

# 石墨烯/钴镍双氢氧化物复合材料的制备及其超电容特性

金小青 曹杰 胡忠山 冯晓娟 韩玉琦\*

(河西学院化学与化工学院 甘肃省高校河西走廊特色资源利用省级重点实验室 甘肃 张掖 734000)

**摘要** 采用氧化石墨(GO)还原法制备石墨烯(GNS),以氨水为沉淀剂,在石墨烯存在的情况下,通过 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 化学共沉积的方法合成了石墨烯/钴镍双氢氧化物复合电极材料,采用红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、比表面积测试(BET)等技术手段表征了产物的组成、结构和形貌,用循环伏安、恒电流充放电等测试方法对复合材料的电化学性能进行了研究。研究发现,石墨烯纳米片均匀分散在钴镍双氢氧化物中,改善了钴镍双氢氧化物的导电性和结构稳定性。电化学测试表明,在 $1\text{ A/g}$ 的电流密度下,复合材料比电容高达 $2770\text{ F/g}$ ,且循环500次后,比电容仍能保持93.4%,显示该复合材料具有优异的电化学性能。

**关键词** 石墨烯;钴镍双氢氧化物;超级电容器;电化学性能

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)05-0583-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.05.140321

超级电容器由于具有较高的功率密度、优异的循环稳定性和相对较低的制作成本,从而成为最具潜力的能量储存装置之一。电极材料、电解液以及组装技术等均会影响超级电容器电容性能,其中,电极材料是影响其性能的关键因素之一。

目前,碳基材料(活性碳、碳纳米管、碳纤维、还原氧化石墨烯)<sup>[1-4]</sup>,过渡金属氧化物和氢氧化物( $\text{RuO}_2$ <sup>[5]</sup>, $\text{MnO}_2$ <sup>[6]</sup>, $\text{Co-Ni LDH}$ <sup>[7]</sup>, $\text{NiO}$ <sup>[8]</sup>, $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[9]</sup>)以及导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩)<sup>[10-12]</sup>作为超级电容器电极材料而被广泛研究。然而,每一种电极材料应用于超级电容器时,在显现其优点的同时也暴露出一些不足或缺陷。例如层状双氢氧化物(LDH)由于其具有独特的片层孔道结构,可以同时利用双电层电容和法拉第准电容两种储能机制,且原料丰富,成本较低,作为超级电容器电极材料显示出一定的优越性;然而LDH本身是半导体,其较低的导电性和充放电循环过程中结构的溶胀或坍塌导致的容量衰减,限制了它在实际应用中的进一步发展。石墨烯(GNS)作为 $sp^2$ 杂化碳质材料的基元结构,由于其良好的导电性( $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4\text{ S/m}$ )和超大的比表面积( $2630\text{ m}^2/\text{g}$ )等优点<sup>[13]</sup>,被认为是具有发展潜力的超级电容器电极材料,但在制备过程中存在着不可避免的团聚问题,使得石墨烯电极材料的电容性质远低于理论值。研究结果表明,若将石墨烯电极材料与具有赝电容行为的双金属氢氧化物复合,可以改善其电化学电容性能,提高功率密度和能量密度,延长使用寿命。因此,制备综合性能优异的电极材料已成为当前超级电容器领域的研究热点之一。

Wang等<sup>[14]</sup>将剥开的氧化石墨(GO)和双氢氧化物片再组装得到GO/Co-Al LDH复合材料,其电化学性能有很大提高,在 $1\text{ A/g}$ 电流密度下比容量可达 $1031\text{ F/g}$ , $20\text{ A/g}$ 循环6000次容量几乎保持不变。牛玉莲等<sup>[15]</sup>用水热法合成了GNS/Co-Ni LDH复合材料,研究了GNS对双金属氢氧化物导电性和结构稳定性的改善,在 $0.25\text{ A/g}$ 电流密度下,复合材料的比容量为 $800.2\text{ F/g}$ ,经过500次循环后,比电容仍能保持99%。严琳等<sup>[16]</sup>以PS微球为牺牲模板,水热法合成3D-GNS/Ni-Al LDH复合材料,在 $1\text{ A/g}$ 电流密度下比容量可达 $1054.8\text{ F/g}$ ,循环1000次比电容仍能保持99%。以上研究表明,复合材料的电容性能均优于纯双氢氧化物。但相对于它们的理论容量 $3458\text{ F/g}$ ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )和 $3570\text{ F/g}$ ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )<sup>[17-18]</sup>,其比电容还有待于进一步提高,目前在合成该复合材料的许多方法中,基于材料的实

