

中空笼状多孔结构镍钴层状氢氧化物的制备及其电化学性能

杨文 丁倩瑶 翟冬梅 薄开雯 冯艳艳 文婕 何方

Fabrication and electrochemical properties of hollow cage-like nickel cobalt layered hydroxides with porous structure

Yang Wen Ding Qian-Yao Zhai Dong-Mei Bo Kai-Wen Feng Yan-Yan Wen Jie He Fang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 018201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211100

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211100>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

中空笼状多孔结构镍钴层状氢氧化物的制备及其电化学性能*

杨文¹⁾²⁾ 丁倩瑶¹⁾ 翟冬梅¹⁾ 薄开雯²⁾ 冯艳艳^{1)2)†} 文婕³⁾ 何方¹⁾²⁾

1) (桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西电磁化学功能物质重点实验室, 桂林 541004)

2) (桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004)

3) (西南石油大学化学化工学院, 成都 610500)

(2021年6月10日收到; 2021年8月27日收到修改稿)

超级电容器以功率密度高、寿命长、环境友好等优点在各种能量存储设备中受到广泛关注. 所以, 提高电极材料的储能性能对超级电容器的开发与应用具有重要的意义. 具有特定纳米结构的功能材料作为超级电容器电极材料时具有优异的电化学性能, 原因在于其能提供丰富的电化学活性位点、高的比表面积和增加电解质与材料的接触面积. 因此, 本文以 ZIF-67 纳米晶为模板, 利用硝酸盐刻蚀的方法制备中空笼状镍钴层状氢氧化物 (NiCo-LDH), 并研究其作为超级电容器电极材料的储能性能. 借助 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、低温氮气吸附/脱附和电化学测试等手段分析所得 NiCo-LDH 的结构、形貌和电化学性能. 结果表明: NiCo-LDH 由纳米片组装形成中空笼状结构, 拥有丰富的介孔和大孔孔道以及较高的比表面积, 从而有助于增加电活性位点, 促使电解液与电极材料的充分接触, 进而显著提高材料的储能性能. 当刻蚀用镍、钴盐质量比为 1:1 时, 样品 Ni₁Co₁-LDH 的比电容可达 801 F·g⁻¹ (电流密度为 0.5 A·g⁻¹), 且在大电流密度下 (10 A·g⁻¹) 仍能保持 582 F·g⁻¹ 的比电容; 在电流密度 15 A·g⁻¹ 的条件下经过 2000 次循环后, 其比电容值保持为初始值的 100.2%, 表现出优异的储能性能和潜在的应用价值.

关键词: ZIF-67, 镍钴双金属氢氧化物, 多孔结构, 中空笼状**PACS:** 82.45.Yz, 82.47.Uv**DOI:** 10.7498/aps.71.20211100

1 引言

能源枯竭、生态环境恶化以及对移动电子设备和新能源汽车需求日益增长, 迫使研究人员致力于开发低成本、高性能的超级电容器^[1-3]. 超级电容器又叫电化学电容器, 通过双电层机理和法拉第反应来储存电能, 拥有比传统电容器大 20—200 倍的电容^[4]. 因具有高储能率、高功率密度、充放电速度快和使用寿命长等优点, 超级电容器已成为未来具

有较大潜力的储能器件之一^[5-7].

电极材料的性质决定超级电容器的储能性能, 因此合理设计电极材料以改善电荷存储和电动力学是非常重要的. 根据超级电容器的储能机理, 电极材料主要包括碳材料^[8](双电层电容器)、导电聚合物^[9](赝电容器)、过渡金属氧化物/氢氧化物 (赝电容器) 等. 与碳材料相比, 赝电容材料通过界面可逆法拉第反应储能, 具有更高的比电容和能量密度^[2,10]. 然而, 赝电容材料也存在缺点, 如 RuO₂ 的高成本^[11]、MnO₂ 的低导电性^[12]、以及导电聚合

* 广西自然科学基金 (批准号: 2017GXNSFBA198124, 2017GXNSFBA198193)、国家自然科学基金 (批准号: 21606058) 和广西电磁化学功能物质重点实验室基金 (批准号: EMFM20211101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: feng1988glut@163.com

物的低循环稳定性^[13]等. 过渡金属层状氢氧化物由于具有层状结构、层间距可调、金属离子分散均匀、较高的比电容、形貌可控和低制备成本等优点而备受关注^[3,14,15].

