

Co金属有机骨架模板制备NiCo水滑石/泡沫镍复合材料及电容性能

王晓亮^{*,1} 张多¹ 石雪梅³ 乔心页¹ 程焱¹

赵浩男¹ 常雷明¹ 于振秋¹ 黄传辉² 杨绍斌^{*,1}

(¹辽宁工程技术大学材料与工程学院,辽宁省地矿工程特种材料专业技术创新中心,

辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室,阜新 123000)

(²徐州工程学院机电工程学院,徐州 221000)

(³辽河油田培训中心,盘锦 124000)

摘要: 通过两步法先在泡沫镍(nickel foam, NF)上原位生长Co金属有机骨架(Co metal-organic framework, Co-MOF)纳米片阵列,再浸入不同浓度Ni²⁺离子溶液刻蚀Co-MOF纳米片,在NF表面得到NiCo水滑石(NiCo layered double hydroxide, NiCo-LDH)。NiCo-LDH/NF继承了Co-MOF纳米片结构形成一级纳米片阵列,并在一级纳米片表面形成次级纳米片褶皱。在2 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O溶液中刻蚀得到的NiCo-LDH/NF表现出高容量、高倍率性能,在电流密度为5 mA·cm⁻²时比电容为7 764.5 mF·cm⁻²,电流密度为20 mA·cm⁻²时比电容为6 098.2 mF·cm⁻²,容量保持率为78.5%,在20 A·g⁻¹电流密度下经过5 000次长循环后,容量保持率为85.9%。与活性炭组装的混合电容器达到38.9 Wh·kg⁻¹的最大能量密度和8 000.0 W·kg⁻¹的最大功率密度。

关键词: 金属有机骨架化合物; 层状双金属氢氧化物; 超级电容器; 复合材料; 原位生长

中图分类号: O614.81⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)04-0607-10

DOI: 10.11862/CJIC.2023.036

Preparation by Co metal-organic framework template and capacitive properties of NiCo-layered double hydroxide/nickel foam composites

WANG Xiao-Liang^{*,1} ZHANG Duo¹ SHI Xue-Mei³ QIAO Xin-Ye¹ CHENG Yan¹

ZHAO Hao-Nan¹ CHANG Lei-Ming¹ YU Zhen-Qiu¹ HUANG Chuan-Hui² YANG Shao-Bin^{*,1}

(¹Geology and Mineral Engineering Special Materials Professional Technology Innovation Center of Liaoning Province,

Key Laboratory of Mineral High Value Conversion and Energy Storage Materials of Liaoning Province,

College of Materials Science & Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China)

(²School of Mechanical & Electrical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou, Jiangsu 221000, China)

(³Liaohu Oilfield Training Center, Panjin, Liaoning 124000, China)

Abstract: Using a two-step method, a Co metal-organic framework (Co-MOF) nanosheet array was grown *in situ* on nickel foam (NF), and then Co-MOF nanosheets were etched with different concentrations of Ni²⁺ ion solution to obtain NiCo layered double hydroxide (NiCo-LDH). NiCo-LDH/NF inherits the Co-MOF nano-sheet structure to form a primary nano-sheet array and a secondary nano-sheet fold on the surface of the primary nano-sheet. NiCo-LDH/NF obtained by etching in 2 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O solution showed a small number of thin and folded secondary nano-sheets grown on the primary nano-sheet array, exhibited a high capacitance and high rate performance, had a specific capacitance of 7 764.5 and 6 098.2 mF·cm⁻² at a current density of 5 and 20 mA·cm⁻², and capacitance retention rate of 78.5%. After 5 000 cycles at a current density of 20 A·g⁻¹, the capacitance retention rate was

收稿日期:2022-06-12。收修改稿日期:2023-03-02。

国家自然科学基金项目(No.51974152)、辽宁工程技术大学学科创新团队支持项目(No.LNTU20TD-9, LNTU20TD-16)资助。

*通信联系人。E-mail: ningke@163.com, lgdysb@163.com

85.9%. The hybrid capacitor assembled by NiCo-LDH/NF and active carbon achieved an maximum energy density of $38.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ and a maximum power density of $8\,000.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Keywords: metal-organic framework; layered double hydroxide; supercapacitors; composite material; *in situ* growth

超级电容器(supercapacitors)作为一种新型的绿色储能装置,具有高功率密度、快速充放电和长周期寿命等优点,受到人们的广泛关注^[1-2],在能源和交通运输等领域有广泛的应用前景。开发具有高能量密度和高循环稳定性的超级电容器电极材料成为当前重要的研究课题。

水滑石(hydroxalcite)也称为层状双氢氧化物(layered double hydroxide, LDH),具有开放式的层状结构、较大的比表面积、层板金属阳离子同晶替换和层间阴离子交换等特性^[3-4]。过渡金属 LDH 具有相对较高的氧化还原活性,能够同时发挥双电层与赝电容 2 种储能作用^[5],作为超级电容器电极材料具有广泛应用前景^[6-7]。但是 LDH 较容易团聚,一般需要通过模板法制备才可以获得高孔隙率的 LDH。

金属有机骨架(MOF)是一种新型的多孔晶体材料,具有比表面积大、孔隙率高、结构可调等优良性能^[8-11],可直接作为超级电容器的电极材料^[12-14]。由于其纳米多孔晶体结构有利于离子传输,通常用作多孔纳米结构材料的模板。以 MOF 为牺牲模板所制备的材料可以继承 MOF 的高孔隙率,获得更稳定、电化学活性更好的层状纳米结构 LDH^[15-18],成为一种很有前景的电极材料制备策略。例如, Wang 等^[19]以 ZIF-67 为牺牲模板合成了 NiCo-LDH,其在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $1\,530 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $758 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 49.5%,循环 1 000 次后的容量保持率为 89.3%。Xiao 等^[20]采用碱水解方法以 MOF 为模板大规模制备 NiCo-LDH,所得 NiCo-LDH 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $1\,652 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 78.7%(大电流下 $1\,300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),2 000 次循环后电容几乎未衰减。Han 等^[21]通过 ZIF-8 衍生碳多面体模板合成 NiAl-LDH 纳米片, $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $1\,370 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 77%(大电流下 $1\,060 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),1 000 次循环后仍保持 77% 的电容。

大多数已报道的 MOF@LDH 复合材料及其衍生物常为粉末形式,需要黏结剂将活性物质黏附到电极上,活性材料与导电基底间的电导率低于在导电基底上生长的电极,比电容和容量保持率受到显

著影响。而在集流体上直接生长活性材料制备的无黏结剂电极^[22-23]具有电极-电解液接触面积大、接触电阻低、电解液离子易于扩散、“死体积”显著减少^[24-25]等特点,是改善电化学性能的有效方法^[26-28]。Zhang 等^[29]通过在泡沫镍(NF)上生长含 Co 的 ZIF 纳米阵列并作为牺牲模板合成 NiCo-LDH,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时比容量为 $894 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 76.5%(大电流下 $684 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$),经过 3 000 次循环后,电容保持率达到 82%。Li 等^[30]在 NF 表面生长 ZnCo-LDH,之后在 ZnCo-LDH 表面气相沉积了 ZIFs 超薄层,在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $2\,068 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 69.8%(大电流下 $1\,444 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),在 10 000 次循环后, Zn-Co-130-ZIFs 的比容量可维持在 92.6%。