际生产成本考虑,均存在步骤繁琐且对设备要求高等问题,对产品的批量生产有一定挑战,为此,进一步寻找反应条件温和、易于操作、适用范围广、步骤简单的新方法显得尤为重要。基于此,本论文以自制石墨烯为原料,采用简单的化学共沉淀法,合成了石墨烯/钴镍双氢氧化物复合材料,测试表明,用该方法制得的复合材料不仅具有超高电容特性,比电容高达 2770 F/g(1 A/g),而且可以在简单的工艺流程中大批量生产。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

Quanta 450 FEG 型场发射扫描电子显微镜(捷克 FEI 公司);D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),CuK $\alpha$  辐射;FT-IR200 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司);CHI660B 型电化学工作站(上海辰华仪器厂);CT2001A LAND 型电池测试系统(武汉市金诺电子有限公司);TriStar II 3020 型比表面积和孔隙分析仪(美国麦克默瑞提克仪器有限公司)。

氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),天然鳞片石墨( $<0.15\text{ mm}$ ),高锰酸钾,过硫酸钾,五氧化二磷,浓硫酸,双氧水,硼氢化钠,氨水等,以上试剂均为分析纯,所有溶液均采用二次蒸馏水配制。

### 1.2 实验方法

1.2.1 GO 的制备 以天然鳞片石墨粉为原料,采用改进的 Hummers 法<sup>[15]</sup>制备氧化石墨。

1.2.2 GNS 的制备 首先,取上述氧化石墨 0.1 g 与 100 mL 蒸馏水混合,在超声波振荡器中超声振荡 2 h。然后,将振荡分散好的氧化石墨加入到三颈瓶中,加入 1 g  $\text{NaBH}_4$ ,95 °C 下加热回流 10 h。静置过滤,在 50 °C 下烘干,即得石墨烯纳米材料。

1.2.3 GNS/Co-Ni LDH 复合材料的制备 称取 100 mg 上述石墨烯,超声分散于 200 mL 二次蒸馏水中,在磁力搅拌器搅拌下分别将  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按摩尔比 1:1 加入其中,  $\{[\text{Co}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}]\}$  浓度为 0.03 mol/L,搅拌 30 min 后,再用 0.2 mol/L 氨水将混合物的 pH 值调至 8.5 左右,搅拌 20 min,静置 12 h;抽滤,用蒸馏水、无水乙醇反复洗涤沉淀数次,然后在 50 °C 干燥 12 h,研磨得 GNS/Co-Ni LDH 粉末。按同样的方法,制得纯 Co-Ni LDH 粉末,以作对照。

### 1.3 电极材料的制备及电化学测试方法

将所得样品、乙炔黑与聚四氟乙烯按质量比 80:15:5 混合并滴加几滴无水乙醇调和成糊状物,然后均匀地涂在 1 cm  $\times$  1 cm 泡沫镍网上。采用三电极体系在 6 mol/L 的 KOH 溶液中进行电化学测试。涂有电极材料的泡沫镍网为工作电极,铂网和甘汞电极分别为辅助电极和参比电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图谱。图 1 谱线 a 中 GO 在  $2\theta$  值为 8.0° 和 42° 处有两个衍射峰,归属于氧化石墨(002)和(111)晶面的特征峰,在 20° ~ 25° 处有一峰包,说明制备的 GO 已有小部分被还原为 GNS,利用布拉格公式  $2d\sin\theta = n\lambda$ ,可以计算 GO 的层间距为 1.2 nm,远大于石墨的 0.342 nm,这是由于石墨经氧化之后在其表面引入含氧官能团和水分子的缘故。GO 被完全还原成 GNS 后(图 1 谱线 b),(002)峰移动到 24.4°,对应的层间距约为 0.4 nm,说明 GO 经还原后有一部分重新堆积成石墨结构,而其层间距仍较石墨大,这是由于 GNS 表面残留的官能团引起堆积不紧密导致的<sup>[19]</sup>。复合材料 GNS/Co-Ni LDH 的 XRD 图谱与 Co-Ni LDH 相似(图 1 谱线 c、谱线 d),并没有检测到 GNS 的衍射峰,这是因为生成的 LDH 晶体阻止了 GNS 的重新堆积,使其晶化程度降低,导致衍射峰被 LDH 覆盖<sup>[20]</sup>;另外,复合材料 GNS/Co-Ni LDH 与 Co-Ni LDH 的衍射峰强度都较低,表明它们具有较低的结晶度,这对提高其超级电容性能,特别是比容量和倍率性能具有非常重要的作用,因为较低的结晶度其晶格刚性较小,有利于电解液离子的进入和扩散<sup>[21]</sup>。

