

自生长镍基 MOF 材料的结构调控及其电化学性能

胡文明¹ 马 倩¹ 何勇强¹ 刘洪波¹ 刘军强² 夏笑虹^{*,1}

(¹ 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(² 郴州杉杉新材料有限公司, 郴州 423000)

摘要: 以六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为金属盐, 对苯二甲酸(PTA)为有机配体, 通过改变溶剂的类型, 采用一步溶剂热法在泡沫镍表面自生长高负载量的镍基 MOF 材料(Ni-MOF/NF)。溶剂对 PTA 的溶解性越好或 pH 值越高, PTA 在溶液中的去质子速率越快, 材料的形核速率越快。自生长镍基 MOF 材料在不同溶剂体系下表现出球簇、片状和块体状三类形貌, 同时负载量也随之改变。当采用三元混合溶剂(*N,N*-二甲基甲酰胺、水和乙醇的体积比为 1:1:1)时, Ni-MOF/NF 材料在泡沫镍表面的负载量达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的面积容量达到 $8\,780 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 面积容量仍达到 $5\,544 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 容量保持率为 63%, 表现出优良的倍率性能。经过 1 000 次充放电循环后容量保持率为 56%, 具有良好的循环稳定性。

关键词: 金属有机框架材料; 溶剂热; 溶剂效应; 电化学

中图分类号: TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)03-0485-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.060

Structural Regulation and Electrochemical Performance of Self-Supported Nickel-Based MOF on Ni Foam

HU Wen-Ming¹ MA Qian¹ HE Yong-Qiang¹ LIU Hong-Bo¹ LIU Jun-Qiang² XIA Xiao-Hong^{*,1}

(¹ College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(² Chenzhou Shanshan Corporation, Chenzhou, Hunan 423000, China)

Abstract: We synthesized self-supported Ni-based MOF material on nickel foam (Ni-MOF/NF) with high mass loading via a one-step hydrothermal method by the use of nickel chloride as a metal salt and terephthalic acid (PTA) as an organic ligand. Solvents had a remarkable effect on the morphology and electrochemical performance of the Ni-MOF/NF because of the different pH values and solubility of PTA. The higher the solubility of the solvent and pH value was, the faster the diproton rate of PTA in the solution and the nucleation rate. As a result, self-supported Ni-based MOF material exhibited different morphologies such as spherical cluster, flake and bulk, resulting in an increasing mass loading of Ni-based MOFs on the Ni foam. When using a ternary mixture (*N,N*-dimethylformamide, water and ethanol with volume ratio of 1:1:1) solvent, Ni-MOF/NF achieved the highest loading mass of $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the area capacity of $8\,780 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ at a current density of $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte. Even at high current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the area capacity still reached at $5\,544 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the capacity retention rate was 63%, delivering an excellent rate performance. Furthermore, the area capacity retention rate was 56% after 1 000 cycles.

Keywords: metal-organic framework; solvothermal; solvent effect; electrochemistry

收稿日期: 2019-10-16。收修改稿日期: 2019-12-23。

国家自然科学基金(No.51772083, 51402101)和湖南省重大科技专项(No.2018GK1030)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xxh@hnu.edu.cn

0 引言

电化学储能装置因其能量转换效率高、环境友好等优点而得到了广泛的研究。电化学储能器件主要包含二次电池和超级电容器装置^[1-3],二次电池具备能量密度高、绿色无污染等特点,而超级电容器较二次电池而言具备更高的功率密度且安全性能高等优势。为实现更高的能量密度与功率密度,研究者们把目光投向了电极材料的研究^[4-6]。电化学储能装置的电极材料包括碳材料、金属氧化物材料、导电聚合物、金属有机框架材料等。

金属有机框架(MOF)材料是由金属原子或离子与有机配体通过有机链桥接的方式形成的一种框架材料,具有结构的可调控性和良好的结晶性,能提供快速的电化学反应金属活性位点^[7-10]。因此,MOF 材料被认为是一种有前景的电化学储能电极材料^[11-13]。其中,镍基 MOF 因具有电化学反应活性位点、丰富的氧化态以及高密度,近年来成为研究的热点^[14]。Kang 等^[15]以六水合氯化镍与均苯三甲酸为原料在体积比为 1:1 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和去离子水(DI)混合溶剂中制备了 MOF 材料,将其涂覆在泡沫镍表面($8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)制作成赝电容电极材料,该材料在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比容量为 $726\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,电流密度增加至 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量保持率为 43.2%。Shi 等^[16]利用乙酸镍与四氟对苯二甲酸(H_2tfbc)在 H_2O 中形成了粒状的 Ni-MOF 材料,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的比容量达到 $2548\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 1 000 次循环后的容量保持率为 25%。虽然镍基 MOF 的质量比容量较高,但其较低的导电性和不稳定性导致倍率性能和循环稳定性差,这些都限制了镍基 MOF 的实际应用^[17]。

MOF 材料的结构和活性不仅受到金属盐和有机配体的影响,还与反应介质有关。He 等^[18]研究了六水合硝酸镍与 PTA、三乙二胺(Ted)在不同配比的 DMF 和 DI 混合溶剂中形成的 MOF 材料的电化学性能。当 DMF 与 DI 体积比($V_{\text{DMF}}:V_{\text{DI}}$)为 2:1 时,材料的比表面积以及孔隙率增加,电解质离子的传输速率加快,材料的倍率性能与稳定性均得到提高。因此,通过改变反应介质的类型从而调控 MOF 的结构,有望改善离子在 MOF 中的嵌入和脱出,进而改善电子的传输,提高材料的倍率性能^[19]。此外,在电化学储能装置的实际应用中,电极材料的高质量负载是提高电容和能量密度的有效途径之一。然而,高负载电极紧实的填充结构通常会导致可利用的电化

