

# 多壁碳纳米管/钴镍层状双金属氢氧化物 纳米复合材料的制备及电化学性能研究

叶发萍, 解玉龙\*, 郭倩妮, 赵素琴

(青海民族大学化学化工学院, 青海省应用物理化学重点实验室, 青海 西宁 810007)

**摘要:**以硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为钴源、硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为镍源,通过水热法将多壁碳纳米管(MWCNTs)嵌入到钴镍层状双金属氢氧化物(CoNi-LDHs)中合成CoNi-LDHs/MWCNTs复合材料。通过FT-IR、FE-SEM、XRD等分析方法对复合材料的微观组织结构和表面形貌进行表征,并通过循环伏安、恒流充放电以及交流阻抗谱等测试方法对该材料的电化学性能进行研究。结果表明,当反应体系中引入MWCNTs后,CoNi-LDHs颗粒均匀地嵌入碳纳米管网络中,与碳纳米管紧密结合交错在一起,增大了材料的表面积,为氧化还原反应提供了丰富的活性位点;在电流密度为 $0.5 \text{ A/g}$ 下,复合材料比电容高达 $1965.55 \text{ F/g}$ ,表明该复合材料具有优异的电化学性能。

**关键词:**钴镍层状双金属氢氧化物;多壁碳纳米管;水热法;电化学性能

中图分类号:O614

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0187-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.036

## Preparation of multi-walled carbon nanotubes/cobalt-nickel layered double hydroxide nanocomposites and research on their electrochemical properties

YE Fa-ping, XIE Yu-long\*, GUO Qian-ni, ZHAO Su-qin

(Qinghai Provincial Key Laboratory of Applied Physical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, Qinghai)

**Abstract:** CoNi-LDHs/MWCNTs composites are synthesized through embedding multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in cobalt-nickel layered double hydroxide (CoNi-LDHs) by means of hydrothermal method using cobalt sulfate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) as cobalt source and nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) as nickel source. The microstructure and surface morphology of the composites are characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction. The electrochemical properties of the composites are studied by means of cyclic voltammetry, constant current charge-discharge and alternating current impedance spectrum. It is found when MWCNTs have been added into the reaction system, CoNi-LDHs particles are uniformly embedded in the network of carbon nanotubes, and tightly bound and interlaced with carbon nanotubes, which increases the surface area of the composites and provides abundant active sites for REDOX reaction. Electrochemical tests show that the specific capacitance of the composites reaches as high as  $1965.55 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , indicating an excellent electrochemical performance.

**Key words:** cobalt-nickel layered double hydroxide; multi-walled carbon nanotubes; hydrothermal method; electrochemical performance

随着社会经济的快速发展及能源危机的日益严重,开发高效、环保的“绿色”能源非常有必要<sup>[1]</sup>。超级电容器因可放置时间长、充放电速率快、循环寿命长且原料易得等优点,成为了下一代电源设备中最有希望的“候选者”<sup>[2]</sup>。电极材料是决定超级电容器性能好坏的主要因素,目前电极材料主要包括碳材料、过渡金属氧化物、氢氧化物和导电聚合物,其中层状双金属氢氧化物(LDHs)由于其层间阴离

子具有可调控性、离子交换性、比表面积高等结构特点被作为超级电容器电极材料,而镍钴双金属氢氧化物价格低廉、毒性较低且具有较好的电化学性能,受到了广大研究者的青睐<sup>[3]</sup>。但是单一的LDHs电极材料导电性差、循环稳定性低、易团聚,限制了其在实际生产中的应用,解决这一问题最有效的方法就是LDHs与高导电性、高稳定性的碳材料复合,通过多组分的协同效应来提高材料的导电性,增加其

收稿日期:2021-04-11;修回日期:2022-01-30

基金项目:青海省应用基础研究项目(2020ZJ705)

作者简介:叶发萍(1992-),女,硕士研究生,研究方向为功能材料,2585288268@qq.com;解玉龙(1978-),男,博士,教授,研究方向为材料物理与化学,通讯联系人,yulongxie2012@126.com。

