

绣球花状 CoAl 双金属氢氧化物的合成及作为高性能超级电容器电极材料的研究

张悦¹, 高春莉¹, 徐迈², 朱传高², 王凤武^{2*}

(1. 安徽理工大学化工与爆破学院, 安徽淮南 232001;

2. 淮南师范学院化学与材料工程学院, 安徽淮南 232038)

摘要:采用一步热液法在泡沫镍表面均匀生长 3D 绣球花状结构 CoAl-LDHs。对比了不同形貌的 CoAl-LDHs 对电化学性能的影响。结果表明, 当电流密度为 1 A/g 时, 绣球花状的 CoAl-LDHs 的比电容为 982.2 F/g, 比块状的 CoAl-LDHs 的比电容 (251.1 F/g) 大。将绣球花状的电极材料与活性炭 (AC) 组装为超级电容器 CoAl-LDH//AC, 得到的最大功率密度为 1.58 kW/kg, 最大能量密度达 249.5 Wh/kg, 同时循环 5 000 次后得到改性后的 CoAl-LDH//AC 的电流保持率为 85.5%, 比改性前的电流保持率 (60.2%) 有较大提升。

关键词: 超级电容器; 层状双氢氧化物; CoAl-LDHs; 绣球花状

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0129-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.024

Synthesis of hydrangea-like CoAl bimetallic hydroxides as electrode material for high-performance supercapacitor

ZHANG Yue¹, GAO Chun-li¹, XU Mai², ZHU Chuan-gao², WANG Feng-wu^{2*}

(1. School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

Abstract: A one-step hydrothermal method is utilized to uniformly grow 3D hydrangea-like CoAl-LDHs on the surface of nickel foam. The effects of different morphologies of CoAl-LDHs on their electrochemical properties are compared. Study results show that the specific capacitance of hydrangea-like CoAl-LDHs is 982.2 F·g⁻¹ under a current density of 1 A·g⁻¹, which is larger than that of block-shaped CoAl-LDHs (251.1 F·g⁻¹). The prepared hydrangea-like electrode material is assembled together with activated carbon (AC) to form CoAl-LDH//AC supercapacitor, which obtains the maximum power density of 1.58 kW·kg⁻¹ and the maximum energy density of 249.5 Wh·kg⁻¹. The current retention of modified CoAl-LDH//AC is 85.5% after 5 000 cycles, comparing with the 60.2% before modification.

Key words: supercapacitor; layered double hydroxides; CoAl-LDHs; hydrangea-like structure

超级电容器 (SCs) 因其优异的电化学性能、循环寿命长、充放电效率高、功率密度大等优点, 被广泛认为是最佳的储能装置^[1]。通常根据不同的机理可以将超级电容器分为 3 种类型: 双电层电容器 (EDLCs)、赝电容电容器和混合电容器。EDLCs 中的正离子和负离子将被吸附在电极和电解质表面或外部, 因此在充放电过程中形成了双电层结构^[2], 在 EDLCs 中正负离子在充放电过程中主要发生物理扩散, 并不会发生化学键形成或者断裂。EDLCs 在充放电过程中电极材料发生是可逆的电化学反应, 简单来说就是电解质离子的吸附和解吸。EDLCs 通过静电吸附来储存能量, 因此比表面积大的电极材料才有利于电荷的积累。与 EDLCs 机理不同的

是法拉第赝电容器 (PC), PC 是由可逆和不可逆的法拉第电荷反应过程来实现电荷的转移。在可逆的快速氧化还原反应产生更高的比电容, 但不产生新的物质。而在不可逆的化学反应过程中则不产生新的物质。PC 储存电荷的方式有 3 种: 离子吸附、离子插层、氧化还原。与 EDLC 相比, PC 的比电容大, 但是由于活性材料表面的氧化还原反应中离子的嵌入/脱嵌, 使得活性材料会产生膨胀和压缩, 使其结构不稳定, 因此 PC 的循环稳定性会较差。常见的赝电容型的电极材料有: 金属氧化物、导电聚合物、过渡金属氧化物等, 他们分别有不同的优缺点, 如金属氧化物有较高的比电容和稳定性但导电性较差; 导电聚合物有良好的导电性和比电容但循环稳定性

收稿日期: 2024-09-19; 修回日期: 2024-11-26

基金项目: 国家自然科学基金 (22078121)

作者简介: 张悦 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为超级电容器, 3363770239@qq.com; 王凤武 (1963-), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为电催化, 通讯联系人, fengwuwang@163.com。

差;而过渡金属氧化物则介于两者之间^[3]。混合电容器(HSC)是由一个电池型电极材料作正极和另一个电容型材料作负极构成。EDLC 或 PC 材料的负极电极材料通过表面的物理或化学反应来储存能量,而正极的电极材料通过氧化还原反应活性位点提供法拉第电荷转移来储存能量^[4]。混合电容器结合了双电层和赝电容电容器的优点,因此具有功率密度高、能量密度大和循环稳定性优秀等优点。电极材料是制备高比容量、高电压、低质量、优异的倍率性能和循环性能的高性能超级电容器的关键,因此开发高性能的电极材料迫在眉睫^[5-7]。

