

RGO@CoNd-LDH复合材料的制备与电化学性能

张磊^{1*}, 王静^{1#}, 徐立新², 李育飞²

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²浙江工业大学平湖新材料研究院, 浙江 平湖

收稿日期: 2023年12月15日; 录用日期: 2024年1月24日; 发布日期: 2024年1月31日

摘要

通过简单易操作的水热法来制备石墨烯(RGO)/钴钕双金属氢氧化物纳米复合材料, 探究钕金属、钴金属和钴钕双金属与RGO的最佳性能, 并且通过不断改变钴钕双金属中钴钕之间的摩尔比, 来获得形貌微调可控的物质, 使钴钕相互之间发挥最有利的优势。有效地解决了过渡金属化合物的导电率差、比表面积低、活性物质易团聚等问题。利用扫描电镜、透射电镜、红外、XRD、XPS、EDS能谱点扫、电化学测试等测试对复合电极材料进行分析。结果表明RGO@CoNd呈现珊瑚状结构, 包覆在石墨烯表面。RGO@CoNd其在1 A/g的电流密度时比电容为1054 F/g, 与RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd相比, RGO/CoNd的比电容分别增加了66.6%、67.4%、47.9%、115%。在10 A/g电流密度下4000次充放电循环后比电容保持率为93.9%, 具有良好的循环稳定性。结果表明, RGO/CoNd复合材料是很有前途的超级电容器电极材料。

关键词

石墨烯, 超级电容器, 双金属氢氧化物, 比电容, 电极材料

Preparation and Electrochemical Properties of the RGO@CoNd-LDH Composites

Lei Zhang^{1*}, Jing Wang^{1#}, Lixin Xu², Yufei Li²

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Pinghu Institute of New Materials, Zhejiang University of Technology, Pinghu Zhejiang

Received: Dec. 15th, 2023; accepted: Jan. 24th, 2024; published: Jan. 31st, 2024

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 张磊, 王静, 徐立新, 李育飞. RGO@CoNd-LDH 复合材料的制备与电化学性能[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(1): 64-81. DOI: 10.12677/hjct.2024.141008

Abstract

Graphene (RGO)/CoNd bimetallic hydroxide nanocomposites were prepared by a simple and easy-to-operate hydrothermal method to explore the optimal properties of Nd metal, cobalt metal, and cobalt-Nd bimetallic with RGO, and to obtain morphology fine-tuned and controllable substances by constantly changing the molar ratio between cobalt and Nd in the cobalt-Nd bimetallic, so as to enable cobalt and Nd to exert the most advantageous advantages over each other. The problems of poor electrical conductivity, low specific surface area and easy agglomeration of active substances in transition metal compounds are effectively solved. The composite electrode materials were analyzed using tests such as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, infrared, XRD, XPS, EDS energy spectrum spot scanning, and electrochemical tests. The results show that RGO@CoNd presents a coral-like structure, which is encapsulated on the surface of graphene. The specific capacitance of RGO@CoNd whose specific capacitance is 1054 F/g at a current density of 1 A/g is increased by 66.6% compared with that of RGO/CoNd₄, RGO/Co₂Nd₃, RGO/Co₃Nd₂, and RGO/Co₄Nd, respectively, 67.4%, 47.9%, and 115%, respectively. The specific capacitance retention rate was 93.9% after 4000 charge/discharge cycles at 10 A/g current density, which showed good cycling stability. The results show that RGO/CoNd composites are promising electrode materials for supercapacitors.

Keywords

Graphene, Supercapacitor, Dicotetallic Hydroxides, Specific Capacitance, Electrode Material

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

化学燃料的消耗带来了巨大的污染与破坏, 成为我们一直会面临的巨大挑战。有必要开发更清洁、可再生和可靠的能源, 以应对人类日益增长的能源需求。

为了满足这些不可或缺的能源需求, 必须开发更高效、实用的替代能源储存设备, 例如可以让我们轻松地太阳能、风能和潮汐能等可再生能源中获取能源, 并进行有效地储存[1] [2] [3] [4], 电化学储能/转换系统就是该技术之一。一种新型储能装置和储能技术——电化学电容器, 如今被广泛称为超级电容器。它们往往有数千个连续的充放电循环, 这使得它们有别于其他存储设备, 如电池和电容器[5] [6] [7] [8] [9]。在目前的情况下, 超级电容器广泛使用快速充放电, 如混合动力电动汽车的再生制动, 需要快速充放电。它们还用于便携式电子设备, LED, 电源备份, 电网和手电筒等[10] [11]。由于电能是能源利用的最终形式, 锂电池和超级电容器[12] [13]等受到广泛地关注, 由于功率密度、耐久性优异, 超级电容器被认为是非常有前途和竞争力的一个器件。各种优异的电极材料已被应用超级电容器。自上世纪七八十年代以来, 超级电容器(SCs)诞生, 并逐步发展到当今社会, 是一种依靠极化电解液来达到储能目的的新型储能器件[14]。电极材料是决定了超级电容器的性能好坏的很重要的方面之一, 双金属氢氧化物、导电聚合物、碳材料等均可作为超级电容器的电极材料。

石墨烯有着较高的表面积 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [15]和极低的理论密度 2.28 g cm^{-3} , 具有高堆积密度能力和利于电子和离子相互作用的大比表面积。同时具有良好的导电性, 迁移率非常高, 使得电子和离子能够通过电极/

电解质和电极/集流体之间快速转移[16]。因石墨烯较高的机械强度,可逆应变高达 25% [17],这使其非常适合应用于柔性和可穿戴电子产品,并保持较高的电容保持率。然而,石墨烯的能量密度小,工作电压窗口窄,这将是科研工作者改善其在超级电容器性能的努力方向。过渡金属化合物基于赝电容储能机理能发生高度可逆的法拉第反应,允许离子和电子嵌入自身的晶格中,同时本身具有相当大的内在稳定性。因此,在超级电容器应用中,过渡金属化合物在能量密度方面远远大于一般的碳基材料,而在循环稳定性方面,也优于导电聚合物。 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 ZnO 、 NiCo-LDH 、 CoNd-LDH 、 Co_3O_4 等以及它们的复合材料已经被广泛研究。其中,钴的价格低廉,理论比电容大,且制备方法多样。然而较低的导电性限制了钴的广泛使用。钕基化合物的金属离子迁移速率快,电导率高,具有优异的电化学活性,可发生高度可逆的化学反应。然而,双金属氧化物的比电容又远远超过单一的金属氧化物,这是因为两种金属的协同效应提供了更好的电化学活性。由于同时存在多种氧化态和高电导率,使其可以储存大量电荷,这大大改善了超级电容器的性能。在所有双金属中,钴钕双金属的组合较优,因为它们的可逆氧化还原性质和高理论比容量[18]。

钴钕元素通过配位化合作用,从而使电化学活性活跃。同时,晶格中产生的空位会扭曲,进而改变晶格振动,像这种晶格的缺陷有助于加快的电子迁移速率,增加材料的导电性,降低电阻率,最终提升超级电容器的电化学性能。构建特殊的优异形貌,使材料比表面积最大化,让电解液与电极的活性物质充分接触,增多反应活性位点。钴钕的共存,会发生两组氧化还原反应,使得具有更大的理论比容量。

在本实验中,我们通过简单易操作的水热法来制备 rGO/CoNd-LDH 纳米复合材料,进行实验探究:(1) 探讨在本实验条件下,钴金属、钕金属和钴钕双金属与石墨烯的最佳性能;(2) 不断改变钴钕双金属中钴钕之间的摩尔比,来获得形貌微调可控的物质,使钴钕相互之间发挥最有利的优势。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

氧化石墨烯、水合肼、盐酸、聚偏氟乙烯均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;六水合氯化钕($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、氢氧化钠,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;尿素(分析纯),天津市博迪化工有限公司;无水乙醇(分析纯),中国蚌埠化学试剂厂;泡沫镍(0.5 mm)广胜佳新材料有限公司;镍带(0.2 mm),博睿金属材料有限公司;乙炔黑,上海赛博化工有限公司;氢氧化钾(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;去离子水,自制。

2.2. 实验主要仪器

超声波清洗器(YQ-420A 型),上海易净超声波仪器有限公司;电子天平(FA/JA2104 型),常州市宏衡电子仪器厂;加热磁力搅拌器(CJJ-791 型),炫盛科技有限公司;电化学工作站(CHI660e 型),上海辰华仪器有限公司;Hg/HgO 电极(R218 型),越磁电子科技有限公司;pH 测试笔(CT-6021A 型),深圳市柯迪达电子有限公司;三口电解池(CH2003 型),北京精科科仪科学仪器有限公司;电热恒温干燥箱(202-00T 型),邦西仪器科技(上海)有限公司;真空抽滤机(SHB-III 型),郑州长城科工贸公司;水热反应釜(100 mL),秋佐科技有限公司;压片机(ZP-33 型),中南制药机械厂;蓝电电池测试系统(CT2001A 型),武汉蓝电公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海三发科学仪器有限公司;玛瑙研钵(直径 100 mm),上海力辰仪器科技有限公司;铂电极(0.5×35 mm),上海仪电科学仪器股份有限公司;滤膜(孔径 $0.2 \mu\text{m}$),津腾实验设备有限公司;冰袋、水浴盆、胶头滴管、烧杯,市售。