比表面积,促进电子在材料中的传输与转移,从而得到具有更好性能的电极材料<sup>[4-6]</sup>。

笔者以硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为钴源、硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为镍源,通过水热法将多壁碳纳米管(MWCNTs)嵌入到钴镍层状双金属氢氧化物( $\text{CoNi-LDHs}$ )中合成了 $\text{CoNi-LDHs/MWCNTs}$ 复合材料。利用红外光谱分析(FT-IR)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、X射线衍射分析等分析方法对复合材料的微观组织结构和表面形貌进行表征,并通过循环伏安、恒流充放电以及交流阻抗谱等测试方法对该材料的电化学性能进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

硫酸钴、无水乙醇,分析纯,中天精细化工有限公司生产;硫酸镍,分析纯,西安化学试剂厂生产;聚乙二醇 4000,分析纯,天津市化学试剂六厂三分厂生产;氨水,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂生产;多壁碳纳米管原粉,分析纯,西安齐岳生物科技有限公司生产。

电化学工作站,CHI 660E 型,北京华科普天科技有限公司生产;X射线衍射仪,Vltima IV型,日本理学公司生产;场发射扫描电镜,Sigma 500 型,卡尔·蔡司股份有限公司生产;红外光谱仪,Nicolet iS 50 型,赛默飞世尔科技有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9070A 型,上海皓庄仪器设备厂生产。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 $\text{CoNi-LDHs}$ 的制备

将一定量的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ni、Co摩尔比为3:2)溶解到60 mL水中,加入1.2 g PEG搅拌1.5 h,将体积分数为27%的氨水逐滴加入到上述溶液中,将溶液的pH调节到9,将制得的溶液置于室温下反应14 h,冷却后对得到的溶液进行抽滤,去离子水和乙醇多次洗涤后于60℃烘箱中干燥8 h,得到 $\text{CoNi-LDHs}$ 材料,记作 $\text{CoNi-LDHs}$ 。

#### 1.2.2 多壁碳纳米管的预处理

为了去除多壁碳纳米管(MWCNTs,管径约8~13 nm,长度约3~5  $\mu\text{m}$ )表面的催化剂粒子,需要对多壁碳纳米管进行预处理。称取1.2 g多壁碳纳米管,缓慢加入40 mL浓 $\text{HNO}_3$ 搅拌10 min,然后倒入100 mL聚四氟乙烯反应釜内衬中140℃反应3 h,冷却后对得到的溶液进行抽滤,去离子水和乙醇多次

洗涤,在80℃下干燥8 h,得到活化的多壁碳纳米管。

#### 1.2.3 $\text{CoNi-LDHs/MWCNTs}$ 的制备

将一定量的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ni、Co摩尔比为3:2)溶解到60 mL水中,加入1.2 g PEG搅拌1.5 h,将体积分数为27%的氨水逐滴加入到上述溶液中,将溶液的pH调节到9。再加入0.3 g活化后的多壁碳纳米管,连续搅拌3 h,将制得的溶液置于室温下反应14 h,冷却后对得到的溶液进行抽滤,用去离子水和乙醇多次洗涤后于60℃烘箱中干燥8 h,得到 $\text{CoNi-LDHs/MWCNTs}$ 材料,记作 $\text{CoNi-LDHs/MWCNTs}$ 。

### 1.3 材料表征

利用日本理学生产的Vltima IV型X射线衍射仪表征样品的晶相结构;利用Nicolet iS 50型红外光谱仪对样品进行表征,以确定材料表面的官能团类型;利用Sigma 500型Carl Zeiss场发射扫描电镜对样品进行形貌特征观察。

### 1.4 电化学性能测试

#### 1.4.1 工作电极的制备及测试条件

将所制备的 $\text{CoNi-LDHs}$ 、聚四氟乙烯和乙炔黑以8:1:1的质量比称量后于研钵中研磨,然后均匀涂抹在泡沫镍上,覆盖面积为1 cm×1 cm左右,于60℃干燥6 h后进行压片,选择质量相等或非常接近的电极来进行测量。采用标准的三电极体系,以 $\text{Hg/HgO}$ 电极为参比电极,铂电极网为对电极,在室温下使用电化学工作站进行电化学测试。

