency region (inset)

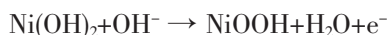
可以看出 4 种材料中 PPy@LDH 的直线斜率最大,最接近于垂直,显示出其具有最好的电容行为。

2.5 PPy@LDH 复合材料的电容性能

通过上述电化学结果分析,PPy@LDH 在 3 种复合材料中具有最好的电容性能,为进一步的对 PPy@LDH 复合材料进行电容性能研究,我们对其进行了不同扫描速度下的 CV 曲线和不同电流密度下 GCD 曲线测试。

2.5.1 循环伏安特性分析

图 9 为 PPy@LDH 复合材料在 5~200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度下得到的 CV 曲线,从图中可以看到,PPy@LDH 在不同扫描速度下都存在一对明显的氧化还原峰(氧化峰和还原峰分别在 0.36 和 0.16 V 左右),这表明其具有法拉第赝电容特性,这对氧化还原峰主要对应于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 之间的可逆转换,对应的电极反应式为:



在不同的扫描速率下, CV 曲线具有大致相似的形状,而且随着扫描速率的增加,极化效应也随之增大;氧化还原峰的位置尽管发生了很小的位移,但相对对称的氧化还原峰表明 PPy@LDH 复合材料具有较高的可逆性。

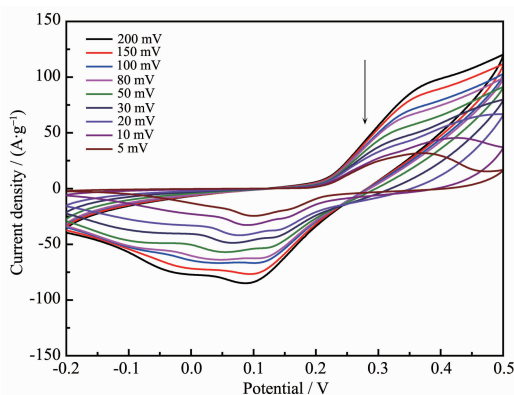


图 9 PPy@LDH 在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammograms of PPy@LDH at different scan rates

2.5.2 恒流充放电特性分析

PPy@LDH 复合材料在电流密度为 1~20 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下测得的 GCD 曲线表明充放电时间随着电流密度的减小而增大(图 10),它主要归因于电流密度增大时,离子的扩散速率相对较低,在氧化还原反应中只能利用电极材料的外活性表面进行电荷存储^[9]。PPy@LDH 复合材料的充放电曲线在不同的电流密度下都能保持一对较高的充放电平台,充电电压平

台约在 0.31 V 左右,放电电压平台约在 0.20 V 左右,再次的证明其具有良好的赝电容储能特性。而高的比电容值主要归因于 NiAl-LDHs 中的 Ni 元素活性位点的充分暴露。

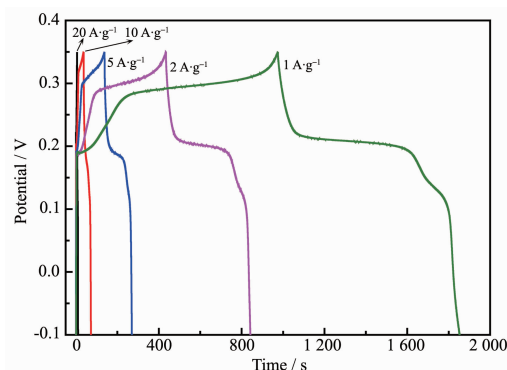


图 10 PPy@LDH 在不同电流密度下的恒流充放电曲线

Fig.10 GCD of PPy@LDH at different current densities

2.5.3 循环特性分析

循环寿命是衡量超级电容器材料在实际应用中的另一重要指标,因此,我们在 10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下对 CP@NiAl-LDH 复合材料进行恒流充放电测试。在 10 000 次充放电循环之后,PPy@LDH 复合材料的比电容值始终远大于其它 2 种复合材料,具

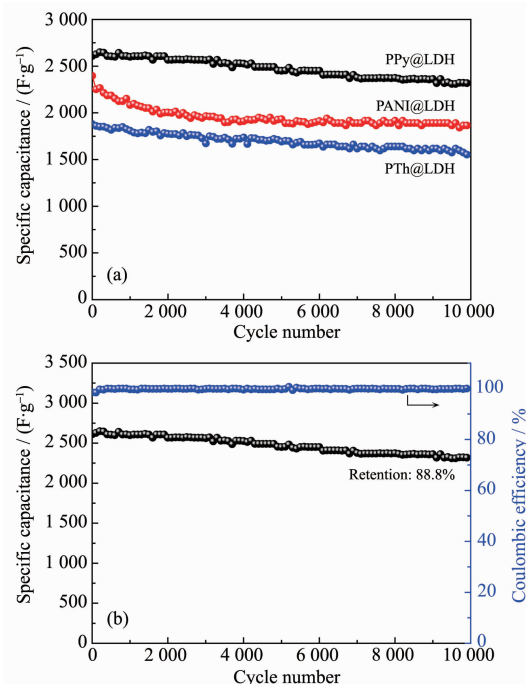


图 11 PPy@LDH, PANI@LDH 和 PTh@LDH 在电流密度为 10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能图

