

## GO/ZIF-67模板制备 rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>及高性能不对称超级电容器

杨安乐 覃甜甜 冯学磊 王贵贤 梁丽芸\*

(能量转化与储存材料化学教育部重点实验室, 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

**摘要:** 以氧化石墨烯(GO)为基底, 在GO表面原位生长ZIF-67并作为模板, 经硝酸镍刻蚀、碳化、水热硫化制得rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>复合材料。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)表征复合材料的结构与形貌。随后将rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>复合材料制成正极材料, 测试其电化学性能, 测试结果显示:rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料在1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下, 其比电容值高达1 577 F·g<sup>-1</sup>, 当电流密度达到10 A·g<sup>-1</sup>时, 倍率性能为86.4%, 在10 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下循环2 000次后, 电容保持率为76.9%。另外, 在6 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解液中, 由AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h组成的不对称电容器在功率密度为723 W·kg<sup>-1</sup>时, 能量密度为33 Wh·kg<sup>-1</sup>; 在高功率密度为7 277 W·kg<sup>-1</sup>时, 能量密度仍保持为23 Wh·kg<sup>-1</sup>。

**关键词:** 石墨烯; ZIF-67; 刻蚀; rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; 不对称超级电容器

**中图分类号:** O614.81      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4861(2020)10-1822-09

**DOI:** 10.11862/CJIC.2020.200

### Preparation of rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and High-Performance Asymmetric Supercapacitors Using GO/ZIF-67 Template

YANG An-Le QIN Tian-Tian FENG Xue-Lei WANG Gui-Xian LIANG Li-Yun\*

(Key Laboratory of Material Chemistry for Energy Conversion and Storage, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** This study based on ZIF-67, which was grown on the surface of GO to make GO/ZIF-67 as a template. After etching by nickel nitrate, carbonizing and treating by hydrothermal with sodium sulfide, the final product of rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> composite was obtained. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the structure and morphology of the composite which confirmed the expected product was obtained. Subsequently, the rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> composite material was made into a positive electrode material and tested the electrochemical performance. The test results show that the rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h electrode material has a specific capacitance of 1 577 F·g<sup>-1</sup> at current density of 1 A·g<sup>-1</sup>. When the current density reached 10 A·g<sup>-1</sup>, the rate performance was 86.4%. After 2 000 cycles at a current density of 10 A·g<sup>-1</sup>, the capacitance retention rate of rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h was 76.9%. In addition, an asymmetric capacitor of AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h was assembled in a 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH electrolyte. It delivered an energy density of 33 Wh·kg<sup>-1</sup> at a power density of 723 W·kg<sup>-1</sup>, and it remained as high as 23 Wh·kg<sup>-1</sup> even at 7 277 W·kg<sup>-1</sup>.

**Keywords:** graphene; ZIF-67; etching; rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; asymmetric supercapacitor

近年来,随着便携式电子设备的快速发展,迫切需要具备高能量密度和高功率密度的储能器

件<sup>[1-2]</sup>。超级电容器作为一种化学能源储存器件,具有充放电速率快、循环稳定性好、功率密度高等特

收稿日期:2020-04-11。收修改稿日期:2020-06-17。

\*通信联系人。E-mail: liyun.liang@hust.edu.cn

点,因而受到研究者的广泛关注<sup>[3-5]</sup>。根据超级电容器储能机理可将电极材料分为2类:一类为双电层电容(electric double-layer capacitors, EDLCs)材料,通过在电极表面脱/吸附离子来实现储能,主要的代表性材料有石墨烯、碳纳米管、活性炭等多孔碳材料。有效比表面积是影响材料电化学性能的主要因素<sup>[6-7]</sup>;另一类是赝电容(pseudocapacitors, PCs)材料,通过氧化还原反应来实现储能,主要的材料有过渡金属化合物、导电高分子等<sup>[8-13]</sup>。

过渡双金属硫化物NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>比氧化物NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有更高的导电性能以及具有比单金属硫化物更丰富的氧化还原反应,从而具有更为优异的电化学性能。不同的制备方法得到的电极材料的化学组成相似,但电极材料的形貌存在较大差异,导致性能仍存在较大的差别。例如:Jiang<sup>[14]</sup>通过两步水热法合成海胆状的NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>。相较于NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>具有较高的导电性能以及电化学性能。在1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,电容值为1 192 F·g<sup>-1</sup>,在电流密度为20 A·g<sup>-1</sup>条件下,循环5 000次后,电容保持率仍高达91.4%。Wang<sup>[15]</sup>将ZIF-67作为前驱体,通过硝酸镍刻蚀以及水热硫化,得到由片层组装形成的三维空心结构NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,该电极材料在2 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,电容值达到1 232 F·g<sup>-1</sup>;在2.5 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,循环8 000次后,材料的电容保持率约为80%。过渡金属化合物导电性较差,且在氧化还原过程中会发生不可逆形变,这限制了过渡金属化合物作为电极材料在超级电容器方面的应用。研究发现,过渡金属化合物与碳材料相结合,可提高复合材料的电化学性能。例如:Ho<sup>[16]</sup>通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)处理碳纳米管(CNT)表面,接着在其表面生长ZIF-67,随后通过硫代乙酰胺硫化CNT/ZIF-67,得到CNT/CoS复合材料。当电流密度为5 A·g<sup>-1</sup>时,电容值高达2 173.1 F·g<sup>-1</sup>,且循环1 000次后,电容保持率仍达91.1%。Guo<sup>[17]</sup>通过将氧化石墨烯(GO)与金属离子Co<sup>2+</sup>结合,随后加入有机配体,得到ZIF-67@rGO,之后依次用AlOOH、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O处理后,得到rGO@ZIF-67@NiAl-LDHs。在电流密度为1 A·g<sup>-1</sup>时,其比电容值高达2 291.6 F·g<sup>-1</sup>。可见,研究过渡金属化合物与碳材料之间的复合方式是提升电极材料电化学性能的重点。