#### 1.4.2 电化学性能测试

利用循环伏安测试(CV)、恒流充放电测试(GCD)和电化学阻抗测试(EIS)对制备的样品进行电化学性能测试。根据测得的CV曲线可以判断出电极材料的氧化还原反应程度、可逆程度和极化行为等;根据GCD曲线可得电极的比电容和在不同电流密度下的倍率性能。根据EIS曲线可以判断出电极材料的内阻大小。其中,比电容的计算式为:

$$C = (I\Delta t) / (m \times \Delta V) \quad (1)$$

式中: $C$ 为电极材料的比电容,F/g; $m$ 为活性物质的质量,g; $\Delta V$ 为充放电电压窗口,V; $\Delta t$ 为放电时间,s; $I$ 为电流,A。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

MWCNTs和 $\text{CoNi-LDHs/MWCNTs}$ 的扫描电镜

图如图 1 所示。

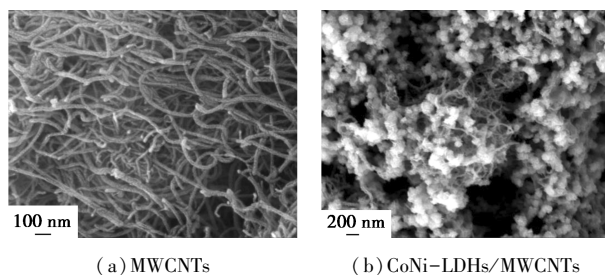
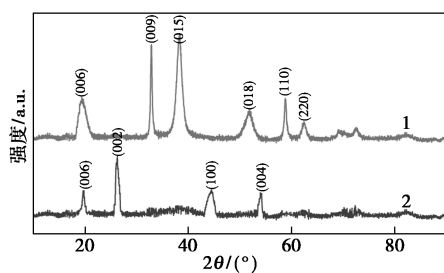


图 1 复合前后的 SEM 图

从图 1(a) 中可以看出,碳纳米管呈粗细均匀、互相交织的网状结构;从图 1(b) 中可以看出,当反应体系中引入 MWCNTs 后,CoNi-LDHs 颗粒均匀地嵌入碳纳米管网络中,与碳纳米管紧密结合交错在一起,说明这种复合材料有大量的微孔,增大了材料的表面积,为氧化还原反应提供丰富的活性位点,使得活性物质与电解质溶液的接触更加充分。同时碳纳米管具有高比表面积和良好的导电性,为 CoNi-LDHs 晶体的生长提供了大量的附着位点,利于离子的扩散和电子的转移,进而提高了电容性能。

## 2.2 结构的分析

CoNi-LDHs 和 CoNi-LDHs/MWCNTs 样品的 X 射线衍射谱图如图 2 所示。



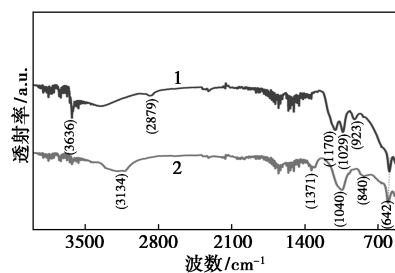
1—CoNi-LDHs;2—CoNi-LDHs/MWCNTs

图 2 复合前后的 LDHs 的 XRD 图

从图 2 中可以看出,CoNi-LDHs 在  $2\theta$  为  $19.12^\circ$ 、 $36.12^\circ$  和  $38.22^\circ$  出现衍射峰对应类水滑石结构 (006)、(009) 和 (015) 晶面。CoNi-LDHs 与 MWCNTs 复合后的样品在  $2\theta$  为  $26.35^\circ$ 、 $43.2^\circ$  和  $54.2^\circ$  出现的衍射峰对应于碳纳米管的 (002)、(100) 和 (004) 晶面,说明复合后的样品中含有碳结构,并且在  $2\theta$  为  $19.35^\circ$  展示出了 LDHs 所特有的 (006) 晶面的特征衍射峰,表明成功制备出了 CoNi-LDHs/MWCNTs 纳米复合材料。