学活性表面积减小,电阻增加,比容量降低。因此,如何在提高负载量的同时有效利用电极材料的电化活性是解决问题的关键^[20]。为提高电极材料负载量和调控镍基 MOF 电极材料的形貌和结构,我们利用三维泡沫镍为基底直接生长 MOF 材料,系统地研究了一元或多元溶剂对 Ni 基金属盐与对苯二甲酸有机配体制备的 MOF 材料的形貌和结构的影响,制备了兼具高质量负载和高面积比容量的 Ni 基 MOF 电极材料。

1 实验部分

1.1 实验材料

六水合氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和对苯二甲酸(PTA)购买自上海沃凯生物技术有限公司,无水乙醇(EtOH)购买自天津致远化学试剂有限公司,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 KOH 购买自国药集团化学试剂有限公司。DI 采用 UPT-I-20T 型去离子水机自制($\text{pH}\approx 7$)。

1.2 Ni-MOF/NF 自生长电极的制备

将泡沫镍($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$)在 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中超声浸泡 15 min,再分别用去离子水和无水乙醇超声清洗 3~4 次, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,待用。

称取 1 mmol 对苯二甲酸(0.166 g)和 1 mmol 六水合氯化镍(0.238 g)溶于 30 mL DMF 中,搅拌 1 h。将溶液转移至 50 mL 反应釜中,引入泡沫镍($1\times 1\text{ cm}^2$)。随后,反应釜置于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 16 h 后随炉冷却至室温。所得极片用无水乙醇浸泡 2 d,浸泡过程中置换溶剂 2~3 次, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,制得的电极命名为 Ni-MOF/NF-D。同理,在 DMF/水、DMF/乙醇、DMF/水/乙醇三类混合溶剂下制备的电极分别命名为 Ni-MOF/NF-D/W、Ni-MOF/NF-D/E、Ni-MOF/NF-D/W/E。混合溶剂的总体积为 30 mL,体积比 $V_{\text{D}}:V_{\text{W}}=1:1$ 、 $V_{\text{D}}:V_{\text{E}}=1:1$ 、 $V_{\text{D}}:V_{\text{W}}:V_{\text{E}}=1:1:1$ 。使用 AUW120D (精度为 0.01 mg)电子天平对反应前后的泡沫镍称重,并计算质量差值,该差值即为 Ni-MOF/NF 材料在泡沫镍表面的负载量^[21-22]。

1.3 材料表征

采用场发射电子扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800, Japan, 5 kV) 对 Ni-MOF/NF 材料进行形貌表征。XRD 测试使用的是 Mini-Flex 型号的 X 射线衍射仪,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$),工作电压为 40 kV ,工作电流为 15 mA ,功率为 600 W , 2θ 范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。溶剂的 pH 值

采用上海仪电科学仪器股份有限公司的 INESA 型 pH 值测试仪进行测试。

1.4 电化学测试

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站对材料进行电化学性能测试。在三电极体系中,以饱和甘汞电极为参比电极,铂片电极为对电极,制备的 Ni-MOF/NF 材料为工作电极,电解液为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH。分别对材料进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)、恒电流充放电 (Galvanostatic Charge/Discharge, GCD)、电化学交流阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 测试。循环伏安测试的电压窗口为 $-0.1 \sim 0.55 \text{ V}$ 。恒电流充放电测试的电压窗口为 $0 \sim 0.45 \text{ V}$ 。电化学交流阻抗测试的频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ KHz}$ 。Ni-MOF/NF 电极的面积比容量根据 GCD 测试曲线采用以下公式进行计算: $C = \frac{I \Delta t}{\Delta V S}$ 。其中, C 代表面积比容量 ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$), I 是电流密度(A), Δt 是放电时间(s), ΔV 是电压差(V), S 是电极材料的面积(cm^2)^[23]。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1a 是自生长 Ni-MOF/NF 材料的 XRD 图。在

2θ 值为 44.5° 、 51.8° 和 76.3° 处出现的尖锐衍射峰分别对应于纯镍相的(111)、(200)和(220)晶面(PDF No. 04-0850)。由图 1a 可以看出,采用 4 种溶剂时制得的 Ni-MOF/NF 材料在 9.3° 、 11.8° 、 15.5° 、 18.6° 、 23.7° 、 29.1° 和 40.1° 处出现的衍射峰,属于 Ni-PTA (MOF)相(PDF No.35-1677)^[22]。图 1b 给出的是 D、D/E 两种溶剂下合成的 Ni-MOF/NF 材料的 XRD 局部放大图($5^\circ \sim 40^\circ$)。由图可知,2 种材料衍射峰的位置与标准图基本对应,且未出现杂峰,说明 Ni-MOF 材料成功地生长在泡沫镍表面。但是,相较于 D/W 和 D/W/E 作溶剂时,这 2 种材料的衍射峰峰强减弱,峰形变宽,这可能与材料结晶性稍差或者负载量较低有关^[24]。仔细比较后我们发现,当采用 DMF 作溶剂时,生长得到的材料结晶性较好,负载量为 $7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 DMF 中引入乙醇后,材料的结晶性变差且材料在泡沫镍表面的负载量较低($4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)。在 DMF 中引入水后,材料的结晶性变好,材料在泡沫镍表面负载量有所升高($8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$),这可能是由于 PTA 在 D/W 混合溶剂中的去质子速率较慢,材料的形核速度减缓,形成的晶体尺寸较大,负载量升高。在 DMF 中同时引入水和乙醇后,材料的结晶性也较好,负载量达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