2.3. 技术路线

图 1 是制备 RGO/CoNd-LDH 复合材料的技术路线。

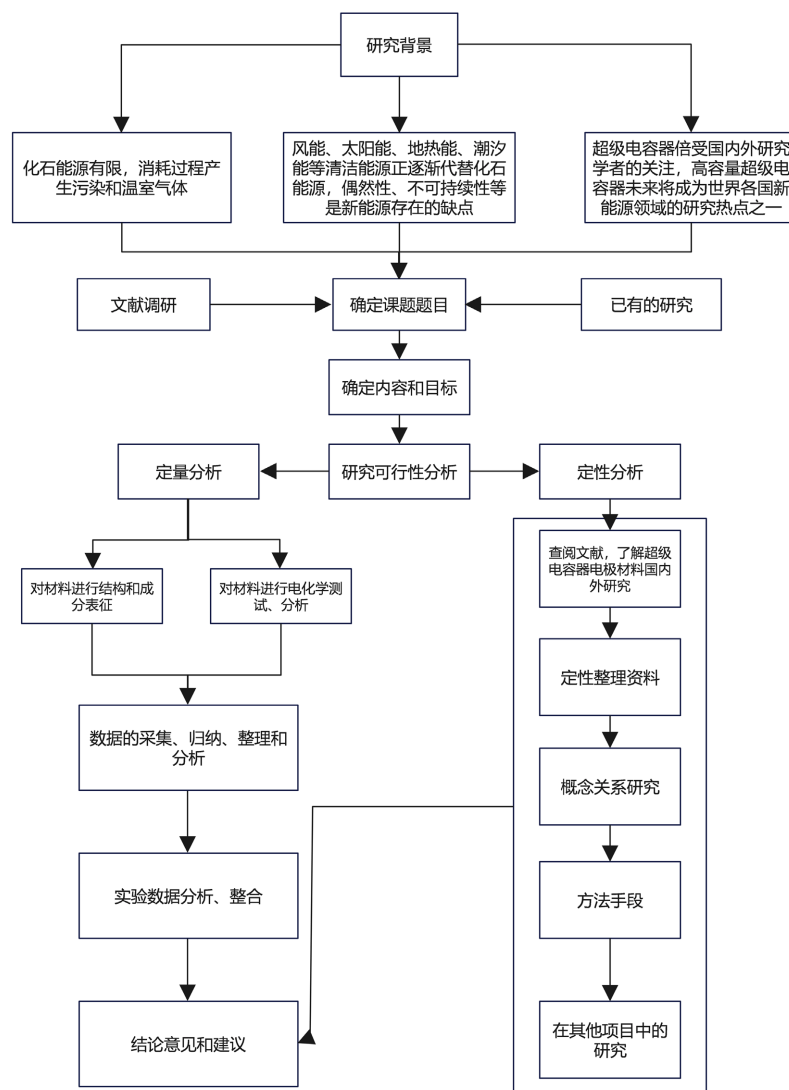


Figure 1. Technical route for the RGO/CoNd-LDH composites

图 1. RGO/CoNd-LDH 复合材料的技术路线

2.4. 实验样品制备

2.4.1. 石墨烯的制备

取 2.352 g 氧化石墨烯浆料(80 mg 氧化石墨烯), 加入装有 30 mL 去离子水的 100 mL 的小烧杯中, 搅拌均匀。此后放入超声波清洗机中超声分散 30 min。随后将分散均匀的氧化石墨烯溶液倒入 100 mL 水热釜内衬中并滴加微量水合肼, 在 180℃ 的恒温干燥箱中进行水热反应 24 h。反应完全后, 待冷却后取出黑色沉淀并用砂芯漏斗抽滤, 抽滤完用去离子水和无水乙醇各清洗数次至中性, 烘干研磨, 反应过程如图 2 所示。

2.4.2. 石墨烯/钴钕双金属氢氧化物复合材料的制备

向盛有 35 ml 蒸馏水中加入 2.058 g 氧化石墨烯(GO)浆料(70 mg 氧化石墨烯粉末), 搅拌, 随后将溶液置于超声机中超声 15 分钟。接着将 0.8 ml 水合肼加入到 GO 悬浮液中, 并搅拌 15 分钟。将 x mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 y mmol $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 9 mmol 的尿素加入到该混合溶液中, 然后将整个溶液在室温(25℃)

下搅拌 1 小时。随后, 将该溶液小心倒入 100 ml 反应釜中, 并将其置于恒温鼓风干燥箱中在 130°C 下 12 小时, 进行水热反应。自然冷却后, 移出液体, 过滤溶液, 反复用蒸馏水和无水乙醇洗去杂质, 直至溶液清澈透亮。所得固体经 60°C 下干燥 12 小时后在管式炉中以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 360°C , 保温 2 小时进行退火处理。自然降温至室温, 制备的粉末即为复合材料样品。制备流程如图 3 所示。其中, 当 $x = 2.5, y = 0$ 时, 样品标记为 rGO/Co; 当 $x = 0, y = 2.5$ 时, 样品标记为 rGO/Nd; 当 $x = 2.5, y = 2.5$ 时, 样品标记为 rGO/CoNd; 当 $x = 1, y = 4$ 时, 样品标记为 rGO/CoNd₄; 当 $x = 2, y = 3$ 时, 样品标记为 rGO/Co₂Nd₃; 当 $x = 3, y = 2$ 时, 样品标记为 rGO/Co₃Nd₂; 当 $x = 4, y = 1$ 时, 样品标记为 rGO/Co₄Nd。

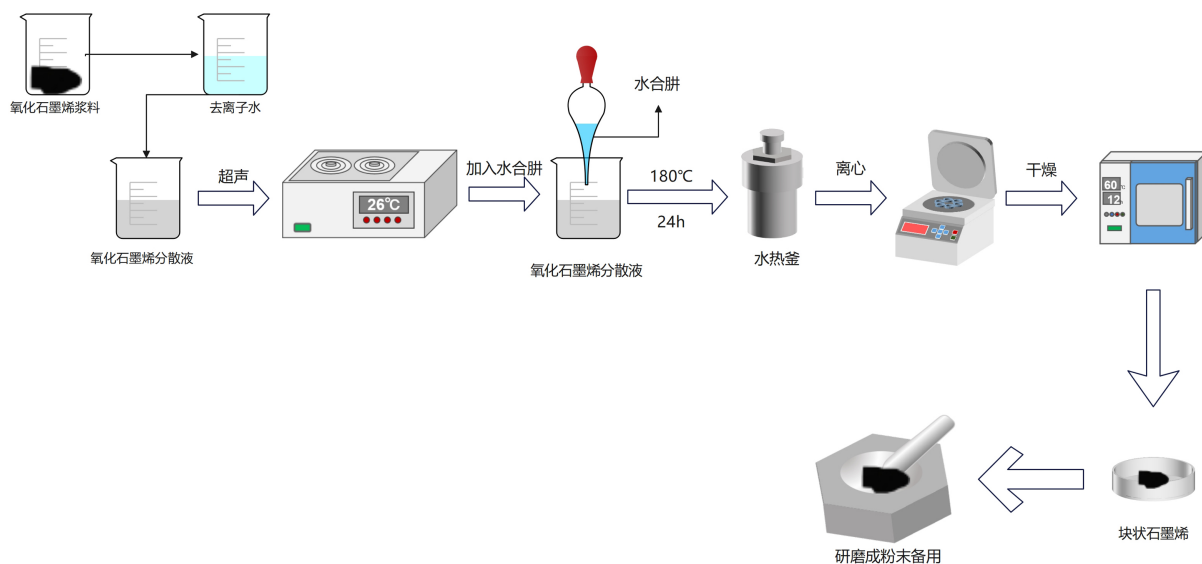


Figure 2. Preparation process of graphene
图 2. 石墨烯的制备流程

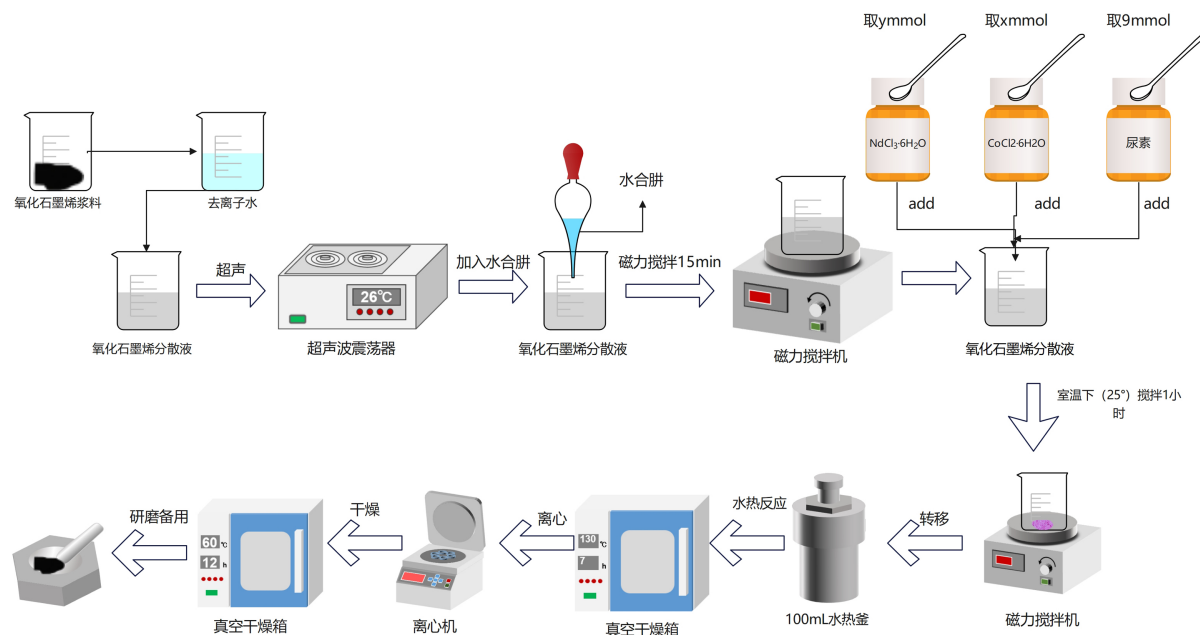


Figure 3. Preparation flow of the RGO/CoNd-LDH composites
图 3. RGO/CoNd-LDH 复合材料的制备流程