对复合前后的样品进行了红外光谱分析,结果

如图 3 所示。



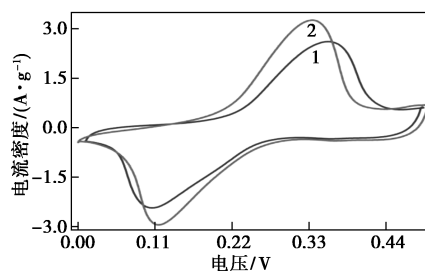
1—CoNi-LDHs;2—CoNi-LDHs/MWCNTs

图 3 复合前后的 LDHs 的 FT-IR 图

由图 3 可知,在最优条件下制备的 CoNi-LDHs 在  $3636\text{ cm}^{-1}$  处出现游离的羟基的伸缩振动吸收峰,在  $923\text{ cm}^{-1}$  附近的 2 个峰均为 C—H 吸收的水分子弯曲振动峰,在  $1029\text{ cm}^{-1}$  左右的峰对应 C—N—伸缩振动峰。CoNi-LDHs/MWCNTs 在  $3134\text{ cm}^{-1}$  处出现羟基与水分子形成氢键的伸缩振动峰,在  $1371\text{ cm}^{-1}$  处出现 O—H 的弯曲震动峰, $1040\text{ cm}^{-1}$  处出现 C—O 的对称伸缩震动峰。说明 CoNi-LDHs 与 MWCNTs 复合成功<sup>[7]</sup>。

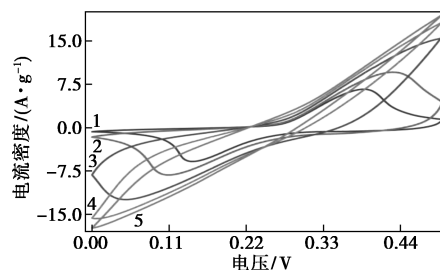
## 2.3 电化学性能测试

以  $6.0\text{ mol/L KOH}$  溶液为电解液,在三电极电池中测试所制备材料的电化学性能,结果如图 4 所示。其 CV 曲线的电位窗口为  $0\sim 0.5\text{ V}$ ,GCD 曲线电位窗口均为  $0\sim 0.45\text{ V}$ 。复合前后材料在电流密度为  $0.5\text{ A/g}$  时的比电容如表 1 所示。



1—CoNi-LDHs;2—CoNi-LDHs/MWCNTs

(a) CV 曲线(扫速为  $1.0\text{ mV/s}$ )



1— $1.0\text{ mV/s}$ ;2— $2.0\text{ mV/s}$ ;3— $5.0\text{ mV/s}$ ;

4— $10\text{ mV/s}$ ;5— $20\text{ mV/s}$

(b) 不同扫描速率下的 CV 曲线

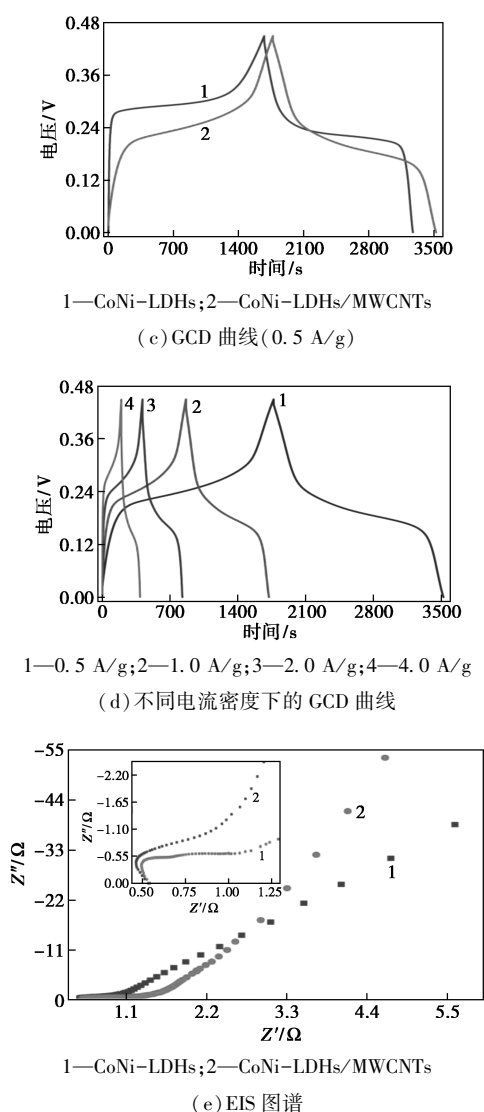


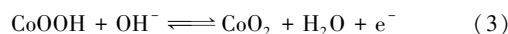
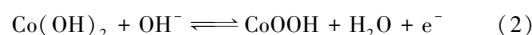
图 4 制备的材料在 6.0 mol/L KOH 电解液中的电化学性能