层状双氢氧化物(LDH)是一类由 2 种或 2 种以上金属元素组成的金属氢氧化物,是由羟基包裹的水镁石层的八面体,结构为 $M^{2+}(\text{OH})_6/M^{3+/4+}(\text{OH})_6$, 简单来说就是由主层板和层间的阴离子及水分子交叠形成的层状金属氢氧化物。层状双氢氧化物(LDH)具有独特的夹层结构,在超级电容器中得到广泛地应用^[8]。LDH 具有氧化还原活性高、理论电容量高、化学组成可调的优点。常见的双金属层状氢氧化物如 NiCo-LDH、CoAl-LDHs、NiMn-LDH^[9-10]。Wang 等^[11]制备的 Ni-Co 层状双氢氧化物作为电极材料表现出良好的电化学性能,在电流密度为 1 A/g 时,比电容为 727.1 C/g。Scavetta 等^[12]通过电沉积工艺制备了 CoAl-LDHs 薄膜,在碱性介质下所制备 CoAl-LDHs 薄膜发生不可逆氧化,形成了稳定的 $\gamma\text{-Co}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ 相,提高了比电容,证明该材料是有潜力的超级电容器电极材料。Zhang 等^[13]使用简单的水热合成法合成了具有三维多孔形貌的 Mg 掺杂 NiMn-LDH,实验结果表明,Mg-NiMg-LDH 在电流密度为 1 A/g 时的比电容为 1 772 F/g,此外该电极材料具有优秀的倍率性能,在电流密度增加 10 倍时比电容仍能达到 1 080 F/g,Mg-NiMg-LDH 为超级电容器电极材料提供了一种新的思路。

笔者通过水热法制备了绣球花状 CoAl-LDHs,并对 CoAl 化合物电极材料的结构和形貌进行构建与优化,对比了不同形貌的 CoAl-LDHs 对电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

泡沫镍(NF, 1.5 cm×1.5 cm×0.17 cm),阿尔法埃莎化学有限公司(中国)生产;六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,国耀化工有限公司(中国)生产;CTAB、尿素

(H_2NCONH_2),中国国药有限公司(中国)生产。实验所用化学试剂均为分析纯,无需进一步纯化即可直接使用。

1.2 CoAl-LDHs 的合成

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.349 2 g)和尿素(0.864 g)倒入去离子水(20 mL)中,搅拌 1 h 后加入少量的 CTAB,加入一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (向溶液中加入 0.511 2 g),得到粉红色溶液 A。然后将泡沫镍基体与溶液 A 置于水热反应釜(25 mL)在温度为 110℃ 下进行反应 7 h。将水热反应得到的样品依次用无水乙醇和去离子水洗涤,并在真空烘箱中 60℃ 下干燥至少 12 h,得到绣球花状 CoAl-LDHs 电极。不加 CTAB,其他操作一样得到块状 CoAl-LDHs 电极。

1.3 材料表征和电化学测试

利用扫描电子显微镜(SEM, Sirion-200, FEI, 荷兰)观察电极材料的形貌和微观结构。以 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 6\ \text{nm}$)为 X 射线源, 2θ 范围为 10~80°, 扫描速率为 2°/min。利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical, 日本)对电极的晶格结构和相组成进行表征。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo, 美国)对电极进行分析,以确认样品的化学成分和元素状态, $\text{Al K}\alpha$ (1 486.6 eV) X 射线源,扫描电压为 40 kV 和扫描电流为 30 mA。通过 N_2 解吸试验测试不同电极的比表面积(Brunauer-Emmett-Teller; BET Autosorb iQ₂, 美国)。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Fisher, Thermo Nicolet iS5, 美国)对电极进行红外光谱分析。

利用 CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器, 上海, 中国)对制备的电极材料的电化学性能进行研究。电化学测试包括循环伏安法(CV)和恒电流充放电(GCD)。通过 GCD 曲线,电极的质量比电容的计算式为^[14]:

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

式中: C_s 为质量比容量, C/g; I 为电流密度, A/g; Δt 为放电时间, s; m 为活性材料的质量, g; ΔV 为充放电电压窗口, V。

1.4 混合超级电容器组装

双电极测试体系中通过混合用 5% 乙炔黑和 10% 聚四氟乙烯(PTFE)粘合剂制备的粉末来制造工作电极,同时添加少量去离子水混合成糊状物,再将混合物压在泡沫镍(1.5 cm×1.5 cm)上以制成负极材料。在该反应体系中铂箔作为对电极,甘汞电

极用作参比电极。采用 CoAl-LDH 电极材料作为正极、活性炭(AC)作为负极,组装成混合超级电容器(CoAl-LDH//AC)。同时在组装过程中为了更好地保持正负极之间的电荷平衡,根据电荷守恒定律^[15]:

$$m_+ / m_- = (C_- \Delta E_-) / (C_+ \Delta E_+) \quad (2)$$

式中: m_+ 、 m_- 、 C_+ 、 C_- 、 ΔE_+ 、 ΔE_- 分别代表正负极质量(g)、正负极比电容(C/g)、正负极电位窗口(V)。

在双电极体系中能量密度(E , Wh/kg)和功率密度(P , W/kg)是衡量超级电容器的性能的重要参数,具体计算式为^[16]:

$$C = (I\Delta t) / (m\Delta V) \quad (3)$$

$$E = (C\Delta V^2) / (2 \times 3.6) \quad (4)$$

$$P = 3600E/t \quad (5)$$

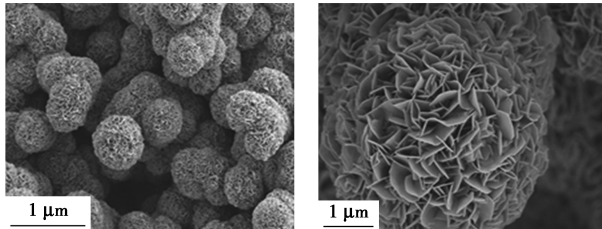
式中: C (F/g)、 I (A/g)、 M (g)、 ΔV (V)、 t (s) 分别代表比容量、电流密度、电极活性材料总质量、充放电电压窗口、放电时间。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

