

# PPY/RGO/CoNd-LDH超级电容器电极材料的制备与电化学性能

田宇<sup>1\*</sup>, 王静<sup>1#</sup>, 张磊<sup>1</sup>, 陈啸<sup>1</sup>, 尚晨伟<sup>1</sup>, 李育飞<sup>2</sup>, 徐立新<sup>2</sup>

<sup>1</sup>安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

<sup>2</sup>浙江工业大学平湖新材料研究院, 浙江 平湖

收稿日期: 2023年9月11日; 录用日期: 2023年11月13日; 发布日期: 2023年11月20日

## 摘要

利用rGO、PPY和CoNd-LDH三种材料, 采取原位聚合法, 制备PPY、PPY/rGO、PPY/CoNd-LDH、PPY/rGO/CoNd-LDH等新型复合材料。借助扫描电镜、X射线衍射分析、红外光谱和电化学分析等表征测试手段, 分析材料的形貌、微观结构和电学性能。结果表明三元复合物电流密度1 A/g时的比电容达到594 F/g, 相比纯PPY比电容提升184.2%, 相比PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH二元复合碳材料比电容提升74.7%和28%, 并具有良好的循环稳定性。结果表明, PPY/RGO/CoNd-LDH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, 聚吡咯, 层状双金属氢氧化物, 电化学性能, 超级电容器

# Preparation and Electrochemical Properties of PPY/RGO/CoNd-LDH Supercapacitor Electrode Materials

Yu Tian<sup>1\*</sup>, Jing Wang<sup>1#</sup>, Lei Zhang<sup>1</sup>, Xiao Chen<sup>1</sup>, Chenwei Shang<sup>1</sup>, Yufei Li<sup>2</sup>, Lixin Xu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

<sup>2</sup>Pinghu Institute of New Materials, Zhejiang University of Technology, Pinghu Zhejiang

Received: Sep. 11<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 13<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 20<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Three materials, rGO, PPY and CoNd-LDH, were used to prepare new composites such as PPY,

\*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 田宇, 王静, 张磊, 陈啸, 尚晨伟, 李育飞, 徐立新. PPY/RGO/CoNd-LDH 超级电容器电极材料的制备与电化学性能[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(6): 418-429. DOI: 10.12677/hjct.2023.136048

PPY/rGO, PPY/CoNd-LDH and PPY/rGO/CoNd-LDH by *in situ* polymerization method. The morphology, microstructure and electrical properties of the materials were analyzed by means of characterization tests such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy and electrochemical analysis. The results show that the specific capacitance of the ternary complexes reaches 594 F/g at a current density of 1 A/g, which is 184.2% higher than that of pure PPY, 74.7% higher than that of PPY/RGO, and 28% higher than that of PPY/CoNd-LDH binary composite carbon materials, and has good cycling stability. The results indicate that PPY/RGO/CoNd-LDH composites are promising electrode materials for supercapacitors.

## Keywords

Graphene, Polypyrrole, Layered Bimetallic Hydroxide, Electrochemical Properties, Supercapacitor

Copyright © 2023 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

当今时代,随着全球人口快速增长、经济与科技的不断发展和进步,能源问题逐渐发展成为需要我们认真严肃对待的焦点性问题,例如化石燃料不断消耗引起的碳排放量激增,气候变化急剧变化、能源分布不均、环境污染等问题,激起了全世界各国的广泛重点关注,天然气、石油、煤等化石能源都是不可再生资源,我们如果不采取有效措施将在一百年内消耗殆尽,且消耗的同时对我们赖以生存的家园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,并进行有效的储存[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]等受到广泛的关注,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的目的的新型储能器件[14]。双金属氢氧化物、碳材料、导电聚合物等均可作为超级电容器的电极材料。

聚吡咯是一种常见的导电聚合物。由于PPY具有对应阴离子掺杂结构和共轭链氧化,其电导率高达102~103 S/cm,拥有很好的电化学氧化-还原可逆性、拉伸强度能够达到50~100 MPa,科研人员对此产生了广泛的关注。Q. F. Wang等人[15]通过水热反应和电沉积合成的CoSe<sub>2</sub>@聚吡咯(PPY)核/壳纳米结构电极,由此电极材料合成的超级电容器,具有较长的寿命和很高体积能量密度。

早在2010年,英国曼彻斯特大学物理学家Andrei Geim和Konstantin Novoselov就已发现并研究了石墨烯的结构特性。在将这一伟大的发现公布于众之后,他们也因此被授予了当年诺贝尔物理学奖的荣誉[16]-[21]。石墨烯从此成为活跃在科研界的新星,拥有着无限发展的潜力。石墨烯的优异电学性能使它在超级电容器和蓄电池的应用上占有一席之地[22] [23] [24]。石墨烯的片层状结构和表面丰富的活性位点

为其作为电极材料提供了独特的优势,使其相比传统电极材料更具优势。这是因为石墨烯作为电极材料,可以为电解质中离子提供更大的流动空间,有利于提高离子扩散率,从而提高材料的导电性能与储能能力[25] [26] [27] [28]。

具有高容量伪电容性能的氢氧化金属材料引起了特别的关注,钴钕层状双氢氧化物(CoNd-LDH)具有制备 LDH 基衍生物容易修饰的优点,是一种很有前途的电极材料。也被称为高度有序的二维层状材料家族,其灵活的  $sp^2$  杂化石墨结构具有高载流子迁移率和良好的电子接受特性,为存储和穿梭电子提供了良好的导电性。Wang 等人[29]首次通过剥离法在 ITO 玻璃上制备了 CoAl-LDH 纳米片薄片电极,在  $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  电流密度下,比电容达到了  $2000 \text{ F}/\text{cm}^3$  ( $667 \text{ F}/\text{g}$ )。良好的电化学性能可以归因于 CoAl-LDH 纳米片的片层结构,这种结构可以为 Co 的法拉第过程提供更多的活性位点,进而提高电极材料的利用率。