2.5. 工作电极的制备以及三电极测试系统

2.5.1. 电极片的制备

在三电极系统中用浆料涂覆法泡沫镍基负载的工作电极片。

(1) 将泡沫镍进行预处理：首先将泡沫镍处理成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 和 $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 的方块大小，用稀盐酸(36% 盐酸: 去离子水 = 1:3)浸泡酸化，用来去除泡沫镍表面的氧化物，必要时可用超声清洗，再用无水乙醇和去离子水多次清洗浸泡，保证去除表面的油污和多余的盐酸和乙醇， 70°C 烘干待用，进行下一步前称量每个小泡沫镍的重量 m_0 。

(2) 由质量比为 8:1 的活性物质(实验合成材料)：导电剂(乙炔黑)，混合制成，然后将 N-甲基吡咯烷酮(NMP)：粘结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)按 9:1 的比例配制粘稠液，然后用胶头滴管吸取粘稠液滴入之前混合的粉末中，得到均匀的浆状混合物，并均匀地涂覆在用处理后的 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 泡沫镍上，保证泡沫镍表面上覆盖均匀且薄薄一层的混合物， 80°C 真空干燥 12 h 后再次称量得到 m_1 ， m_1 与 m_0 的差值即为活性物质的质量。RGO 电极片的质量附载量为： 16.5 mg/cm^2 。RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/CO₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 复合材料电极片的质量附载量分别为 17.6 mg/cm^2 ， 20.4 mg/cm^2 ， 18.5 mg/cm^2 ， 25.9 mg/cm^2 ， 16.4 mg/cm^2 ， 18.3 mg/cm^2 ， 19.9 mg/cm^2 。后放入 $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 的大泡沫镍中，并用 10 cm 长的镍条置于其上，作为电极带来连接夹头，用压片机(20 MPa)压成薄片，得到工作电极电极片。提前将泡沫镍压片浸泡在 3 mol/L 的 KOH 电解液中 6 h，目的是让电极材料与电解液充分接触。制备流程如图 4 所示。

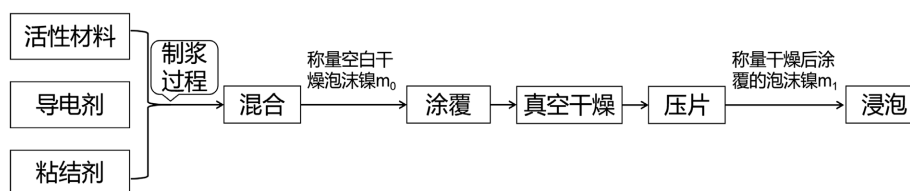


Figure 4. Flow chart of steps for preparing electrode sheets

图 4. 制备电极片的步骤流程图

泡沫镍的孔道发达，与活性材料之间的接触面积大，具有良好的导电性及三维网状结构，有利于电子的快速转移以及与电解液的良好接触，作为集流体可以大大的减少电极的电阻。而且在涂覆的过程中活性物质可以很好的与泡沫镍的孔道相结合，这就使得泡沫镍做集流体时电极材料不容易从集流体上脱落，而且涂覆法制作的电极电阻也有相当程度的减小，因此本实验均采用涂覆法以泡沫镍作为集流体制作电极。

2.5.2. 测试体系

测试体系为标准的三电极体系，主要由工作电极，参比电极和对电极组成，测试过程所用的电解液为 3 mol/L 的 KOH 溶液。采用 Hg/HgO 电极作为参比电极，同时以铂丝作为对电极。测试中，工作电极与参比电极构成回路检测反应中的电势变化；同时对电极另构成回路，快速传输电子，实时监测反应中电流变化。同时使用蓝电测试系统对电极片进行长循环容量监测。

2.6. 样品表征

样品形貌通过扫描电子显微镜(SEM 日本日立 S4800 冷场发射扫描电镜)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM 日本 JEOL 200 kV 场发射透射电子显微镜 JEM-2100F)进行观察。并通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、EDS 能谱点扫来表征材料所含有的基团、晶型、提供元

素的定性、样品元素的成分及含量等微观结构组成。电化学性能测试由 CHI660e 型电化学工作站和 CT2001A 蓝电电池测试系统完成。

3. 结果与讨论

3.1. 材料微观形貌表征

图 5(a)~(c) 是石墨烯的透射电镜图，图 5(d) 为石墨烯的扫描电镜。可以看出，石墨烯片层相互堆叠且片层较为轻薄，其表面凹凸不平，具有较多的褶皱。褶皱越多，面积的有效利用率越大，与电解质离子接触就越充分。同时，这高比表面积能为双金属氢氧化物在石墨烯表面上的附着提供更多的活性位点。

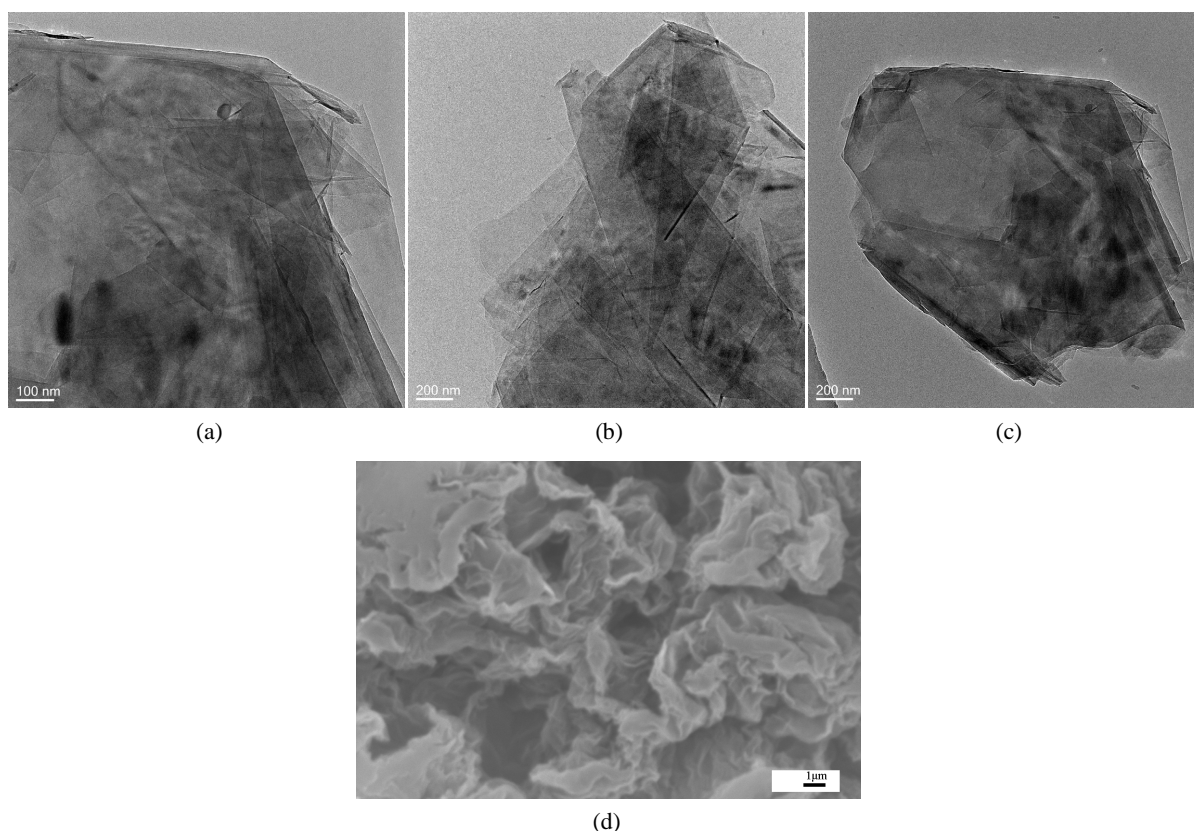


Figure 5. (a)~(c) is the transmission electron microscopic view of graphene; (d) is for the SEM of the graphene
图 5. (a)~(c) 为石墨烯的透射电镜图；(d) 为石墨烯的扫描电镜

图 6(a)~(c) 是 rGO/Co、rGO/Nd、rGO/CoNd 的 SEM 图。从图 6(a) 中我们可以看到，条棒状物紧密相连，彼此紧密堆叠成珊瑚状。不同尺寸的 CoO 覆盖在石墨烯表面，说明还原后的石墨烯与 CoO 复合良好，形成致密的复合材料。这种良好的结构提供了电荷转移，并增加了接触面积。这也是因为带正电荷的 Co^{2+} 与 rGO 表面带负电荷的含氧官能团通过相互作用和配位紧密结合，形成 CoO。图 6(b) 为 rGO/Nd，与 rGO/Co 相比，rGO/Nd 也是条棒状物紧密堆叠，但其棒状物表面更加光滑。钴钕双金属氯化盐与石墨烯同时热液加热，得到的样品如图 6(c) 所示。可以看出，其形态为条状物，但其表面特别凹凸不平，有很多孔洞，整体仍然呈珊瑚状。图 6(d) 图为 RGO/CoNd₄ 复合物，可以看出其不仅存在条棒状，也存在很多薄片状物质，二者相互交叉在一起。图 6(e)、图 6(f) 可以看出 RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂ 复合物图像呈现棒状物紧密堆叠，其表面较光滑，但图 6(g) RGO/Co₄Nd 表面棒状物存在表面光滑和凹凸不平相互交