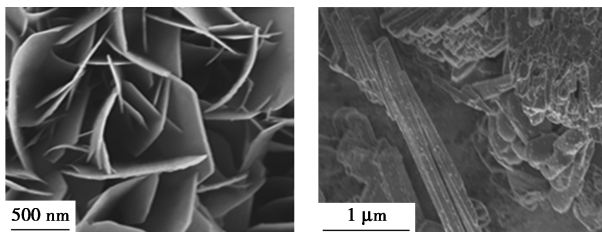
2.1.1 SEM 表征

利用 SEM 对材料的表面形貌和微观结构进行表征,结果如图 1 所示。



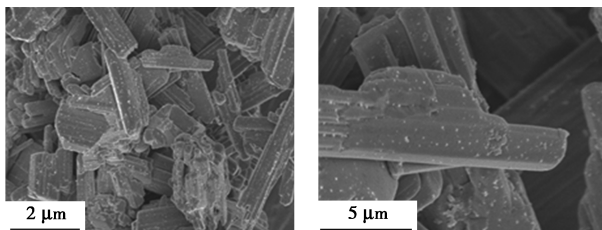
(a) 加入 CTAB 的绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 FESEM 图像

(b) 加入 CTAB 的绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 FESEM 图像



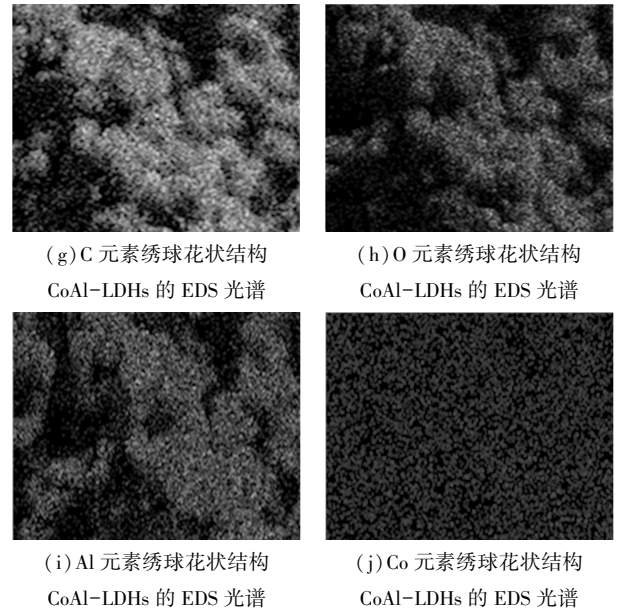
(c) 加入 CTAB 的绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 FESEM 图像

(d) 不加入 CTAB 的 CoAl-LDHs 的 FESEM 图像



(e) 不加入 CTAB 的 CoAl-LDHs 的 FESEM 图像

(f) 不加入 CTAB 的 CoAl-LDHs 的 FESEM 图像



(g) C 元素绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 EDS 光谱

(h) O 元素绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 EDS 光谱

(i) Al 元素绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 EDS 光谱

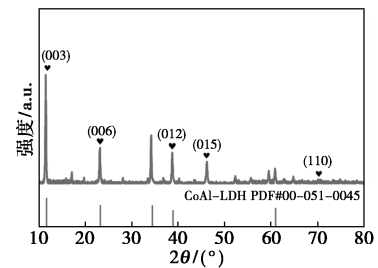
(j) Co 元素绣球花状结构 CoAl-LDHs 的 EDS 光谱

图 1 CoAl-LDH 改性前后 SEM 图

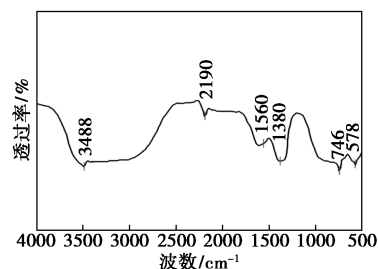
从图 1(a)~图 1(c)中可以看出,加入 CTAB 水热合成后,厚度约 100 nm 的 CoAl-LDHs 纳米片形成绣球花状结构^[17],同时这些纳米片相互交叉形成网络结构,大大增加了活性位点数量和与电解液的接触面积,有利于离子的扩散和电子的传输,从而提高电化学性能^[18-20]。从图 1(d)~图 1(f)中可以看出,没有加入 CTAB 水热合成后,CoAl-LDHs 呈现出块状,并团聚在一起。此外,从图 1(g)~图 1(j)中可以看出,Co、Al、C 和 O 元素均匀地分布在复合电极的表面。