为获得高比电容、高倍率性能和高循环稳定的电极材料,借鉴文献^[19-29]的方法,采用两步法,在 NF 上制备 Co-MOF 纳米片阵列,再以 Co-MOF 作为牺牲模板原位生长具有多孔结构的 NiCo-LDH 纳米片,获得 NiCo-LDH/NF 复合材料。复合材料在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的比电容为 $7\,764.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,容量保持率为 78.5%;在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下经过 5 000 次的长循环后,容量保持率为 85.9%;与活性炭组装的混合电容器达到 $38.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量密度和 $8\,000.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的功率密度。

1 实验部分

1.1 在 NF 上生长 Co-MOF 纳米片阵列

依次使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液、丙酮、无水乙醇对 NF($2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)进行一定时间的超声处理。称取 2 mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 16 mmol 的 2-甲基咪唑分别溶于 40 mL 去离子水中,充分溶解后将 2-甲基咪唑溶液注入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中。将 4 块预处理过的 NF 浸入混合溶液中,室温下静置 6 h,反应结束后用去离子水清洗,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干,得到 MOF/NF,溶液中同时合成的粉末(没有生长在 NF 上)命名为 Co-MOF。

1.2 模板法制备 NiCo-LDH/NF

称取 1、2 和 3 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分别充分溶解于 40 mL 去离子水中,得到 3 份浓度不同的溶

液。将MOF/NF分别放在不同浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,室温下静置2 h,获得NiCo-LDH/NF复合材

料(图1),分别命名为LDH₁/NF、LDH₂/NF、LDH₃/NF。

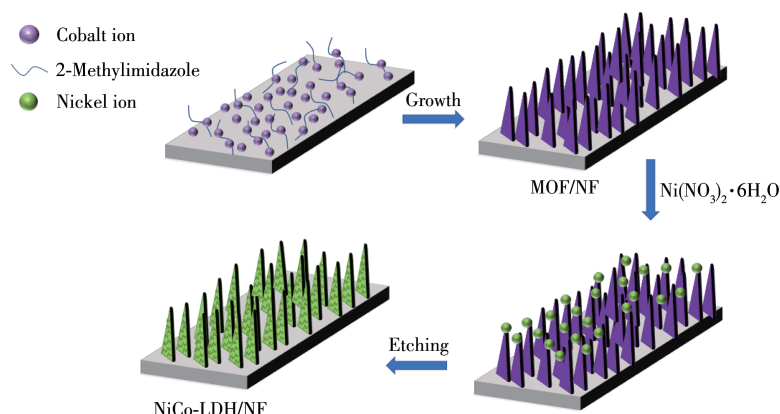


图1 NiCo-LDH/NF的合成示意图

Fig.1 Schematic illustration of the synthesis of NiCo-LDH/NF

1.3 材料表征

采用JEOL-7600型扫描电子显微镜(SEM, 5 kV)和JEOL-2100型透射电子显微镜(TEM, 200 kV)对样品进行形貌、结构分析。使用ESCALAB250型X射线光电谱(XPS, $\text{Al K}\alpha$, $h\nu=1\,486.7\text{ eV}$)进行元素化学价态分析。采用岛津XRD-6100型X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$, 40 kV, 30 mA, $2\theta=5^\circ\sim40^\circ$)测试样品的物相结构。采用安东帕康塔全自动比表面及孔径分析仪进行氮气吸附-脱附等温线测试,得到样品比表面积和孔径分布。

1.4 电化学测试

电化学测试均在CHI-660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行。以NF为基体合成的样品作为工作电极,Hg/HgO电极和铂片分别作为参比电极和对电极,1 mol·L⁻¹的KOH溶液为电解液。在0~0.7 V的电位窗口下,分别以5、30和50 mV·s⁻¹的扫描速率测定了循环伏安(CV)曲线。恒电流充放电(GCD)测试在0~0.6 V电压窗口下进行,电流密度为5、10、15、20 mA·cm⁻²。长循环测试在0~0.6 V电压窗口下进行,电流密度为20 A·g⁻¹,循环次数为5 000次。电极材料的比电容根据式1计算:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (1)$$

其中, C 为电极材料的比电容($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$); ΔV 为电极的工作电压窗口(V); Δt 为放电时间(s); I 为电流密度(A)。

电化学交流阻抗谱(EIS)在开路电压下测量,测试频率范围1 Hz~10 kHz,施加5 mV的交流电压作

为扰动信号。

1.5 混合电容器性能测试

以LDH₂/NF(1.8 mg)作为正极,涂覆在NF上的活性炭作为负极,组装为LDH₂/NF//AC混合电容器。以1 mol·L⁻¹ KOH为电解质,测试混合电容器的CV、GCD和长循环性能。通过式2^[31]计算混合电容器中负极的活性物质的质量:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \Delta V_-}{C_+ \Delta V_+} \quad (2)$$

式中, m_+ 为正极活性物质的质量(g); m_- 为负极活性炭的质量(g); C_+ 和 C_- 分别为正极和负极在三电极体系下,电流密度为1 A·g⁻¹时的比电容($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$); ΔV_+ 、 ΔV_- 分别为正极和负极在三电极体系测试时的电压窗口(V)。

负极制备方法:按照质量比8:1:1将活性炭、乙炔黑、黏结剂混合成浆料,涂敷在NF上,在60℃下干燥过夜并在8 MPa的压力下压实,用1 mol·L⁻¹ KOH溶液浸泡24 h备用。

通过式3~5^[32]计算混合电容器的比电容 $C_s(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$ 、能量密度 $E(\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和功率密度 $P(\text{W}\cdot\text{kg}^{-1})$ 。

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3)$$

$$E = \frac{C_s(\Delta V)^2}{7.2} \quad (4)$$

$$P = \frac{3\,600E}{\Delta t} \quad (5)$$

式中, I 为放电电流(A); Δt 为放电时间(s); m 为正负极活性物质的质量(g); ΔV 为电压窗口(V)。

2 结果与讨论

2.1 结构形貌分析

图2为样品的XRD图。所制备Co-MOF的衍射峰位与文献^[33-34]相符合,表明成功生成了Co-MOF。LDH₁/NF、LDH₂/NF和LDH₃/NF在12°附近都出现了LDH的(003)晶面峰,与LDH标准卡片PDF No.40-0216^[35]相对应,表明生成了LDH。其中LDH₂/NF的(003)晶面峰略显尖锐,说明LDH₂/NF的结晶度略高于其他2个样品。LDH₁/NF的XRD图依然保留了微弱的MOF衍射峰,说明由MOF向LDH转变并不完全。