又在一起。这些物质都有很多空隙，这将有利于电解质中离子运输，同时也增大了物质的比表面积，增加了电解质与活性物质的接触机会。

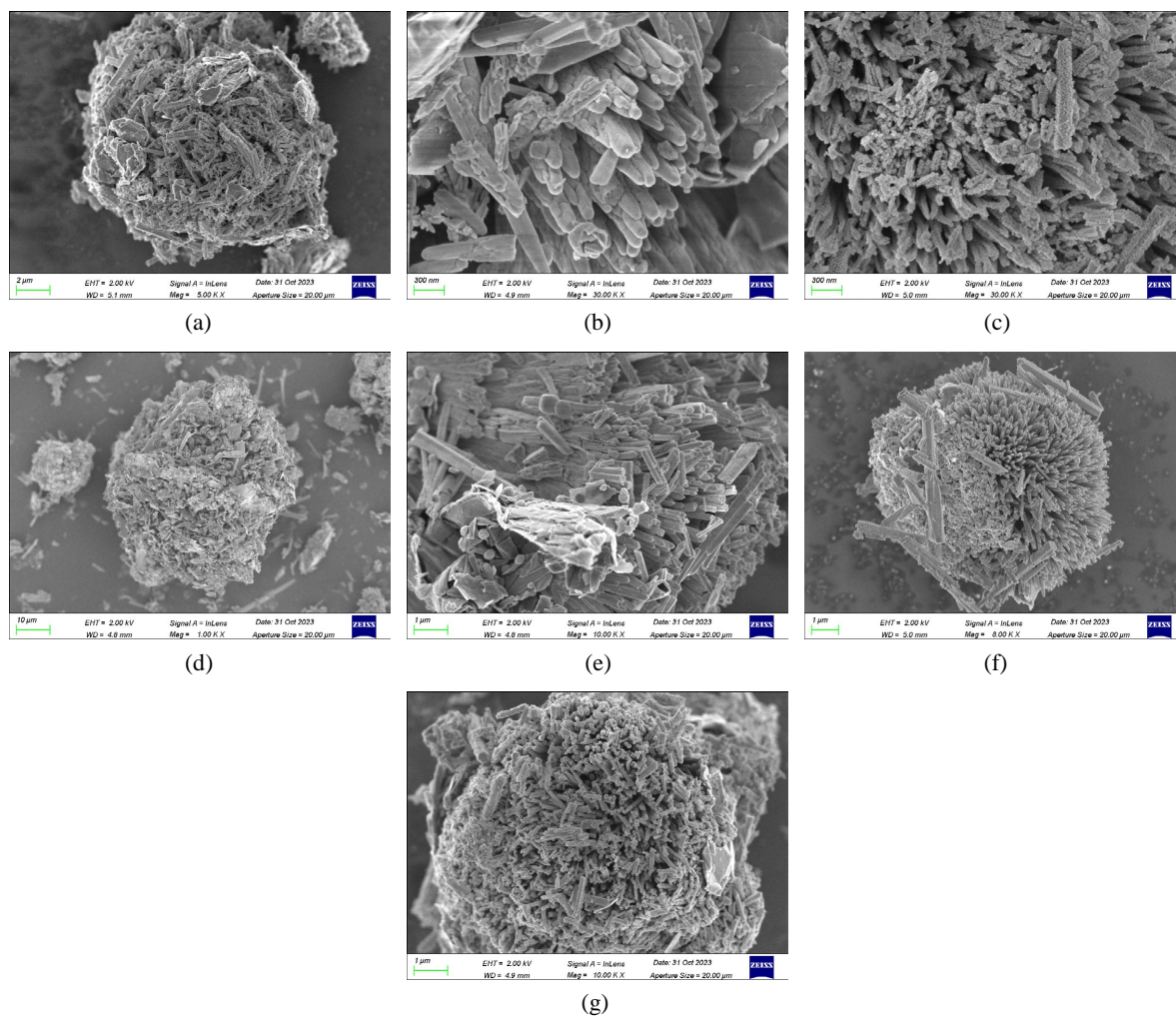


Figure 6. (a) SEM of RGO/Co; (b) SEM of RGO/Nd; (c) SEM of RGO/CoNd; (d) RGO/CoNd₄; (e) RGO/Co₂Nd₃; (f) RGO/Co₃Nd₂; (g) SEM of RGO/Co₄Nd

图 6. (a) 为 RGO/Co 的扫描电镜图; (b) 为 RGO/Nd 的扫描电镜图; (c) 为 RGO/CoNd 的扫描电镜图; (d) 为 RGO/CoNd₄ 的扫描电镜图; (e) 为 RGO/Co₂Nd₃ 的扫描电镜图; (f) 为 RGO/Co₃Nd₂ 的扫描电镜图; (g) 为 RGO/Co₄Nd 的扫描电镜图

3.2. EDS 能谱点扫

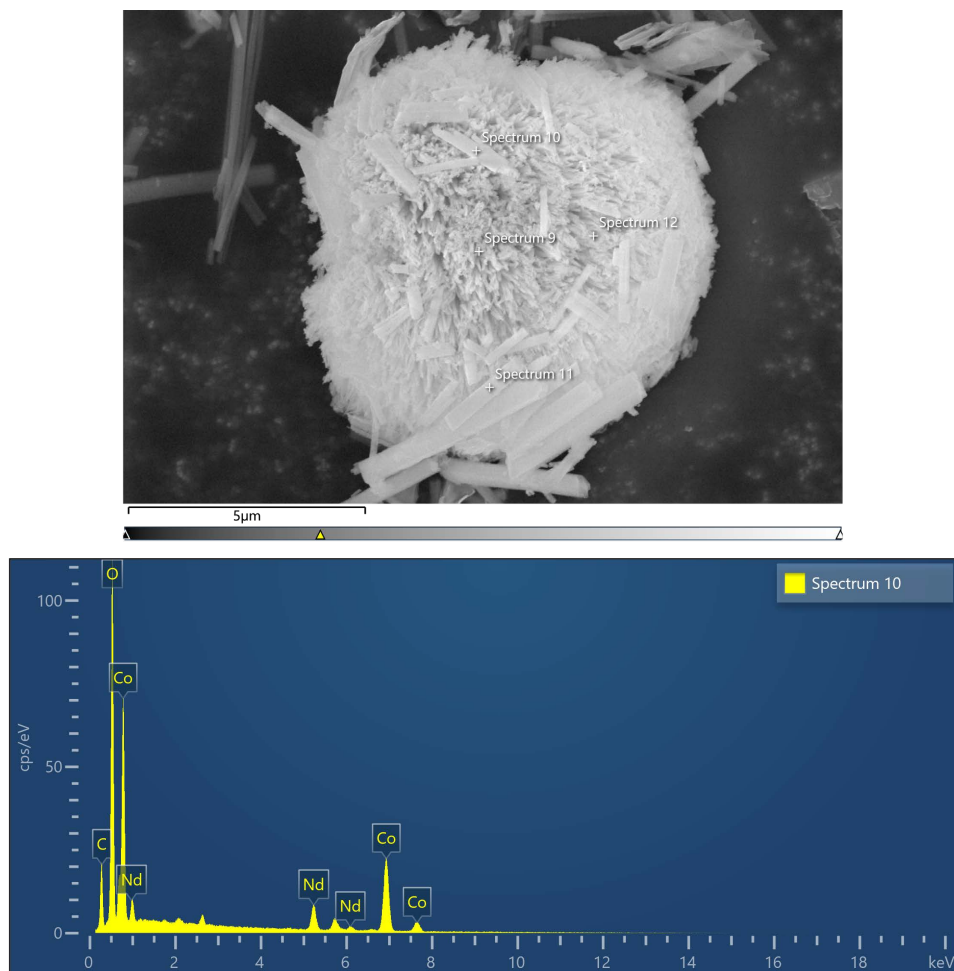
图 7 是在测 rGO/CoNd 扫描时记录的 EDS 能谱点扫，用以验证不同元素在材料中的分布。可以看到，材料中含有 C、O、Co 和 Nd 元素，各元素分布相差不大。元素的均匀分布表明金属氧化物是均匀负载在石墨烯上的，有利于活性物质与电解质离子接触。

3.3. 材料 XRD 分析

rGO/Co、rGO/Nd、rGO/CoNd 纳米复合材料的典型 XRD 谱图如图 8(a)所示。CoNd 的衍射峰分别在 15.89°、19.02°、27.85°、28.96°、37.93°、49.43°、60.02° 和 65.85° 附近处，分别对应于 (100)、(001)、(110)、(101)、(101)、(211)、(310) 和 (311) 衍射面。这些衍射峰是 CoNd 的特征峰 (Nd(OH)₃ PDF #:00-006-0601 与

$\text{Co}(\text{OH})_2$ PDF #:00-002-1094)的立方棒状结构。RGO/Co 和 RGO/Nd 电极材料都有与 CoNd 相同的衍射峰,表明其他纳米复合材料中都存在 CoNd。

利用 X 射线衍射(XRD)检测样品的物相,如图 8(b)所示。五种样品的衍射峰基本一样,只是强度有所区别,这也与我们预期相符,因为所有样品的元素都相同,只是改变了比例。图中在 15.89° 、 19.02° 、 27.85° 、 28.96° 、 37.93° 、 49.43° 、 60.02° 和 65.85° 附近处,分别对应于(100)、(001)、(110)、(101)、(101)、(211)、(310)和(311)衍射面。这些衍射峰是 CoNd 的特征峰的棒状结构。由于没有其他衍射峰,特征衍射图的存在证实了复合材料的成功制备。



| Spectrum 10 | | | | |
|-------------|-----------|----------|----------------|----------|
| Element | Line Type | Weight % | Weight % Sigma | Atomic % |
| C | K series | 23.23 | 0.37 | 40.34 |
| O | K series | 36.73 | 0.27 | 47.87 |
| Co | K series | 28.69 | 0.26 | 10.15 |
| Nd | L series | 11.35 | 0.20 | 1.64 |
| Total | | 100.00 | | 100.00 |

Figure 7. Composition diagram and content analysis diagram of RGO/CoNd composite material