Fig.11 Cycle performance curves for PPy@LDH, PANI@LDH and PTh@LDH at the current density of 10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$

有较高的比容量保持率约为 88.8%, 高于 PANI@LDH(比容量保持率为 77.8%)和 PTh@LDH(比容量保持率为 82.5%)的循环性能(图 11a), 且库伦效率接近 100%(图 11b)。复合材料的超高循环性能主要归因于 LDHs 中相互关联的三维网络结构能够有效地避免结构崩溃和活性材料损失。PPy@LDH 具有非常好的循环稳定性和超高的比电容值, 因此其作为超级电容器材料在实际应用中非常有前景。

3 结 论

(1) 通过采用溶胶-凝胶方法合成了超薄类花瓣状 NiAl-LDH。并以具备赝电容特性的导电聚合物(聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩)为基底, 在其表面进行 LDH 的垂直生长, 设计制备了独特的二维空间结构的 LDH/导电聚合物复合材料, 同时在微观尺度上构筑电子/离子高速传输的纳米通道。

(2) 高度分散的 LDH 纳米片有效的暴露了 NiAl-LDH 的电化学活性位点, 提高了复合材料的超电容特性。

(3) 三维垂直生长在导电聚合物表面的 NiAl-LDH 更利于电解液的渗透和扩散。

(4) 根据电化学测试, 3 种复合材料的电化学性能比较结果为 PPy@LDH>PANI@LDH>PTh@LDH。在大电流密度下, PANI@LDH 和 PTh@LDH 中电解质离子来不及进入体相, 只能在电极表面反应, 使活性物质利用率低, 表现较差的倍率性能。而 PPy@LDH 具有最大的比表面积和孔隙体积, 有利于电化学反应的进行, 可减少比电容的损失, 且表现为最优异的循环稳定性。

因此, PPy@NiAl-LDH 复合材料展现了显著增强的比电容值、高的倍率性能和较好的循环寿命, 具有优异的超电容性能, 可作为混合超级电容器的可靠电极材料。

参考文献:

- [1] Shao Y L, Elkady M F, Wang L J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**(11):3639-3665
- [2] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. *Cheminform*, **2012**, **41**(2):797-828
- [3] Chiam S L, Lim H N, Hafiz S M, et al. *Sci. Rep.*, **2018**, **8**(1):3093-3099
- [4] Yu Z N, Tetard L, Zhai L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2105**, **8**(3):702-730
- [5] Huang M, Li F, Dong F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(43):21380-21423
- [6] KANG Gui-Ying(康桂英), CHEN Yong(陈泳), LI Juan-Juan(李娟娟), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2016**, **31**(11):1230-1236
- [7] Meng W, Chen W, Zhao L, et al. *Nano Energy*, **2014**, **8**(9):133-140
- [8] Li L, Peng S, Chen H Y, et al. *Nano Energy*, **2016**, **19**:307-317
- [9] Wang F F, Wang T, Sun S G, et al. *Sci. Rep.*, **2018**, **8**(1):8908-8917
- [10] WANG Hai-Yan(王海燕), SHI Gao-Quan(石高全). *Acta Phys.-Chim Sin.*(物理化学学报), **2018**(1):22-35
- [11] Wimalasiri Y, Fan R, Zhao X S, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **134**(21):127-135
- [12] Snook G A, Kao P, Best A S. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(1):1-12
- [13] Tang H, Wang J, Yin H, et al. *Adv. Mater.*, **2015**, **27**(6):1117-1123
- [14] YUAN Kang(袁康). *Thesis for the Master of Southwest University of Science and Technology*(西南科技大学硕士学位论文). **2017**.
- [15] Ma K Y, Cheng J P, Liu F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **679**:277-284
- [16] Warsi M F, Shakir I, Shahid M, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **135**(22):513-518
- [17] DUAN Hong-Zhen(段红珍), CHENG Xia(程霞), LUO Ming-Yu(罗铭宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(12):2208-2214
- [18] Yuan C Z, Gao B, Shen L F, et al. *Nanoscale*, **2011**, **3**(2):529-545
- [19] Mai L Q, Minhas-khan A, Tian X C, et al. *Nat. Commun.*, **2013**, **4**(1):2923-2929
- [20] Li M, Cheng J P, Fang J H, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **134**(21):309-318
- [21] YANG Jin-Lin(杨金林), LIN Jin-Xin(林金鑫), GUO Shao-Yi(郭绍义). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(2):255-261
- [22] Wang H L, Roberson J T, Diankov G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(10):3270-3271
- [23] Liu X X, Zhou A W, Pan T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(21):8421-8427
- [24] Li X C, Shen J J, Sun W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(25):13244-13253
- [25] Du D F, Wu X Z, Li S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(19):8964-8971