2.1.2 XRD 及 FT-IR 分析

CoAl-LDHs 的 XRD 和 FT-IR 光谱如图 2 所示。



(a) XRD 图谱



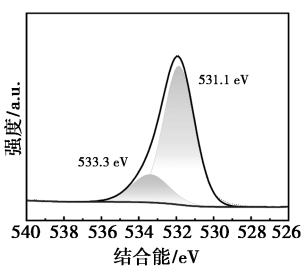
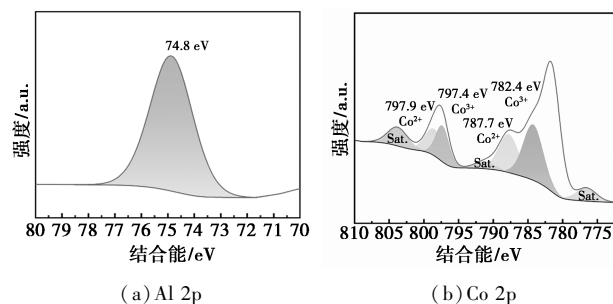
(b) FT-IR 图谱

图 2 CoAl-LDHs 的 XRD 及 FT-IR 分析

从图 2 中可以看出, CoAl-LDHs 在 2θ 为 11.528 、 23.205 、 34.604 、 38.783 、 60.025° 处的衍射峰分别对应于 LDH 相的 (003)、(006)、(012)、(015)、(110) 晶面, 与类水滑石结构 (PDF#51-0045) 的特征衍射峰一致^[21-23], 表明成功合成 CoAl-LDHs。同时通过 FT-IR 光谱研究了特殊的有机官能团来分析绣球花状 CoAl-LDHs 材料的组成结构, 从图 2(b) 中可以看出, 在 3488 cm^{-1} 处的振动带属于氢键—OH 基团和层间水分子的—OH 伸缩振动^[24-25]。CoAl-LDHs 在 1355 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动^[26], 而在 1653 cm^{-1} 处的振动带是属于层状双氢氧化物的独特—OH 振动带^[27-28]。在 1653 、 762 cm^{-1} 处为 CoAl-LDHs 特征振动带^[29]。

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 进一步对复合材料 CoAl-LDHs 的化学成分和价态进行分析, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, Co、Al 和 O 为构成电极材料的主要元素。从图 3(c) 中可以看出, O 1s 中主要有 2 个主峰, 分别为 531.3 eV 和 531.1 eV , 代表氧的 2 种类型: 化学吸附氧 (Oads) 和金属氧键 (M—OH ; $\text{M}=\text{Al}$ 或 Co)^[30]。从图 3(b) 中可以看出, Co 2p 有 2 个自旋轨道分裂峰, 分别对应 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ (797.9 eV) 和 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ (782.4 eV), Co^{2+} 和 Co^{3+} 的结合能之差为 15.5 eV , 图中还有 2 个振动卫星峰 (表示为“sat”), 证明了 Co^{2+} 和 Co^{3+} 在氧化还原过程中可以相互转化^[31], 在反应过程中先是形成了以 Co^{2+} 为中心的八面体结构, 后由氢键连接形成平面结构, 在形成平面



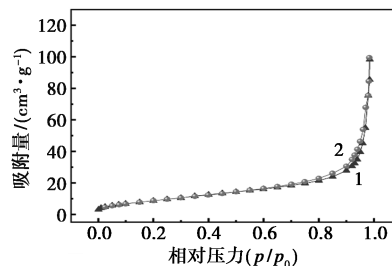
(c) O 1s XPS 谱图

图 3 CoAl-LDH 的 XPS 谱图

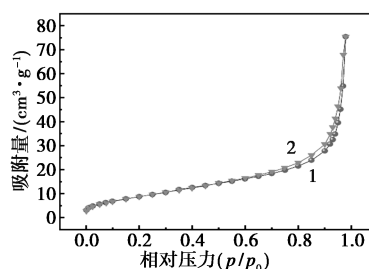
结构的过程中 Co^{2+} 也会被氧化为 Co^{3+} , 同时在水热反应过程中 Co^{3+} 又被 Al^{3+} 取代, 最终形成独特的 CoAl-LDHs 二维层状结构^[32]。图 3(a) 中 Al 2p 对应 Al^{3+} 的特征峰位于 74.8 eV ^[33]。

2.1.4 N_2 吸附-脱附分析

通过 N_2 吸附-解吸等温线研究了不同形貌的 CoAl-LDHs 比表面积和纹理特性, 结果如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(b) 中可以看出, 2 种形貌的 CoAl-LDHs 具有明显的 H_3 滞后环, 是典型的 II 型等温曲线, 属于介孔材料^[34-35]。不加入和加入 CTAB 的 CoAl-LDHs 的比表面积分别为 $11.08\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $86.1\text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积的提高表明绣球花状结构电极材料表面的活性位点增加, 这可以容纳更多的电荷且加快了离子电荷物质的扩散速率, 从而提升超级电容器的电化学性能。