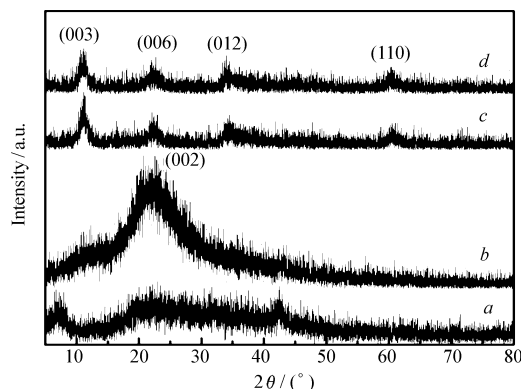


图1 GO (a)、GNS (b)、Co-Ni LDH (c) 和 GNS/Co-Ni LDH(d) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GO (a), GNS (b), Co-Ni LDH(c) and GNS/Co-Ni LDH(d)

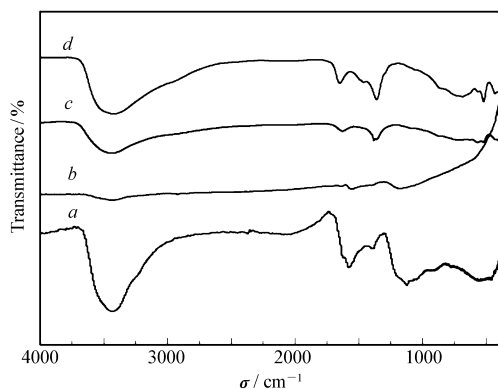


图2 GO (a)、GNS (b)、Co-Ni LDH(c) 和 GNS/Co-Ni LDH(d) 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of GO (a), GNS (b), Co-Ni LDH(c) and GNS/Co-Ni LDH(d)

## 2.2 FT-IR 分析

图2为样品GO、GNS、Co-Ni LDH和GNS/Co-Ni LDH的FT-IR光谱图。GO中(图2谱线a),  $3400\text{ cm}^{-1}$ 处强的宽吸收峰来自—OH的伸缩振动,位于 $1600\text{ cm}^{-1}$ 附近处的吸收带归因于H—O—H的弯曲振动及GO结构中碳骨架的弯曲振动,说明氧化石墨虽然被充分干燥,但仍然有少量水分子存在。 $1100\text{ cm}^{-1}$ 附近处的吸收峰表明有C—O键的存在,这说明天然鳞片石墨经过强氧化处理后,在其表面上产生了含氧官能团(环氧基或烷氧基),然而氧化石墨被还原后(图2谱线b),红外光谱中没有出现明显的特征吸收峰,只能观察到微弱的碳骨架弯曲振动,这说明氧化石墨上的含氧基团绝大部分被剥离,GO已被还原为GNS<sup>[15]</sup>。对于纯Co-Ni LDH(图2谱线c),  $3400\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰源自于层板羟基以及层间水水分子羟基的氢键伸缩振动,在 $1630$ 和 $1360\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰分别为层板间吸附水分子的H—O—H弯曲振动吸收峰 $\text{CO}_3^{2-}$ 的伸缩振动吸收峰,这是因为样品的制备是在敞口的碱液中进行,吸收空气中的 $\text{CO}_2$ 所致, $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 内观察到的吸收峰主要归属于LDH层板中晶格振动吸收峰,如M—O、O—M—O、M—O—M键(M为金属离子)的伸缩和弯曲振动等<sup>[21]</sup>。当掺入GNS之后(图2谱线d),所得复合材料的红外谱图与LDH类似,具有纯双氢氧化物的典型吸收峰,这表明GNS/Co-Ni LDH也呈现出典型的 $\text{CO}_3^{2-}$ 插层结构。

## 2.3 SEM 分析

图3为所制样品GNS、Co-Ni LDH和GNS/Co-Ni LDH的SEM照片。图3A为低倍率下GNS的SEM照片,石墨烯由于具有特殊的薄层二维结构,在材料制备过程中极易发生相互团聚,许多石墨烯片并没有完全的剥离开;图3B为高倍率下的GNS照片,被剥开的石墨烯呈现褶皱的片状,其表面高低不平,部分地方发生很大的扭曲;图3C为相同倍率下纯Co-Ni LDH的SEM照片,样品的全貌为均匀细小的纳米颗粒,且存在一定程度的团聚;图3D为相同倍率下GNS/Co-Ni LDH的电子显微镜照片,Co-Ni LDH纳米粒子均匀的分散在石墨烯的表面,实现优势互补,阻止了二者的团聚。我们还注意到,在石墨烯的边缘外,没有观察到单独的纯LDH纳米颗粒,这说明我们合成的Co-Ni LDH能够比较好的和石墨烯复合在一起。

在材料的制备过程中,通过长时间的超声剥离,加入的GNS被剥成单片形成了大量的限域空间,这些剥开的GNS单片上仍残留有—COOH、—OH等含氧基团,电离的 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 被均匀吸附于其上,分布在石墨烯片层的两面,随着沉淀剂 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的慢慢加入,生长成为Co-Ni LDH纳米粒子,附在GNS上,可以有效阻止GNS团聚,保持了GNS的高比表面积和特有的物理化学性质。另外,从图3C、3D可看出,两种样品都能形成具有孔结构的三维网络结构,有利于电解液离子的传输,可推测它们均有较好的电容性能,但与纯LDH相比,GNS/Co-Ni LDH复合材料由于GNS的存在,在提高材料电子导电性的同时也