近年来, 许多层状双金属氢氧化物被用于超级电容器的电极材料, 如 Ni/Co-LDH^[16], Co/Al-LDH^[17] 和 Ni/Mn-LDH^[18] 等. 尽管过渡金属层状氢氧化物显示出优异的储能性能, 但因其孔道少、比表面积小导致电解液扩散慢、活性位点少、材料的有效利用率低. 对于上述问题, 可以通过制备特定纳米结构形貌的功能材料有效解决^[19,20], 如 Yang 等^[21] 通过一步水热法构建由超薄纳米片组成的多层多孔纳米结构的 NiMn-LDH; Cheng 等^[22] 利用模板刻蚀的方法制备多层结构的 NiMn-LDH 空心球, 所得材料具有较大的比表面积和多层空心结构, 故而在超级电容器应用中表现出优异的性能; Li 等^[23] 采用原子层沉积和水热处理相结合的方法合成由超薄纳米片组成的多层 NiAl-LDH 纳米管, 该材料具有较大的比表面积、优异的比电容和倍率性能; Xiao 等^[24] 以金属有机骨架 (MOFs) 为模板, 利用碱水解法制备超薄纳米片状结构的 LDH 分级纳米微球, 所得材料具有高比表面积和多孔结构, 表现出优异的赝电容性能. 由上可知, 特定形貌的纳米结构可以提供丰富的电化学反应活性位点和高比表面积, 使电解液接触面积增大, 有利于电荷转移、电解液的传质和改善法拉第氧化还原反应^[20,25–27].

MOFs 作为一种新型的多孔晶体材料, 由有机配体与金属离子或金属离子簇结合形成, 具有高的比表面积、丰富的活性位点和良好的孔结构^[28]. MOFs 可以作为模板或前驱体通过适当的处理转化为碳、金属氧化物/氢氧化物或它们的复合物, 这些 MOFs 衍生物在超级电容器、电催化和传感器等领域得到了应用^[29–31]. 作为一类具有高热稳定性和化学稳定性的 MOFs, 沸石咪唑骨架

-67(ZIF-67) 是制备纳米结构的理想模板: 其金属配位中心与一种或多种金属离子的强相容性, 有利于构建丰富的活性位点; 具有可调节的形态、三维 (3D) 沸石拓扑结构、超高的表面积和优良的多孔结构; 可作为钴源, 有利于 LDH 材料的形成^[32,33]. 这些独特的优势使 ZIF-67 成为制备具有可控形貌、成分和功能多样性的纳米材料的理想前驱体, 如 Hou 等^[34] 以 ZIF-67 为自牺牲模板合成得到空心异质结构的 $\text{Co}_3\text{S}_4@\text{NiO}$ 材料, 并表现出优异的储能性能.

本文以金属有机骨架材料 ZIF-67 为模板, 通过镍、钴硝酸盐刻蚀的方法制备中空笼状多孔结构镍钴层状氢氧化物 (NiCo-LDH), 并研究其作为超级电容器电极材料的储能性能.

2 实验部分

2.1 样品制备

(1) ZIF-67 的制备

将 2.49 g 硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 3.28 g 2-甲基咪唑分别溶于 250 mL 甲醇, 待完全溶解后, 将 2-甲基咪唑溶液加入至硝酸钴溶液中, 搅拌 2 min 后老化 24 h, 离心收集紫色固体. 使用甲醇离心洗涤 3 次后, 于 60 °C 下干燥 12 h, 得到 ZIF-67.

(2) 中空笼状 NiCo-LDH 的制备

称取 60 mg ZIF-67 超声分散于 50 mL 无水乙醇中, 再将适量的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (总质量为 200 mg) 加入至上述溶液中, 并在搅拌下回流 1 h. 冷却后使用乙醇离心洗涤 3 次, 并于 60 °C 下过夜干燥. 通过控制镍、钴盐的质量比, 制备不同镍钴比的中空纳米笼状 NiCo-LDH (制备示意图见图 1), 所得样品依次命名为 $\text{Ni}_0\text{Co}_1\text{-LDH}$, $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{-LDH}$, $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$, $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDH}$ 和 $\text{Ni}_1\text{Co}_0\text{-LDH}$.