本研究则是通过在合成ZIF-67之后,迅速加入GO分散液,通过GO表面存在的大量含氧官能团与ZIF-67相互作用,得到GO/ZIF-67;随后利用ZIF-67

易于转化为过渡金属化合物的特点,依次通过硝酸镍刻蚀、400 °C碳化以及水热硫化,得到rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>复合材料。利用rGO片层优良的导电性以及稳定性,克服过渡金属化合物导电性差、循环过程中产生的不可逆形变等缺点,提升复合电极材料的电化学性能。通过探究不同刻蚀时间对rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>复合材料电化学性能的影响,筛选出性能较优的复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

本实验用到的药品均为分析纯,未经任何纯化处理。活性炭(YEC-8)购自福州益环碳素有限公司、石墨粉(graphite powder)购自天津科密欧化学试剂有限公司、2-甲基咪唑(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)购自上海阿拉丁试剂有限公司。

高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%(w/w))、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20%(w/w))、盐酸(HCl, 35%(w/w))、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、六水合硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、九水合硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)、氢氧化钾(KOH)均购自上海国药试剂有限公司。去离子水自制。

### 1.2 材料制备过程

#### 1.2.1 氧化石墨烯的合成

采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(GO),具体方法如下:在三口烧瓶中分别加入石墨粉3.00 g、硝酸钠1.00 g,之后在冰水浴、机械搅拌的条件下,加入20 mL的浓硫酸,随后缓慢加入9.00 g高锰酸钾,冰水浴下反应2 h。之后升温至35 °C,缓慢滴加50 mL的去离子水,待加完后,升温至98 °C。随后再依次滴加100 mL的去离子水,20 mL的双氧水。滴加完毕后,继续反应30 min。冷却后加入10%(w/w)的稀盐酸洗涤至中性,离心后干燥得到GO样品。

#### 1.2.2 GO/NiCo-LDH的合成

称取100 mg的GO,分散于20 mL的DMF中,得到浓度为5 mg·mL<sup>-1</sup>的分散溶液。随后将其分散于甲醇溶液中,得到浓度为1 mg·mL<sup>-1</sup>的GO分散液(V<sub>DMF</sub>:V<sub>MeOH</sub>=1:4)。称取1.74 g的六水合硝酸钴分散于30 mL的甲醇溶液中,搅拌溶解15 min后加入40 mL含有1.98 g 2-甲基咪唑的甲醇溶液,搅拌30 s。随后加入30 mL浓度为1 mg·mL<sup>-1</sup>的GO分散液,于常温下搅拌反应3 h。反应结束后,用无水甲醇离心

洗涤3次。最后置于60℃真空干燥箱中,干燥24 h,得到GO/ZIF-67紫色固体。

取100 mg上述合成的GO/ZIF-67材料,分散于20 mL的乙醇溶液中。随后加入200 mg六水合硝酸镍,于常温下搅拌1.5 h。在这个过程中,ZIF-67受到Ni<sup>2+</sup>离子刻蚀,从而获得含镍、钴的双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)产物。最后用乙醇离心清洗3次,并在60℃真空干燥箱内干燥24 h,得到固体粉末,记为GO/NiCo-LDH-1.5 h。刻蚀不同时间(1和2 h)得到的材料分别记为GO/NiCo-LDH-1 h和GO/NiCo-LDH-2 h。

### 1.2.3 rGO/CoS的合成

取100 mg上述合成的GO/ZIF-67材料,直接将其放入管式炉中,在流动氮气保护下,以2℃·min<sup>-1</sup>速度升温至400℃保温2 h后,冷却至室温。再将材料转移至水热釜中,随后加入0.10 mol·L<sup>-1</sup>的硫化钠溶液40 mL,升温至150℃反应8 h。待冷至室温后,用去离子水洗涤3次,干燥后得到黑色固体,记作rGO/CoS。

### 1.2.4 rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的合成

称取100 mg GO/NiCo-LDH-1.5 h样品,将其置于管式炉的石英舟中,在流动氮气保护下,以2℃·min<sup>-1</sup>速度升温至400℃保温2 h后,冷却至室温。再将材料转移至水热釜中,随后加入0.10 mol·L<sup>-1</sup>的硫化钠溶液40 mL,升温至150℃反应8 h。待冷却至室温后,用去离子水洗涤3次,干燥后得到黑色固体,记作rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h。具体的制备过程如图1所示:

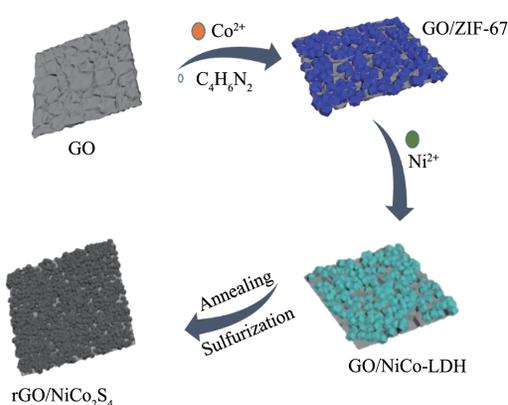


图1 rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的制备过程示意图

Fig.1 Illustration of preparation process of rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

## 1.3 结构表征方法

材料的晶体结构采用带有Cu K $\alpha$ 射线( $\lambda =$

0.154 06 nm)的X射线衍射仪(XRD, Smart Lab-SE, 日本株式会社理学)进行分析,管电压为40 kV,管电流为60 mA,扫描范围为5°~80°,扫描速率为5(°)·min<sup>-1</sup>。采用X射线光电能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)分析复合材料中元素组成以及价态。采用扫描电子显微镜(SEM, Gemini SEM 300, 德国蔡司, 加速电压为10 kV)表征材料的表面微观结构。

## 1.4 工作电极制备

采用三电极体系测试复合材料的电化学性能。铂丝以及饱和Ag/AgCl电极分别为对电极和参比电极,电解液为6 mol·L<sup>-1</sup> KOH水溶液。利用CS350H电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司)对电极材料进行循环伏安(CV)和恒电流充放电测试(GCD)。

工作电极的制备:将合成的材料、聚四氟乙烯(PTFE)、导电炭黑按照质量比8:1:1分散于适量乙醇溶液中超声30 min,随后置于玛瑙研钵中研磨至粘稠状,再将其涂覆于泡沫镍表面(涂覆面积约1 cm $\times$ 1 cm);随后在10 MPa下保持10 s,再经60℃干燥12 h得到最终的工作电极。其活性材料的负载量在2~4 mg·cm<sup>-2</sup>之间,活性材料比电容值由公式(1)计算得到:

$$C_s = \frac{It}{m\Delta V} \quad (1)$$

其中,  $C_s$ 、 $I$ 、 $t$ 、 $m$ 、 $\Delta V$ 分别对应活性材料的比电容量(F·g<sup>-1</sup>)、恒电流充放电的电流大小(A)、放电时间(s)、活性材料的质量(g)、放电电压大小(V)。

在不对称的超级电容器制备过程中,以活性炭(AC)为负极, rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>活性材料作为正极材料,采用6 mol·L<sup>-1</sup>的KOH作为电解液。为了使不对称电容器达到最佳性能,根据公式(2)来计算正负极材料的用量:

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

$$E = \frac{C(\Delta V)^2}{2} \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (4)$$

其中  $m_+$ 、 $\Delta V_+$ 、 $C_+$ 分别为正极材料的活性物质的质量(g)、放电电压(V)以及比电容量(F·g<sup>-1</sup>);  $m_-$ 、 $\Delta V_-$ 、 $C_-$ 分别为负极材料的活性物质的质量(g)、放电电压(V)以及比电容量(F·g<sup>-1</sup>);  $E$ 为能量密度(Wh·kg<sup>-1</sup>);  $P$ 为功率密度(W·kg<sup>-1</sup>)。

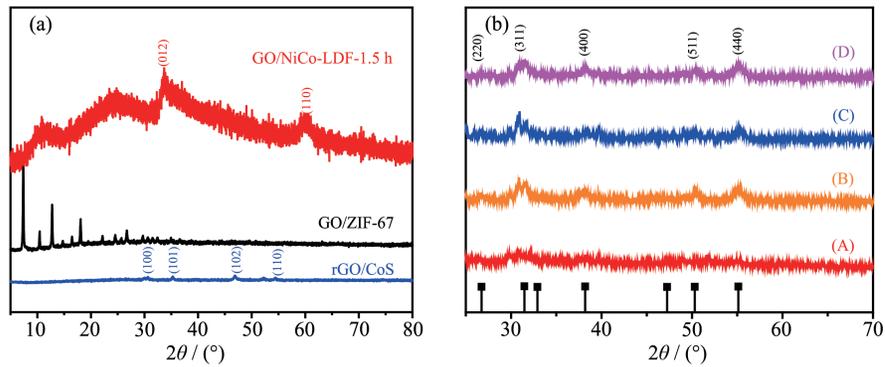
## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌表征

首先对GO/ZIF-67、GO/NiCo-LDH-1.5 h和rGO/CoS的晶体结构进行XRD测试。结果表明,GO/ZIF-67的XRD特征峰(图2a)与文献报道的ZIF-67的峰型基本一致<sup>[17-18]</sup>,证实成功合成了ZIF-67。而图2a中无明显GO特征峰,主要是由于在ZIF-67的存在下GO的特征峰峰强偏弱,难以观察。而经硝酸镍刻蚀后,材料的XRD图在34.3°、61.5°处出现类水滑石NiCo-LDH的特征峰,即(012)和(110)晶面。说明经过硝酸镍刻蚀后,成功得到NiCo-LDH结构。未经硝酸镍刻蚀的rGO/CoS材料的XRD特征峰分别对应CoS(PDF No.65-3418),这表明未经硝酸镍刻蚀