(a) 不加入 CTAB 的 CoAl-LDHs

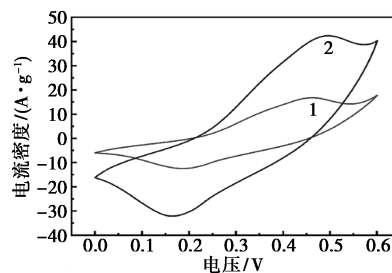


(b) 加入 CTAB 的 CoAl-LDHs
1—吸附; 2—脱附

图 4 不加 CTAB 及加入 CTAB 的 CoAl-LDHs 的 N_2 吸附-脱附等温线

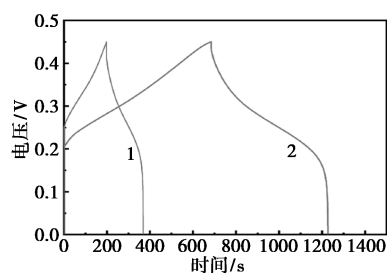
2.2 三电极电化学性能表征

在三电极体系中进行了一系列电化学测试, 研究这些材料的电化学性能, 结果如图 5 所示。

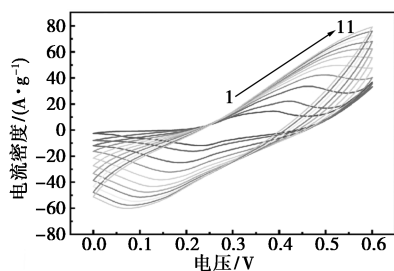


1—改性前; 2—改性后

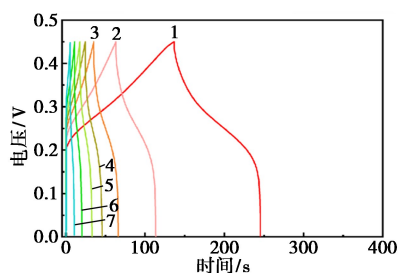
(a) CoAl-LDHs 改性前后的 CV 曲线对比图



1—改性前;2—改性后
(b) CoAl-LDHs 改性前后的 GCD 曲线对比



1—5 mV;2—10 mV;3—20 mV;4—30 mV;5—40 mV;6—50 mV;
7—60 mV;8—70 mV;9—80 mV;10—90 mV;11—100 mV
(c) 改性后 CoAl-LDHs 的 CV 曲线图



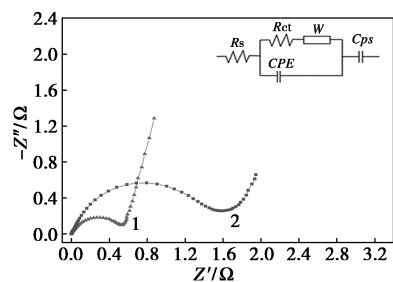
1—1 A/g;2—2 A/g;3—3 A/g;4—4 A/g;5—5 A/g;
6—7 A/g;7—10 A/g
(d) 改性后的 CoAl-LDHs 在的 GCD 曲线图

图 5 三电极体系中 CoAl-LDHs 的电化学性能测试结果

从图 5(a)中可以看出,所有电极都显示出 1 对明显的氧化还原峰,为典型的伪电容特性。在电化学测试中 CV 曲线围成的面积表示电极材料在电化学中发生的氧化还原反应的能力,通常积分面积越大代表电化学性能越好^[36]。绣球状 CoAl-LDHs 的 CV 积分面积明显大于块状 CoAl-LDHs,表明前者具有更高的比电容和更好的电化学活性。从图 5(b)中可以看出,绣球状 CoAl-LDHs 电极的充放电曲线几乎对称,有明显的平台期,再次证明了该材料具有较高的库仑效率和优异的赝电容可逆性。同时绣球花状的 CoAl-LDHs 的 GCD 曲线面积更大,使用式(1)进行计算得到块状 CoAl-LDHs 的比电容为 251.1 F/g,而绣球花状 CoAl-LDHs 比电容为 982.2 F/g,明显高于块状 CoAl-LDHs。两者

比电容的变化是由于改性后的绣球花状 CoAl-LDHs 电极材料具有独特的形貌结构,可以有效提高表面积使电极与电解质接触面积变大,电子的传输效率和电化学性能得到较大改善,增加了比表面积的同时活性位点也会增多,这样该电极材料就可以容纳更多的活性电荷加速电解质和电荷的传输,增强了氧化还原反应活性,从而增强了电化学超级电容器性能^[37-39]。从图 5(c)、图 5(d)中可以看出,在不同扫速下绣球花状 CoAl-LDHs 电极的 CV 曲线保持了良好的一致性和明显的氧化还原峰,当扫描速率逐渐增加时,氧化峰和还原峰的电位逐渐增大,表明 CoAl-LDHs 电极的快速充放电响应具有良好的可逆性。当电流密度逐渐增加,绣球花状 CoAl-LDHs 电极的比电容也增大。

电化学阻抗谱(EIS)是由高频区的电荷转移电阻(R_{ct})和低频区的等效串联电阻(R_s)并联恒相位元件(CPE)再串联 Warburg 元件(W)组成^[40],其中低频区的直线表示电解质中的扩散电阻。不同形貌的 CoAl-LDH 的 EIS 对比图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,绣球状的和块状的 CoAl-LDH 的 R_{ct} 分别为 0.13 Ω 和 0.69 Ω ,绣球状电极材料的电阻远小于块状电极材料,这是因为独特的形貌结构可以加快离子扩散速度,降低电荷在界面和内部转移时的阻力,因此绣球状材料导电性和电化学活性都得到大幅度改善^[41]。



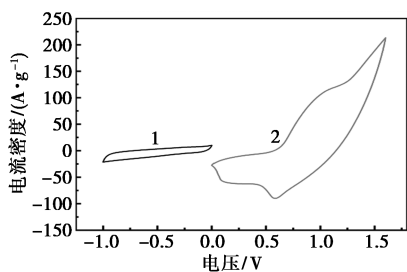
1—绣球状 CoAl-LDH;2—块状 CoAl-LDH

图 6 不同形貌的 CoAl-LDH 的 EIS 对比图

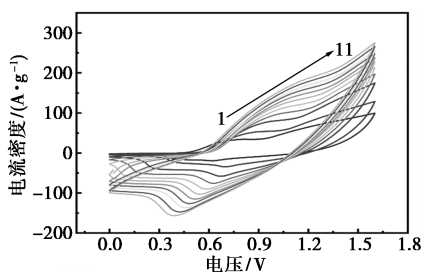
2.3 CoAl-LDH//AC 非对称电容器的电化学性能表征

以绣球花状的 CoAl-LDH 为正极、活性炭(AC)为负极组装成非对称超级电容器 CoAl-LDH//AC,探究该器件的实际应用价值,结果如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,AC 和 CoAl-LDH 电极的电压范围分别为 -1~0 V 和 0~0.6 V,得出 CoAl-LDH//AC 的电压范围是 0~1.6 V。从图 7(b)中可以看出,随着扫描速率的增大, CV 曲线都保持相似的形