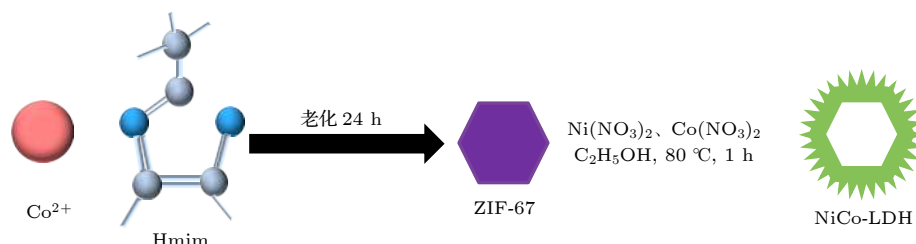


图 1 中空笼状 NiCo-LDH 的制备示意图

Fig. 1. Schematic illustration of the preparation of hollow cage-like NiCo-LDH.

2.2 样品表征

利用 X'Pert³ Powder 型 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司)、SU5000 型扫描电镜 (SEM, 日本日立高新技术公司)、Hitachi-7650 型透射电镜 (TEM, 日本日立高新技术公司) 和 JW-BK112 型比表面积及孔结构分析仪 (北京精微高博科学技术有限公司) 对材料的结构和形貌特征进行分析。

2.3 电化学性能测试

样品的电化学性能是以 2M KOH 溶液为电解液于上海辰华 CHI660 E 型电化学工作站上测试的。在三电极体系中, 以石墨片为对电极, 氧化汞电极 (Hg/HgO) 为参比电极。对于工作电极的制备, 首先称取适量的 NiCo-LDH、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) (质量比为 80:10:10), 并加入少量的氮甲基吡咯烷酮溶剂形成均匀浆料; 然后将所得混合物涂抹在 1.0 cm × 1.0 cm 泡沫镍上, 并于 80 °C 干燥 12 h 后在 10.0 MPa 下压片、称量。通过不同扫描速度下的循环伏安 (CV, 5—100 mV·s⁻¹)、不同电流密度下的恒电流充放电 (GCD, 0.5—10 A·g⁻¹)、交流阻抗和循环稳定性等测试手段对样品的电化学性能进行研究, 其中样品的比电容是根据恒电流充放电所获得的参数计算的。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

图 2 为样品的 X 射线衍射谱图。可以看出, 样品均呈现出水滑石的特征衍射峰, 其中 12.6°, 25.3°, 32.7°, 58.4° 的衍射峰分别对应水滑石材料的 (003), (006), (012) 和 (110) 晶面 [35—37]。此外, 镍离子的加入导致 (003) 晶面的衍射角向左平移, 表明 (003) 晶面的晶面间距增加。由布拉格公式计算得知, 样品 Ni₀Co₁-LDH, Ni₁Co₂-LDH, Ni₁Co₁-LDH, Ni₂Co₁-LDH 和 Ni₁Co₀-LDH 的晶面间距分别为 0.69, 0.74, 0.79, 0.75 和 0.75 nm; 与样品 Ni₀Co₁-LDH 相比, 镍离子的加入使样品 Ni₁Co₂-LDH, Ni₁Co₁-LDH 和 Ni₂Co₁-LDH 的 (003) 晶面间距明显增加, 而晶面间距的增加在某种程度上有助于提高材料的电化学性能 [38,39]。

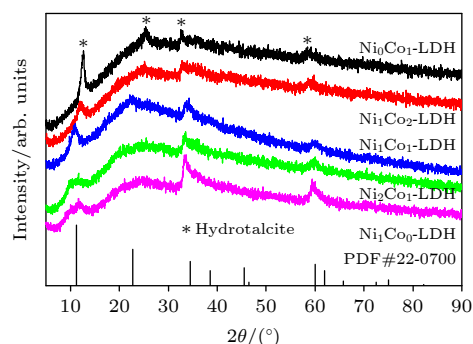


图 2 样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 2. XRD patterns of the samples.