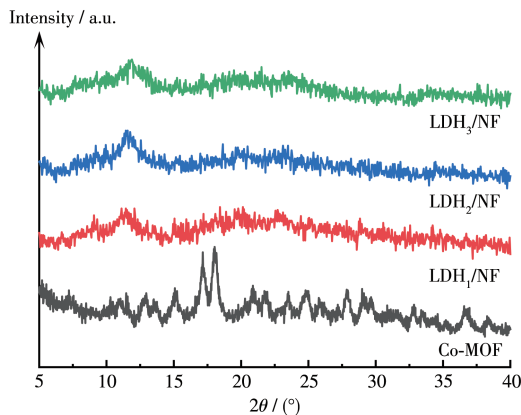


图2 Co-MOF、LDH₁/NF、LDH₂/NF和LDH₃/NF的XRD图
Fig.2 XRD patterns of Co-MOF, LDH₁/NF, LDH₂/NF, and LDH₃/NF

结合XRD和图3a可知,MOF/NF中Co-MOF^[33-34,36]纳米片呈菱形,垂直NF表面均匀致密排布。从LDH₁/NF的SEM(图3b)中可以发现,NF表面Co-MOF菱形纳米片转变成表面光滑、无特定形状的多孔结构。对比图3c、3d可以发现,LDH₂/NF和LDH₃/NF继承了Co-MOF的结构形态^[37],菱形纳米片转变成一级NiCo-LDH纳米片,在一级纳米片上生长着更纤薄、带有褶皱、层叠排列的二级纳米片,形成分级生长的NiCo-LDH纳米片阵列。其中LDH₃/NF的一级纳米片较小,二级纳米片较多。LDH₂/NF的一级纳米片尺寸较大,二级纳米片较少。这可能是Ni²⁺离子浓度对刻蚀反应速率的影响导致的。

结合XRD和SEM分析可以得出:MOF/NF在含2 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O的溶液中反应获得的产物LDH₂/NF较好地继承了MOF的结构,并形成一级纳米片表面生长次级纳米片的形态,有利于更多的电化学活性位参与反应。

为进一步研究样品的结构,通过TEM对其纳米片形貌进行表征。从图4a中可以看出,Co-MOF的表面光滑,厚度均匀,无明显缺陷,其片层显示出半透明的状态,说明Co-MOF片层较薄,结晶规则。Co-MOF的EDS(能谱)面扫描图(图4b、4c)显示,样品中Co、O元素分布均匀,没有偏析现象。高分辨TEM(HRTEM)图(图4d)显示,Co-MOF的晶格条纹间

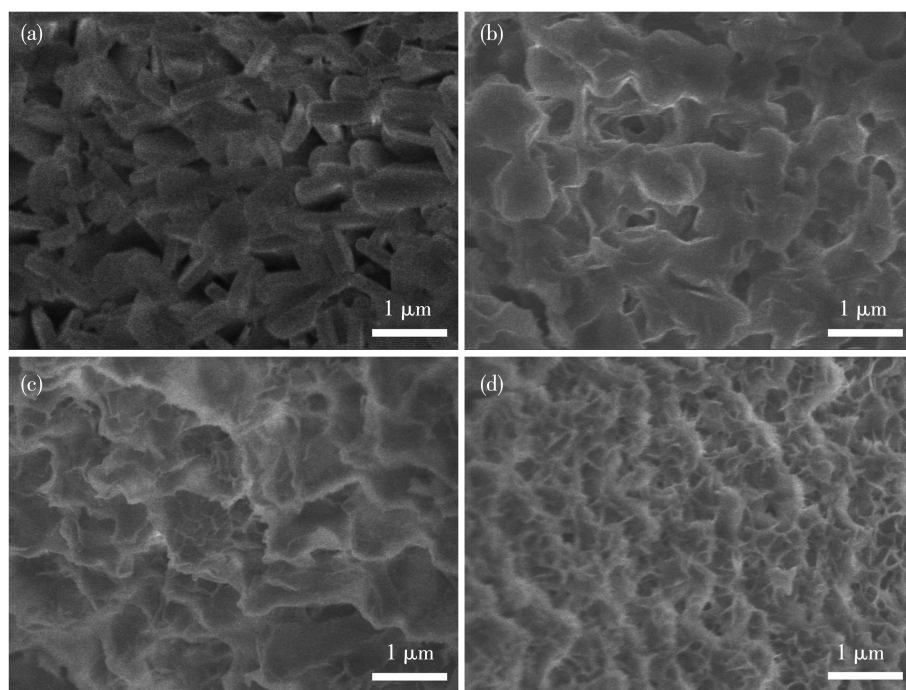


图3 (a) MOF/NF、(b) LDH₁/NF、(c) LDH₂/NF和(d) LDH₃/NF的SEM图
Fig.3 SEM images of (a) MOF/NF, (b) LDH₁/NF, (c) LDH₂/NF, and (d) LDH₃/NF

距为0.21 nm,表示材料具有较好的结晶性。图4e为边缘区域的选区电子衍射(SAED)图,衍射环的存在证明MOF纳米片为多晶态。

为对比研究以Co-MOF为牺牲模板制备的NiCo-LDH/NF的形貌结构。对由LDH₂/NF超声剥离的纳米片进行了TEM分析(图5)。LDH₂/NF复合材料表现为纳米片团簇形态(图5a)。氮气吸附-脱附等温线(图6a)也证实LDH₂/NF为片状结构形成的B型等温线。孔径分布图(图6b)显示,最概然孔径为29.4 nm,在7.03、12.1、16.09、33.8、38.8 nm也存在孔,证明LDH₂/NF是以介孔为主的多孔结构。在保

持MOF外部形态的情况下,Co-MOF纳米片已经转变为超薄纳米片团簇形态,纤薄的片层呈现透明的状态,表示形成的NiCo-LDH纳米片比Co-MOF片层更纤薄,可以提供更多的活性位,有利于电解质离子扩散,能够提升复合材料的电化学性能。LDH₂/NF的EDS面描结果(图5b~5d)显示Ni、Co、O三种元素均匀分布,不存在偏析现象。图5e显示其HRTEM图中有明显的晶格条纹,晶格间距为0.22 nm,表示LDH₂/NF具有较好的结晶性。从图5f的SAED图中可以看到衍射环的存在,表明LDH₂/NF为多晶结构。

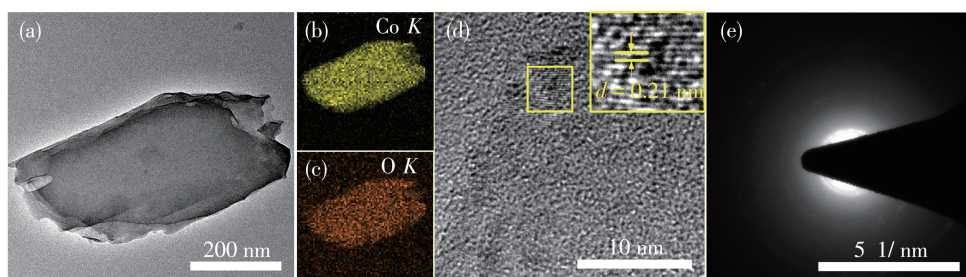


图4 Co-MOF的(a) TEM图、(b、c) EDS面描图、(d) HRTEM图和(e) SAED图

Fig.4 (a) TEM image, (b, c) EDS mappings, (d) HRTEM image, and (e) SAED image of Co-MOF