状没有发生极化,说明该器件具有较高的工作电压和出色的充放电可逆性^[42-43]。从图 7(c)中可以看出,当电流密度为 1~10 A/g 时,根据改性后的 CoAl-LDH//AC 的 GCD 曲线及式(4)、式(5)计算

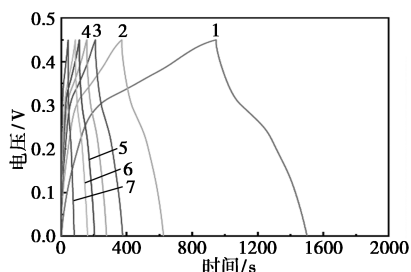


1—AC;2—CoAl-LDH//AC
(a) CoAl-LDH//AC 和 AC 的 CV 曲线对比图



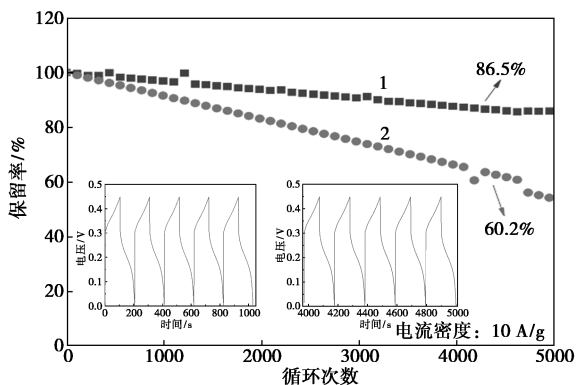
1—5 mV;2—10 mV;3—20 mV;4—30 mV;5—40 mV;6—50 mV;
7—60 mV;8—70 mV;9—80 mV;10—90 mV;11—100 mV

(b) CoAl-LDH//AC 的 CV 曲线



1—1 A/g;2—2 A/g;3—3 A/g;4—4 A/g;5—5 A/g;
6—7 A/g;7—10 A/g

(c) CoAl-LDH//AC 的 GCD 曲线



1—绣球状 CoAl-LDH//AC;2—块状 CoAl-LDH//AC
(d) 改性前后 CoAl-LDH//AC 的循环稳定性图

图 7 CoAl-LDH//AC 非对称电容器的电化学性能

出最大能量密度为 249.5 Wh/kg,最大功率密度为 1.58 kW/kg。从图 7(d)中可以看出,块状 CoAl-LDH 循环 5 000 次后的电容保持率仅为 60.2%,而绣球花状的 CoAl-LDH 则大幅提升至 86.5%,说明改性后的 CoAl-LDH//AC 器件在储能和循环稳定性的方面都有大幅度提升,这是由于改性后的绣球花状结构为电化学反应提供了更多的活性位点,改善了电荷传输效率。从图 7(d)的插图中可以看出,在充电 5 min 后点亮 1 个红色发光二极管指示器(LED, 2.0 V)灯,该 LED 灯可在黑暗环境下亮 10 min,实验表明 CoAl-LDH//AC ASC 具有电化学可行性。

3 结论

通过添加 CTAB 并采用水热法在泡沫镍表面生长具有绣球花状 CoAl-LDHs。由片状结构相互连接组成的独特的绣球花状结构提供了丰富的反应位点并提高了电子/离子的传输效率。通过协同效应有效改善内部电子结构,从而促进氧化还原反应动力学,获得了 982.2 F/g 的超高比电容。将改性后的 CoAl-LDH 与 AC 组装为非对称超级电容器,组装后的电容器 CoAl-LDH//AC 在双电极体系下有着近乎理想的超级电容器特点。CoAl-LDH//AC 的最大功率密度可达 1.58 kW/kg,最大能量密度可达 249.5 Wh/kg。此外,对比块状 CoAl-LDH//AC 和改性后的绣球花状 CoAl-LDH//AC 两种电容器 5 000 次循环后的电容保持率分别为 60.2% 和 86.5%,绣球花状的 CoAl-LDH//AC 具有更好的循环稳定性,将 CoAl-LDH//AC 组装为纽扣电池充电 5 min 可点亮红色 LED 灯并持续 10 min。因此,绣球花状 CoAl-LDH//AC 是具备高比电容和出色的电化学性能的优秀超级电容器。

参考文献

[1] Afif A, Rahman S M H, Azad A T, *et al.* Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage-A review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 25 (10): 1052-1062.
[2] Ziwei C, Roya M, Shusheng T, *et al.* Metal-organic framework materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Nano-micro Letters*, 2022, 14 (1): 181-189.
[3] Hu C C, Chang K H, Lin M C, *et al.* Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (12): 2690-2695.
[4] Simon P, Gogotsi Y, *et al.* Sustainable materials for electrochemical capacitors [J]. *Materials Today*, 2018, 21 (4): 437-454.