图 3 给出了样品的扫描电镜图。可以看出, 样品呈现笼状多面体结构。ZIF-67 材料被逐渐刻蚀是由于金属硝酸盐中水解产生的氢离子破坏了 2-甲基咪唑和 Co²⁺ 之间的配位, 使得 ZIF-67 缓慢溶解, 随后 ZIF-67 释放的 Co²⁺ 被溶液中的氧气和硝酸根离子进一步氧化成 Co³⁺, 而 Co²⁺/Co³⁺ 和 Ni²⁺

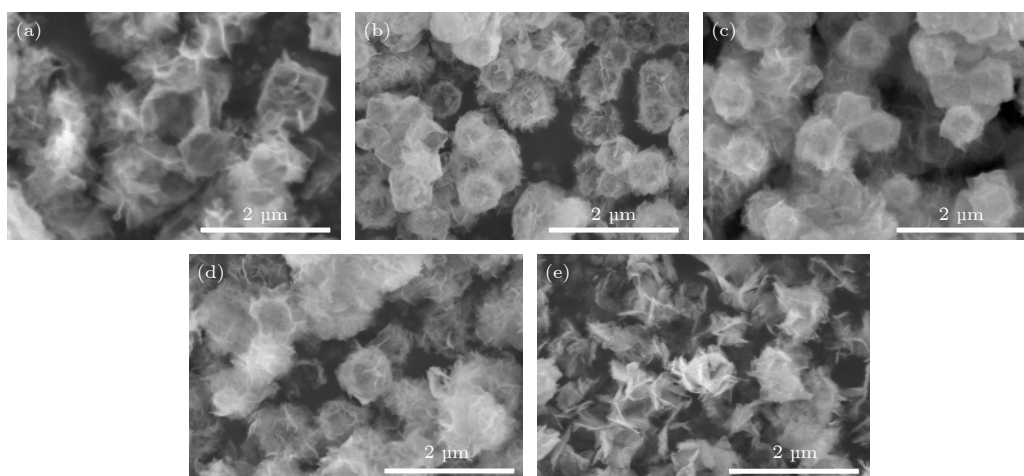


图 3 样品的扫描电镜图 (a) Ni₀Co₁-LDH; (b) Ni₁Co₂-LDH; (c) Ni₁Co₁-LDH; (d) Ni₂Co₁-LDH; (e) Ni₁Co₀-LDH

Fig. 3. SEM images of the samples: (a) Ni₀Co₁-LDH; (b) Ni₁Co₂-LDH; (c) Ni₁Co₁-LDH; (d) Ni₂Co₁-LDH; (e) Ni₁Co₀-LDH.

共沉淀形成 NiCo-LDH 并缓慢沉积在 ZIF-67 表面. 随着硝酸盐反应的进行, ZIF-67 最终被完全消耗, 所形成的 NiCo-LDH 成功复制出 ZIF-67 材料所特有的多面体结构, 最终成为中空纳米笼状多面体结构 [28,40,41]. 正如图 3 所示, 镍、钴硝酸盐共同刻蚀得到的 Ni₁Co₂-LDH, Ni₁Co₁-LDH, Ni₂Co₁-LDH 保持了较好的多面体结构形貌. 这些由纳米片组成的中空纳米笼结构具有较大的可利用表面积, 能提供更多活性位点参与电化学反应, 有助于提高电极材料的电化学储能性能. 图 4 为样品 Ni₁Co₁-LDH

的能谱分析. 可以看出, Co 和 Ni 元素均匀地分布在样品中. 随着硝酸镍加入量的增加, 样品中 Ni/Co 的摩尔比明显增大 (如表 1 所列).

图 5 为样品的透射电镜图. 其中, 图 5(a) 展现了金属有机骨架材料 ZIF-67 的多面体结构. 样品 Ni₀Co₁-LDH, Ni₁Co₁-LDH, Ni₂Co₁-LDH 和 Ni₁Co₀-LDH 呈现出由纳米片构建成的中空多面体结构 (如图 5(b)—图 5(f)). 纳米片构筑的中空多面体笼状结构具有较大的可利用表面积, 能够增加电解液与电极材料的接触面积, 提供更多的活性位点参与