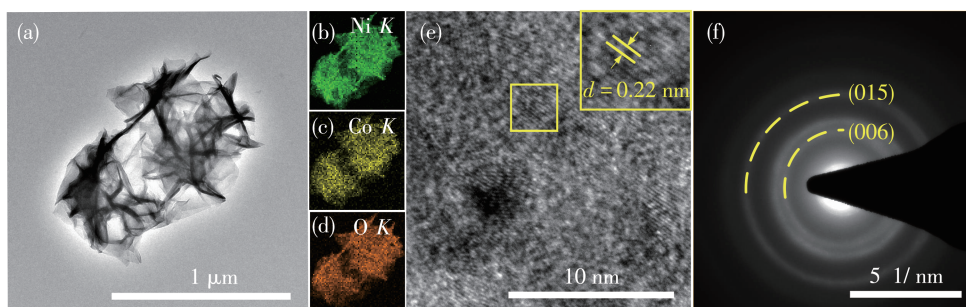


图5 LDH₂/NF的(a) TEM图、(b~d) EDS面描图、(e) HRTEM图和(f) SAED图

Fig.5 (a) TEM image, (b-d) EDS mappings, (e) HRTEM image, and (f) SAED image of LDH₂/NF

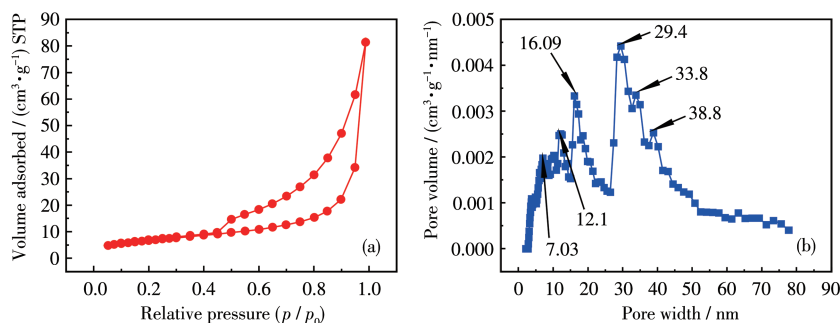


图6 LDH₂/NF的(a) 氮气吸附-脱附等温线和(b) 孔径分布曲线

Fig.6 (a) N₂ absorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution curve of LDH₂/NF

2.2 成分及化学态分析

通过XPS对Co-MOF和LDH₂/NF进行化学价态

分析。XPS全谱图(图7a)证实Co-MOF中存在Co、O、N、C元素,LDH₂/NF中存在Ni、Co、O、N、C元素。

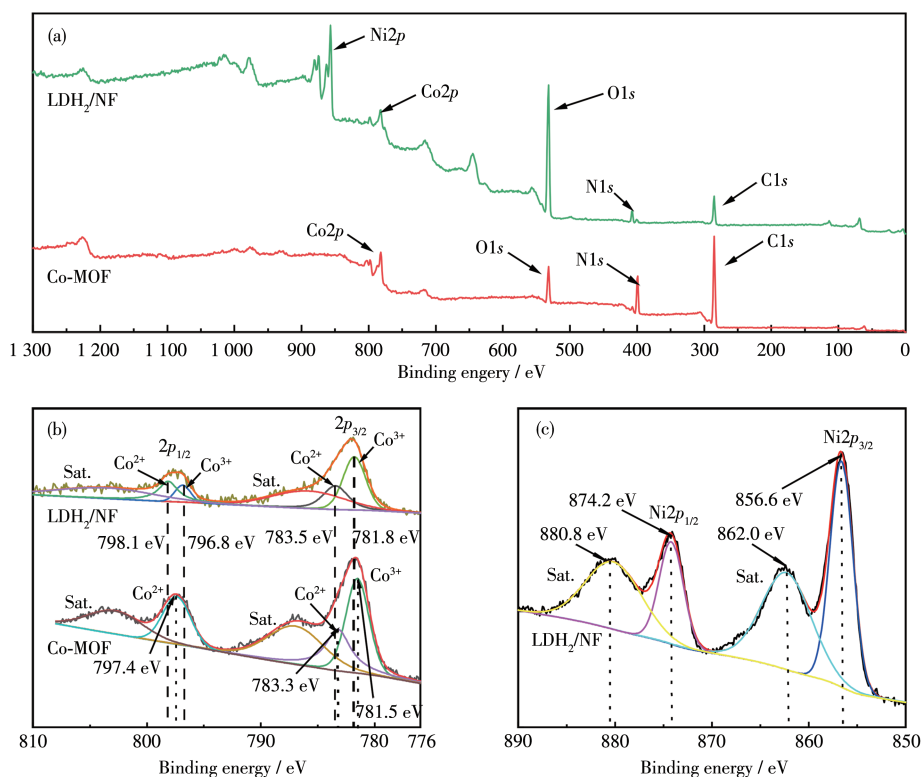


图7 样品的(a) XPS全谱图、(b) Co2p XPS谱图、(c) Ni2p XPS谱图

Fig.7 (a) XPS full spectra, (b) Co2p XPS spectra, and (c) Ni2p spectrum of samples

Co2p XPS谱图如图7b所示,Co-MOF的Co2p_{3/2}可拟合成781.5和783.3 eV两个峰,Co2p_{1/2}结合能为797.4 eV,2个卫星峰分别在787.1和803.2 eV,说明Co-MOF中存在Co²⁺和Co³⁺[38-39]。LDH₂/NF的Co2p_{3/2}可以拟合出781.8和783.5 eV两个峰,分别对应Co³⁺和Co²⁺。Co2p_{1/2}可拟合为796.8和798.1 eV两个峰,与Co³⁺和Co²⁺相对应,卫星峰分别出现在803.0和786.4 eV[40-41],说明LDH₂/NF中Co也以Co³⁺和Co²⁺形式存在。如图7c所示,LDH₂/NF的Ni2p谱图中有2个特征峰,代表Ni2p_{1/2}和Ni2p_{3/2}的自旋轨道双峰,分别为874.2和856.6 eV,说明Ni的存在形式为Ni²⁺。

2.3 电化学性能分析

图8为MOF/NF、LDH₁/NF、LDH₂/NF、LDH₃/NF的电化学性能测试结果。在5 mV·s⁻¹下,样品的CV曲线(图8a)都呈现出氧化还原峰,说明均发生了法拉第氧化还原反应,表现为赝电容特性。LDH₂/NF的CV曲线积分面积最大,说明具有最大的比电容,相比MOF/NF性能提升最明显。