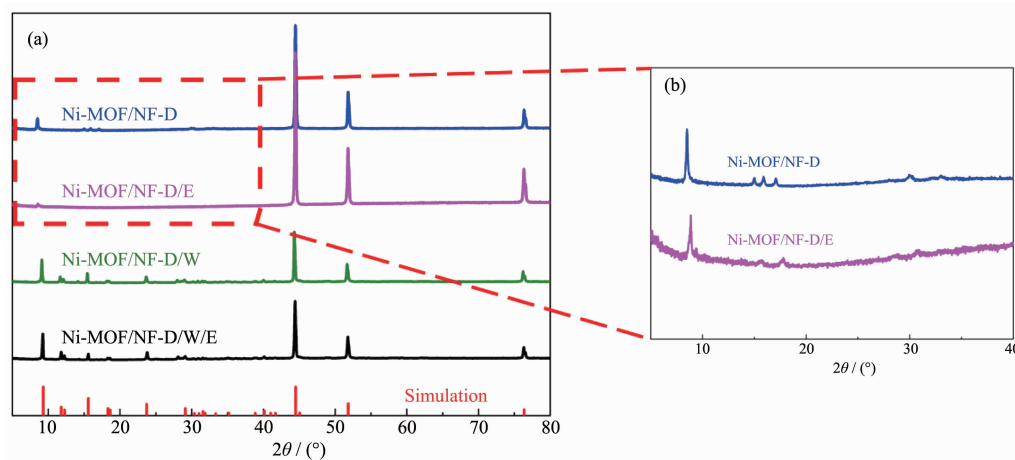


图 1 (a) Ni-MOF/NF-D、Ni-MOF/NF-D/E、Ni-MOF/NF-D/W、Ni-MOF/NF-D/W/E 和 Ni-MOF/NF-模拟的 XRD 图;
(b) Ni-MOF/NF-D 和 Ni-MOF/NF-D/E 的 XRD 局部放大图

Fig.1 (a) XRD patterns of Ni-MOF/NF-D, Ni-MOF/NF-D/E, Ni-MOF/NF-D/W, Ni-MOF/NF-D/E and Ni-MOF/NF-simulation;
(b) Enlarged XRD patterns of Ni-MOF/NF-D and Ni-MOF/NF-D/E

2.2 形貌分析

图 2 是在不同溶剂中制备的 Ni-MOF/NF 自生长材料的 SEM 图。如图 2a 所示, Ni-MOF/NF-D 材料能在泡沫镍表面均匀生长。从高倍放大的图 2b 中可

以看出 Ni-MOF/NF-D 材料呈团簇状,团簇的大小在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。对图 2b 的局部进一步放大可知,每个团簇是由一些片状的花瓣构成,花瓣的长度大约为 $1 \mu\text{m}$,宽约 500 nm ,厚度为 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 。采用 D/E 二

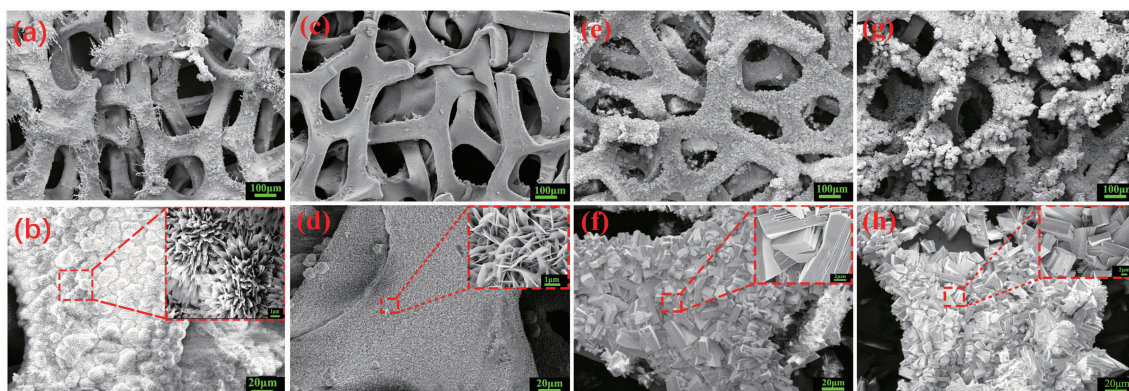


图 2 (a, b) Ni-MOF/NF-D、(c, d) Ni-MOF/NF-D/E、(e, f) Ni-MOF/NF-D/W 和 (g, h) Ni-MOF/NF-D/W/E 的 SEM 图
Fig.2 SEM images of (a, b) Ni-MOF/NF-D, (c, d) Ni-MOF/NF-D/E, (e, f) Ni-MOF/NF-D/W and (g, h) Ni-MOF/NF-D/W/E