表 1 复合前后材料在电流密度为 0.5 A/g 时的比电容

材料名称	CoNi-LDHs	CoNi-LDHs/MWCNTs
比电容/(F·g <sup>-1</sup> )	1793.3	1965.55

从图 4(a)中可以看出,复合前后的电极材料由于  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的法拉第反应[如式(2)~式(4)所示]均显示出一对非常强的氧化还原峰,说明在电化学过程中,这 2 种电极的表面均存在可逆的氧化还原反应<sup>[8-11]</sup>。同时,相同扫速下 CoNi-LDHs/MWCNTs 电极材料的 CV 曲线面积远大于复合前 CoNi-LDHs 的 CV 曲线面积,根据比电容计算公式可知,电极材料的比电容与其 CV 曲线包围的面积成正相关。并且面积越大,比电容就越大,说明复合后的 CoNi-LDHs/MWCNTs 具有更大的电化学

活性。从图 4(b)中可以看出,当扫描速度增大到 10.0 mV/s 时,CoNi-LDHs/MWCNTs 的 CV 曲线发生变化,这是由于在高扫描速率下,电极发生极化作用引起的。



由图 4(c)中可以看出,2 个电极材料的 GCD 曲线在充放电过程中均存在清晰可见的电压平台,证明在充放电的过程中电极与电解质的界面间发生了可逆的氧化还原反应。由式(1)可知,电极放电时间越长,电容值越大,说明 CoNi-LDHs 与 MWCNTs 复合后具有更高的比电容。同时 CoNi-LDHs/MWCNTs 的 GCD 曲线是对称的,表明其氧化还原反应的可逆性高。根据式(1)可以计算出在电流密度为 0.5 A/g 下 CoNi-LDHs/MWCNTs 的比电容为 1 965.55 F/g,大于复合前 CoNi-LDHs 的比电容(1 793.3 F/g)。为了研究 CoNi-LDHs/MWCNTs 电极在高电流密度下的电容保持率,分别考察在 0.5、1.0、2.0 A/g 和 4.0 A/g 下的比电容变化情况,如图 4(d)所示。由图 4(d)中可以看出,随着电流密度不断增大,CoNi-LDHs(0) 电极的比电容慢慢变小<sup>[12-13]</sup>。

复合前后的电极材料在 0.01 Hz~100 kHz 的频率范围内的 EIS 结果如图 4(e)所示。低频区表示离子的扩散阻抗,EIS 曲线斜率越大,离子扩散阻抗越小,由图 4(e)中可以看出,CoNi-LDHs/MWCNTs 样品具有较低的离子扩散阻力。最终结果表明,以 NaOH 为沉淀剂制备出的 CoNi-LDHs(0) 具有较高的电化学性能。CoNi-LDHs 与 MWCNTs 复合后其电容性能得到提高<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

通过水热法合成了 CoNi-LDHs/MWCNTs 复合材料。结果表明,当反应体系中引入 MWCNTs 后,相对于 CoNi-LDHs 而言,复合材料 CoNi-LDHs/MWCNTs 作为超级电容器电极材料表现出更高的充放电容量(1 965.55 F/g),这是由于 MWCNTs 的加入增大了材料的表面积,为氧化还原反应提供了丰富的活性位点。因此,基于制备方法简单和比电容高等优点,CoNi-LDHs/MWCNTs 复合材料在电化学电容器电极材料的实际应用中有很好的应用前景。