通过5 mA·cm⁻²电流密度下的放电曲线(图8b)可以进一步对比各样品的比电容。LDH₂/NF有最长的放电时间,通过式1可以得到MOF/NF、LDH₁/NF、

LDH₂/NF、LDH₃/NF的比电容分别为424.2、5 849.1、7 764.5和7 586.4 mF·cm⁻²。LDH₂/NF的比电容最大,与CV曲线相对应,并且所有样品的放电曲线均呈现出类似于电池的放电平台,说明电极材料为嵌入脱出型储能材料。

根据不同电流密度下的放电曲线,可以得到各电流密度下的比电容曲线(图8c)。LDH₂/NF在不同电流密度下均保持着最高的电容,在5、10、15、20 mA·cm⁻²下的比电容分别为7 764.5、7 080.0、6 580.9和6 098.2 mF·cm⁻²。MOF/NF、LDH₁/NF、LDH₂/NF、LDH₃/NF在电流密度20和5 mA·cm⁻²下的比电容的比值依次为84.1%、84.4%、78.5%和70.7%,说明4个样品的容量保持率均较高,其中LDH₂/NF的倍率性能较好,说明以MOF为牺牲模板合成的NiCo-LDH具有较好的综合电容性能。

EIS可进一步反映电化学特性。图8d为Nyquist图和相应的等效电路图(图8d)。其中,C为双电层电容。由于测量电路的导线存在电感(*l*,约10⁻⁷ H·cm²),导致在高频区横轴以下记录到了一些数据点。整个测试体系存在导线、电解质、隔膜等部件的电子传导电阻,即等效串联电阻(*R_s*)^[42],对应

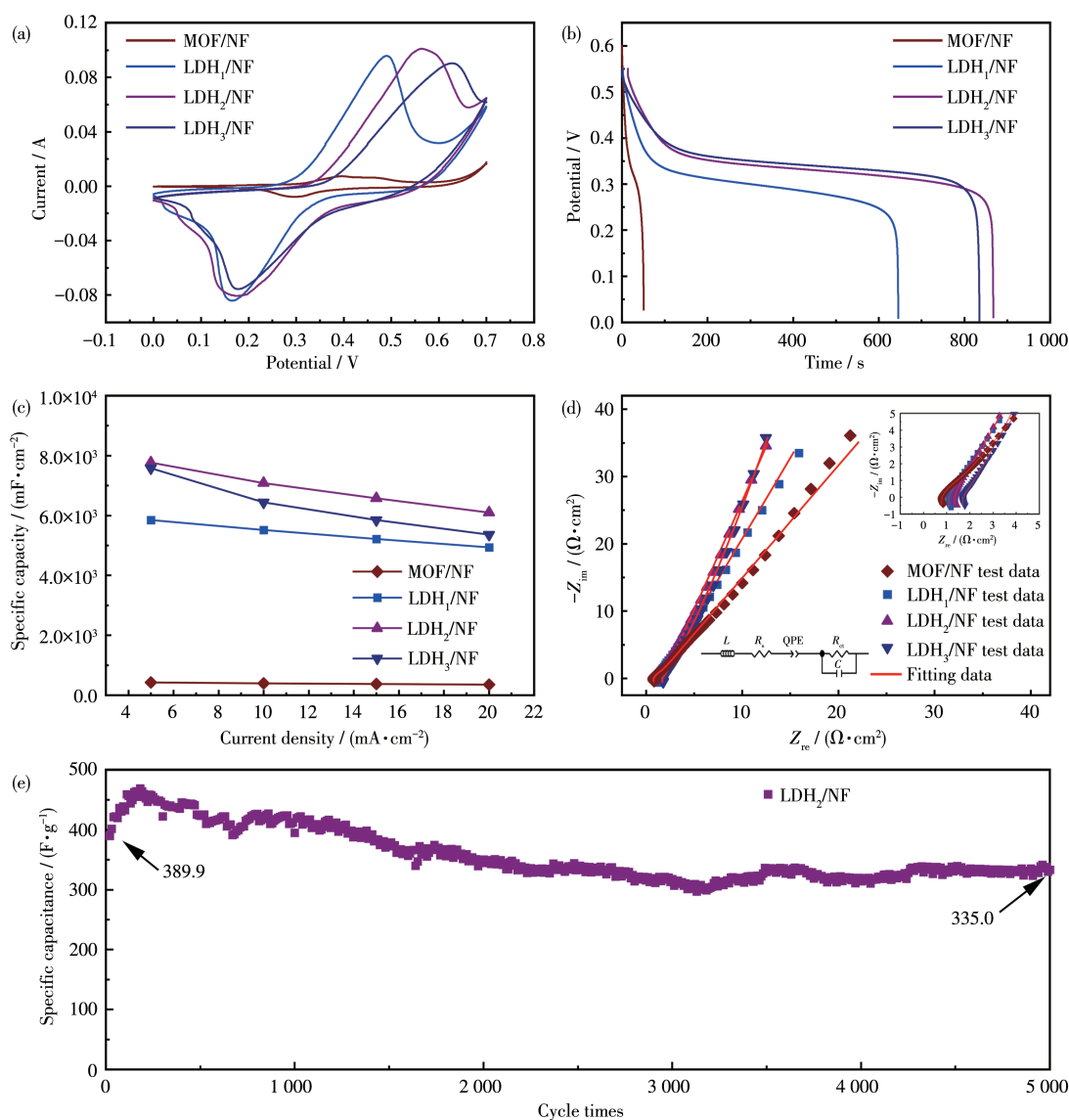


图8 样品的(a) CV 曲线、(b) GCD 曲线、(c) 比电容、(d) Nyquist 图(插图为等效电路和高频区放大图)以及(e) $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的长循环性能

Fig.8 (a) CV curves, (b) GCD curves, (c) specific capacitances, (d) EIS (Inset: equivalent circuit and enlarged spectra for high frequency), and (e) long cycling performance at $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ of samples

高频区曲线与横轴的交点。拟合数据显示, MOF/NF、LDH₁/NF、LDH₂/NF、LDH₃/NF 的 R_s 分别为 0.77、1.08、1.33、1.67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明牺牲 MOF 前体生长 LDH 导致 R_s 略有增大。测试电极界面的双电层和极化作用产生电荷转移电阻和界面电阻, 导致高频区出现不明显的圆弧, 这 2 种电阻对应于等效模拟电路中的 R_{ct} 。MOF/NF、LDH₁/NF、LDH₂/NF、LDH₃/NF 的 R_{ct} 分别为 0.30、0.32、0.55、0.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明牺牲 MOF 前体生长 LDH 的电荷转移电阻和界面电阻略有增大。由于测试电极表面不光滑, 呈非理想状态, 存在电流分布不均匀现象, 导致时间常数分散,