的合成产物主要成分为CoS。经硝酸镍刻蚀制备的产物rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的XRD特征峰分别对应NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(PDF No.43-1477),这说明复合材料中主要存在NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>。

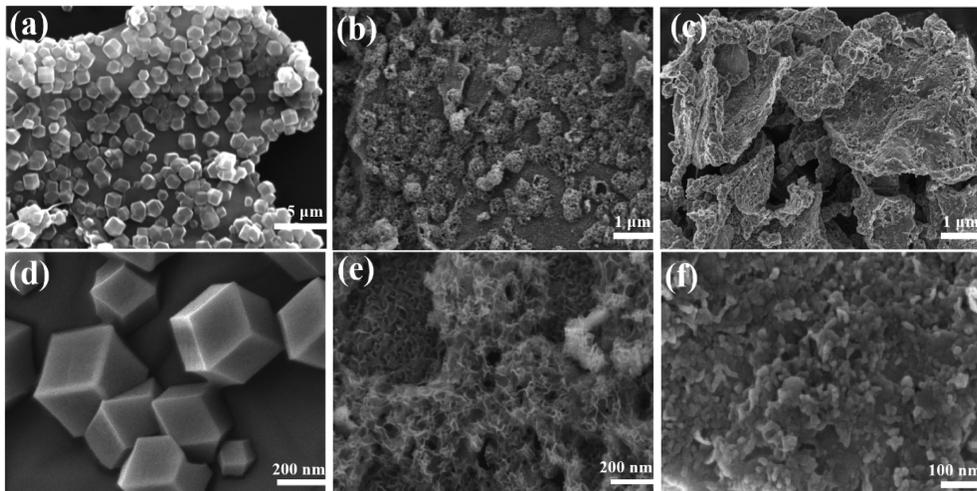
材料的微观形貌采用SEM进行测试,结果如图3所示。从GO/ZIF-67的形貌结构(图3a、3d)可知,本文利用带负电的GO片层与ZIF-67中带正电的金属离子(Co<sup>2+</sup>)之间的相互作用,使ZIF-67均匀地生长在GO片层表面。且制备得到的ZIF-67具有光滑的平面并呈现十二面体结构,ZIF-67的形貌结构与文献报道的相一致。随后采用硝酸镍对GO/ZIF-67进行刻蚀,得到含镍、钴的双金属氢氧化物片层,结果如图3b、3e所示。制备的NiCo-LDH表面呈现为多孔



(A) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1 h; (B) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.25 h; (C) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h; (D) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-2 h

图2 (a) GO/ZIF-67、GO/NiCo-LDH-1.5 h和rGO/CoS材料的XRD图;(b) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>刻蚀不同时间的XRD图

Fig.2 (a) XRD patterns of GO/ZIF-67, GO/NiCo-LDH-1.5 h and rGO/CoS; (b) XRD patterns of rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with different etching times



(a, d) GO/ZIF-67; (b, e) GO/NiCo-LDH-1.5 h; (c, f) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h

图3 样品的SEM图

Fig.3 SEM images of the samples

疏松的片层结构,这是由硝酸镍的刻蚀导致的。具体刻蚀机理如下: $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 发生水解反应,水解产生的 $\text{H}^+$ 对ZIF-67进行刻蚀,使 $\text{Co}^{2+}$ 从ZIF-67中释放,成为游离态的 $\text{Co}^{2+}$ ,其在 $\text{O}_2$ 以及 $\text{NO}_3^-$ 的存在下被氧化为 $\text{Co}^{3+}$ ;与此同时,溶液中 $\text{H}^+$ 的损耗使相同数量的 $\text{OH}^-$ 与溶液中的金属离子 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 发生反应,得到双金属氢氧化物NiCo-LDH。后经碳化及硫化后(图3c、3f),在rGO片层的表面形成连续、均匀分布的颗粒状粒子。

采用XPS分析rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h复合材料中各元素的化学组成及化学状态,结果如图4所示。rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h复合材料总的元素组成主要包括Ni、Co、S、O、C五种元素(图4a)。图4b中显示了Ni2p的Ni2p<sub>3/2</sub>和Ni2p<sub>1/2</sub>峰及其相应的卫星峰,其中位于856.1、873.9 eV处特征峰对应的是Ni<sup>3+</sup>,在853.2、

870.4 eV处的特征峰归属于Ni<sup>2+</sup>。图4c中显示了Co2p的Co2p<sub>3/2</sub>和Co2p<sub>1/2</sub>及其相应的卫星峰,其中位于778.0、792.9 eV处的特征峰对应的是Co<sup>3+</sup>,在781.1和797.4 eV处的特征峰归属于Co<sup>2+</sup>。图4d中显示了S元素的S2p<sub>3/2</sub>和S2p<sub>1/2</sub>以及一个伴峰,对应的峰分别位于161.0、162.2和168.7 eV。其中162.2 eV处对应的是S<sup>2-</sup>(M-S),161.0 eV对应的则是处于表面低配位的硫离子。以上结果证明rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h复合材料中存在Ni<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、S<sup>2-</sup>等多种价态的离子。多种金属价态的存在为材料提供了丰富的电化学反应,增强了复合材料的电化学性能。在储能过程中,rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>复合材料中存在可逆的氧化还原反应,如式(5)和(6)所示<sup>[19-21]</sup>。