元混合溶剂时(图 2(c, d)), Ni-MOF/NF-D/E 材料呈细小的薄片状, 并均匀覆盖在泡沫镍表面。薄片表面光滑, 尺寸大约 $1\ \mu\text{m}$, 厚度 $2\sim 5\ \text{nm}$ 。当采用 D/W 二元溶剂时(图 2(e, f)), Ni 基 MOF 材料也能在泡沫镍表面均匀生长, 但形貌发生了较大改变, 呈现块体状。从局部放大图看出, 块体之间相互堆积, 块体的长度为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$, 厚度为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 。基于材料的形貌发生较大的变化, 我们进一步采用 D/W/E 三元混合溶剂, 所制得的材料呈现类似于 D/W 二元溶剂时的形貌, 如图 2(g, h) 所示。相较于 D/W 二元溶剂, 三元溶剂中得到的块体尺寸较小, 长度为 $5\sim 7\ \mu\text{m}$, 厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 。从局部放大图中可以看出, 块体表面还存在许多的褶皱和裂纹。材料尺寸的减小缩短了电子的传输距离^[25], 而褶皱和裂纹的存在将有利于电解质离子的吸附和传输, 从而改善材料的电化学性能^[26]。

Ni-MOF/NF 材料在不同溶剂体系中呈现出完全不同的形貌, 如球簇状、片状以及块体状, 这表明溶剂的性质对 MOF 材料晶体的生长产生了影响。镍基 MOF 是通过镍离子与有机配体配位生成。有机配体的去质子速率越快, 和镍离子配位的形核速率越快, 材料的晶粒尺寸越小^[27]。溶剂的性质将影响有机配体的去质子速率。溶剂的溶解性越好或 pH 值越高, 有机配体的去质子速率越快^[28-29]。表 1 为不同溶剂时的 pH 值以及泡沫镍表面的负载量。我们发现, 室温下 PTA 在 pH 值居中的 DMF 中的溶解性最佳, 去质子速率较快, 溶剂热条件下形成了球簇状的 Ni-MOF 材料, 负载量达到 $7\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 球簇由许多尺寸在 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 的花瓣片构成。在 DMF 中引入乙醇后, 虽然 PTA 在溶剂中的溶解度降低, 但是溶剂的 pH 值升高, PTA 的去质子速率加快, 镍离子与 PTA 配位的形核速率加快, 形核率提高, 形成了 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的片

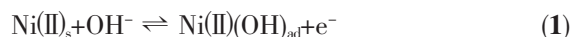
状 Ni-MOF/NF 材料 ($4\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。在 DMF 中引入水后, PTA 的溶解性变差, 反应过程中 PTA 去质子化缓慢, 材料由球簇状向块体结构转变, 负载量达到 $8.6\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 DMF 中同时引入乙醇和水时, 3 种溶剂的共同作用使其去质子速率减缓, 块状结构材料的尺寸相较于二元溶剂体系(D/W)时减小, 负载量达到 $10\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。结晶性较好且材料尺寸较小的 Ni-MOF/NF-D/W/E 三维块体结构较其它 3 类溶剂在泡沫镍表面的负载量有所提高^[30]。

表 1 不同溶剂的 pH 值以及 Ni-MOF/NF 生长量
Table 1 pH values of different solvents and growth mass of Ni-MOF/NF

Solvent	pH value (at room temperature)	Loading mass / ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
D	6.8	7.0
D/W	7.4	8.6
D/E	8.8	4.0
D/W/E	7.8	10.0

2.3 电化学性能

图 3 为 Ni-MOF/NF 材料在 $3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KOH}$ 电解液中采用三电极体系测得的电化学性能。图 3a 是样品在扫描速率为 $1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 曲线。4 种溶剂下制得的 Ni-MOF/NF 材料在 $0.25\sim 0.5\ \text{V}$ (vs SCE) 之间都有一对明显的氧化还原峰, 说明 Ni-MOF/NF 材料的充放电过程是电池行为与电容行为共同作用的结果, 电极反应主要由赝电容及扩散过程控制^[31]。其可能存在的电化学反应为:



其中, Ni(II)_{s} 、 $\text{Ni(II)(OH)}_{\text{ad}}$ 以及 $\text{Ni(III)(OH)}_{\text{ad}}$ 分别代表固相化合物中的二价镍离子、吸附的羟基镍(二

价)以及吸附的羟基镍(三价),这2步反应分别对应 CV 曲线中发生在 0.45 与 0.25 V 附近的氧化还原过程^[32]。不同溶剂合成的 Ni-MOF/NF 材料电极电位存在一定的差异,这可能与 4 种材料的形貌以及表面状态的不同有关^[33]。在相同的扫描速率下, Ni-MOF/NF-D/W/E 电极 CV 曲线所包含的面积最大,

表现出高的面积比容量。Ni-MOF/NF-D/W/E 材料在不同扫速下的 CV 曲线如图 3b 所示。随着扫描速率的增加, CV 曲线的基本形状保持不变,直到扫描速率增大到 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,曲线才发生一定程度的形变,说明材料的氧化还原反应具有较好的可逆性。当扫描速率较低时, OH^- 离子有足够的时间扩散进入