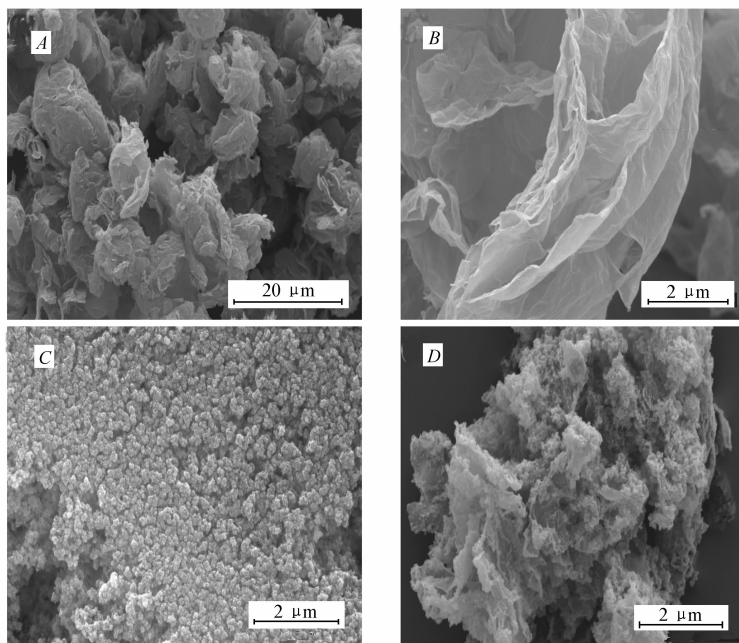


图 3 GNS、Co-Ni LDH 和 GNS/Co-Ni LDH 的 FESEM 图

Fig. 3 FESEM images of GNS, Co-Ni LDH and GNS/Co-Ni LDH

提高了电极材料的倍率特性。这一点将在后面的电化学测试中得以证明。

## 2.4 BET 分析

图 4 为样品 Co-Ni LDH 和 GNS/Co-Ni LDH 复合材料的  $N_2$  吸脱附曲线和孔径分布图,其特征参数见表 1,根据 IUPAC 的规定,两个样品的  $N_2$  吸脱附曲线均是典型的 IV 型吸附曲线,在两条曲线中均出现了明显的滞后环,这主要是由于颗粒在空间上无序的堆积导致形成的,相应的孔径分布曲线也直接验证了这一论断,两种样品在 3.6 和 30 nm 附近均出现极值,表明两种样品均具有不同尺寸级别的孔道。结合表 1 可以看出,与纯 LDH 相比,复合材料的比表面积和孔体积均有所提高,这对电极活性物质被电解液充分地浸润具有非常重要的作用。小级别的孔道能够最大限度地增大活性物质的比表面积,增加活性物质参与法拉第反应的活性位点。较大级别的孔道则能够为电解液离子的传输提供便利的通道,改善材料的倍率性能<sup>[22]</sup>。

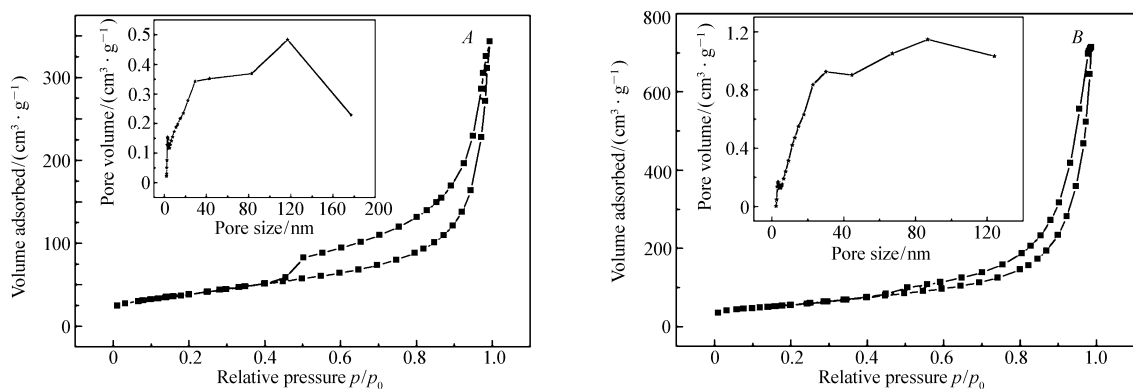
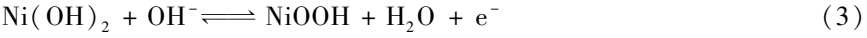
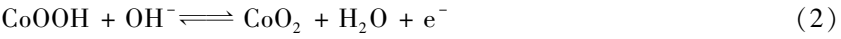
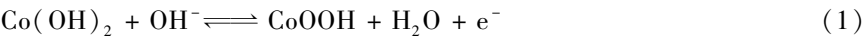
图 4 样品 Co-Ni LDH(A) 和 GNS/Co-Ni LDH(B) 的  $N_2$  吸脱附曲线和孔径分布图Fig. 4  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution curves of samples Co-Ni LDH(A) and GNS/Co-Ni LDH(B)