表现为 Nyquist 图低频区上翘的斜线, 这种电极表面非理想状态用等效模拟电路中常相角元件 QPE 表达。MOF/NF、LDH₁/NF、LDH₂/NF、LDH₃/NF 对应的 QPE 元件的位向因子 n 分别为 0.65、0.75、0.81、0.70, 在 Nyquist 图(图 8d)中显示为低频区直线斜率增大, 说明由 MOF 前体转变为 LDH 后比表面积增大, 双电层电容比例增大^[43-44]。

为了探究样品的循环稳定性, 在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下对 LDH₂/NF 进行了 5 000 次的长循环测试, 测试结果如图 8e 所示。LDH₂/NF 比电容从起始的 $389.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 经过一段上升后缓慢下降到 $335.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,

经过5 000次循环后,容量保持率为85.9%。

2.4 混合电容器性能分析

对LDH₂/NF与活性炭组装的混合电容器进行了电容性能测试,结果如图9所示。器件在1.2、1.4、1.6和1.8 V时的CV曲线展现出明显的双电层电容特性(图9a)。在电压窗口为0~1.8 V时,电流急剧增大,表明电极极化明显。因此选择0~1.6 V为电压窗口,对器件进行5、30、50和80 mV·s⁻¹的CV测试,结果如图9b所示,随着扫描速度的增加,CV曲线包围面积逐渐增加,双电层电容特性变得更加明显。GCD曲线(图9c)表现出较好对称性,说明该装置具有快速、稳定的充放电特性。通过GCD曲线得到的比电容如图9d所示,1 A·g⁻¹时比电容为109.5 F·g⁻¹,10 A·g⁻¹时比电容为50.6 F·g⁻¹,容量保

持率为46.2%。拉贡图(图9e)显示,组装器件具有38.9 Wh·kg⁻¹的能量密度和8 000.0 W·kg⁻¹的功率密度,与文献中类似混合器件的对比图如图9e所示,文献^[45]中CNT@NiCo-LDH/CNT@NC器件的能量密度和功率密度分别为37.4 Wh·kg⁻¹、750.0 W·kg⁻¹,文献^[46]中Ni/Co-TC//AC器件的能量密度和功率密度分别为36.9 Wh·kg⁻¹、801.5 W·kg⁻¹,文献^[47]中NiCo-LDH/NiMoS₄/Fe₂O₃@rGO器件的能量密度和功率密度分别为23.5 Wh·kg⁻¹、5 357.6 W·kg⁻¹,文献^[48]中Co/Ni-MOF//AC器件的能量密度和功率密度分别为28.5 Wh·kg⁻¹、1 500.0 W·kg⁻¹。为了测试器件循环稳定性,在10 A·g⁻¹电流密度下进行了5 000次的长循环测试,如图9f所示,比电容量从起始的56.3 F·g⁻¹下降到28.7 F·g⁻¹,容量保持率为51.0%。

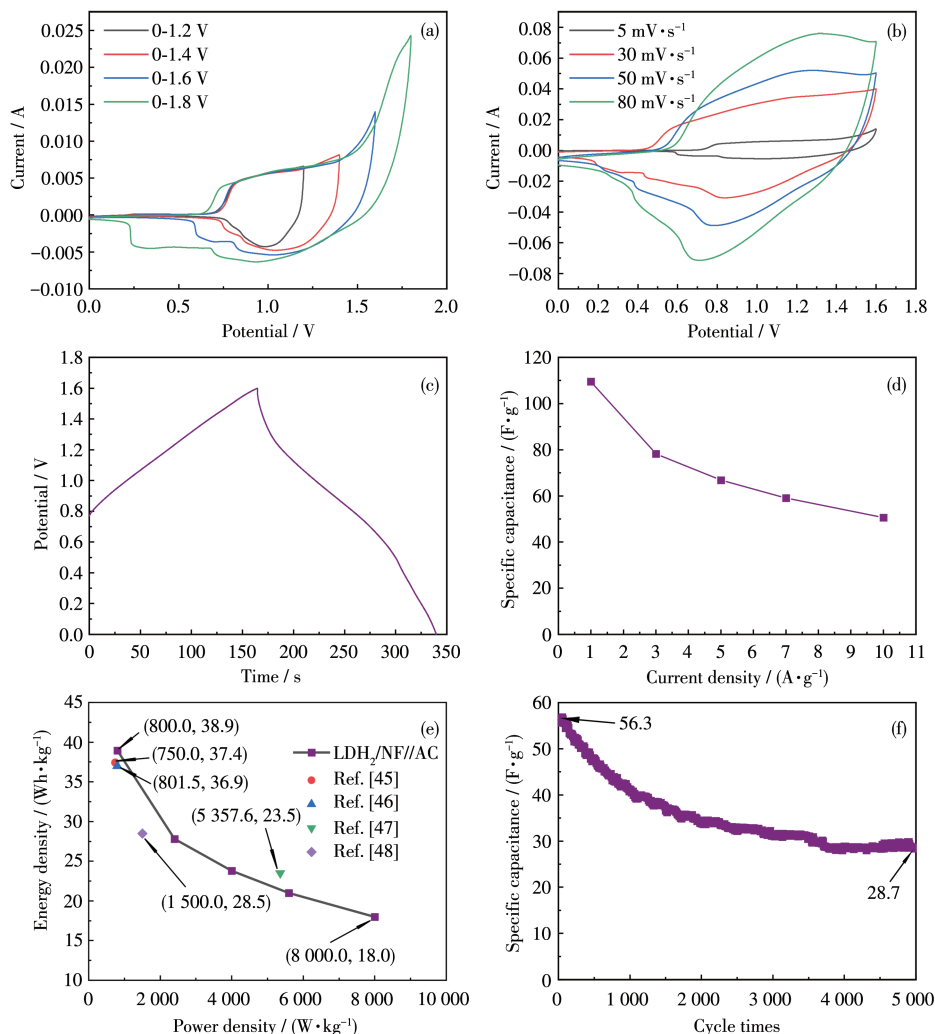


图9 LDH₂/NF//AC在(a)不同电压窗口的CV曲线、(b)不同扫描速度下的CV曲线、(c)GCD曲线、(d)倍率性能、(e)拉贡图及(f)长循环曲线

Fig.9 (a) CV curves under different voltage windows, (b) CV curves at different scan rates, (c) GCD curves, (d) rate performance, (e) Ragone plots, and (f) long cycle curves of LDH₂/NF//AC

3 结 论

首先在NF上制备了Co-MOF纳米片阵列,然后利用硝酸镍的水解作用,在不同浓度 Ni^{2+} 离子溶液中对Co-MOF进行刻蚀,牺牲Co-MOF,得到保留部分Co-MOF纳米片阵列结构的两级纳米片逐级生长的NiCo-LDH/NF。LDH₂/NF为多孔结构,较好地继承了MOF形态,形成一级纳米片阵列上生长少量次级超薄、褶皱纳米片的形态。这种分级结构有利于充分发挥电化学性能。以MOF/NF为牺牲模板制备的复合材料LDH₂/NF具有最大比电容和较高倍率性能,综合电化学性能最佳。其在5和20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的比电容分别为7 764.5和6 098.2 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$,5 000次循环后比电容保持率为85.9%,有良好的循环稳定性。由LDH₂/NF与活性炭组装的混合电容器达到38.9 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大能量密度和8 000.0 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大功率密度。