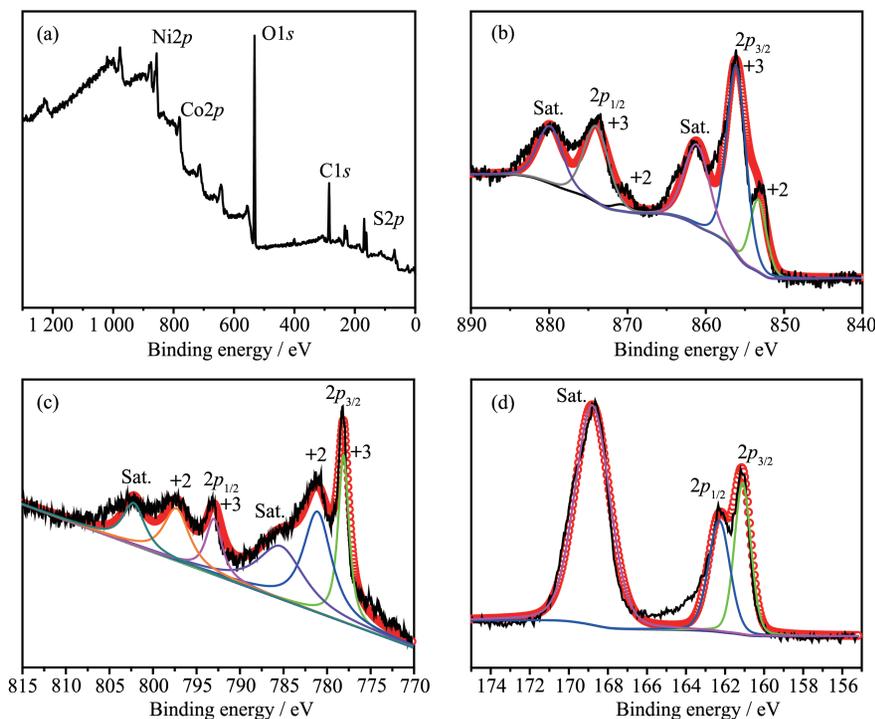
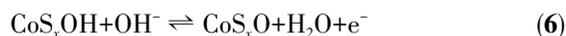
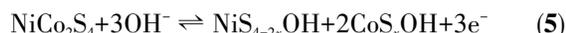


图4 rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h复合材料的(a) XPS全谱及(b) Ni2p、(c) Co2p和(d) S2p的高分辨率XPS图谱

Fig.4 (a) XPS full spectra and high-resolution XPS spectra of (b) Ni2p, (c) Co2p and (d) S2p for rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h respectively

## 2.2 电化学性能表征

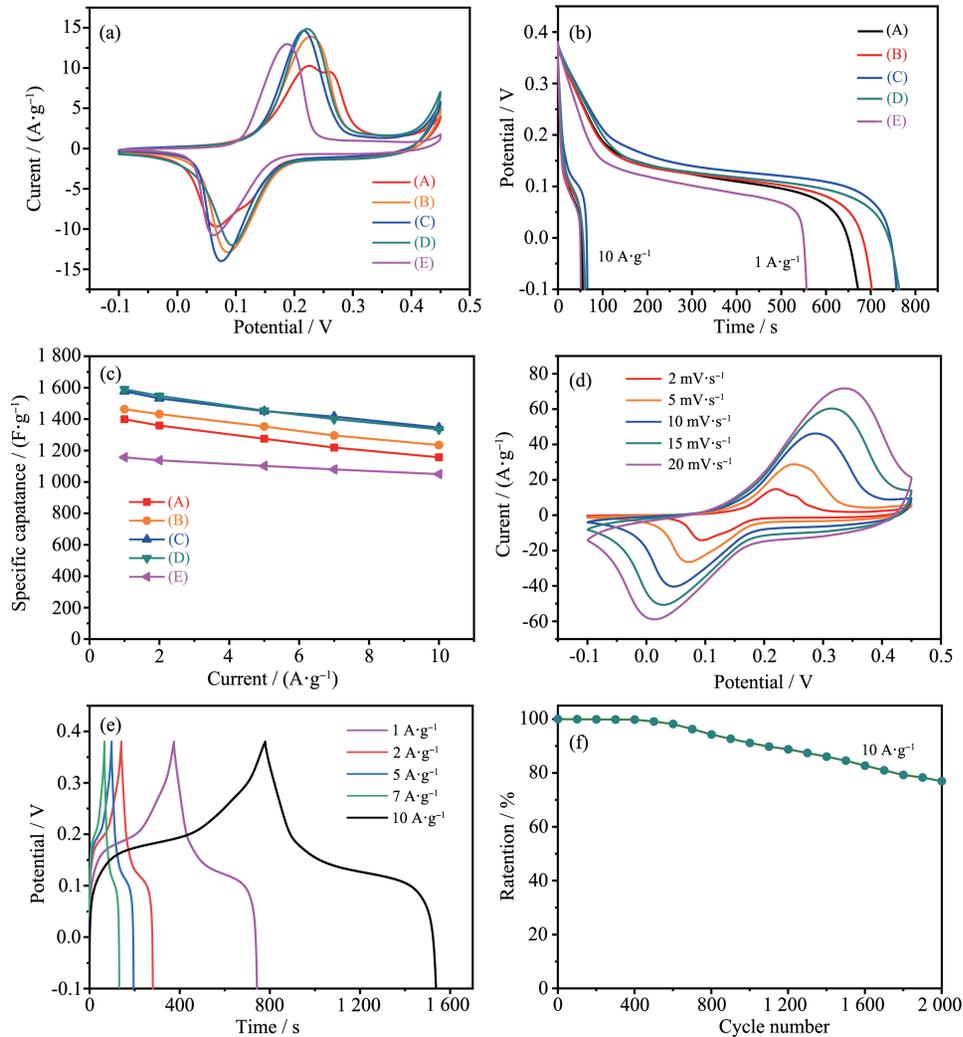
采用三电极体系测试单电极的电化学性能,主要的测试方法有循环伏安法(CV)和恒电流充放电(GCD)。首先在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下对GO/NiCo-LDH-1.5 h、rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1 h、rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.25 h、rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h和rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-2 h五种电极材料进行CV曲线测定,结果如图5a所示。由图可知,