图 7. RGO/CoNd 复合材料的成分图及含量分析图

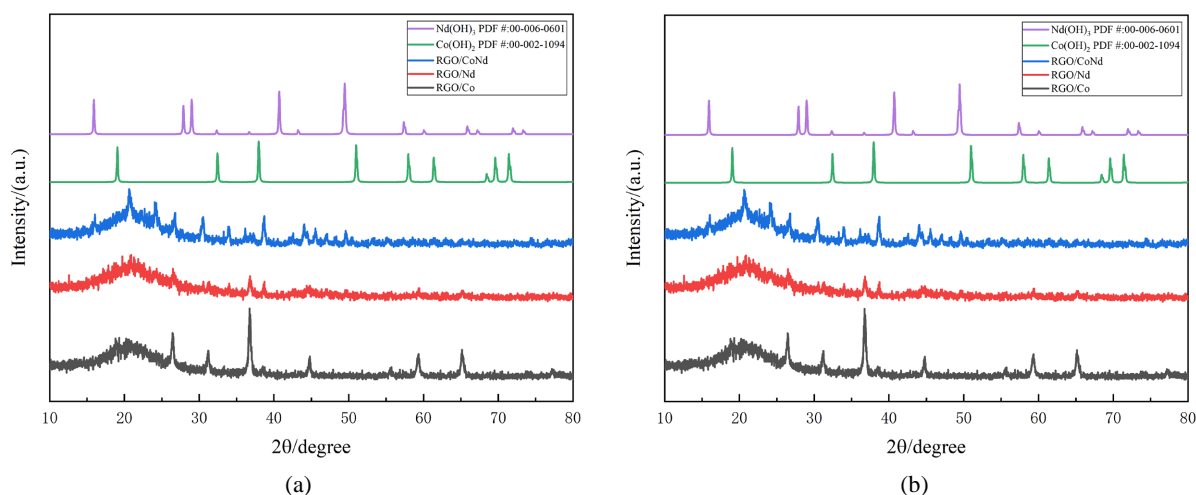


Figure 8. (a) Shows the comparative analysis of XRD profiles of RGO/Co, RGO/Nd, and RGO/CoNd; (b) Shows the analysis of XRD profiles of RGO/CoNd, RGO/CoNd₄, RGO/Co₂Nd₃, RGO/Co₃Nd₂, and RGO/Co₄Nd

图 8. (a)为 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 三种物质的 XRD 图谱的对比分析图及 Co(OH)_2 、 Nd(OH)_3 的标准 PDF 卡片图谱; (b)为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 五种物质的 XRD 图谱的分析对比图

3.4. 材料傅里叶红外光谱分析

rGO/Co、rGO/Nd、rGO/CoNd 纳米复合材料的红外光谱如图 9(a)所示。在 3450 cm^{-1} 附近均出现显著的吸收峰, 对应 $-\text{OH}$ 官能团, 表明样品均含有丰富的含氧官能团。在 1600 cm^{-1} 处四个样品均有吸收峰, 对应羧基($-\text{COOH}$)官能团和碳碳双键, 碳碳单键的伸缩振动峰。在 1350 cm^{-1} 处均有吸收峰, RGO/Nd 特征峰较明显些, 此处对比来看可能为 C-H 面内弯曲振动或者 C-O 的伸缩振动以及 C-C 骨架振动等。位于 1161 cm^{-1} 附近为 C-O 的伸缩振动峰[19]。在 650 和 554 cm^{-1} 处的吸收带属于金属-氧振动[20], 表明化合物中存在钴钕金属元素。图 9(b)中的五种样品红外对比图可以看出, 五种样品基本一样, 只是很小区别, 这也与我们预期相符, 因为所有样品的元素都相同, 只是改变了比例。

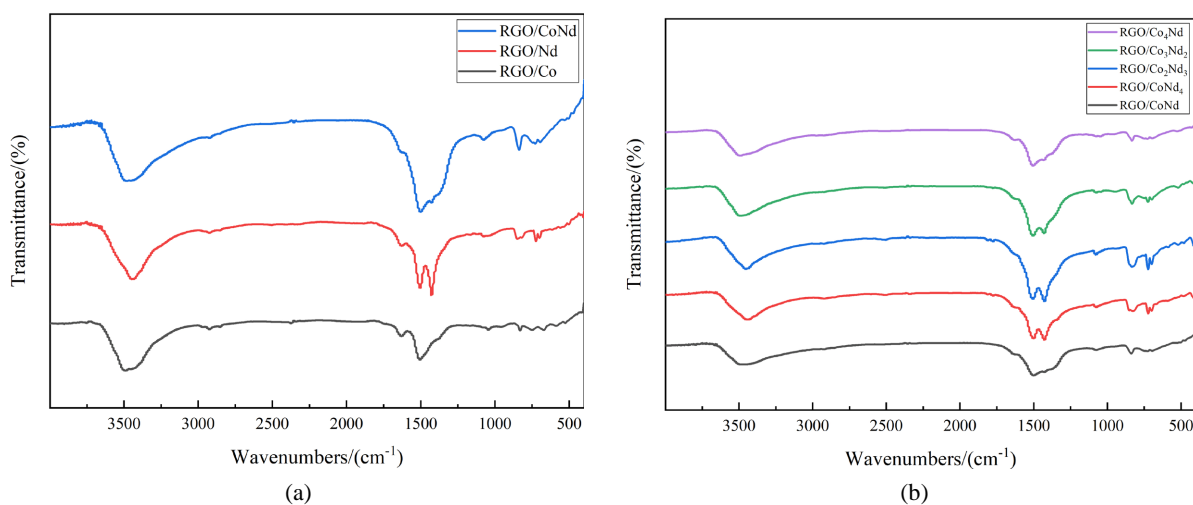


Figure 9. (a) Shows the infrared spectrum map of RGO/Co, RGO/Nd, and RGO/CoNd; (b) Shows the analysis and comparison of five substances: RGO/CoNd, RGO/CoNd₄, RGO/Co₂Nd₃, RGO/Co₃Nd₂, and RGO/Co₄Nd

图 9. (a)为 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 的红外谱图; (b)为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 五种物质的红外谱图的分析对比图

3.5. XPS 谱图分析

通过 XPS 进一步研究了元素的组成和 rGO/CoNd 纳米复合材料的化学状态。rGO/CoNd 纳米复合材料的测量光谱及其元素峰如图 10 所示。从测量光谱中，可以观察到 Nd、Co、C 和 O 元素的峰的存在，

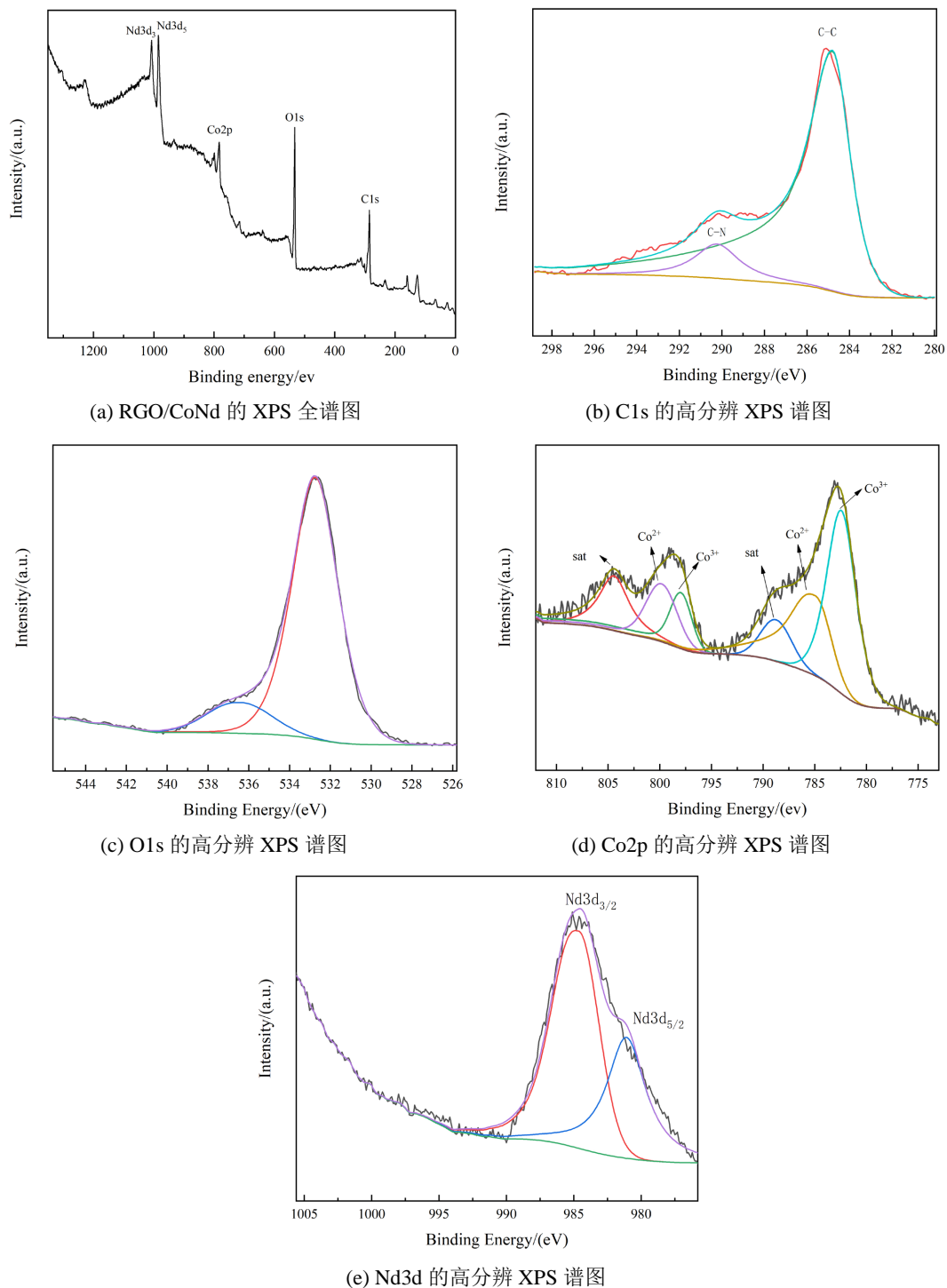


Figure 10. The XPS profiles of rGO/CoNd
图 10. rGO/CoNd 的 XPS 谱图

并且没有检测到其他额外的杂质峰,全谱如图 10(a)所示。图 10(b)是 C1s 的核心级 XPS 光谱, 284.8 和 290.3 eV 的峰分别来自复合材料中的 C-C 和 C-N。图 10(c)是 O1s 光谱在 536.6 和 532.8 eV 处的两个成分图, 其中 536.6 eV 处的结合能归因于 Co 和 Nd 之间形成 O^{2-} 的氧化物, 即金属氧键, 而 532.8 eV 处的结合能归因于 -OH 中的氧。由于 O^{2-} 的存在, 在 536.6 和 532.8 eV 处观察到两个峰, 这也表明我们成功制备的样品中含有 Co、Nd 金属化合物。图 10(d)中显示了 Co2p 核心级 XPS 光谱, 该光谱与 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的两个自旋轨道偶极子最吻合, 除此之外, 在 788.1 和 804.2eV 处观测到两颗卫星峰。 Co^{2+} 的结合能在 785.8 和 800.5 eV 处, 而 Co^{3+} 的结合能在 782.4 和 797.2 eV 处[21] [22]。此外, 图 10(e)中显示了 Nd3p 核心级 XPS 光谱, 981.1 和 984.9 处的峰对应 Nd^{3+} 的 $Nd3d_{3/2}$ 和 $Nd3d_{5/2}$ 峰。