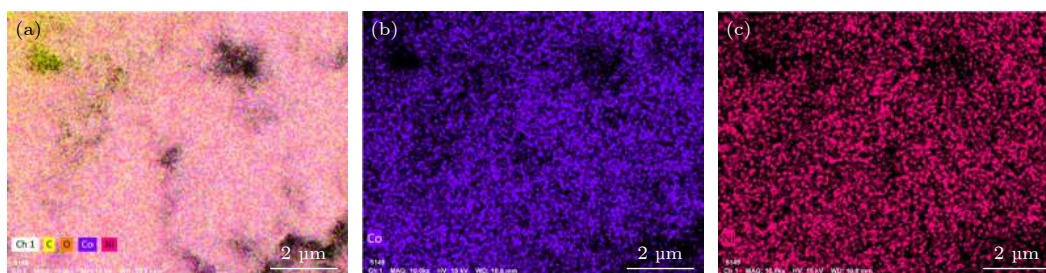


图 4 样品 Ni₁Co₁-LDH 的能谱分析 (a) 总图; (b) Co 元素; (c) Ni 元素

Fig. 4. EDS profiles of the sample Ni₁Co₁-LDH: (a) Total mapping; (b) Co element; (c) Ni element.

表 1 样品的孔结构参数

Table 1. Pore structure parameters of the samples.

Sample	Ni/Co molar ratio	BET specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume (meso)/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore width/nm	Average pore width (meso)/nm
Ni ₀ Co ₁ -LDH	0	81.4	0.443	18.2	17.5
Ni ₁ Co ₂ -LDH	0.18	112.7	0.600	17.9	16.5
Ni ₁ Co ₁ -LDH	0.39	182.6	0.954	17.9	16.3
Ni ₂ Co ₁ -LDH	0.45	194.3	0.973	17.8	15.4
Ni ₁ Co ₀ -LDH	2.37	233.3	0.913	13.2	11.5

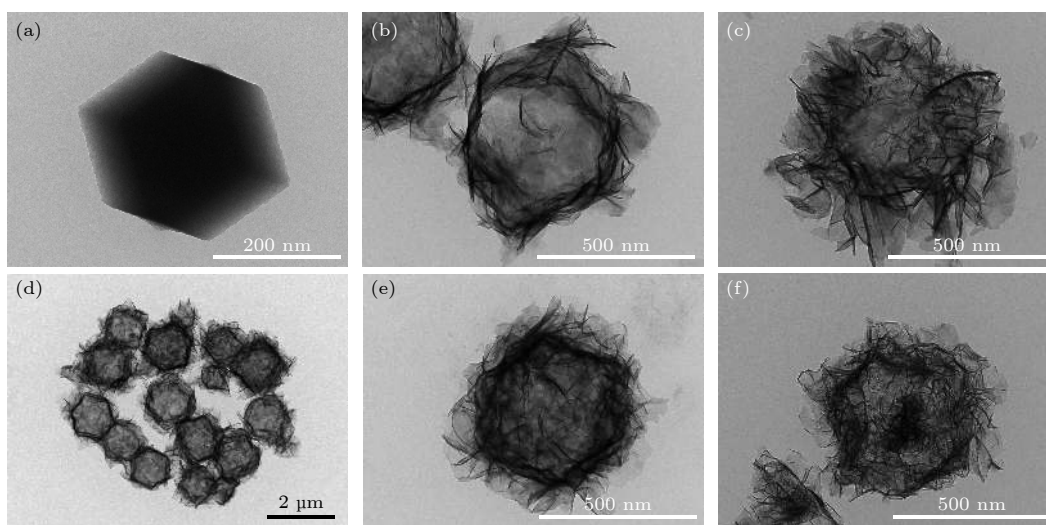


图 5 样品的透射电镜图 (a) ZIF-67; (b) Ni₀Co₁-LDH; (c) Ni₁Co₁-LDH; (d) Ni₂Co₁-LDH; (e) Ni₂Co₁-LDH; (f) Ni₁Co₀-LDH

Fig. 5. TEM images of the samples: (a) ZIF-67; (b) Ni₀Co₁-LDH; (c) Ni₁Co₁-LDH; (d) Ni₂Co₁-LDH; (e) Ni₂Co₁-LDH; (f) Ni₁Co₀-LDH.

电化学反应,降低电解质离子在纳米片层间的离子扩散阻力.