GO/NiCo-LDH-1.5 h电极材料的CV曲线面积最小,rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料的CV曲线面积最大,证实rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h具有更高的比电容值。图5b、5c分别为放电曲线和在不同电流下的比电容值。由图可知,rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料的综合性能最佳。当电流密度从 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,材料的比电容值分别为 $1577$ 及 $1362 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,倍率性能高

达86.4%。而刻蚀1、1.25、2 h的硫化后的材料,其倍率性能分别为82.7%、84.4%、83.9%,均低于刻蚀1.5 h时的性能,这进一步证明rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料拥有最佳的电化学性能。rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极在不同扫速下的CV曲线如图5d所示。随着扫速的增大,阳极峰及阴极峰分别向电势更高及更低的方向移动。这主要是由于随着扫速的增大,电极材料内部的电阻增大。从rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料的充放电曲线可以看出,材料具有明显的充放电平台,是典型的赝电容材料。通过恒电流充放电来测

试材料的循环稳定性能。在10 A·g<sup>-1</sup>下循环2 000次后,rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料的电容保持率仍为76.9%(图5f),表明其具有较好的循环稳定性。

为证明硝酸镍对提升电化学性能的重要性,对未经硝酸镍刻蚀的GO/ZIF-67进行高温碳化、水热硫化处理,从而得到rGO/CoS复合材料,并对其进行电化学性能测试。结果表明:随着扫速的增大,CV曲线整体形状变化较小,表明材料具有稳定、快速的化学响应(图6a)。与经硝酸镍刻蚀制备的rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h进行对比可知,rGO/CoS的CV曲线中



(A) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1 h; (B) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.25 h; (C) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h; (D) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-2 h; (E) GO/NiCo-LDH-1.5 h

图5 五种材料(a)在2 mV·s<sup>-1</sup>时的CV曲线、(b)在1和10 A·g<sup>-1</sup>电流密度下的放电曲线及(c)在不同电流密度下的比电容值;rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h (d)在不同扫速下的CV曲线、(e)在不同电流密度下的GCD曲线和(f)在10 A·g<sup>-1</sup>电流密度下的电容保持率

Fig.5 (a) CV curves of different electrode materials at 2 mV·s<sup>-1</sup>, (b) discharge curves of different electrode materials at 1 and 10 A·g<sup>-1</sup> respectively, and (c) specific capacitance versus various current densities of different electrode materials; (d) CV curves at different scan rates, (e) GCD curves at different current densities and (f) capacitance retention at a current density of 10 A·g<sup>-1</sup> for rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h