表 1 样品 Co-Ni LDH 和 GNS/Co-Ni LDH 的比表面积、孔体积及平均孔径  
Table 1 The BET surface area、pore volume and pore size of Co-Ni LDH and GNS/Co-Ni LDH

| Samples       | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V(\text{pores})/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore size/nm |
|---------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------|
| Co-Ni LDH     | 138                                               | 0.53                                                | 16.3         |
| GNS/Co-Ni LDH | 197                                               | 1.13                                                | 21.6         |

2.5 电化学性能测试

为了证实所制备复合材料的电化学性能,对Co-Ni LDH和GNS/Co-Ni LDH样品进行了电容性能测试。图 5A 为Co-Ni LDH和GNS/Co-Ni LDH电极在  $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$  (*vs* 甘汞)范围内、扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$  时的循环伏安曲线。由图可以看出,两种样品均发生了法拉第氧化还原反应,其反应机理表示如下<sup>[7,23]</sup>。



理论上,镍钴双氢氧化物电极的 CV 曲线会出现两个比较对称的氧化还原峰,但由于镍离子和钴离子的氧化还原电位比较靠近,导致氧化还原峰叠加,表现出一个较强的氧化还原峰。与GNS/Co-Ni LDH 电极相比,在相同扫速下Co-Ni LDH电极 CV 曲线的峰电流显著降低,GNS/Co-Ni LDH复合材料电极的积分面积明显大于Co-Ni LDH电极的积分面积,显示GNS/Co-Ni LDH复合材料电极具有更高的比电容。

为了进一步研究其电化学动力学特性,考察了  $3, 5, 7$  和  $10 \text{ mV/s}$  扫描速率对复合材料电极循环伏安行为的影响。如图 5B 所示,随着扫描速率的增加,峰电流和电位随之也迅速增加,这是因为在大的扫描速率下,复合材料的电子转移率变小,从而金属离子氧化还原困难程度增加,导致了峰的电位差增大<sup>[15]</sup>。

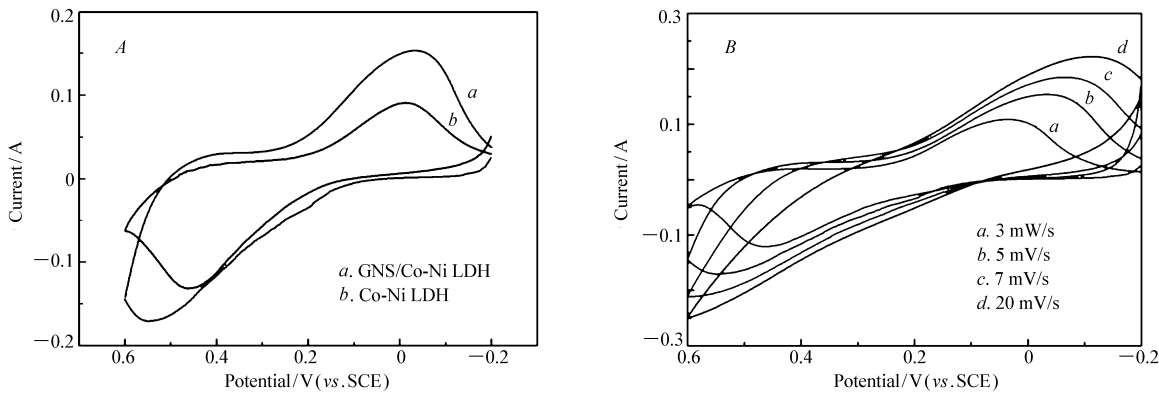


图 5 Co-Ni LDH 和 GNS/Co-Ni LDH 电极在扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$ (A) 以及 GNS/Co-Ni LDH 电极在不同扫速下的循环伏安曲线(B)  
Fig. 5 Cyclic voltammograms of Co-Ni LDH and GNS/Co-Ni LDH at  $5 \text{ mV/s}$ (A) and GNS/Co-Ni LDH at different scanning rates(B)