图 6(a) 为样品的氮气吸附/脱附等温曲线. 样品的等温线形态相似, 均为 IV 型等温线. 当相对压力较高时 ($0.5 < P/P_0 < 1$), 样品出现明显的 H3 型滞后回环, 且随着镍离子含量的增加, 样品的滞后回环更为明显, 说明样品中存在丰富的介孔孔道; 在相对压力趋近 1.0 时, 样品对氮气的吸附量显著增加, 说明样品中存在一定大孔. 图 6(b) 为通过 BJH 模型得到的样品的孔径分布图. 结合图 6(a) 和图 6(b) 得知: 样品表现出典型的多孔结构特征. 这些丰富的孔道是由于类水滑石纳米片堆叠时, 片与片之间形成介孔孔道, 而被硝酸盐刻蚀掉的 ZIF-67 则形成大孔孔道. 其中, 介孔为储能提供丰富的活性位点, 同时为电解液的传递扩散提供通道, 而大孔能有效储存电解液, 降低电解液的扩散距离.

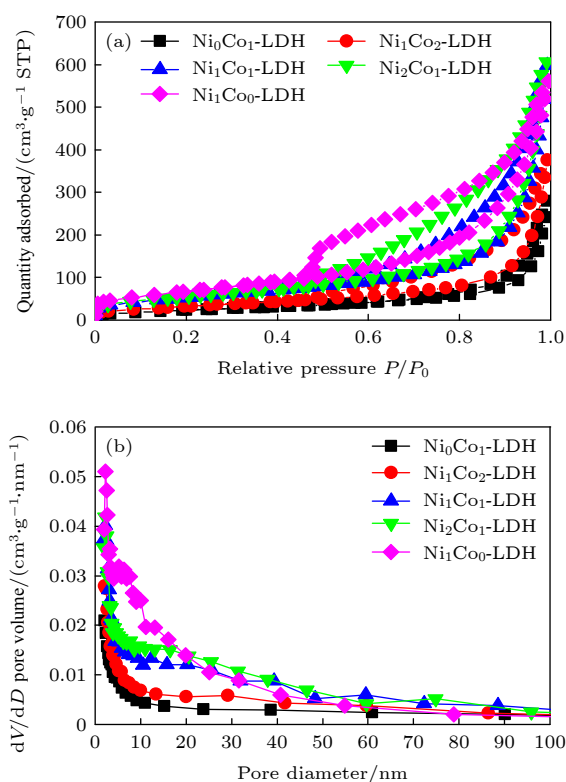


图 6 样品的 (a) 氮气吸附/脱附等温线和 (b) 孔径分布图
Fig. 6. (a) N_2 adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distributions of the samples.

表 1 列出了样品的孔结构参数. 样品 Ni_0Co_1-LDH 的比表面积为 $81.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 加入镍离子后, 样品 Ni_1Co_2-LDH , Ni_1Co_1-LDH , Ni_2Co_1-LDH 的比表面积分别为 112.7 , 182.6 和 $194.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明

镍离子的加入使得样品的比表面积增加, 并且随着镍含量的增加, 样品的比表面积逐渐增大. 高的比表面积意味着活性电极材料与电解液的接触面积更大, 为法拉第氧化还原反应提供更多的活性位点, 有利于提高电极材料的电化学性能. 此外, 通过 BJH 模型计算得知, 样品 Ni_0Co_1-LDH 的介孔孔容和平均介孔孔径分别为 $0.443 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 17.5 nm ; 加入镍离子后, 样品 Ni_1Co_2-LDH , Ni_1Co_1-LDH , Ni_2Co_1-LDH 的介孔孔容分别为 0.600 , 0.954 和 $0.973 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均介孔孔径分别为 16.5 , 16.3 和 15.4 nm . 这表明随着镍含量的增加, 样品的介孔孔容增大, 而大量的介孔结构可以缓解连续充放电过程中的体积变化, 有助于电解质离子的快速扩散, 从而提高材料的储能性能.

3.2 电化学性能

图 7 是样品在 -0.2 — 0.55 V 电位窗口内扫描速度从 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安 (CV) 曲线. CV 曲线具有一对氧化还原峰, 并且随着扫描速度的增加, CV 曲线的封闭积分面积增大, 表明 NiCo-LDH 是以赝电容方式进行储能的. 同一扫描速度下, 样品 Ni_2Co_1-LDH 的 CV 曲线具有最大的封闭积分面积, 说明其具有较大的电容值, 其次是 Ni_1Co_1-LDH , 而 Ni_0Co_1-LDH 的 CV 封闭积分面积最小. 由此表明, 镍组分的加入有利于提高材料的电化学性能.