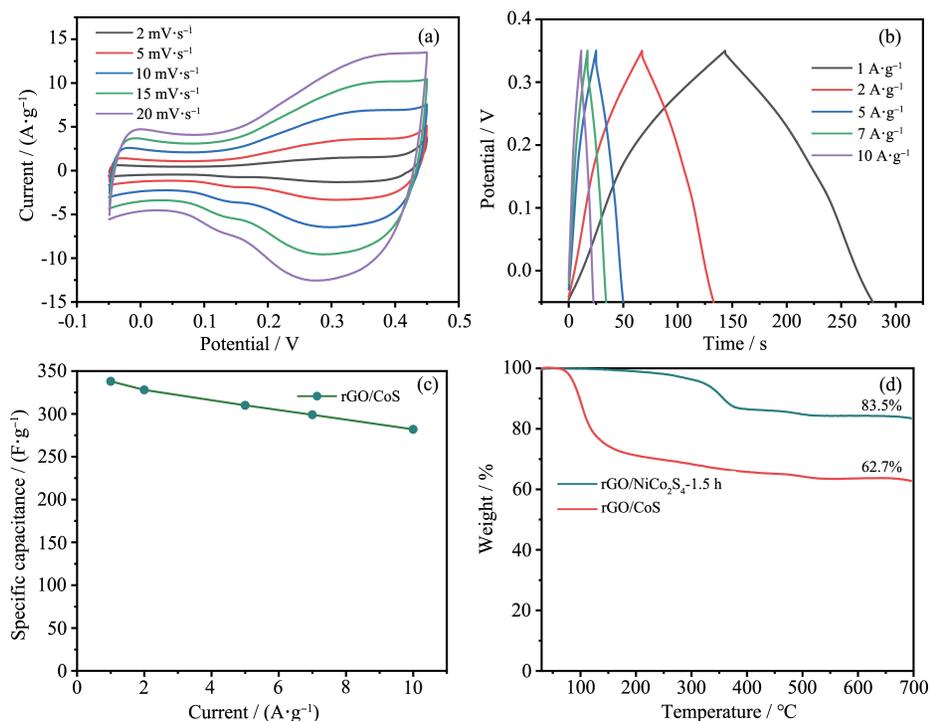


图6 (a) rGO/CoS的CV曲线; (b) rGO/CoS的GCD曲线; (c) rGO/CoS在不同电流密度下的比电容值; (d) rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h及rGO/CoS在空气氛围下的热重分析图

Fig.6 (a) CV curves of rGO/CoS; (b) GCD curves of rGO/CoS; (c) Specific capacitance versus various current densities of rGO/CoS; (d) Thermogravimetric analysis curves of rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h and rGO/CoS at air atmosphere

未出现明显的氧化还原峰;同时从其充放电平台不明显的GCD曲线(图6b)的结果中可判断出,rGO/CoS复合材料中电化学反应的丰富程度不及rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h,从而导致其比电容较低,最高仅为332 F·g<sup>-1</sup>。

为测定材料中过渡金属化合物以及碳材料的含量,在空气氛围中对rGO/CoS和rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h进行热重分析测试(温度范围30~700 °C)。结果显示,rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h的重量保持率为83.5%,而rGO/CoS的重量保持率仅有62.7%(图6d),这表明rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h材料中碳含量为16.5%(w/w),而rGO/CoS材料中碳材料含量达到37.3%。两者碳含量差别的原因在于是否采用硝酸镍进行刻蚀。其中rGO/CoS复合材料未经刻蚀,导致有机配体在经过高温碳化后,转化为含氮的碳材料,进而增加了复合材料中的碳含量;rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h复合材料经过硝酸镍的刻蚀后,不仅引入了镍元素,还同时将ZIF-67转化为双金属氢氧化物NiCo-LDH,进而降低了复合材料中的碳含量。

将rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料与活性炭(AC)制成不对称电容器(AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h),并研究其

电化学性能。为确定电势范围,先在20 mV·s<sup>-1</sup>的扫速下分别测定rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h和AC的电势(图7a)。根据AC的CV曲线电势范围(-1~0 V)及rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h的CV曲线电势范围(-0.1~0.45 V),可将不对称电容器的电势范围设定为0~1.45 V。保持电势范围不变的条件下改变扫速,得到不对称电容器的CV曲线(图7b):随着扫速的增大,其形状基本保持一致,说明材料具有稳定、快速的电流响应性。不对称电容器的放电曲线(图7c)及比电容值(图7d)结果表明:在1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,电容值为114 F·g<sup>-1</sup>;当电流增大至10 A·g<sup>-1</sup>时,电容值仍高达81 F·g<sup>-1</sup>;不对称电容器的倍率性能达到71.0%。不对称电容器的循环稳定性通过恒电流充放电进行分析,其在10 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下循环3 000次后,电容保持率仍高达90.0%(图7e)。不对称电容器的功率密度与能量密度的关系如图7f所示,当功率密度为723 W·kg<sup>-1</sup>时,能量密度为33 Wh·kg<sup>-1</sup>;功率密度为7 277 W·kg<sup>-1</sup>时,能量密度为23 Wh·kg<sup>-1</sup>。该不对称电容器与其他相似的不对称电容器相比,性能有一定的提升<sup>[20,22-25]</sup>。