图 6A 为Co-Ni LDH和GNS/Co-Ni LDH电极在  $1 \text{ A/g}$  电流密度下的充-放电曲线。从图 6A 可以看出,两种样品的充-放电时间基本相等,对称性好,说明这两种电极材料均具有较好的氧化还原可逆性。根据公式  $C_m = I\Delta t/m\Delta V$ ,计算比电容分别为  $2320$  和  $2700 \text{ F/g}$ 。复合材料GNS/Co-Ni LDH比容量高于纯 LDH,这主要得益于加入的 GNS 改善了材料的导电性以及提高了材料的比表面积。图 6B 为复合材料 GNS/Co-Ni LDH 电极在不同电流密度下的恒电流放电曲线,在放电电流密度为  $1, 3, 5, 7, 10 \text{ A/g}$  时,相应的比电容值分别为  $2700, 2460, 2364, 2340, 2220 \text{ F/g}$ 。当电流密度由  $1 \text{ A/g}$  增至  $10 \text{ A/g}$  时,电极 GNS/Co-Ni LDH 的放电比容量仍保持  $82.3\%$ ,而在相同条件下,纯 LDH 的比电容保持率为  $71\%$ (图中插图所示),表明GNS/Co-Ni LDH复合电极在大电流密度下有较好的大电流倍率容量性能。复合材料的放电曲线展示了两个变化区间:在  $0.4 \sim 0.1 \text{ V}$  电压范围内,放电曲线变化呈现迅速下降,这是由于双电

层电容放电所致;而在 0.1 ~ 0.0 V 电压范围内,放电曲线变化趋于平缓,这是由于电极表面的电活性物质与电解质的界面发生氧化还原反应所致<sup>[16]</sup>。放电曲线还表明,放电电容主要源于法拉第电容。

超级电容器电极材料的循环寿命对其实际应用是非常关键的。图 7 为 GNS/Co-Ni LDH 复合材料电极及 Co-Ni LDH 电极在 1 A/g 电流密度下的循环寿命图。从图 7 可看出,随着循环次数的增大,电极比电容稍有降低。经过 500 次循环后,比电容仍能保持 93.4%,仅衰减 6.6%。纯 LDH 电极经过 500 次循环后,比电容保持 81.2%,衰减 18.8%。相比之下,说明 GNS/Co-Ni LDH 电极材料具有很好的循环稳定性。

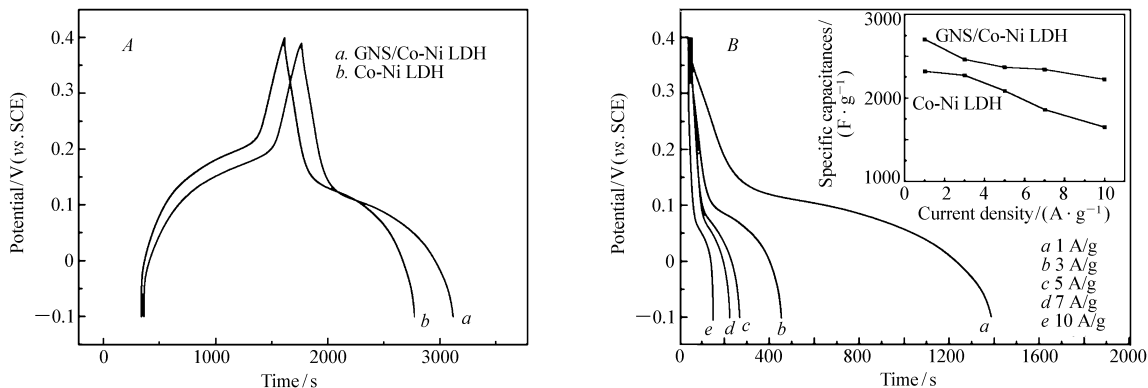


图 6 Co-Ni LDH 和 GNS/Co-Ni LDH 电极在电流密度为 1 A/g(A) 以及 GNS/Co-Ni LDH 电极在不同电流密度下的充放电曲线(B)

Fig.6 Charge-discharge curves of Co-Ni LDH and GNS/Co-Ni LDH at 1 A/g(A) and GNS/Co-Ni LDH at the different current density(B)

综上所述,GNS/Co-Ni LDH 复合材料显示出更好的电化学性能,特别是在大电流密度下的电化学行为和良好的循环稳定性,可以归结为以下几个方面:1) Co-Ni LDH 粒子紧紧的粘附在石墨烯片上,有助于导电性能的提高,这些纳米粒子反过来阻止 GNS 的团聚堆积,将会增加 Co-Ni LDH 粒子与电解液的有效接触面积,从而提高 Co-Ni LDH 的利用率;2) GNS 具有较高的电导率,与 Co-Ni LDH 形成三维导电网络,可以提高充放电过程中的电子传输,导致材料的高比容量;3) GNS 与 Co-Ni LDH 粒子形成的二级孔道结构可以提供额外的比表面积和孔体积,有利于提高材料的电化学性能;4) GNS 具有良好的柔韧性,可以为 Co-Ni LDH 在长时间充放电过程中引起的体积及形貌变化起缓冲作用,提高材料的循环稳定性。