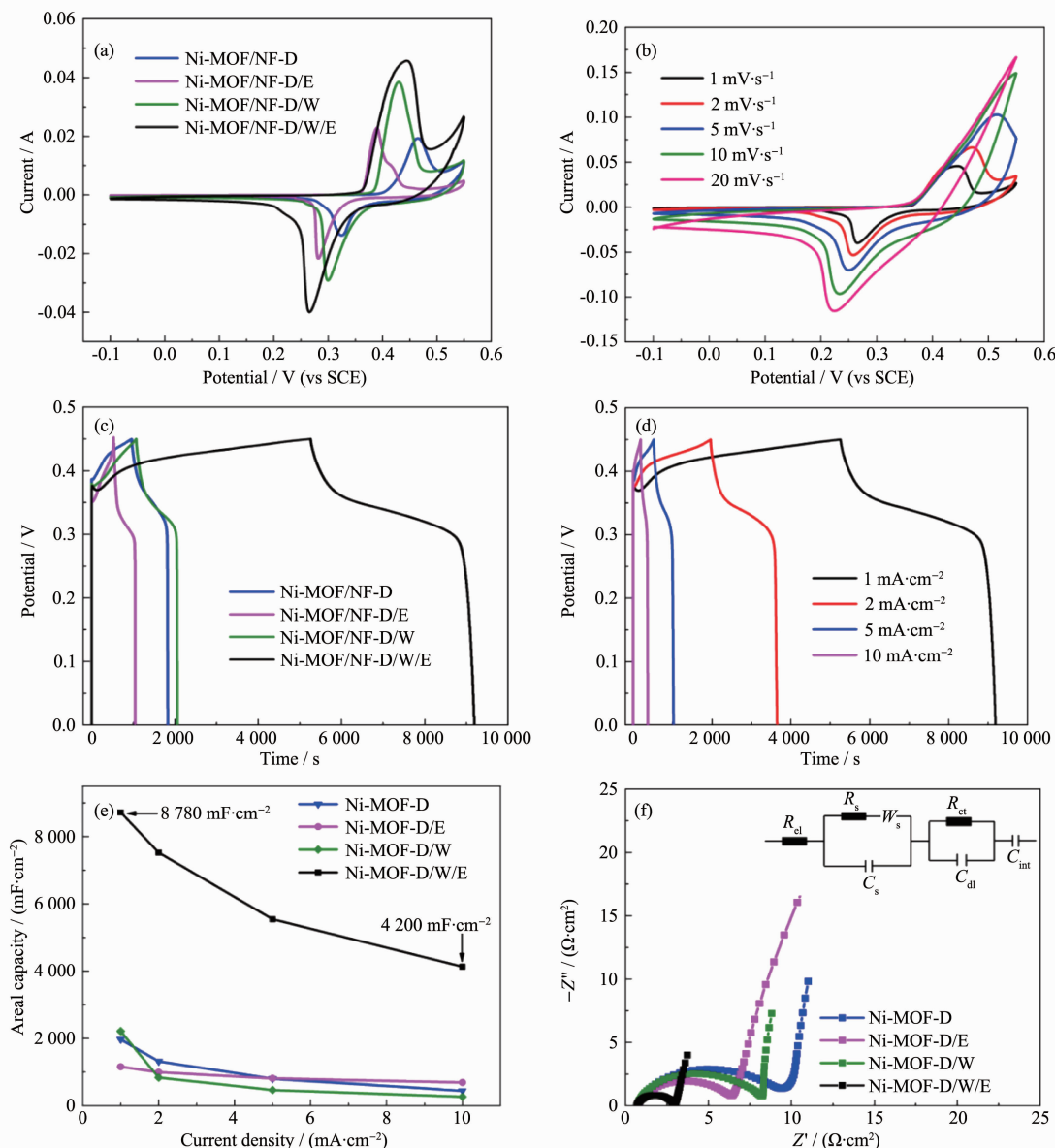


图3 (a) Ni-MOF/NF 材料在 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 电解液中 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 曲线; (b) Ni-MOF/NF(D/W/E) 材料在不同扫速的 CV 曲线; (c) Ni-MOF/NF 材料在 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 电解液中 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的 GCD 曲线; (d) Ni-MOF/NF(D/W/E) 材料在不同电流密度下的 GCD 曲线; (e) Ni-MOF/NF 材料的倍率性能; (f) Ni-MOF/NF 材料的交流阻抗曲线以及等效电路图(插图)

Fig.3 (a) CV curves of Ni-MOF/NF at a scan rate of $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in a $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH electrolyte; (b) CV curves of Ni-MOF/NF(D/W/E) electrode at different scan rates; (c) GCD curves of Ni-MOF/NF at current densities of $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in a $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH electrolyte; (d) GCD curves of Ni-MOF/NF(D/W/E) electrode at different current densities; (e) Rate performance of Ni-MOF/NF; (f) Nyquist plots of Ni-MOF/NF above electrochemical test, inset is the equivalent circuits for EIS fitting

电极材料的体相中^[34]和材料发生氧化还原反应, CV 曲线上出现明显的氧化还原峰。随着扫描速率的增加, OH⁻离子来不及扩散进入材料体相, 产生极化现象, 导致 CV 曲线上的氧化峰和还原峰的斜率增大且氧化峰变得不明显。图 3c 为 4 种溶剂 Ni-MOF/NF 材料在 3 mol·L⁻¹ KOH 电解液中 1 mA·cm⁻² 下的恒电流充放电曲线。Ni-MOF/NF 材料的恒电流充放电平台与 CV 曲线的氧化还原电位一致。Ni-MOF/NF-D、Ni-MOF/NF-D/E、Ni-MOF/NF-D/W、Ni-MOF/NF-D/W/E 在 1 mA·cm⁻² 下的面积容量分别为 1 968、1 157、2 224、8 780 mF·cm⁻²。其中三元溶剂中制得的 Ni-MOF/NF-D/W/E 面积比容量(8 780 mF·cm⁻²)远高于其它 3 种溶剂的 Ni-MOF/NF 材料。Ni-MOF/NF-D/W/E 在不同电流密度的 GCD 曲线如图 3d 所示。GCD 曲线随着电流密度的增加曲线的形状保持一致, 表明材料具备较好的稳定性。Ni-MOF/NF 材料的倍率性能如图 3e 所示, 随着电流密度的增加, Ni-MOF/NF 材料的面积比容量都随之降低。其中, Ni-MOF/NF-D/W/E 材料的在 1 mA·cm⁻² 下的面积容量达到 8 780 mF·cm⁻²; 在 5 mA·cm⁻² 下的面积容量仍有 5 544 mF·cm⁻², 容量保持率为 63%; 在 10 mA·cm⁻² 下的面积容量仍有 4 200 mF·cm⁻², 容量保持率为 49%, 具有较好的倍率性能。Ni-MOF/NF-D/W/E 材料兼具较大的面积比容量和较好的倍率性能, 一方面是由于材料具有较高的负载量(10 mg·cm⁻²)使单位面积上的活性位点增加, 比容量增加; 另一方面, 材料直接生长在泡沫镍表面呈现紧密堆积的块体形貌, 且表面存在许多褶皱, 有利于电解质离子的附着和传输, 改善了倍率性能得到。