导电聚吡咯因其结构多样化,并且合成方法简单,只需通过冰水浴条件下便可合成,而且具有较高的电导率,独特的掺杂机制,而且它的环境稳定性好,成为科研人员研究的热点,被广泛应用于电化学领域。聚吡咯单独作为电极时存在循环稳定性差、电容低等问题。石墨烯具有二维蜂窝状网状结构,并且是单原子纳米材料,具有优良的力学、光透性和优异的导电性,近年来广泛应用于传感器、储能、半导体材料等工业领域。由于  $\pi$ - $\pi$  和范德华力作用,导致石墨烯片层易于堆叠、极易团聚,它的分散性很差,微观尺度操作非常困难等问题。CoNd-LDH 双金属氢氧化物单独作为超级电容器的电极材料时,虽然材料的比电容较大,但它导电性能太差。如何能使超级电容器电极材料兼顾导电性、循环稳定性和高比容量成为拟解决的关键问题。所以本文通过将三种材料复合来提高材料的表面形貌与微观结构,提高电极材料的电化学性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料

吡咯、过硫酸铵、盐酸、去离子水、氧化石墨烯浆料、水合肼、六水合硝酸钴、六水合硝酸钕、尿素、柠檬酸三钠、无水乙醇、泡沫镍、镍带、乙炔黑、氢氧化钾、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、氢氧化钠、聚偏氟乙烯。

### 2.2. 实验主要仪器

超声波清洗器、电子天平、加热磁力搅拌器、电化学工作站、Hg/HgO 电极、pH 测试笔、三口电解池、电热恒温干燥箱、真空抽滤机、水热反应釜、压片机、蓝电电池测试系统、真空干燥箱、玛瑙研钵、冰袋、水浴盆、铂电极、滤膜、胶头滴管、烧杯。

### 2.3. 实验样品制备

#### 2.3.1. 聚吡咯的制备

取药品过硫酸铵  $4.56 \text{ g}$  溶于  $50 \text{ ml}$  去离子水,标记为 A。用胶头滴管吸取吡咯液体,用量筒量取  $2 \text{ ml}$  吡咯液体,也溶于  $50 \text{ ml}$  去离子水中,标记为 B。将两个烧杯都放进磁力搅拌器中搅拌  $10 \text{ min}$ 。将 A 和 B 两杯溶液分别滴加至  $100 \text{ ml}$  的  $1.2 \text{ mol/L}$  的盐酸水溶液中,盐酸溶液用浓盐酸配制而成。将混合后的溶液转移至水浴锅中,并将其中放入冰袋,使其在  $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$  条件下反应  $4 \text{ h}$ 。然后将反应后的溶液进行抽滤,收集粉末进行干燥处理,干燥时设置  $70^\circ\text{C}$  干燥  $12 \text{ h}$ ,然后使用玛瑙研磨成粉末待用。

#### 2.3.2. PPY/RGO 的制备

取  $8 \text{ g}$  氧化石墨烯浆料( $80 \text{ mg}$  氧化石墨烯),加入装有  $30 \text{ mL}$  去离子水的  $100 \text{ mL}$  的小烧杯中,搅拌均匀。此后放入超声波清洗机中超声分散  $30 \text{ min}$ 。随后将分散均匀的氧化石墨烯溶液倒入  $100 \text{ mL}$  水热釜内衬中并滴加微量水合肼,在  $180^\circ\text{C}$  的恒温干燥箱中进行水热反应  $24 \text{ h}$ 。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,得到 RGO 粉体。取 RGO 粉末 0.3 g 加入到 100 ml 的 1.2 mol/L 的盐酸水溶液中,并在磁力搅拌 10 min 后取出。取药品过硫酸铵 4.56 g 溶于 50 ml 去离子水,标记为 A。用胶头滴管吸取吡咯液体,用量筒量取 2 ml 吡咯液体,也溶于 50 ml 去离子水中,标记为 B。将两个烧杯都放进磁力搅拌器中搅拌 10 min。将 A 和 B 两杯溶液分别滴加至 100 ml 的 1.2 mol/L 的盐酸/石墨烯水溶液中,盐酸溶液用浓盐酸配制而成。将混合后的溶液转移至水浴锅中,并将其中放入冰袋,使其在 0°C~4°C 条件下反应 4 h。然后将反应后的溶液进行抽滤,收集粉末进行干燥处理,干燥时设置 75°C 干燥 12 h,然后使用玛瑙研磨成粉末待用。

### 2.3.3. PPY/CoNd-LDH 的制备

将 4.36 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.19 g  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.1 g 尿素( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ )和 0.064 g 柠檬酸三钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ )溶于含有 40 mL 去离子水的烧杯中,室温搅拌 20 min 使其充分溶解后转入 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜,设置为 150°C 水热反应 48 h。将产物抽滤。将抽滤出的固体依次用乙醇、去离子水洗至中性,80°C 真空干燥 12 h 备用。取 CoNd-LDH 粉末 0.3 g 加入到 100 ml 的 1.2 mol/L 的盐酸水溶液中,并在磁力搅拌 10 min 后取出。取药品过硫酸铵 4.56g 溶于 50 ml 去离子水,标记为 A。用胶头滴管吸取吡咯液体,用量筒量取 2 ml 吡咯液体,也溶于 50 ml 去离子水中,标记为 B。将两个烧杯都放进磁力搅拌器中搅拌 10 min。将 A 和 B 两杯溶液分别滴加至 100 ml 的 1.2 mol/L 的含有 CoNd-LDH 的盐酸水溶液中,盐酸溶液用浓盐酸配制而成。将混合后的溶液转移至水浴锅中,并将其中放入冰袋,使其在 0°C~4°C 条件下反应 4 h。然后将反应后的溶液进行抽滤,收集粉末进行干燥处理,干燥时设置 70°C 干燥 12 h,然后使用玛瑙研磨成粉末待用。