### 3 结 论

采用共沉淀法合成了 GNS/Co-Ni LDH 复合材料。在这种复合材料中,石墨烯作为导电骨架增加 Co-Ni LDH 颗粒之间的导电性,同时石墨烯的限域作用可防止 Co-Ni LDH 纳米颗粒的团聚,增大了 Co-Ni LDH 的比表面积。测试结果显示,相对于纯 Co-Ni LDH 而言,复合材料作为超级电容器电极材料表现出更高的充放电容量和循环稳定性。因此,基于初始原料价格低廉,制备方法简单和比电容高等优点,GNS/Co-Ni LDH 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。

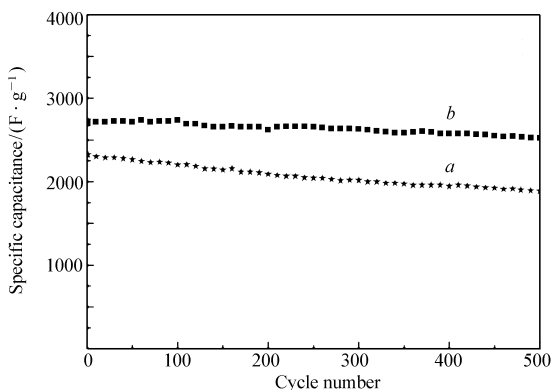


图 7 Co-Ni LDH(a) 和 GNS/Co-Ni LDH(b) 电极在电流密度为 1 A/g 下的循环寿命图

Fig.7 Cycle life of Co-Ni LDH(a) and GNS/Co-Ni LDH(b) electrodes at the current density of 1 A/g

## 参 考 文 献

- [1] Sun G W, Long D H, Liu X J, *et al.* Asymmetric Capacitance Response from the Chemical Characteristics of Activated Carbons KOH Electrolyte[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, **659**(2):161-167.
- [2] Niu Z Q, Zhou W Y, Chen J. Compact-designed Supercapacitors Using Free-standing Single-walled Carbon Nanotube Films [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(4):1440-1446.
- [3] Milczarek G, Ciszewski A, Stepniak I. Oxygen-doped Activated Carbon Fiber Cloth as Electrode Material for Electr-chemical Capacitor[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(18):7882-7885.
- [4] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, *et al.* Carbon-based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene[J]. *Science*, 2011, **332**(6037):1537-1541.
- [5] Susanti D, Tsai D S, Huang Y S. Structures and Electrochemical Capacitive Properties of RuO<sub>2</sub> Vertical Nanorods Encased in Hydrous RuO<sub>2</sub>[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(26):9530-9537.
- [6] Lin Y H, Wei T Y, Chen H C, *et al.* Manganese Oxide/Carbon Aerogel Composite: An out Standing Supercapacitor Electrode Material[J]. *Adv Energy Mater*, 2011, **1**(5):901-907.
- [7] Gupta V, Gupta S, Miura N. Potentiostatically Deposited Nanostructured Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> Layered Doublehydroxides as Electrode Materials for Redox-supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2008, **175**(1):680-685.
- [8] XU Huan, HU Zhong'ai, HU Yingying, *et al.* Solvothermal Synthesis and Performances of NiO/Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor Electrode Material with Long Cycle Stability [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(3):328-335 (in Chinese).  
徐欢, 胡中爱, 胡英瑛, 等. NiO/rGo 的溶剂热合成以及作为高循环稳定性超级电容器电极材料的性能表征[J]. *应用化学*, 2014, **31**(3):328-335.
- [9] Zhu T, Chen J S, Lou X W. Shape-controlled Synthesis of Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures for Application in Supercapacitors [J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(33):7015-7020.
- [10] Wang K, Huang J, Wei Z. Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(17):8062-8067.
- [11] Guan H, Fan L Z, Zhang H. Polyaniline Nanofibers Obtained by Interfacial Polymerization for High-rate Supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2010, **56**(2):964-968.
- [12] Biswas S, Drzal L T. Multilayered Nanoarchitecture of Graphene Nanosheets and Polypyrrole Nanowires for High Performance Supercapacitor Electrodes[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(20):5667-5671.
- [13] Singh V, Joung D, Zhai L, *et al.* Graphene Based Materials; Past, Present and Future[J]. *Prog Mater Sci*, 2011, **56**(8):1178-1271.
- [14] Wang L, Wang D, Dong X Y, *et al.* Layered Assembly of Graphene Oxide and Co-Al layered Double Hydroxide Nanosheets as Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(12):3556-3558.
- [15] NIU Yulian, JIN Xin, ZHENG Jia, *et al.* Synthesis and Electrochemical Property of Graphene/Co-Ni Double Hydroxides Composites[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2012, **28**(9):1878-1884 (in Chinese).  
牛玉莲, 金鑫, 郑佳, 等. 石墨烯/钴镍双金属氢氧化物复合材料的制备及电化学性能研究[J]. *无机化学学报*, 2012, **28**(9):1878-1884.
- [16] YAN Lin, KONG Hui, LI Zaijun. Synthesis and Supercapacitor Property of Three-dimensional Graphene/Ni-Al Layered Double Hydroxide Composite[J]. *Acta Chim Sin*, 2013, **71**:822-828 (in Chinese).  
严琳, 孔惠, 李在均, 等. 3D 石墨烯/镍铝层状双金属氢氧化物的制备及超级电容性能[J]. *化学学报*, 2013, **71**:822-828.
- [17] Gupta V, Kawaguchi T, Miura N. Synthesis and Electrochemical Behavior of Nanostructured Cauliflower-shape Co-Ni/Co-Ni Oxides Composites[J]. *Mater Res Bull*, 2009, **44**(1):202-206.
- [18] ZHOU Zhuojun, ZHU Yanjuan, ZHANG Zhongju, *et al.* Study on the Preparation of Y-doped Multiphase Nano-Ni(OH)<sub>2</sub> by a Supersonic Precipitation Method and Its Electrochemical Performance[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2011, **40**(7):1287-1291 (in Chinese).  
周焯均, 朱燕娟, 张仲举, 等. 超声波沉淀法制备 Y 掺杂纳米多相 Ni(OH)<sub>2</sub> 及其性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, **40**(7):1287-1291.
- [19] ZHANG Luojiang. Preparation and Supercapacitive Properties of Graphene/Layered Double Hydroxides Composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012 (in Chinese).  
章罗江. 石墨烯/双氢氧化物复合材料的制备及其超电容特性[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012
- [20] Du Z F, Yin X M, Zhang M, *et al.* In Situ Synthesis of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanocomposite and Their Application as Anode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Mater Lett*, 2010, **64**(19):2076-2079.
- [21] JIANG Jianwei, ZHANG Xiaogang, SU Linghao, *et al.* Preparation and Electrochemical Capacitance Performance of Co-