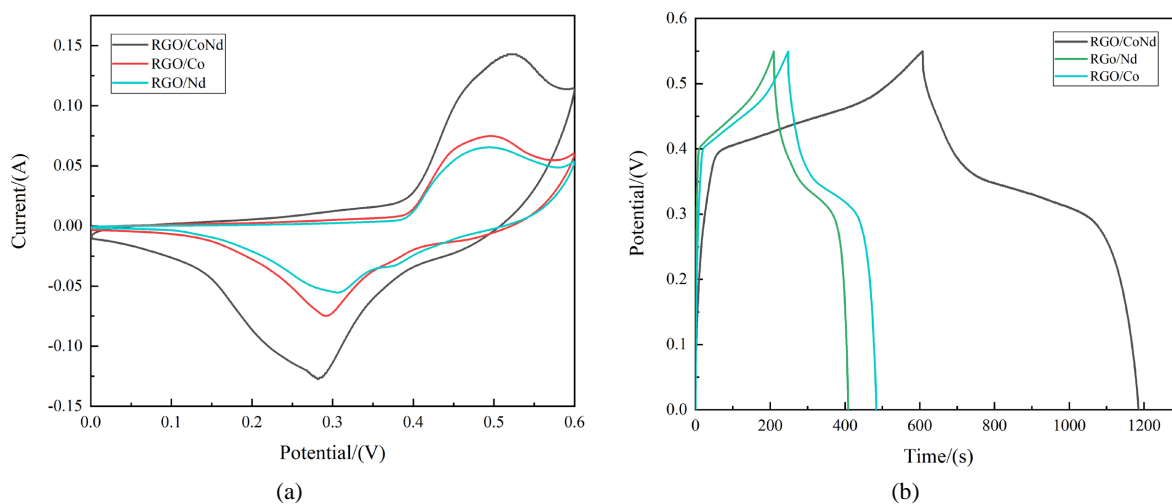
3.6. 材料的电化学性能测试

3.6.1. rGO/Co、rGO/Nd、rGO/CoNd 电化学性能分析测试

如下图 11(a)所示为在三电极系统下的 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 在 20 mv/s 扫速下的循环伏安曲线。其中电解液为 3 mol/L 的 KOH, 电压范围为 0~0.6 V, 根据 CV 曲线中的各参数信息, 通过公式 $C_s = (\int Idv) / (2mvU)$, 积分项为电流对电极电势的整个电位积分, 其数值等于一个完整的曲线积分面积, m 是电极片上的电极活性物质干燥后的净质量(g), v 代表扫描速度(V/s), U 代表电位窗口(V)。扫速、电位窗口相同, RGO/CoNd、RGO/Co、RGO/Nd 的电极活性物质的质量分别为 0.0185, 0.0176, 0.0204, 三者相差不大, 所以材料的比电容取决于曲线积分面积, 通过图 11(a)可知 RGO/CoNd 曲线积分面积最大, 所以 RGO/Co、RGO/Nd 的电化学性能没有 RGO/CoNd 的电化学性能好。

图 11(b)为 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 在 1 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线, GCD 测试是分析任何电极材料电化学行为的一项基本技术。RGO/CoNd 纳米复合材料在所有电极材料中放电时间最长, 比电容最大。根据公式 $C_s = I\Delta t / [m(U - \Delta U)]$ 计算比电容值, 在 0~0.55 V 电位范围内, 可以计算出 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 在电流密度为 1 A/g 下, 对应的电容分别为 434.9 F/g、362.2 F/g、1054 F/g。与 RGO/Co 和 RGO/Nd 相比, RGO/CoNd 复合材料的比电容分别增加了 142.3%和 190.9%。而且从充放电曲线来看, 三种材料的充电时间基本等于放电时间, 曲线显示出很完美的对称图形, 这种现象反应了单体之间的协同效应[23]-[35]。rGO/CoNd 纳米复合材料中独特的珊瑚状可能是其比电容较高的主要原因。

电化学交流阻抗测试(EIS)用来表征电极材料的内阻以及离子扩散速率。通过构造等效电路, 对结构进行拟合, 分析各部分的阻抗, 对反应机理进行推理估算动力学参数。图 11(c)为 RGO/Co、RGO/Nd、



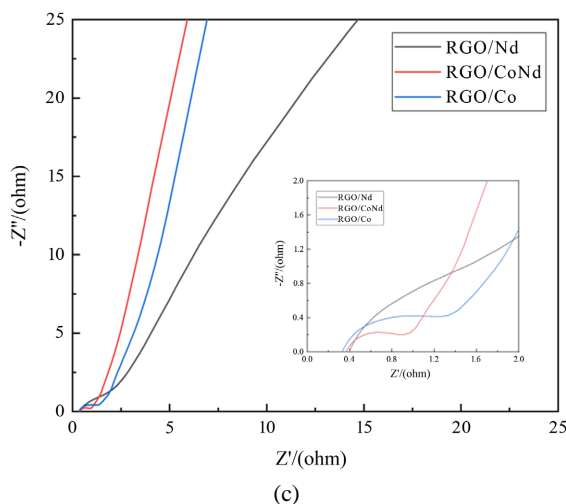


Figure 11. (a) The CV curves for RGO/Co, RGO/Nd, RGO/CoNd at 20 mv/s sweep; (b) The GCD curves for RGO/Co, RGO/Nd, RGO/CoNd at 1A/g current density; (c) The EIS curves for RGO/Co, RGO/Nd, RGO/CoNd in the frequency range of 10^{-2} ~ 10^5 Hz

图 11. (a)为 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 在 20 mv/s 扫速下的 CV 曲线；(b)为 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线；(c)为 RGO/Co、RGO/Nd、RGO/CoNd 在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 频率范围内的 EIS 曲线

RGO/CoNd 在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 频率范围内的 EIS 曲线,其中,电解液为 3 mol/L KOH 溶液,频率范围在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 之间,振幅为 5 mv。图中,RGO/CoNd 复合材料在高频区拥有最小的半圆直径,RGO/Co 与 RGO/Nd 材料的半圆半径大于复合材料的半圆直径,说明 RGO/CoNd 材料拥有更小的 Rct 值。这是由于 RGO/CoNd 复合材料的点面结合,增加了其比表面积,复合材料加大了系统的导电性,降低了电荷转移阻力。从低频区的斜线斜率来看,RGO/CoNd 材料的斜线斜率最大,低频区的斜线斜率越大,电解质离子扩散到电极表面的阻力越小。可能是由于其有较短的电子和电解质运输距离能高效快速地将电解质离子运输到活性物质表面,从而降低了电解质离子扩散到电极表面的阻力。综合可看出,RGO/CoNd 复合材料具有最好的电化学性能。

3.6.2. 钴钕双金属电化学性能分析测试

如下图 12(a)所示为在三电极系统下的 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 在 20 mv/s 扫速下的循环伏安曲线。其中电解液为 3 mol/L 的 KOH,电压范围为 0~0.6 V,从三种材料在同一扫速下电流和曲线闭合面积上可以看出,RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 四种材料的电化学性能没有 RGO/CoNd 的电化学性能好。

图 12(b)为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 在 1 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线,RGO/CoNd 纳米复合材料在所有电极材料中放电时间最长,比电容最大。根据公式计算比电容值,在 0~0.55 V 电位范围内,可以计算出 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 五种材料在电流密度为 1 Ag⁻¹下,对应的电容分别为 1054 F/g、632.7 F/g、629.4 F/g、712.7 F/g、490.2 F/g。与 RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 相比,RGO/CoNd 复合材料的比电容分别增加了 66.6%、67.4%、47.9%、115%。而且从充放电曲线来看,三种材料的充电时间基本等于放电时间,曲线显示出很完美的对称图形。rGO/CoNd 纳米复合材料表现出最优的性能。

图 12(c)为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 频率范围内的 EIS 曲线,其中,电解液为 3 mol/L KOH 溶液,振幅为 5 mv。图中,RGO/CoNd 复合材料在高频区拥有最小的半圆直径,其余四种材料的半圆半径大于复合材料的半圆直径,说明 RGO/CoNd

材料拥有更小的 R_{ct} 值。从低频区的斜线斜率来看, RGO/CoNd 材料的斜线斜率略大, 低频区的斜线斜率越大, 电解质离子扩散到电极表面的阻力越小。综合可看出, RGO/CoNd 复合材料具有最好的电化性能。