### 2.3.4. PPY/RGO/CoNd-LDH 的制备

取 0.3 g 的 CoNd-LDH 粉末放入盛有 30 mL 去离子水的烧杯中,磁力搅拌 10 min。再取 8 g 氧化石墨烯浆料(80 mg 氧化石墨烯),加入之前的 30 mL 溶液中,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°C 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,得到 RGO/CoNd-LDH 粉体。取上述 RGO/CoNd-LDH 复合粉末 0.3 g 加入到 100 ml 的 1.2 mol/L 的盐酸水溶液中,并在磁力搅拌 10 min 后取出。取药品过硫酸铵 4.56 g 溶于 50 ml 去离子水,标记为 A。用胶头滴管吸取吡咯液体,用量筒量取 2 ml 吡咯液体,也溶于 50 ml 去离子水中,标记为 B。将两个烧杯都放进磁力搅拌器中搅拌 10 min。将 A 和 B 两杯溶液分别滴加至 100 ml 的 1.2 mol/L 的盐酸/RGO/CoNd-LDH 水溶液中,盐酸溶液用浓盐酸配制而成。将混合后的溶液转移至水浴锅中,并将其中放入冰袋,使其在 0°C~4°C 条件下反应 4 h。然后将反应后的溶液进行抽滤,收集粉末进行干燥处理,干燥时设置 80°C 干燥 12 h,然后使用玛瑙研磨成粉末待用。

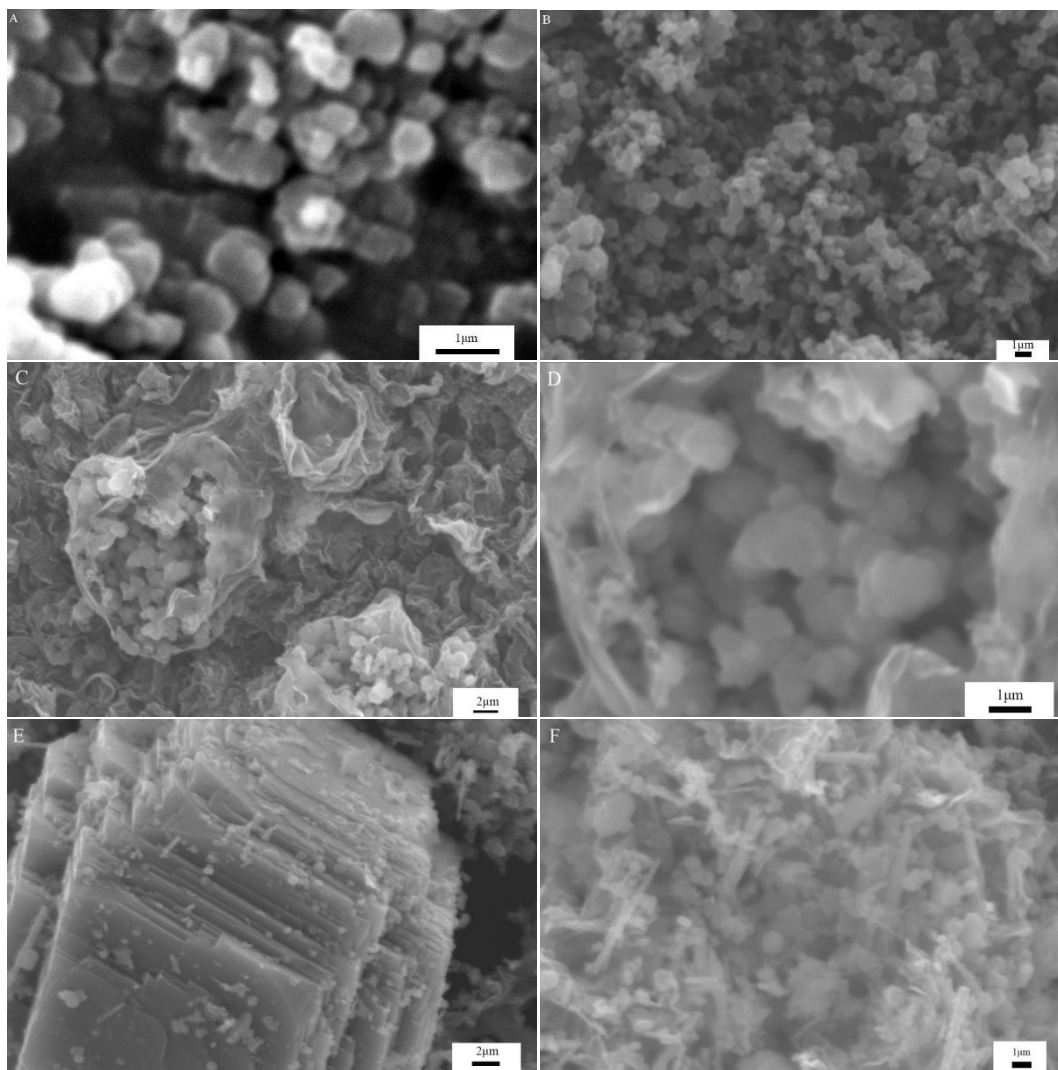
## 2.4. 样品表征

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)进行观察。并通过傅里叶红外光谱、X 射线衍射仪等来表征材料所含有的基团、晶型等微观结构组成。电化学性能测试由 CHI660e 型电化学工作站完成。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 材料微观形貌表征