- [5] Zhengqing Y, Ying J, *et al.* Rational design of MOF-based materials for next-generation rechargeable batteries [J]. *Nano-micro Letters*, 2021, 13(1): 632–952.
- [6] Zhu Y, Huang C, Li C, *et al.* Strong synergetic electrochemistry between transition metals of α phase Ni-Co-Mn hydroxide contributed superior performance for hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 4(12): 3092–3105.
- [7] Dennis S, John C, Joseph S, *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 220–224.
- [8] Nagaraju G, Chandra S S, *et al.* Wearable fabrics with self-branched bimetallic layered double hydroxide coaxial nanostructures for hybrid supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 10860–10874.
- [9] Liang H Y, Lin J H, Jia H N, *et al.* Hierarchical NiCo-LDH@NiOOH core-shell heterostructure on carbon fiber cloth as battery-like electrode for supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 248–254.
- [10] Xuejin L, Dongfeng D, Yu Z, *et al.* Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15460–15485.
- [11] Wang J Z, Wang Z, Liu N, *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 274–1243.
- [12] Scavetta E, Ballarin B, Corticelli C, *et al.* An insight into the electrochemical behavior of Co/Al layered double hydroxide thin films prepared by electrodeposition [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 201360–210367.
- [13] Biao Z, Yang Y, Caini Y, *et al.* Mg doping of NiMn-LDH with a three-dimensional porous morphology for an efficient supercapacitor [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(30): 763–193.
- [14] Yali X, Weimin D, Lulu D, *et al.* Monocrystalline NiS nanowire arrays supported by Ni foam as binder-free electrodes with outstanding performances [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(36): 22553–22557.
- [15] Guo C P, Wang H, Ren X D, *et al.* Compressed nanolamella-stacked Ni(OH)₂/NiCo₂O₄ composite as electrode for battery-type supercapacitor [J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(6): 548–556.
- [16] Karupppasamy K, Vikraman D, Jeon J H, *et al.* Highly porous, hierarchical microglobules of Co₃O₄ embedded N-doped carbon matrix for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147147.
- [17] Zhang W, He L, *et al.* 3D porous flower-like CoAl₂O₄ to boost photocatalytic CO₂ reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 6(11): 2826–2837.
- [18] Yang W, Qianfeng P, Yixuan Q, *et al.* Layered metal oxide nanosheets with enhanced interlayer space for electrochemical deionization [J]. *Advanced Materials* 2023, 35(15): 1521–1534.
- [19] Weijun P, Hongqiang L, *et al.* Synthesis of fluorinated graphene/coal-layered double hydroxide composites as electrode materials for supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5204–5212.
- [20] Insung L, Young M P, Jongsup H, *et al.* High-temperature current collection enabled by the in situ phase transformation of cobalt-nickel foam for solid oxide fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(45): 39407–39415.
- [21] Liu H L, Yu T T, Su D Q, Tang Z H, *et al.* Ultrathin Ni-Al layered double hydroxide nanosheets with enhanced supercapacitor performance [J]. *Nanotechnology Weekly*, 2017, 6(16): 122–213.
- [22] Ren X, Fan H, Ma J, *et al.* Hierarchical Co₃O₄/PANI hollow nanocages: Synthesis and application for electrode materials of supercapacitors [J]. *Nanotechnology Weekly*, 2018, 5(31): 194–203.
- [23] Zhang C, Zhao J, Zhou L, *et al.* Layer-by-layer assembly of exfoliated layered double hydroxide nanosheets for enhanced electrochemical oxidation of water [J]. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability*, 2016, 4(29): 11516–11523.
- [24] Jie W, Jing T, Bing D, *et al.* Self-template-directed metal-organic frameworks network and the derived honeycomb-like carbon flakes via confinement pyrolysis [J]. *Small*, 2018, 10(13): 431–461.
- [25] Chen H M, Zhou J, Li Q, *et al.* Core-shell assembly of Co₃O₄@NiO-ZnO nanoarrays as battery-type electrode for high-performance supercapattery [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(9): 339–346.
- [26] Lai F, Miao Y E, Zuo L, *et al.* Supercapacitors: 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(24): 3199–3199.
- [27] Zhu Y, Huang C, Li C, *et al.* Strong synergetic electrochemistry between transition metals of α phase Ni-Co-Mn hydroxide contributed superior performance for hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412(1): 559–567.
- [28] Kao T, Yang Y, Yang C, *et al.* Construction of NiCo₂O₄ nanosheet-decorated leaf-like Co₃O₄ nanoarrays from metal-organic framework for high-performance hybrid supercapacitors [J]. *Chemicals & Chemistry*, 2020, 48(12): 14156–14163.
- [29] Wang C, Zhou Y, Sun L, *et al.* N/P-codoped thermally reduced graphene for high-performance supercapacitor applications [J]. *Phys Chem C*, 2013, (29): 14912–14919.
- [30] Matthias T, Kantsumi K, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 54(11): 2201–2218.
- [31] Wang X, Huang F, Rong F, *et al.* Unique MOF-derived hierarchical MnO₂ nanotubes@NiCo-LDH/CoS₂ nanocages materials as high performance supercapacitor [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 194–203.
- [32] Zhan T, Liu X, Lu S, *et al.* Nitrogen doped NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide mesoporous nanosphere as an effective bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205(1): 551–558.