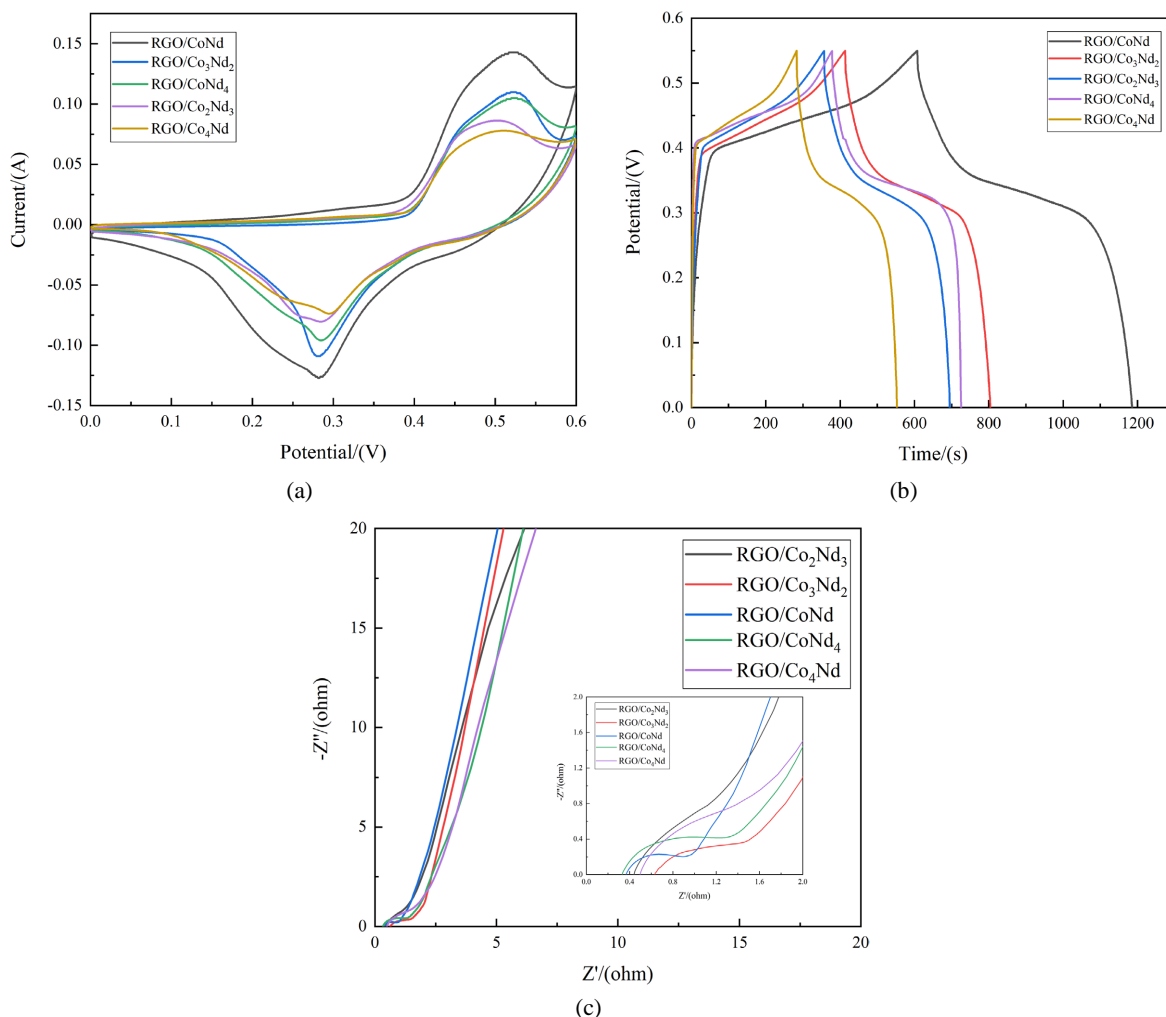


Figure 12. (a) Shows the CV curve of RGO/CoNd, RGO/CoNd₄, RGO/Co₂Nd₃, RGO/Co₃Nd₂, RGO/Co₄Nd at 20 mV/s sweep; (b) Are the GCD curves of RGO/CoNd, RGO/CoNd₄, RGO/Co₂Nd₃, RGO/Co₃Nd₂, RGO/Co₄Nd at the current density of 1 A/g; (c) Shows the EIS curves of RGO/CoNd, RGO/CoNd₄, RGO/Co₂Nd₃, RGO/Co₃Nd₂, RGO/Co₄Nd in the frequency range of 10^{-2} ~ 10^5 Hz

图 12. (a)为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 在 20 mV/s 扫速下的 CV 曲线; (b) 为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线; (c) 为 RGO/CoNd、RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 频率范围内的 EIS 曲线

3.6.3. RGO/CoNd 的电化学性能分析测试

如下图 13(a)所示为在三电极系统下的 RGO/CoNd 在不同扫速下的循环伏安曲线。其中电解液为 3 mol/L 的 KOH, 电压范围为 0~0.6 V, 从图中可以看出, 随着扫速的增大, 电流的响应值也在逐渐增加。

图 13(b)为 RGO/CoNd 在不同电流密度下的恒流放电曲线, 可以计算出 RGO/CoNd 材料在电流密度分别为 1、2、3、4、5 A g⁻¹ 下, 对应的电容分别为 1054 F/g、510 F/g、283 F/g、181 F/g、126 F/g, 如表 1 所示。

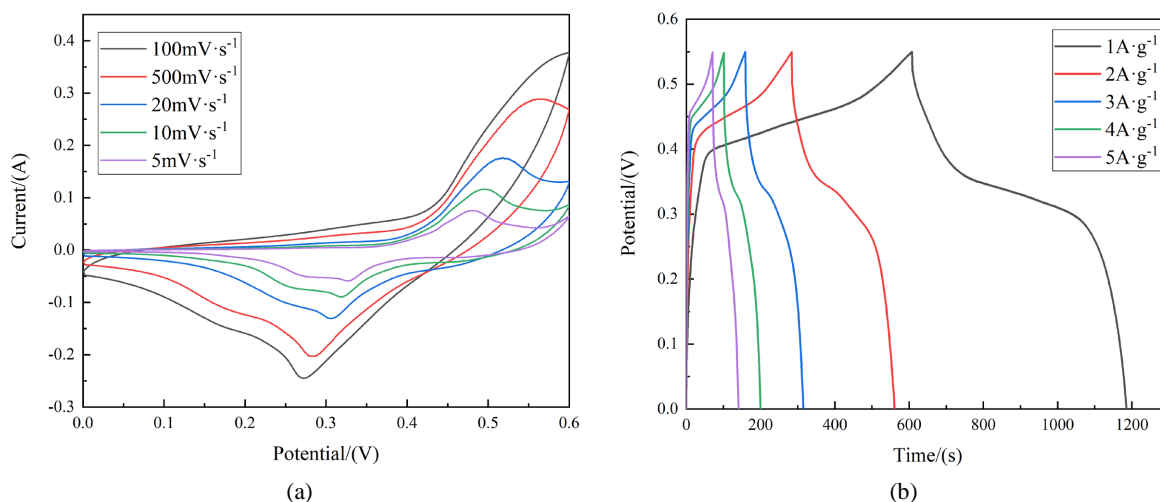


Figure 13. (a) Shows the cyclic voltammograms of RGO/CoNd composites at different sweeps; (b) Is the constant current charge and discharge curves of RGO/CoNd composites at different current densities

图 13. (a)为 RGO/CoNd 复合材料在不同扫速下的循环伏安曲线; (b)为 RGO/CoNd 复合材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线

Table 1. Specific capacitance of RGO/CoNd at different current densities

表 1. RGO/CoNd 在不同电流密度下的比电容

| Sample/Current density | 1 Ag ⁻¹ | 2 Ag ⁻¹ | 3 Ag ⁻¹ | 4 Ag ⁻¹ | 5 Ag ⁻¹ |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| RGO/CoNd-LDH | 1054 F/g | 510 F/g | 283 F/g | 181 F/g | 126 F/g |

图 14 为 RGO/CoNd 在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 频率范围内的 EIS 曲线, 其中, 电解液为 3 mol/L KOH 溶液, 振幅为 5 mv。之前分析过, 其综合电阻相对来说较小, 因此才有较大的比电容。

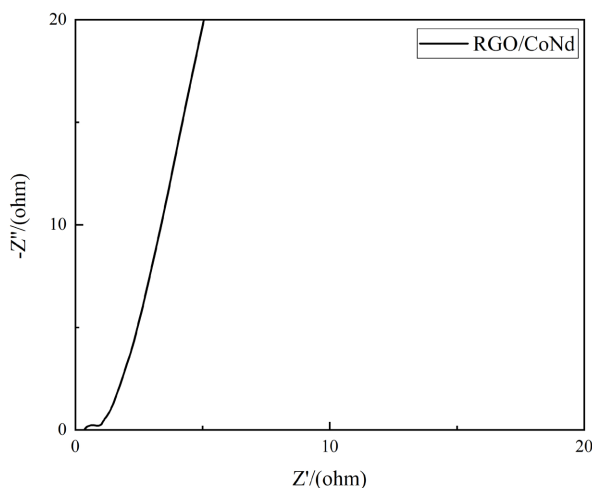


Figure 14. The AC impedance plot of the RGO/CoNd composite

图 14. RGO/CoNd 复合材料的交流阻抗曲线图

图 15 为 RGO/CoNd 复合材料在电流密度为 10 A/g 条件下, 充放电循环 4000 次的稳定性曲线, 从图可看出, 在 1200 圈之内时, 容量稳定性较差, 呈现不稳定性小幅度涨势, 此现象可归因于电极片在测试前期反应势垒和活性位点的不够活跃, 活化不够充分[36]。在后期循环容量逐渐呈现平稳趋势且周期性规