为了进一步讨论电极材料的电容行为, 我们还对材料进行了电化学阻抗测试(EIS)。4 种溶剂条件下制备的 Ni-MOF/NF 电极的尼奎斯特(Nyquist)曲线如图 3f 所示, 其内部插图是 EIS 拟合后的等效电路图。表 2 是材料 EIS 拟合后的电路元件参数。其中, R_{ct} 是电极材料表面的溶液接触电阻, R_s 是电极材料

表面浓度梯度产生的固相接触电阻, R_{ct} 是材料自身的电荷转移电阻, C_s 是固相层中由于电解质在电极表面浓度梯度产生的电容, Z_w 是电解质在电极表面浓度梯度产生的扩散阻抗^[35-36]。 C_{dl} 是双电层电容, C_{int} 是由于 OH⁻离子在 Ni-MOF/NF 材料块体内部嵌入产生的离子嵌入电容。Ni-MOF/NF-D/W/E 材料的 R_{ct} 和 R_s 最小, 表明电解液离子扩散进入固体材料内部更加容易。其 R_{ct} 也最小, 表明材料的电荷转移更加迅速, 这可能与块体结构的紧密堆积有关。表 2 中 Ni-MOF/NF-D/W/E 材料的 C_{dl} 与 C_{int} 在 4 种溶剂形成的 Ni-MOF/NF 中最高, 材料具备的双电层效应与嵌入效应较其它三类溶剂都好, 这可能是由于 Ni-MOF/NF-D/W/E 三维块体结构较二维片状材料而言, 泡沫镍表面单位面积上的负载量较高, 活性位点增加, 材料的电化学性能得到提高。同时 Ni-MOF/NF-D/W/E 和 Ni-MOF/NF-D/W 块体的结构可知, 前者的尺寸较小, 这使电子传输更快。因此 Ni-MOF/NF-D/W/E 材料具有更好的电子导电与离子导电性能^[37]。

图 4a 是 Ni-MOF/NF-D/W/E 材料经过 1 000 次充放电循环后的容量保持率。材料经 1 000 次循环后的容量保留接近 60%, 容量衰减较快。为进一步探究 Ni-MOF/NF-D/W/E 材料循环后的容量衰减较快的问题, 我们分别对循环前与循环后的样品进行了 SEM 和 XRD 表征。通过物相分析发现(图 4b), 材料由 Ni-MOF 转变成了 Ni(OH)₂, 结构发生了改变。图 4(c, d)是循环测试前与测试后的形貌对比图, 由图可知, 材料经过循环后形貌由块体转变成纺锤状, 其容量衰减可能与材料形貌和结构的改变有关^[38]。

通过对比 Ni-MOF/NF-D/W/E 材料在不同扫速下的 CV 曲线发现, Ni-MOF/NF 电极的容量贡献主要由两部分组成, 分别是扩散控制过程和电容过程。因此, 对其进行了电容分离计算, 利用电流密度(i)与扫速(v)之间的关系, 根据公式(3)^[39]对其进行分析拟合(图 5):

$$i = av^b \quad (3)$$

表 2 Ni-MOF/NF 电极材料的等效电路图的拟合结果

Table 2 Fitting results of equivalent circuit diagram of Ni-MOF/NF electrode materials

Material	$R_{ct} /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_s /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_s /$ (mF·cm ⁻²)	$W_s /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5}$)	$R_{ct} /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl} /$ (mF·cm ⁻²)	$C_{int} /$ (mF·cm ⁻²)
Ni-MOF/NF-D	0.74	2.16	1.00	2.11	4.82	4.00	2 674
Ni-MOF/NF-D/W	0.77	2.25	1.00	0.85	5.69	3.40	2 322
Ni-MOF/NF-D/E	0.75	1.39	1.00	0.76	5.69	3.10	1 063
Ni-MOF/NF-D/W/E	0.71	0.83	1.00	3.71	1.30	3.50	4 901