为了进一步研究复合材料的微观结构,对 PPY 及其复合材料进行了 SEM 表征。图 1(A)、图 1(B)为 PPY 的 SEM 图,从图中可以看出 PPY 形状均匀,呈现颗粒球状且表面光滑。通过原位聚合法使图 1(C)、



**Figure 1.** (A, B) PPY SEM; (C, D) PPY/RGO SEM; (E) PPY/CoNd-LDH SEM; (F) PPY/RGO/CoNd-LDH SEM  
**图 1.** (A, B) PPY 扫描电镜图; (C, D) PPY/RGO 扫描电镜图; (E) PPY/CoNd-LDH 扫描电镜图; (F) PPY/RGO/CoNd-LDH 扫描电镜图

图 1(D)中 RGO 蓬松空间内覆盖了大量 PPY, 既有效防止石墨烯片层的团聚, 又增强了聚吡咯的循环稳定性。图 1(E)为 PPY/CoNd-LDH 的复合材料的 SEM 图, 可以明显的看到片层状 CoNd-LDH 表面附着了大量的 PPY, 增大了材料的比表面积和提升了导电性能。石墨烯呈现二维蜂窝网状结构, 有较大的比表面积、循环稳定性、力学性能好和导热性好, PPY 的循环稳定性较差。图 1(F)为三元复合材料, 三种物质利用自身优势, 优势互补, 使得电极材料的电化学性能得到提升。

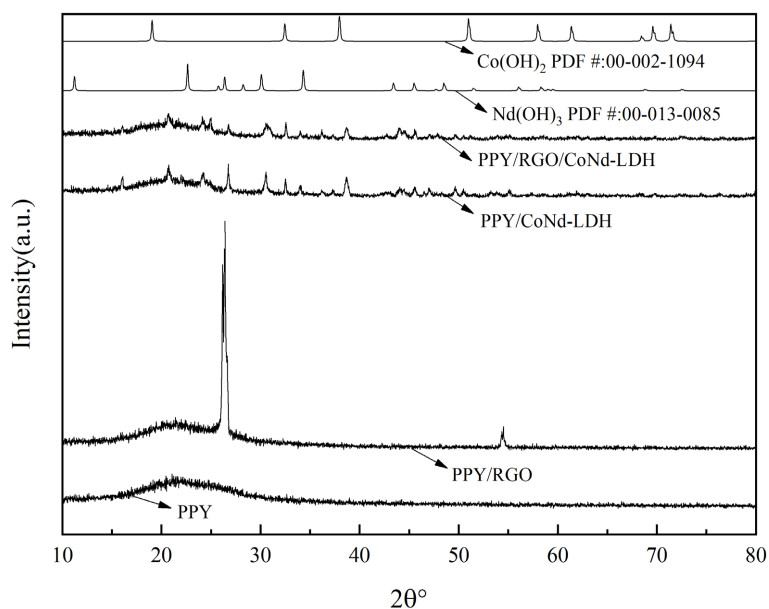
### 3.2. 材料 XRD 分析

如下图 2 所示, 含有 CoNd-LDH 的 X 射线衍射图谱都在  $23^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $38^\circ$  处出现了(006) (012) (015)晶面衍射峰, 呈现出一种水滑石结构。在 PPY/RGO/CoNd-LDH 中没有明显的碳纳米材料的衍射峰, 主要原因可能是复合材料中石墨烯相对含量较低。在  $22^\circ$  左右 PPY 有一较宽的峰, 说明 PPY 属于无定型结构, 并没有结晶。PPY/RGO 的 XRD 谱图中, 在  $26^\circ$  附近有一个很强的衍射峰, 为(002)晶面衍射峰, 是典型的碳纳米材料的晶面衍射峰。氧化石墨烯的 XRD 在  $2\theta = 10.7^\circ$  附近会出现一个很强的衍射峰, 是氧化石

石墨烯的(001)晶面衍射峰, PPY/RGO 中并不存在这个特征峰, 说明氧化石墨烯已经完全被还原成石墨烯。

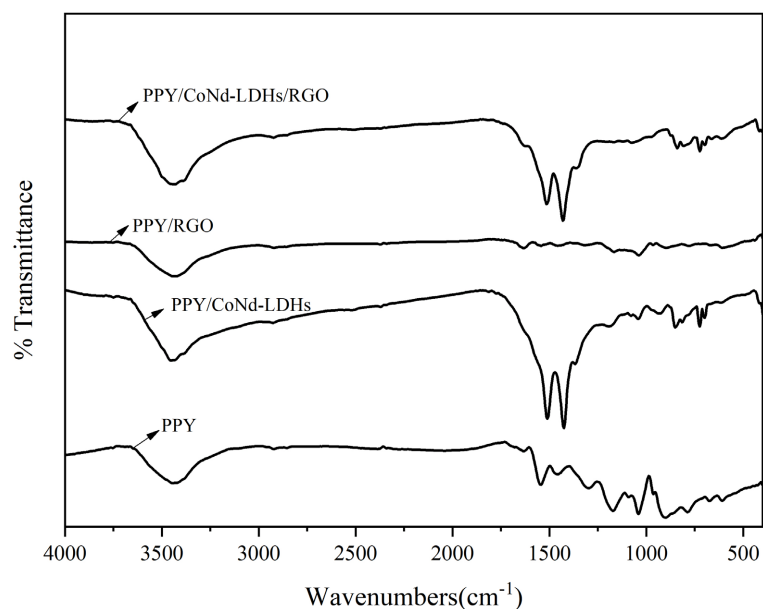
### 3.3. 材料傅里叶红外光谱分析

如下图 3 所示, 在  $3450\text{ cm}^{-1}$  附近均出现显著的吸收峰, 对应-OH 官能团, 表明样品均含有丰富的含



**Figure 2.** Comparison of XRD spectra of PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH/RGO

**图 2.** PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH/RGO 四种物质的 XRD 图谱对比图



**Figure 3.** The infrared comparison diagram of the four substances for PPY, PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH/PPY/RGO/CoNd-LDH