参考文献:

- [1]Wang Q, Yan J, Fan Z J. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: Design, progress, challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(3):729-762
- [2]Zhao R D, Cui D, Dai J Q, Xiang J, Wu F F. Morphology controllable NiCo_2O_4 nanostructure for excellent energy storage device and overall water splitting. *Sustainable Mater. Technol.*, **2020**,**24**:e00151
- [3]Shi X, Key J L, Ji S, Linkov V, Liu F S, Wang H, Gai H J, Wang R F. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes supported on 3D Ni_3Se_2 nanowire array as highly efficient electrodes for asymmetric supercapacitor and Ni/MH battery. *Small*, **2019**,**15**(29):1802861
- [4]Jiang H, Zhao T, Li C Z, Ma J. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(11):3818-3823
- [5]Zhang J, Liu F, Cheng J P, Zhang X B. Binary nickel-cobalt oxides electrode materials for high-performance supercapacitors: Influence of its composition and porous nature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(32):17630-17640
- [6]Zhu Y Y, Huang C H, Li C, Fan M Q, Shu K Y, Chen H C. Strong synergistic electrochemistry between transition metals of α phase Ni-Co-Mn hydroxide contributed superior performance for hybrid supercapacitors. *J. Power Sources*, **2019**,**412**(36):559-567
- [7]Zhao B T, Zhang L, Zhang Q B, Chen D C, Cheng Y, Deng X, Chen Y, Murphy R, Xiong X H, Song B, Wong C P, Wang M S, Liu M L. Rational design of nickel hydroxide-based nanocrystals on graphene for ultrafast energy storage. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(9):1702247
- [8]Liu X X, Shi C D, Zhai C W, Cheng M L, Liu Q, Wang G X. Cobalt-based layered metal-organic framework as an ultrahigh capacity supercapacitor electrode material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(7):4585-4591
- [9]Zheng S S, Li Q, Xue H G, Pang H, Xu Q. A highly alkaline-stable metal oxide@metal-organic framework composite for high-performance electrochemical energy storage. *Natl. Sci. Rev.*, **2020**,**7**(2):305-314
- [10]Wang Y Z, Liu Y X, Wang H Q, Liu W, Li Y, Zhang J F, Hou H, Yang J L. Ultrathin NiCo-MOF nanosheets for high-performance supercapacitor electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**,**2**(3):2063-2071
- [11]Zhao C J, Ding Y Z, Zhu Z Q, Han S F, Zhao C H, Chen G R. One-pot construction of highly oriented Co-MOF nanoneedle arrays on Co foam for high-performance supercapacitor. *Nanotechnology*, **2021**,**32**(39):395606
- [12]戎红仁, 王先梅, 魏英华, 陈晓娟, 赖梨芳, 刘琦. 一种高容量的层状Co-MOF基超级电容器电极材料. *无机化学学报*, **2021**,**37**(12):2227-2234
RONG H R, WANG X M, WEI Y H, CHEN X J, LAI L F, LIU Q. A Layered Co-MOF based electrode material of supercapacitor with high-capacity. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**,**37**(12):2227-2234
- [13]Zhao S F, Zeng L Z, Cheng G, Yu L, Zeng H Q. Ni/Co-based metal-organic frameworks as electrode material for high performance supercapacitors. *Chin. Chem. Lett.*, **2019**,**30**(3):605-609
- [14]Yang Y, Huang X Y, Sheng C Y, Pan Y Y, Huang Y, Wang X H. *In-situ* formation of MOFs derivatives $\text{CoSe}_2/\text{Ni}_3\text{Se}_4$ nanosheets on MXene nanosheets for hybrid supercapacitor with enhanced electrochemical performance. *J. Alloy. Compd.*, **2022**,**920**:165908
- [15]Li Y, Shan Y Y, Pang H. Design and synthesis of nitrogen-doped hexagonal NiCoO nanoplates derived from Ni-Co-MOF for high-performance electrochemical energy storage. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**,**31**(9):2280-2286
- [16]Bai Y, Liu C L, Chen T T, Li W T, Zheng S S, Pi Y C, Luo Y S, Pang H. MXene-copper/cobalt hybrids via Lewis acidic molten salts etching for high performance symmetric supercapacitor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**,**60**(48):25318-22
- [17]Wang W H, Yan H W, Anand U, Mirsaidov U. Visualizing the conversion of metal-organic framework nanoparticles into hollow layered double hydroxide nanocages. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**,**143**(4):1854-1862
- [18]Li Q, Guo H, Yue L G, Li L, Xue R, Liu H, Yao W Q, Xu M N, Yang W H, Yang W. A high-performance battery-supercapacitor hybrid device based on bimetallic hydroxides nanoflowers derived from metal-organic frameworks. *Colloids Surf. A*, **2020**,**600**(24):124967
- [19]Wang P Y, Li Y N, Li S D, Liao X Q, Sun S M. Water-promoted zeolitic imidazolate framework-67 transformation to Ni-Co layered double hydroxide hollow microsphere for supercapacitor electrode material. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2017**,**28**(13):9221-9227
- [20]Xiao Z Y, Mei Y J, Yuan S, Mei H, Xu B, Bao Y X, Fan L L, Kang W P, Dai F N, Wang R M, Wang L, Hu S Q, Sun D F, Zhou H C. Controlled hydrolysis of metal-organic frameworks: Hierarchical Ni/Co-layered double hydroxide microspheres for high-performance supercapacitors. *ACS Nano*, **2019**,**13**(6):7024-7030
- [21]Han B, Cheng G, Zhang E Y, Zhang L J, Wang Z K. Three dimensional hierarchically porous ZIF-8 derived carbon/LDH core-shell composite for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **2018**,**263**:391-399