- IV, 1993, 03(C1): C1-197-C1-209.
- [7] Gaudino D, Costanzo S, Ianniruberto G, *et al.* Linear wormlike micelles behave similarly to entangled linear polymers in fast shear flows[J]. *Journal of Rheology*, 2020, 64(4): 879-888.
- [8] Cates M E. Reptation of living polymers; Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions[J]. *Macromolecules*, 1987, 20(9): 2289-2296.
- [9] Chen J, Tan X, Fang B, *et al.* Rheological behavior of a novel fracturing fluid formed from amine oxide surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2022, 25(5): 601-612.
- [10] Maswal M, Dar A A. Mixed micelles of sodium cholate and Brij30; Their rheological behaviour and capability towards solubilization and stabilization of rifampicin[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 704-713.
- [11] Zhang J, Li H, Xue L, *et al.* Rheological behavior of thread-like fiber solutions formed from a rosin-based surfactant with two head groups[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(35): 6694-6702.
- [12] Kusano T, Akutsu K, Iwase H, *et al.* Structural study on aggregation behavior of star-type trimeric surfactant in the presence of sodium salicylate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 497: 109-116.
- [13] Chen J, Fang B, Yu L, *et al.* Interfacial rheological property and rheokinetics of a novel photoreversible micellar system[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37(2): 183-189.
- [14] Yasuda K, Armstrong R C, Cohen R E. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes[J]. *Rheologica Acta*, 1981, 20(2): 163-178.
- [15] Xu W, Han X, Fang B, *et al.* Rheology on novel viscoelastic trimeric octadecyl zwitterionic surfactant micelle solutions[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2023, 26(5): 667-681.
- [16] Kusano T, Iwase H, Yoshimura T, *et al.* Structural and rheological studies on growth of salt-free wormlike micelles formed by star-type trimeric surfactants[J]. *Langmuir*, 2012, 28(49): 16798-16806.
- [17] He Z, Yue L, Li M, *et al.* Rheological behavior of mixed system of ionic liquid [C8mim]Br and sodium oleate in water[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9(2): 232-241.
- [18] Guo L, Wang Y, Shi S, *et al.* Study on thixotropic properties of waxy crude oil based on hysteresis loop area[J]. *Engineering*, 2015, 7(7): 469-476.
- [19] Wang Y, Huang Q. Evaluation of measurement methods of waxy crude oil thixotropy[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014, 35(9): 1255-1263.
- [20] Venkatalaxmi A, Padmavathi B S, Amaranath T. A general solution of unsteady Stokes equations[J]. *Fluid Dynamics Research*, 2004, 35(3): 229-236.
- [21] Aryanpanah S, Nasr-El-Din H. Rheological properties of an amine oxide viscoelastic surfactant with application in well stimulation[C]. *Maracaibo, Venezuela: SPE*, 2014.
- [22] Sharma S C, Shrestha L K, Tsuchiya K, *et al.* Viscoelastic wormlike micelles of long polyoxyethylene chain phytosterol with lipophilic nonionic surfactant in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(10): 3043-3050.
- [23] Kwiatkowski A L, Molchanov V S, Orekhov A S, *et al.* Impact of salt co- and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(49): 12547-12556.
- [24] Geng X F, Hu X Q, Jia X C, *et al.* Effects of sodium salicylate on the microstructure of a novel zwitterionic gemini surfactant and its rheological responses[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(4): 915-921. ■
-
- (上接第 135 页)
- [33] Dewan A I, Koushik B, Himadri A, *et al.* Synthesis of ultrasmall and monodisperse sulfur nanoparticle intercalated CoAl layered double hydroxide and its electro-catalytic water oxidation reaction at neutral pH[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(16): 7560-7566.
- [34] Wen L, Junling S, Peng Z, *et al.* Construction of CoO/Co-Cu-S Hierarchical Tubular Heterostructures for Hybrid Supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(43): 15441-15447.
- [35] Wang X, Huang F, Rong F, *et al.* Unique MOF-derived hierarchical MnO₂ nanotubes @ NiCo-LDH/CoS₂ nanocage materials as high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 42(2): 266-271.
- [36] Dan G, Zhiling L, Changhong L, *et al.* A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 972-988.
- [37] Chen H, Wang M Q, Yu Y, *et al.* Assembling hollow cobalt sulfide nanocages array on graphene-like manganese dioxide nanosheets for superior electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 40(9): 35040-35047.
- [38] Sing K S W, Everett D H, RAW Haul, *et al.* Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [39] Yu R, Kongjun Z, Guoliang Z, *et al.* Interfacial engineering of MoS₂/V₂O₅@C-rGO composites with pseudocapacitance-enhanced li/na-ion storage kinetics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(48): 55734-55744.
- [40] Hao C, Qiang W M, Yanan Y, *et al.* Assembling hollow cobalt sulfide nanocages array on graphene-like manganese dioxide nanosheets for superior electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(40): 35040-35047.
- [41] Bibekananda D, Kuila T, Nam H K, *et al.* Carbon dot stabilized copper sulphide nanoparticles decorated graphene oxide hydrogel for high performance asymmetric supercapacitor[J]. *Carbon*, 2017, 122(10): 247-257.
- [42] Mingzhao L, Jiawei W, Fumin W, *et al.* Construction of internal and external defect electrode materials based on hollow manganese-cobalt-nickel sulfide nanotube arrays[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568(1): 1-11.
- [43] Xiong T, Tan T L, Lu L, *et al.* Harmonizing energy and power density toward 2.7 V asymmetric aqueous supercapacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1614-1624. ■