**图 3.** PPY, PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH/PPY/RGO/CoNd-LDH 的四种物质红外对比图

氧官能团。同时在这里也对应 PPY 的 N-H 键的吸收振动峰。在  $1600\text{ cm}^{-1}$  处四个样品均有吸收峰, 对应羧基(-COOH)官能团和碳碳双键, 碳碳单键的伸缩振动峰。在  $1350\text{ cm}^{-1}$  处均有吸收峰, 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。

在 PPY 的吸收光谱中,  $1111\text{ cm}^{-1}$  处对应 C-H 键的面内伸缩振动峰,  $979\text{ cm}^{-1}$  处为 C-H 键的面外伸缩振动峰。

### 3.4. 材料的电化学性能测试

#### 3.4.1. 循环伏安曲线(CV)

如下图 4 所示为在三电极系统下的 PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 在不同扫速下的循环伏安曲线。其中电解液为  $3\text{ mol/L}$  的 KOH, 电压范围为  $0\sim 0.6\text{ V}$ , 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 5 为四种材料在同一扫速  $5\text{ mV/s}$  下的 CV 曲线。在电流和曲线闭合面积上可以看出, 单一聚吡咯的电化学性能没有复合材料的电化学性能好, 特别是将三者复合, 即 PPY/RGO/CoNd-LDH 三元复合材料性能最佳。其中石墨烯和双金属氢氧化物提供了相对大的比表面

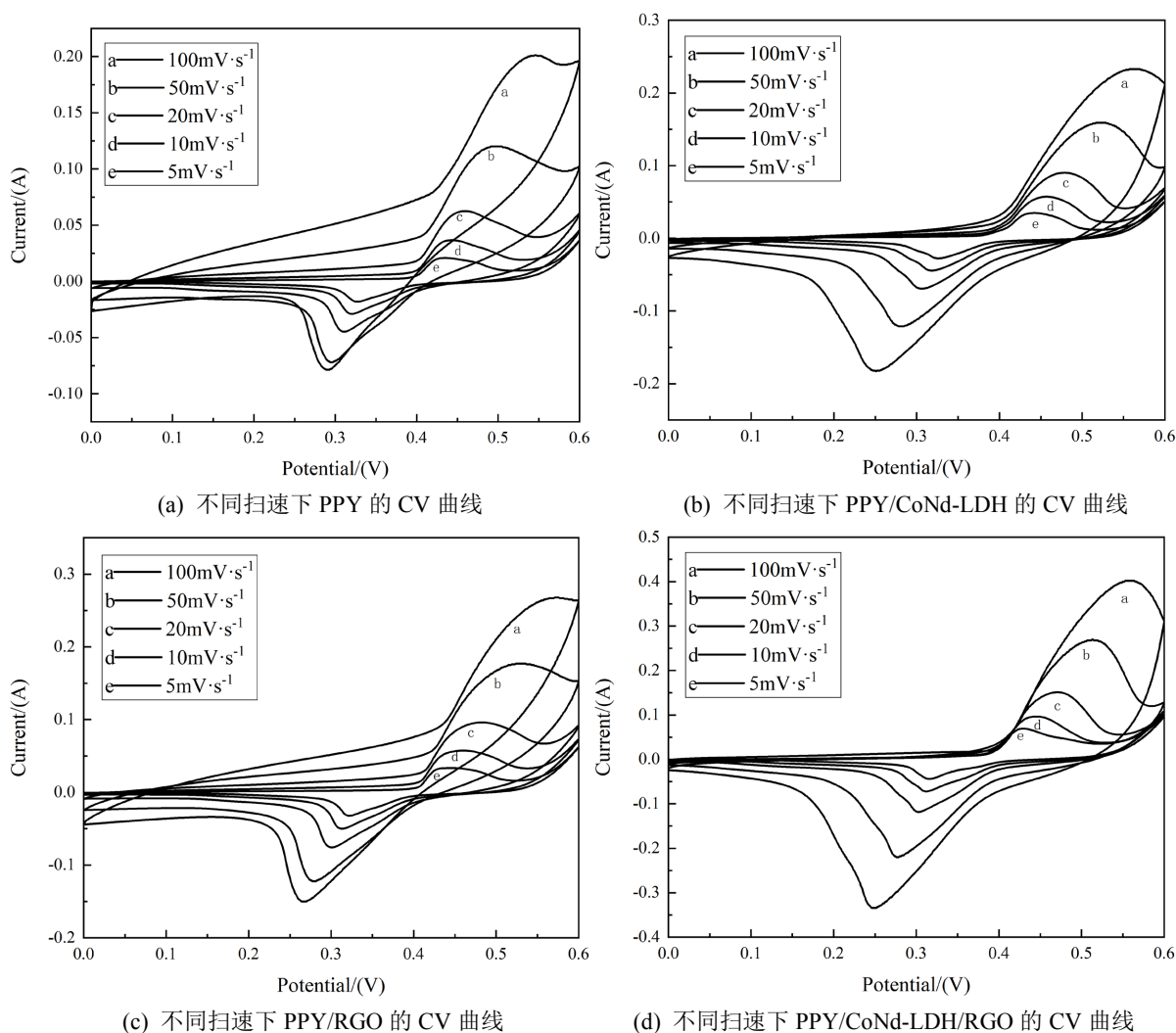


Figure 4. The CV curves for PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, and PPY/RGO/CoNd-LDH