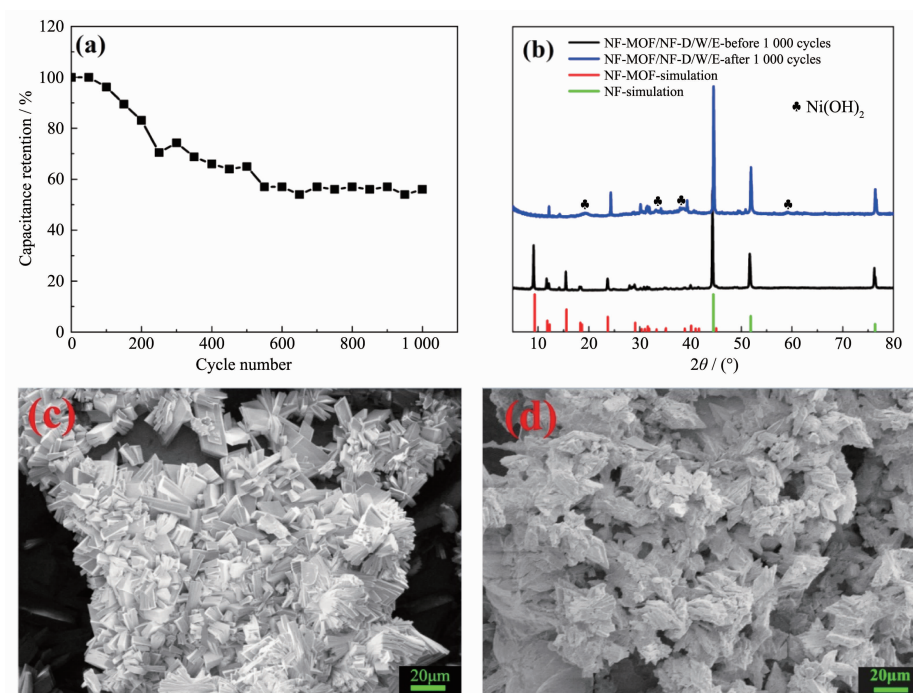


图 4 (a) Ni-MOF/NF 材料经 1 000 次循环的容量保持率; Ni-MOF/NF-D/W/E 材料经过 1 000 次循环前后的 (b) XRD 和(c, d)形貌对比

Fig.4 (a) Ni-MOF/NF area capacity retention rates of Ni-MOF/NF after 1 000th cycles; (b) XRD patterns and (c, d) SEM images of Ni-MOF/NF-D/W/E before and after 1 000 cycles

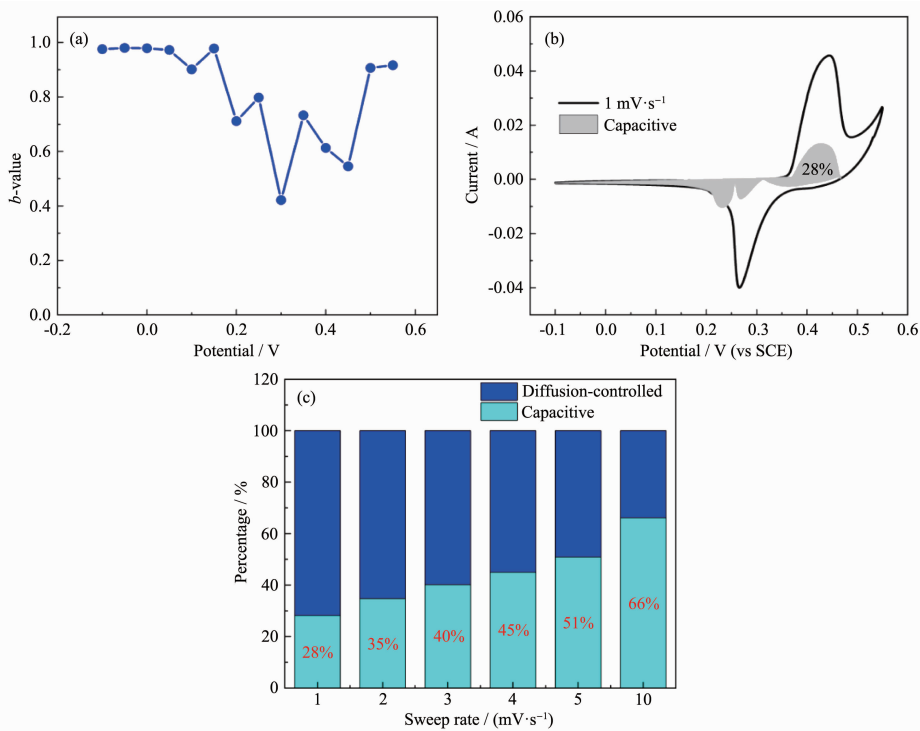


图 5 (a) Ni-MOF/NF-D/W/E 在不同电位下的 b 值曲线; (b) Ni-MOF/NF-D/W/E 在 1 mV·s⁻¹ 处的 CV 曲线 (阴影区域表示电容贡献); (c)在不同扫率下 Ni-MOF/NF-D/W/E 的电容存储对能量存储的贡献比较

Fig.5 (a) Plot of b -values as a function of potential for Ni-MOF/NF-D/W/E; (b) CV curve at 1 mV·s⁻¹ of Ni-MOF/NF-D/W/E (the shadowed area representing the capacitive contribution); (c) Comparison of capacitive-controlled contribution for energy storage of Ni-MOF/NF-D/W/E at various scan rates

其中 i 是测试过程的电流密度, v 是扫速, a 为常数, b 是由 $\lg i$ 与 $\lg v$ 拟合的曲线斜率决定。由图 5a 可知, b 值基本都介于 0.5~1 之间, 这表明此类 Ni-MOF 材料是由电容与法拉第扩散 2 种形式提供容量。因此, 电流密度 i 满足以下关系式:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (4)$$

其中 k_1 和 k_2 是常数, $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别代表电容贡献和扩散控制贡献。如图 5c 所示, 通过对其进行容量分离, 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低扫速下电容行为贡献的容量占比达到 28%。随着扫描速率的增大, 在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的电容行为贡献容量达到了 51%。这说明材料在低扫速下的电化学充放电过程主要受扩散控制。虽然随着扫速的增加, 电容行为贡献的容量有所增加, 但扩散控制的电池行为占比仍然较高。因此, 我们所合成的材料是由电容和扩散共同控制的电池类型的电极材料。