律下降,长循环结束后其容量保持率为 93.9%,表现出很好的循环稳定性和循环寿命,可作为超级电容器的电极材料。

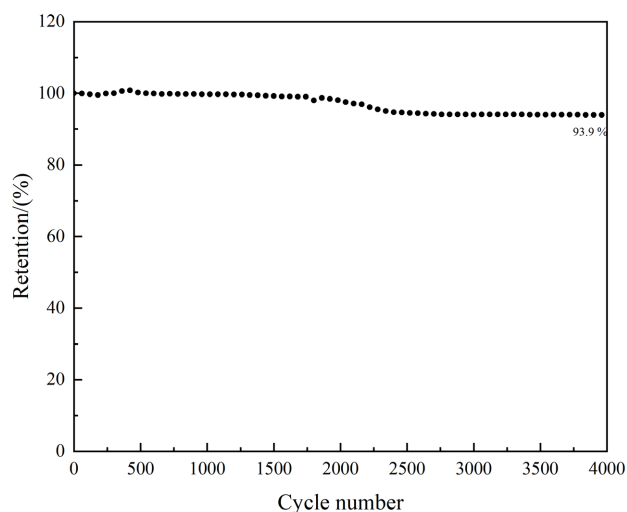


Figure 15. Long-cycle properties of RGO/CoNd composites

图 15. RGO/CoNd 复合材料的长循环性能

4. 结论

通过水热法、还原法制备复合电极材料,并通过将钴钕双金属氢氧化物包覆在石墨烯表面,该结构可以缩短活性材料中离子的扩散距离从而提高充放电速度和比容量。通过不断改变钴钕双金属中钴钕之间的摩尔比,来获得形貌微调可控的物质,使钴钕相互之间发挥最有利的优势。通过电化学测试法,RGO/CoNd 其在 1 Ag^{-1} 的电流密度时比电容为 1054 F/g ,与 RGO/CoNd₄、RGO/Co₂Nd₃、RGO/Co₃Nd₂、RGO/Co₄Nd 相比,RGO/CoNd 的比电容分别增加了 66.6%、67.4%、47.9%、115%。在 10 A/g 电流密度下 4000 次充放电循环后比电容保持率为 93.9%,具有良好的循环稳定性。这些结果表明,当 Co, Nd 摩尔比相同时,所制备的 RGO/CoNd 复合材料在超级电容器中具有最好的电性能。

基金项目

浙江平湖新材料研究院(NMRI-TD02);南京市江宁区科技局创新基金资助项目(2021JSCX00449)。

参考文献

- [1] Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J. (2012) A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, **41**, 797-828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
- [2] Scibioh, M.A. and Viswanathan, B. (2020) Supercapacitor: An Introduction. In: Scibioh, M.A. and Viswanathan, B., Eds., *Materials for Supercapacitor Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1-13. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2.00001-9>
- [3] 程友良, 丁瑞, 毛绍宽, 等. 不同铂碳比下 PEMFC 梯度阴极催化层性能数值模拟[J/OL]. 太阳能学报: 1-8. <https://doi.org/10.19912/j.0254-0096.tynxb.2023-1173>, 2024-01-27.
- [4] Kim, E., Kim, S., Choi, Y.M., et al. (2020) Ultrathin Hematite on Mesoporous WO₃ from Atomic Layer Deposition for Minimal Charge Recombination. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 11358-11367. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03579>
- [5] González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., et al. (2016) Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58**, 1189-1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>

- [6] Najib, S. and Erdem, E. (2019) Current Progress Achieved in Novel Materials for Supercapacitor Electrodes: Mini Review. *Nanoscale Advances*, **1**, 2817-2827. <https://doi.org/10.1039/C9NA00345B>
- [7] Xin, L. and Wei, B. (2012) Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon. *Nano Energy*, **2**, 159-173. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008>
- [8] Huang, Y., Yang, H., Xiong, T., *et al.* (2019) Adsorption Energy Engineering of Nickel Oxide Hybrid Nanosheets for High Areal Capacity Flexible Lithium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **25**, 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.001>
- [9] Xiong, T., Su, H., Yang, F., *et al.* (2020) Harmonizing Self-Supportive VN/MoS₂ Pseudocapacitance Core-Shell Electrodes for Boosting the Areal Capacity of Lithium Storage. *Materials Today Energy*, **17**, Article ID: 100461. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100461>
- [10] Dai, J., Fu, K., Palanisamy, R., *et al.* (2017) A Solid State Energy Storage Device with Supercapacitor—Battery Hybrid Design. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 15266-15272. <https://doi.org/10.1039/C7TA02638B>
- [11] Dubal, D.P., Ayyad, O., Ruiz, V., *et al.* (2015) Hybrid Energy Storage: The Merging of Battery and Supercapacitor Chemistries. *Chemical Society Reviews*, **44**, 1777-1790. <https://doi.org/10.1039/C4CS00266K>
- [12] 石文明, 刘意华, 吕湘连, 等. 超级电容器材料及应用研究进展[J]. 微纳电子技术, 2022, 59(11): 1105-1118.
- [13] Zhu, Q., Zhao, D., Cheng, M., Zhou, J., Owusu, K.A., Mai, L. and Yu, Y. (2019) A New View of Supercapacitors: Integrated Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, **9**, 1901081. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901081>
- [14] Li, K.S., Lu, X.Y., Zhang, Y., *et al.* (2020) Bi₃TaO₇/Ti₃C₂ Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic Removal of Water-Borne Contaminants. *Environmental Research*, **185**, Article ID: 109409.
- [15] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., *et al.* (2001) Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes. *Carbon*, **39**, 507-514. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [16] Bosca, A., Pedros, J., Martinez, J., *et al.* (2015) Method for Extracting Relevant Electrical Parameters from Graphene Field-Effect Transistors Using a Physical Model. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 044504. <https://doi.org/10.1063/1.4906972>
- [17] Chen, S., Sun, Z.M. and Feng, L. (2016) Strain Engineering of Graphene: A Review. *Nanoscale*, **8**, 3207-3217. <https://doi.org/10.1039/C5NR07755A>
- [18] Liu, Y., Wen, S.Y. and Shi, W.D. (2018) Co₃S₄ Nanoneedles Decorated on NiCo₂O₄ Nanosheets for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Materials Letters*, **214**, 194-197. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.014>
- [19] Li, L., Peng, S., Cheah, Y., *et al.* (2013) Electrospun Porous NiCo₂O₄ Nanotubes as Advanced Electrodes for Electrochemical Capacitors. *Chemistry: A European Journal*, **19**, 5892-5898. <https://doi.org/10.1002/chem.201204153>
- [20] Zhang, H., Li, H., Wang, H., *et al.* (2015) NiCo₂O₄/N-Doped Graphene as an Advanced Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Power Sources*, **280**, 640-648. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.147>
- [21] Yuan, C., Li, J., Hou, L., *et al.* (2012) Ultrathin Mesoporous NiCo₂O₄ Nanosheets Supported on Ni Foams Advanced Electrodes for Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, **22**, 4592-4597. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200994>
- [22] Lei, Y., Li, J., Wang, Y., *et al.* (2014) Rapid Microwave-Assisted Green Synthesis of 3D Hierarchical Flower-Shaped NiCo₂O₄ Microsphere for High-Performance Supercapacitor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **6**, 1773-1780. <https://doi.org/10.1021/am404765y>
- [23] Wang, Y., Hu, X., Li, W., *et al.* (2020) Preparation of Boron Nitrogen Co-Doped Carbon Quantum Dots for Rapid Detection of Cr(VI). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **243**, Article ID: 118807. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118807>
- [24] Wang, Y., *et al.* (2015) Facile Microwave-Assisted Solid-Phase Synthesis of Highly Fluorescent Nitrogen-Sulfur-Codoped Carbon Quantum Dots for Cellular Imaging Applications. *Chemistry: A European Journal*, **21**, 13004-13011. <https://doi.org/10.1002/chem.201501723>
- [25] Sahu, S., Behera, B., Maiti, T.K., *et al.* (2012) Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bio-Imaging Agents. *Chemical Communications*, **48**, 8835-8837. <https://doi.org/10.1039/c2cc33796g>
- [26] Mehta, V.N., Jha, S. and Kailasa, S.K. (2014) One-Pot Green Synthesis of Carbon Dots by Using *Saccharum officinarum* Juice for Fluorescent Imaging of Bacteria (*Escherichia coli*) and Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) Cells. *Materials Science & Engineering C*, **38**, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.038>
- [27] Zhang, Z., Hao, J., Zhang, J., *et al.* (2012) Protein as the Source for Synthesizing Fluorescent Carbon Dots by a One-Pot Hydrothermal Route. *RSC Advances*, **2**, 8599-8601. <https://doi.org/10.1039/c2ra21217j>
- [28] Tang, Q., Zhu, W., He, B., *et al.* (2017) Rapid Conversion from Carbohydrates to Large-Scale Carbon Quantum Dots

- for All-Weather Solar Cells. *ACS Nano*, **11**, 1540-1547. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06867>
- [29] Fan, G., Wang, H., Xiang, X., *et al.* (2013) Co-Al Mixed Metal Oxides/Carbon Nanotubes Nanocomposite Prepared via a Precursor Route and Enhanced Catalytic Property. *Journal of Solid State Chemistry*, **197**, 14-22. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.016>
- [30] Wang, Y., Yang, W. and Yang, J. (2007) A Co-Al Layered Double Hydroxides Nanosheets Thin-Film Electrode: Fabrication and Electrochemical Study. *Electrochemical and Solid State Letters*, **10**, A233. <https://doi.org/10.1149/1.2768166>
- [31] Ansaldo, A., Bondavalli, P., Bellani, S., *et al.* (2017) High-Power Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Supercapacitors. *ChemNanoMat*, **3**, 436-446. <https://doi.org/10.1002/cnma.201700093>
- [32] 覃奇贤, 刘淑兰. 电极的极化和极化曲线(I)——电极的极化[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(6): 28-30.
- [33] Hosseini, M.G., *et al.* (2016) Synthesis, Characterization and Electrochemical Study of Graphene Oxide-Multi Walled Carbon Nanotube-Manganese Oxide-Polyaniline Electrode as Supercapacitor. *Journal of Materials Science & Technology*, **32**, 763-773. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.05.008>
- [34] 王文聪. 层状双金属氢氧化物超级电容器电极材料的制备和电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [35] Ajami, N. (2020) PANOA/MnO₂/MWCNT Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performance as Efficient Electrode Materials for Supercapacitors. *Journal of Macromolecular Science: Pure & Applied Chemistry*, **57**, 1-8. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1559697>
- [36] Chen, S., Zhao, L., Wei, W., *et al.* (2020) A Novel Strategy to Synthesize NiCo Layered Double Hydroxide Nanotube from Metal Organic Framework Composite for High-Performance Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **831**, Article ID: 154794. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154794>