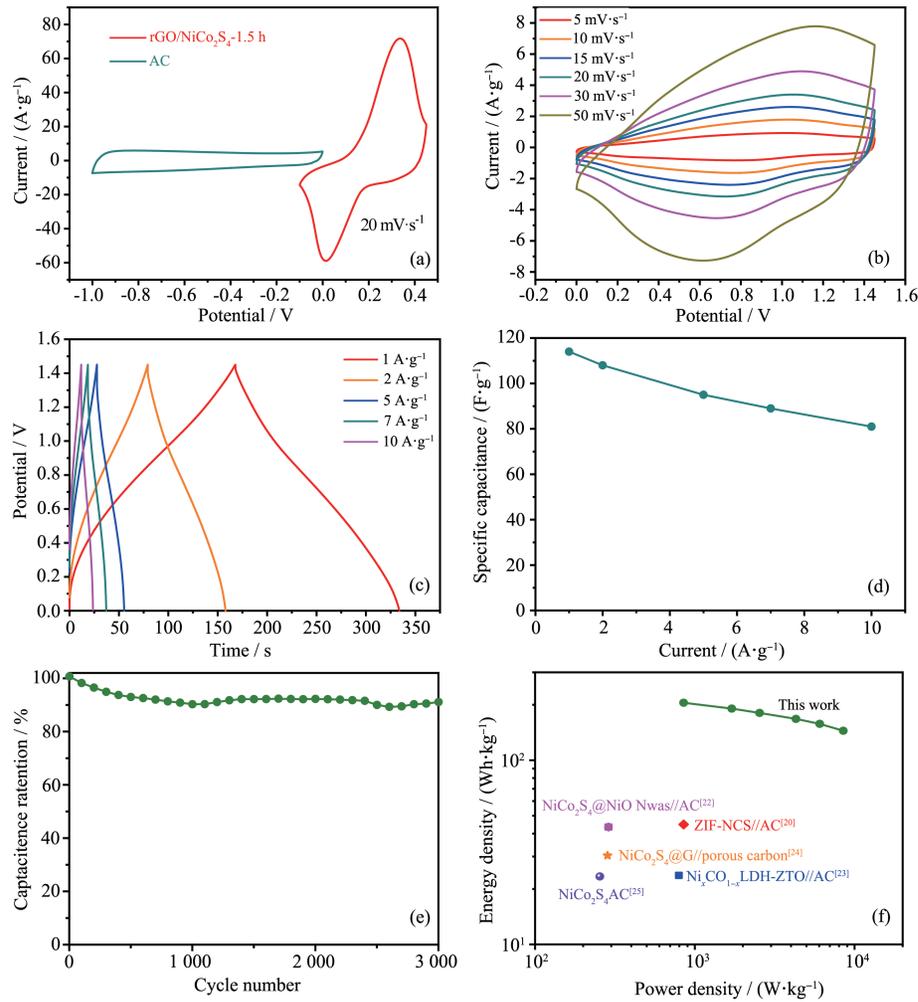


图7 (a) AC及rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h电极材料在三电极体系中20 mV·s<sup>-1</sup>的扫速下的CV曲线; AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h的不对称电容器的(b) CV曲线、(c)充放电曲线、(d)不同电流密度下的比电容值及(e) 10 A·g<sup>-1</sup>电流密度下的电容保持率; (f)不同材料的拉贡图对比

Fig.7 (a) CV curves of the AC and rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h electrodes tested at a scan rate of 20 mV·s<sup>-1</sup> in a three-electrode mode; AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h asymmetric capacitor of (b) CV curves, (c) GCD curves, (d) specific capacitance versus various current densities and (e) capacitance retention at 10 A·g<sup>-1</sup>; (f) Ragone plots of comparing AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h with other materials

### 3 结论

在GO片层的表面引入ZIF-67,利用ZIF-67易转化为过渡金属化合物的特点,制备了rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>复合材料,该材料具有优异的电化学性能。其中硝酸镍刻蚀1.5 h时制备的电极材料的综合性能最佳:在1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,比电容达到1 577 F·g<sup>-1</sup>;当电流密度增大至10 A·g<sup>-1</sup>时,倍率性能为86.4%;在10 A·g<sup>-1</sup>电流密度下循环2 000次后,材料的电容保持率仍高达76.9%。在6 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解液中组装成AC//rGO/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-1.5 h不对称电容器后,在功率密度为723 W·kg<sup>-1</sup>时,能量密度为33 Wh·kg<sup>-1</sup>;在功

率密度为7 277 W·kg<sup>-1</sup>时,能量密度为23 Wh·kg<sup>-1</sup>。这为制备高性能的不对称电容器材料提供了一种新的思路以及方法。

### 参考文献:

- [1] Wang Q H, Gao F, Xu B Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**327**: 387-396
- [2] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z F, et al. *Nat. Energy*, **2017**,**2**: 17105
- [3] Martin W, Ralph J B. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:4245-4270
- [4] Chen X, Lin H, Chen P, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**:4444-

- 4449
- [5] Miller J R, Simon P. *Science*, **2008**,**321**:651-652
- [6] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. *Nat. Chem.*, **2013**,**5**:263-275
- [7] Feng J, Sun X, Wu C Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:17832-17838
- [8] Huang J S, Sumpter B G, Meunier V, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:520-524
- [9] Chang S K, Lee K T, Zainal Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**67**:67-72
- [10] Jiang H, Zhao T, Li C Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2011**,**21**:3818-3823
- [11] Shao M F, Ning F Y, Zhao Y F, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**:1192-1197
- [12] Ding S J, Zhu T, Chen J S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:6602-6606
- [13] Wang H L, Casalongue H S, Liang Y Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:7472-7477
- [14] Chen H C, Jiang J J, Zhang L, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:8879-8883
- [15] Liu G X, Zhang H Y, Li J, et al. *J. Mater. Sci.*, **2019**,**54**:9666-9678
- [16] Jian S L, Hsiao L Y, Yeh M H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**:1479-1490
- [17] Guo D X, Song X M, Tan L C, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**,**356**:955-963
- [18] Wei J, Hu Y X, Liang Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**:10182-10189
- [19] Govindasamy M, Shanthi S, Elaiyappillai E, et al. *Electrochim. Acta*, **2019**,**293**:328-337
- [20] Liu Y, Wang Z B, Zhong Y J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,**27**:1701229
- [21] Liu Y, Su D, Sang Z Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2019**,**328**:135088
- [22] Huang Y Y, Shi T L, Jiang S L, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:38620-38671
- [23] Wang X, Sumboja A, Lin M, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**:7266-7272
- [24] Yu F Z, Chang X, Yuan H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:5856-5861
- [25] Cai P F, Liu T, Zhang L Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**,**504**:144501