3 结 论

综上所述, 通过简单的一步溶剂热法, 通过改变溶剂类型在泡沫镍表面成功的制备了不同形貌的 Ni-MOF/NF 材料, 并研究了其电化学性能。溶剂的溶解性越好或 pH 值越高, PTA 在溶液中的去质子速率越快, 材料的形核速率越快。PTA 在 DMF 溶液中的溶解性较好, 材料的形核速率较快, 形貌类似于球簇状, 负载量达到 $7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 DMF 中引入乙醇后, PTA 在溶剂中的溶解度降低, 但是溶剂的 pH 值增大, PTA 的去质子速率加快, 镍离子与 PTA 配位的形核速率加快, 形核率提高, 形成了片状的 Ni-MOF($4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 材料。在 DMF 中引入水作溶剂, 其形核长大速率降低, 形貌转变成块状且负载量大幅度提高。在 DMF 中同时引入水和乙醇后, Ni-MOF/NF 材料在泡沫镍表面的负载量达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且电化学性能相较于其它 3 种溶剂体系更好。在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的面积比容量达到 $8780 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的面积比容量为 $5533 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 容量保持率为 63%, 表现出良好的倍率性能。

参考文献:

- [1] Simon P, Gogotsi Y. *Nat. Mater.*, **2010**, *7*:320-329
- [2] Lang X, Hirata A, Fujita T, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, *6*(4):232-236
- [3] Li B, Dai F, Xiao Q F, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*(1):102-106
- [4] Saranya M, Ramachandran R, Wang F, et al. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **2016**, *1*(4):454-460
- [5] WANG Yi(王易), HUO Wang-Chen(霍旺晨), YUAN Xiao-Ya(袁小亚), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2020**, *36*(2):1904007
- [6] ZHAO Jing(赵婧), GONG Jun-Wei(龚俊伟), LI Yi-Ju(李一挙), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2018**, *76*(2):107-112
- [7] Deng T, Zhang W, Arcelus O, et al. *Commun. Chem.*, **2018**, *1*(1):6-15
- [8] Sharma R K, Rastogi A C, Desu S B, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*(26):7690-7695
- [9] Meng F L, Fang Z G, Li Z X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(24):7235-7241
- [10] Liu W, Yin X B. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2016**, *75*:86-96
- [11] Zhao Y, Song Z X, Li X, et al. *Energy Storage Mater.*, **2016**, *2*:35-62
- [12] Xiao Y, Wei W, Zhang M J, et al. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*(3):2169-2177
- [13] Wang Y Z, Liu Y X, Wang H Q, et al. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*(3):2063-2071
- [14] Qu C, Jiao Y, Zhao B T, et al. *Nano Energy*, **2016**, *26*:66-73
- [15] Kang L, Sun S X, Kong L B, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2014**, *25*(6):957-961
- [16] Shi C D, Wang X M, Gao Y R, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2017**, *21*(8):2415-2423
- [17] Liu B, Shioyama H, Jiang H L, et al. *Carbon*, **2010**, *48*(2):456-463
- [18] Gao S W, Sui Y W, Wei F X, et al. *J. Mater. Sci.*, **2018**, *53*(9):6807-6818
- [19] Israr F, Kim D K, Kim Y, et al. *Quim. Nova*, **2016**, *39*(6):669-675
- [20] Huang Z H, Song Y, Feng D Y, et al. *ACS Nano*, **2018**, *12*(4):3557-3567
- [21] Zain N K M, Vijayan B L, Misnon I I, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, *58*(2):665-674
- [22] Chen Q L, Lei S J, Deng P Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(36):19323-19332
- [23] Zhu G L, Wen H, Ma M, et al. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*(74):10499-10502
- [24] Hong M, Zhou C, Xu S S, et al. *J. Power Sources*, **2019**, *423*:80-89
- [25] Mahmood A, Zou R Q, Wang Q F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(3):2148-2157
- [26] Kazemi S H, Bahmani F, Kazemi H, et al. *RSC Adv.*, **2016**, *6*(112):111170-111181
- [27] Tsuruoka T, Furukawa S, Takashima Y, et al. *Angew. Chem.*

- Int. Ed.*, **2009**,**48**(26):4739-4743
- [28]Gan Q M, He H N, Zhao K M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**530**:127-136
- [29]Ramachandran R, Zhao C H, Luo D, et al. *Electrochim. Acta*, **2018**,**267**:170-180
- [30]Xu J, Yang C, Xue Y F, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**211**: 595-602
- [31]Hou X Y, Yan X L, Wang X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2018**,**18**(10):6035-6045
- [32]Vidhyadharan B, Zain N K M, Misnon I I, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**610**:143-150
- [33]Yan J, Wei T, Qiao W M, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55** (23):6973-6978
- [34]Rahmanifar M S, Hesari H, Noori A, et al. *Electrochim. Acta*, **2018**,**275**:76-86
- [35]Ivanishchev A V, Churikov A V, Ivanishcheva I A, et al. *Monatsh. Chem.*, **2017**,**148**(3):481-487
- [36]Ivanishchev A V, Ushakov A V, Ivanishcheva I A, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**,**230**:479-491
- [37]Yan J, Fan Z J, Wei T, et al. *Carbon*, **2010**,**48**(13):3825-3833
- [38]Zhu G L, Ge R X, Qu F L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5** (14):6388-6392
- [39]Wang J, Polleux J, Lim J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111** (40):14925-14931