Based Layered Double Hydroxides with Different Trivalent Metal Cations[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2010, **26**(9):1623-1628 (in Chinese).

蒋建伟, 张校刚, 苏凌浩, 等. 层板金属离子不同的钴基双氢氧化物制备及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(9):1623-1628.

- [22] LIU Maocheng. Study on Pseudo-Capacitive Properties of Binary Metal Oxides and Their Composite Materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013 (in Chinese).

刘卯成. 双金属氧化物及其复合材料的赝电容行为研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.

- [23] YU Liqiu, CHEN Shuli, CHANG Sha, *et al.* Supercapacitance of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanowire Arrays Grown on Nickel Foam[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2011, **27**(3):615-619 (in Chinese).

于丽秋, 陈书礼, 常莎, 等. 泡沫镍负载的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线阵列电极的超级电容性能[J]. *物理化学学报*, 2011, **27**(3):615-619.

## Synthesis and Supercapacitor Properties of Graphene/Co-Ni Layered Double Hydroxides Composites

JIN Xiaoqing, CAO Jie, HU Zhongshan, FENG Xiaojuan, HAN Yuqi\*

(Key Laboratory of Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu, Department of Chemistry, Hexi University, Zhangye, Gansu 734000, China)

**Abstract** The graphene (GNS)/Co-Ni layered double hydroxides (LDH) composites were synthesized through a chemical co-precipitation process of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  using  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as a precipitator in the presence of graphene. The compositions, microstructures and morphologies of these samples were systematically characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and nitrogen adsorption (BET). The electrochemical performance of these composites was investigated by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge techniques. It is found that Co-Ni LDH nanoparticles are well dispersed on the surface of GNS as the spacer to prevent the GNS from aggregation and improve the conductivity and structure stability of the Co-Ni LDH. The results show that the GNS/Co-Ni LDH electrode exhibits excellent electrochemical performance. Its specific capacitance as a single electrode is up to 2770 F/g and remains about 93.4% of the initial value after 500 potential cycles at the current density of 1 A/g.

**Keywords** graphene; Co-Ni layered double hydroxides; supercapacitor; electrochemical performances

Received 2014-09-17; Revised 2014-10-31; Accepted 2014-12-23

Supported by the Hexi University Scientific Research Innovation and Application of the Principal Foundation (No. XZ2014-24)

Corresponding author: HAN Yuqi, experimentalist; Tel: 0936-8282066; E-mail: ygcfnz@163.com; Research interests: new energy materials and photocatalysis