- [22] Yang W D, Zhao R D, Xiang J, Loy S, Di Y F, Li J, Li M T, Ma D M, Wu F F. 3D hierarchical $\text{ZnCo}_2\text{S}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanowire arrays with excellent flexible energy storage and electrocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *626*:866-878
- [23] Yang W D, Zhao R D, Guo F Y, Xiang J, Loy S, Liu L, Dai J Y, Wu F F. Interface engineering of hybrid $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}_{2.5}\text{Mo}_6\text{S}_{6.7}$ structures for flexible energy storage and alkaline water splitting. *Chem. Eng. J.*, **2022**, *454*:140458
- [24] Wu F M, Gao J P, Zhai X G, Xie M H, Gao C J, Sun Y, Liu Y, Yan J. Hierarchical zinc cobalt sulfide flowers grown on nickel foam as binder-free electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **2019**, *319*(21):859-868
- [25] Liu G C, Song X Z, Zhang S P, Chen X, Liu S H, Meng Y L, Tan Z Q. Hierarchical $\text{CuO}@\text{ZnCo}-\text{OH}$ core-shell heterostructure on copper foam as three-dimensional binder-free electrodes for high performance asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources*, **2020**, *465*(1):228239
- [26] Jin T, Han Q Q, Jiao L F. Binder-free electrodes for advanced sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(3):1806304
- [27] Wang P, Zhou H, Meng C F, Wang Z T, Akhtara K, Yuan A H. Cyanometallic framework-derived hierarchical Co_3O_4 - NiO /graphene foam as high-performance binder-free electrodes for supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *369*(32):57-63
- [28] Yan S X, Luo S H, Feng J, Li P W, Guo R, Wang Q, Zhang Y H, Liu Y G, Bao S. Rational design of flower-like FeCo_2S_4 /reduced graphene oxide films: Novel binder-free electrodes with ultra-high conductivity flexible substrate for high-performance all-solid-state pseudocapacitor. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *381*(4):122695
- [29] Zhang J C, Xiao K S, Zhang T C, Qian G, Wang Y, Feng Y. Porous nickel-cobalt layered double hydroxide nanoflake array derived from ZIF-L-Co nanoflake array for battery-type electrodes with enhanced energy storage performance. *Electrochim. Acta*, **2017**, *226*:113-120
- [30] Li X P, Wu C X, Zhu Z R, Lu Z G, Zhao Y R, Zhang X D, Zhou J Y, Zhang Z X, Pan X J, Xie E Q. Decoration of ultrathin porous zeolitic imidazolate frameworks on zinc-cobalt layered double hydroxide nanosheet arrays for ultrahigh-performance supercapacitors. *J. Power Sources*, **2020**, *450*:227689
- [31] Chu H L, Zhu Y, Fang T T, Hua J Q, Qiu S J, Liu H D, Qin L Y, Wei Q H, Zou Y J, Xiang C L, Xu F, Sun L X. Solvothermal synthesis of cobalt nickel layered double hydroxides with a three-dimensional nano-petal structure for high-performance supercapacitors. *Sustain. Energ. Fuels*, **2020**, *4*(1):337-346
- [32] Zang Y, Luo H, Zhang H, Xue H G. Polypyrrole nanotube-interconnected NiCo-LDH nanocages derived by ZIF-67 for supercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*(2):1189-1198
- [33] Zhou M M, Xu F K, Zhang S, Liu B D, Yang Y M, Chen K, Qi J W. Low consumption design of hollow NiCo-LDH nanoflakes derived from mofs for high-capacity electrode materials. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2020**, *31*(4):3281-3288
- [34] Fang G Z, Zhou J, Liang C W, Pan A Q, Zhang C, Tang Y, Tan X P, Liu J, Liang S Q. MOFs nanosheets derived porous metal oxide-coated three-dimensional substrates for lithium-ion battery applications. *Nano Energy*, **2016**, *26*:57-65
- [35] 雷娜, 马翩翩. Ni-Co LDHs 纳米片阵列用于超级电容器电极的研究. 浙江理工大学学报(自然科学版), **2020**, *43*(6):790-796
- LEI N, MA P P. Research on application of Ni-Co LDHs nanosheet arrays in supercapacitor electrode. *Journal of Zhejiang Sci - Tech University (Natural Sciences Edition)*, **2020**, *43*(6):790-796
- [36] Ling X T, Du F, Zhang Y T, Shen Y, Li T, Alsaedi A, Hayat T, Zhou Y, Zou Z G. Preparation of an Fe_2Ni MOF on nickel foam as an efficient and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *RSC Adv.*, **2019**, *9*(57):33558-33566
- [37] Jiang Z, Li Z P, Qin Z H, Sun H Y, Jiao X L, Chen D R. LDH nanocages synthesized with MOF templates and their high performance as supercapacitors. *Nanoscale*, **2013**, *5*(23):11770-11775
- [38] Hu X S, Hu H P, Li C, Li T, Lou X B, Chen Q, Hu B W. Cobalt-based metal organic framework with superior lithium anodic performance. *J. Solid State Chem.*, **2016**, *242*(9):71-76
- [39] Mehek R, Iqbal N, Noor T, Nasir H, Mehmood Y, Ahmed S. Novel Co-MOF/graphene oxide electrocatalyst for methanol oxidation. *Electrochim. Acta*, **2017**, *255*(42):195-204
- [40] Han X Y, Li J, Lu J L, Luo S, Wan J, Li B X, Hu C G, Cheng X L. High mass-loading NiCo-LDH nanosheet arrays grown on carbon cloth by electrodeposition for excellent electrochemical energy storage. *Nano Energy*, **2021**, *86*:106079
- [41] Guo Y Q, Hong X F, Wang Y, Li Q, Meng J S, Dai R T, Liu X, He L, Mai L Q. Multicomponent hierarchical Cu-doped NiCo-LDH/CuO double arrays for ultralong-life hybrid fiber supercapacitor. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(24):1809004
- [42] Yilmaz G, Yam K M, Zhang C, Fan H J, Ho G W. *In situ* transformation of MOFs into layered double hydroxide embedded metal sulfides for improved electrocatalytic and supercapacitive performance. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(26):1606814
- [43] Wang W C, Zhang N, Shi Z Y, Ye Z R, Gao Q Y, Zhi M J, Hong Z L. Preparation of Ni-Al layered double hydroxide hollow microspheres for supercapacitor electrode. *Chem. Eng. J.*, **2018**, *338*:55-61
- [44] Yi T F, Mei J, Guan B L, Cui P, Luo S H, Xie Y, Liu Y G. Construction of spherical $\text{NiO}@\text{MnO}_2$ with core-shell structure obtained by depositing MnO_2 nanoparticles on NiO nanosheets for high-performance supercapacitor. *Ceram. Int.*, **2020**, *46*(1):421-429
- [45] Niu H T, Zhang Y, Liu Y, Xin N, Shi W D. NiCo-layered double-hydroxide and carbon nanosheets microarray derived from MOFs for high performance hybrid supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *539*:545-552
- [46] Mei H, Mei Y J, Zhang S Y, Xiao Z Y, Xu B, Zhang H B, Fan L L, Huang Z D, Kang W P, Sun D F. Bimetallic-MOF derived accordion-like ternary composite for high-performance supercapacitors. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(17):10953-10960
- [47] Kandula S, Shrestha K R, Rajeshkhanna G, Kim N H, Lee J H. Kirkendall growth and Ostwald ripening induced hierarchical morphology of Ni-Co LDH/ MMoS_x ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , and Zn) heteronanostructures as advanced electrode materials for asymmetric solid-state supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(12):11555-11567
- [48] Deng T, Lu Y, Zhang W, Sui M L, Shi X Y, Wang D, Zheng W T. Inverted design for high-performance supercapacitor via $\text{Co}(\text{OH})_2$ -derived highly oriented MOF electrodes. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(7):1702294