图 4. PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 的 CV 曲线

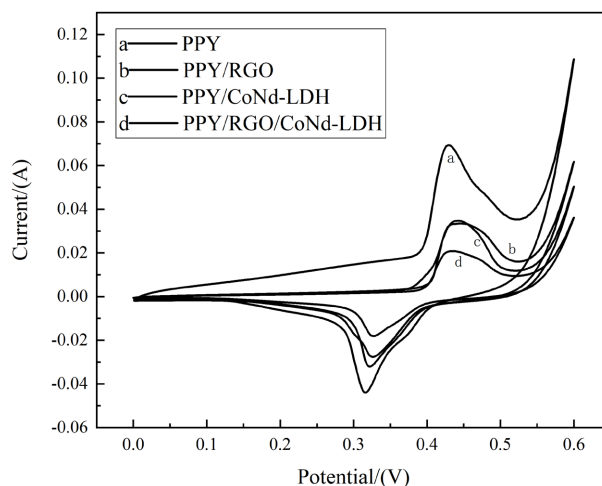


Figure 5. CV curves of four different substances at a scan rate of  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

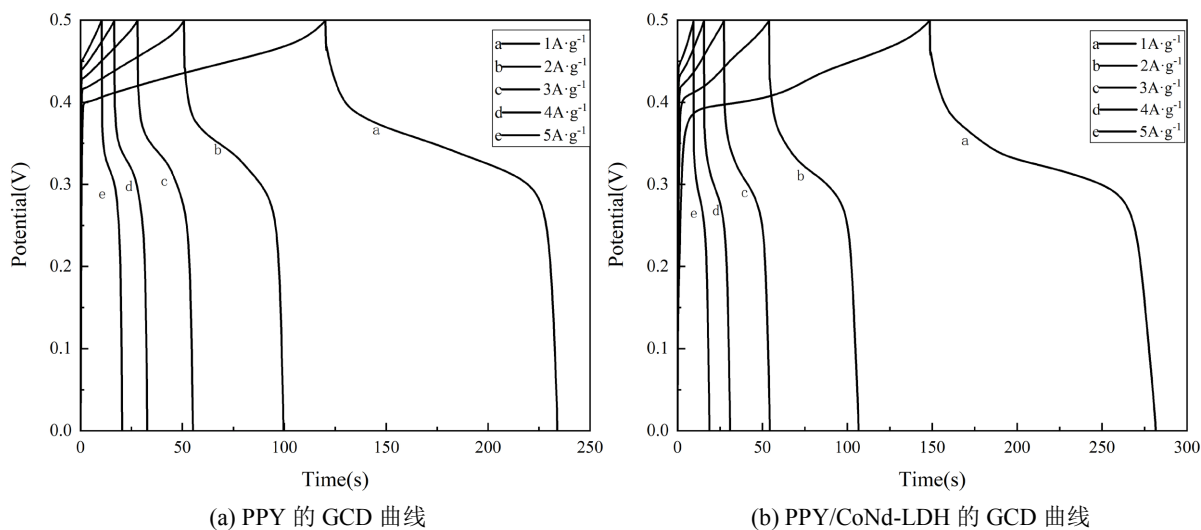
图 5. 在  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率下四种不同物质的 CV 曲线

积, 增加了系统的导电率。

### 3.4.2. 恒流充放电曲线(GCD 曲线)

图 6 为 PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 在不同电流密度下的恒流充放电曲线, 可以计算出 PPY 材料在电流密度分别为  $1, 2, 3, 4, 5 \text{ Ag}^{-1}$  下, 对应的电容分别为  $209, 189, 176, 166, 155 \text{ Fg}^{-1}$ , PPY/CoNd-LDH 复合材料在电流密度分别为  $1, 2, 3, 4, 5 \text{ Ag}^{-1}$  下, 对应的电容分别为  $464, 409, 378, 359, 339 \text{ Fg}^{-1}$ , PPY/RGO 复合材料在电流密度分别为  $1, 2, 3, 4, 5 \text{ Ag}^{-1}$  下, 对应的电容分别为  $340, 298, 279, 252, 233 \text{ Fg}^{-1}$ , PPY/CoNd-LDH/RGO 复合材料在电流密度分别为  $1, 2, 3, 4, 5 \text{ Ag}^{-1}$  下, 对应的电容分别为  $594, 551, 529, 486, 456 \text{ Fg}^{-1}$ , 如表 1 所示。

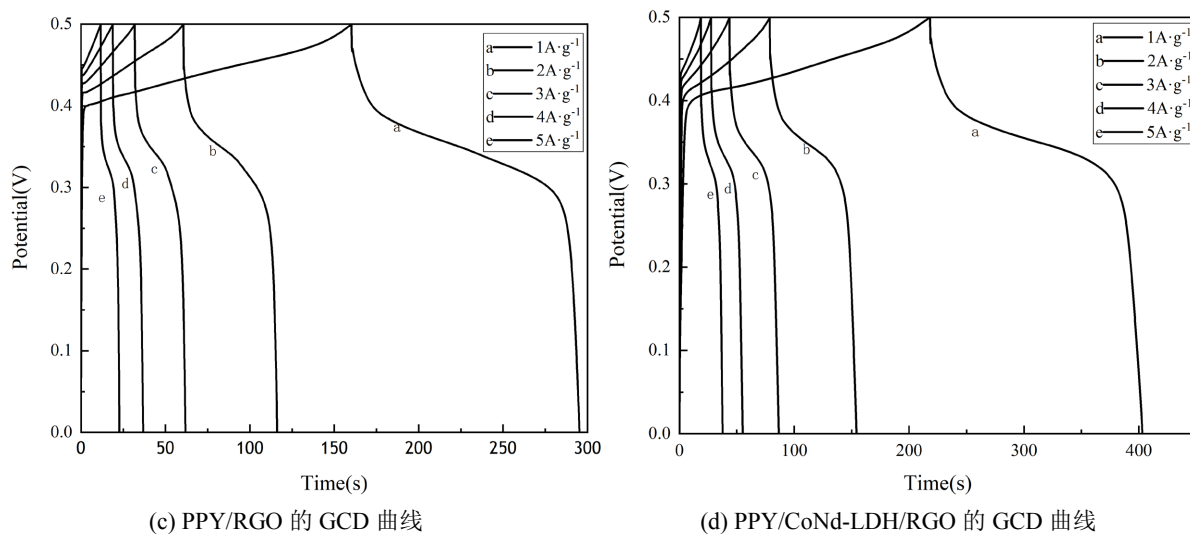
图 7 为 PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 四种物质在电流密度为  $1 \text{ Ag}^{-1}$  的 GCD 曲线, 电流密度从  $1 \text{ Ag}^{-1}$  逐渐增加到  $5 \text{ Ag}^{-1}$ 。其电解液为  $3 \text{ mol/L}$  的 KOH 溶液, 电压范围为  $0\sim 0.5 \text{ V}$ 。在  $1 \text{ Ag}^{-1}$  的电流密度下, 四种材料的比电容分别测量为  $209, 340, 464, 594 \text{ Fg}^{-1}$ , 与 PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO 相比, PPY/RGO/CoNd-LDH 三元复合材料的比电容分别增加了  $184.2\%, 74.7\%$