## 参考文献

- [1] 许检红,王然,陈经坤,等.超级电容器在电动汽车上应用的研究进展[J].电池工业,2008,13(5):344-348.
- [2] John R Miller. Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(4): 1703-1708.
- [3] Li Qiang, Liu Jianhua, Zou Jianhua, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/MnO<sub>2</sub> ternary coaxial nanostructures for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 565-572.
- [4] Farooq Warsi Muhammad, Imran Shakir, Shahid Muhammad, *et al.* Conformal coating of cobalt-nickel layered double hydroxides nanoflakes on carbon fibers for high-performance electrochemical energy storage supercapacitor devices [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 513-518.
- [5] Ge Xiang, Gu Changdong, Yin Zongyou, *et al.* Periodic stacking of 2D charged sheets: Self-assembled superlattice of Ni-Al layered double hydroxide (LDH) and reduced graphene oxide [J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 185-193.
- [6] Zhang Luojiang, Hui K N, Hui K S, *et al.* Role of graphene on hierarchical flower-like NiAl layered double hydroxide-nickel foam-graphene as binder-free electrode for high-rate hybrid supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(22): 9443-9453.
- [7] 莫丽萍,石俊.片状 Co(OH)<sub>2</sub> 的制备及其对电化学性能的研究 [J]. 西北师范大学学报, 2008, 44(1): 56-68.
- [8] Jayashree R S, Kamath P Vishnu. Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 107(1): 120-124.
- [9] Ramesh T N, Rajamathi Michael, Kamath P Vishnu. Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: Observation of turbostratic disorder [J]. *Solid State Sciences*, 2003, 5(5): 751-756.
- [10] Xie Lijing, Hu Zhongai, Lu Chunxiang, *et al.* Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> double hydroxides nanoparticles with ultrahigh specific capacitances as supercapacitor electrode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78(1): 205-211.
- [11] Nagaraju Goli, Raju G Seeta Rama, Ko Yeonghwan, *et al.* Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: A cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 812-825.
- [12] Wang Hui, Xiang Xu, Li Feng. Facile synthesis and novel electrocatalytic performance of nanostructured Ni-Al layered double hydroxide/carbon nanotube composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(19): 3944-3952.
- [13] 赵芸.层状双金属氢氧化物及氧化物的可控制备和应用研究 [D].北京,北京化工大学,2002.
- [14] Lu Zhiyi, Zhu Wei, Lei Xiaodong, *et al.* High pseudocapacitive cobalt carbonate hydroxide films derived from CoAl layered double hydroxides [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(12): 3640-3643. ■
- [13] Chang M F, Liu J C. Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater [J]. *Journal of Environmental Engineering (New York, N.Y.)*, 2007, 133(4): 419-425.
- [14] 琪姚,杰刁.氟化工“三废”的资源化利用 [J]. *化工环保*, 2017, 37(3): 289-293.
- [15] 彭其春,李海领.新型化渣剂与萤石的化渣及脱硫性能对比 [J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(1): 118-122.
- [16] 赵长亮,田志红,陈虎,等.首钢京唐 KR 高效脱硫技术 [J]. *中国冶金*, 2015, 25(4): 60-65.
- [17] Zhang C, Sun W, Hu Y, *et al.* Investigation of two-stage depressing by using hydrophilic polymer to improve the process of fluorite flotation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 228-235.
- [18] 黄俊博.硫酸盐垢除垢技术进展 [J]. *清洗世界*, 2014, 30(5): 33-37.
- [19] Sonmez M S, Kumar R V. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO<sub>4</sub> by citric acid and sodium citrate solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(1-2): 82-86.
- [20] 柯海波,柯昌美,于锦昭,等.三乙胺法废铅膏脱硫工艺研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(4): 75-78.
- [21] 黄朝冉.废铅膏的脱硫转化及其火法冶炼铅迁移的影响研究 [D].南宁:广西大学,2020. ■

(上接第 186 页)

- [5] 王敬元,杜云,田磊,等.湖南省萤石资源开发利用现状及找矿方向 [J]. *国土资源导刊*, 2020, 17(2): 26-30.
- [6] Kang S, Tsai H, Nguyen N, *et al.* Treatment of volatile organic compounds with mesoporous materials prepared from calcium fluoride sludge [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(2): 1961-1966.
- [7] 林雨阳,吴文彪,徐文彬.含氟废液资源化利用研究进展 [J]. *广东化工*, 2019, 46(22): 94-95.
- [8] 王俊杰,赵娇娇,孟旭超,等.光伏光电行业含氟废水及污泥利用处置研究现状及展望 [J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(3): 333-342.
- [9] 樊健,陆朝阳,姚琪,等.典型行业含氟污泥组成及资源化利用分析 [J]. *污染防治技术*, 2017, 30(1): 46-49.
- [10] Lee T, Liu F. Recovery of hazardous semiconductor-industry sludge as a useful resource [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 359-365.
- [11] 辛海霞.含氟废水处理及其污泥资源化研究 [D].上海:东华大学,2015.
- [12] 姜科.晶种法处理高浓度含氟废水研究 [D].长沙:中南大学,2010.