(a) PPY 的 GCD 曲线

(b) PPY/CoNd-LDH 的 GCD 曲线



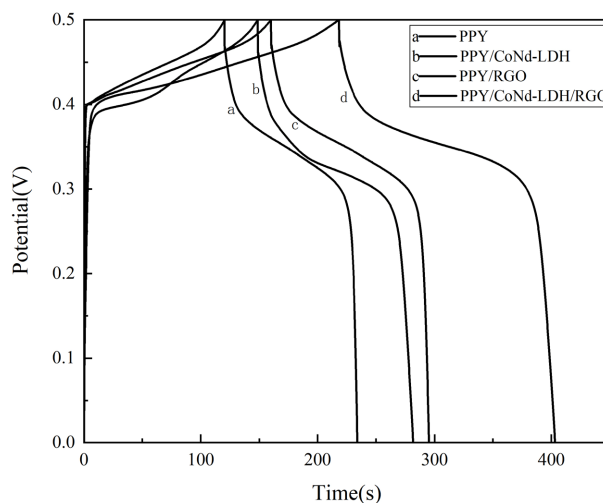


**Figure 6.** GCD curves of PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH at different current densities  
**图 6.** PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 在不同电流密度下的 GCD 曲线

**Table 1.** Specific capacitance of PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH at different current densities  
**表 1.** PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 四种材料在不同电流密度下的比电容

Sample/Current density	1 Ag <sup>-1</sup>	2 Ag <sup>-1</sup>	3 Ag <sup>-1</sup>	4 Ag <sup>-1</sup>	5 Ag <sup>-1</sup>
PPY	209 F/g	189 F/g	176 F/g	166 F/g	155 F/g
PPY/RGO	340 F/g	298 F/g	279 F/g	252 F/g	233 F/g
PPY/CoNd-LDH	464 F/g	409 F/g	378 F/g	359 F/g	339 F/g
PPY/RGO/CoNd-LDH	594 F/g	551 F/g	529 F/g	486 F/g	456 F/g

和 28%。而且从充放电曲线来看，四种材料的充电时间基本等于放电时间，这种现象反应了单体之间的协同效应[30]-[41]。



**Figure 7.** GCD curves of four materials: PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH at a current density of 1 Ag<sup>-1</sup>  
**图 7.** PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 四种材料在电流密度为 1 Ag<sup>-1</sup>下的 GCD 曲线

### 3.4.3. 交流阻抗曲线图

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 8 为三电极体系下,PPY, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO, PPY/RGO/CoNd-LDH 四种材料的交流阻抗曲线图。其中,电解液为 3 mol/L, 频率范围在 10 KHz~0.01 Hz 之间, 振幅为 5 mv。图中, PPY/RGO/CoNd-LDH 复合材料在高频区拥有最小的半圆直径, PPY、PPY/RGO 与 PPY/CoNd-LDH 材料的半圆半径大于三元复合材料的半圆直径, 说明三元复合材料拥有更小的  $R_{ct}$  值。这是由于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, 三元复合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, PPY/RGO/CoNd-LDH 三元复合材料具有最好的电化学性能。

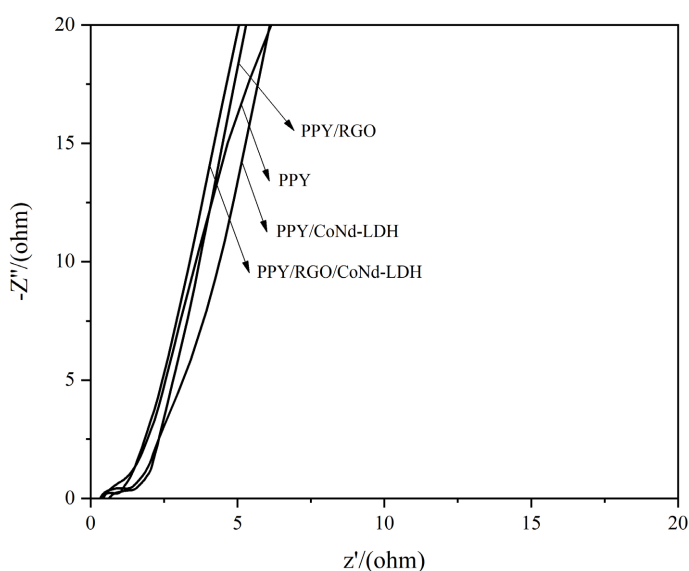


Figure 8. AC impedance plots of four materials: PPY, PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH, and PPY/RGO/CoNd-LDH

图 8. PPY, PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH, PPY/RGO/CoNd-LDH 四种材料的交流阻抗曲线图

## 4. 结论

通过水热法、化学氧化法制备单一电极材料,并通过原位聚合法在 RGO 和 CoNd-LDH 上包覆 PPY, 制备成复合材料电极。PPY/RGO/CoNd-LDH 其在  $1 \text{ Ag}^{-1}$  的电流密度时比电容为  $594 \text{ F/g}$ , 相比纯 PPY 比电容提升 184.2%, 相比 PPY/RGO, PPY/CoNd-LDH 二元复合碳材料比电容提升 74.7%和 28%。这些结果表明, 所制备的 PPY/RGO/CoNd-LDH 复合材料在超级电容器中具有较好的应用潜力。

## 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] Li, K.S., Lu, X.Y., Zhang, Y., Liu, K.L., Huang, Y.C. and Liu, H. (2020) Bi<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic Removal of Water-Borne Contaminants. *Environmental Research*, **185**, Article ID: 109409. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109409>
- [4] Kim, E., Kim, S., Choi, Y.M., et al. (2020) Ultrathin Hematite on Mesoporous WO<sub>3</sub> 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. and Mysyk, R. (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/MoS<sub>2</sub> 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. and Gómez-Romero, P. (2015) Hybrid Energy Storage: The Merging of Battery and Supercapacitor Chemistries. *Chemical Society Reviews*, **44**, 1777-1790. <https://doi.org/10.1039/C4CS00266K>
- [12] Beguin, F., Presser, V. and Balducci, A. (2014) Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials*, **26**, 2219-2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
- [13] Choudhary, N., Li, C., Moore, J., et al. (2017) Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605336. <https://doi.org/10.1002/adma.201605336>
- [14] Borenstein, A., Hanna, O., Ran, A., et al. (2017) Carbon-Based Composite Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 12653-12672. <https://doi.org/10.1039/C7TA00863E>
- [15] Wang, Q.F., Ma, Y., Liang, X., Zhang, D.H. and Miao, M.H. (2018) Novel Core/Shell CoSe<sub>2</sub>@PPY Nanoflowers for High Performance Fiber Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 10361-10369. <https://doi.org/10.1039/C8TA02056F>
- [16] Sharma, P. and Kumar, V. (2020) Current Technology of Supercapacitors: A Review. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 3520-3532. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07992-4>
- [17] 李雪芹, 常琳, 赵慎龙, 等. 基于碳材料的超级电容器电极材料的研究[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 130-148.
- [18] Winter, M. and Brodd, R.J. (2004) What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. *Chemical Reviews*, **104**, 4245-4270. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- [19] 孙光林. 含氮碳及碳基@纳米金属化合物超级电容器材料的制备与应用研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2017.
- [20] Schoetz, T., Kurniawan, M., Stich, M., et al. (2018) Understanding the Charge Storage Mechanism of Conductive Polymers as Hybrid Battery-Capacitor Materials in Ionic Liquids by *in situ* Atomic Force Microscopy and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 17787-17799. <https://doi.org/10.1039/C8TA06757K>
- [21] Dong, L., Yang, W., Yang, W., et al. (2019) Multivalent Metal Ion Hybrid Capacitors: A Review with a Focus on Zinc-Ion Hybrid Capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 13810-13832. <https://doi.org/10.1039/C9TA02678A>
- [22] Xu, X., Ray, R., Gu, Y., et al. (2004) Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 12736-12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- [23] Molaei, M.J. (2020) The Optical Properties and Solar Energy Conversion Applications of Carbon Quantum Dots: A Review. *Solar Energy*, **196**, 549-566. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.036>
- [24] Janus, Ł., Radwan-Pragłowska, J., Piątkowski, M. and Bogdał, D. (2020) Facile Synthesis of Surface-Modified Carbon

Quantum Dots (CQDs) for Biosensing and Bioimaging. *Materials*, **13**, Article 3313.

<https://doi.org/10.3390/ma13153313>

- [25] 王信, 黄润青, 牛树章, 等. 石墨烯基材料在高性能锂金属电池中的研究进展[J]. 新型炭材料, 2021, 36(4): 711-728.
- [26] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008) Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321**, 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [27] Huang, J., Zhao, X., Huang, H., *et al.* (2019) Scalable Production of Few Layered Graphene by Soft Ball-Microsphere Rolling Transfer. *Carbon*, **154**, 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.026>
- [28] Jaafar, E., Kashif, M., Sahari, S.K. and Ngaini, Z. (2018) Study on Morphological, Optical and Electrical Properties of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO). *Materials Science Forum*, **917**, 112-116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112>
- [29] 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-A236. <https://doi.org/10.1149/1.2768166>
- [30] 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>
- [31] Wang, Y., Zhuang, Q.F. and Ni, Y.N. (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>
- [32] Sahu, S., Behera, B., Maiti, T.K. and Mohapatra, S. (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>
- [33] 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>
- [34] Zhang, Z., Hao, J., Zhang, J., Zhang, B.L. and Tang, J.L. (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>
- [35] Tang, Q., Zhu, W., He, B. and Yang, P.Z. (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/acs.nano.6b06867>
- [36] Fan, G., Wang, H., Xiang, X. and Li, F. (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>
- [37] 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>
- [38] 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.
- [39] Hosseini, M.G. and Shahryari, E. (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>
- [40] 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.
- [41] Ajami, N. (2020) PANO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>/MWCNT Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performance as Efficient Electrode Materials for Supercapacitors. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **57**, 1-8. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1559697>