图 8 为样品在不同电流密度的恒电流充放电 (GCD) 曲线. 样品的充放电曲线都具有充放电平台, 并与 CV 曲线中的峰值相匹配. 根据恒电流充放电所获得的参数计算比电容, 得出: 在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 样品 Ni_1Co_0-LDH , Ni_2Co_1-LDH , Ni_1Co_1-LDH , Ni_1Co_2-LDH 和 Ni_0Co_1-LDH 的比电容分别为 740 , 963 , 801 , 776 和 $331 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (如图 9(a) 所示). 其中, 样品 Ni_0Co_1-LDH 的电容值较低, 而 Ni_2Co_1-LDH 和 Ni_1Co_1-LDH 具有较大的电容值. 与已报道的 NiCo-LDH 基电极材料相比, 本文制备的 Ni_2Co_1-LDH 电极材料具有较高的比电容 (见表 2). 其原因在于, NiCo-LDH 的中空笼状多孔结构能够提供更多活性位点参与电化学反应, 从而有助于电化学储能性能的改善. 图 9(b) 是样品在不同电流密度下的比电容保留率. 当电流密度由 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 样品 Ni_2Co_1-LDH 和 Ni_1Co_1-LDH 具有较好的倍率性能. 样品 Ni_1Co_0-

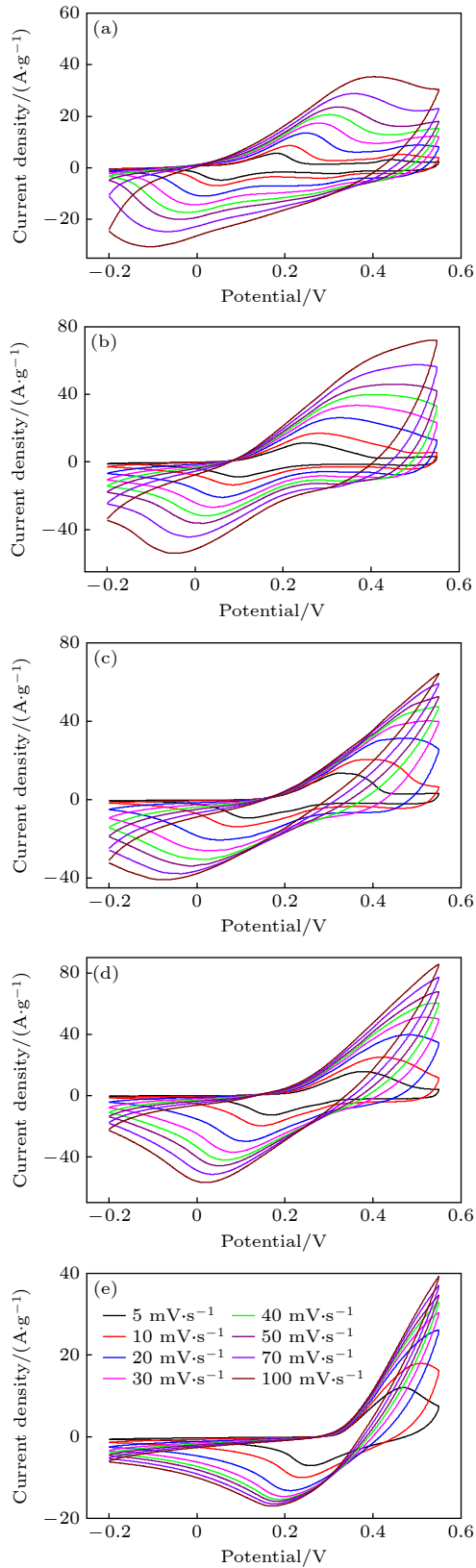


图7 样品在不同扫描速度下的循环伏安曲线 (a) $\text{Ni}_0\text{Co}_1\text{-LDH}$; (b) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{-LDH}$; (c) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$; (d) $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDH}$; (e) $\text{Ni}_1\text{Co}_0\text{-LDH}$

Fig. 7. CV curves of the samples at different scan rates: (a) $\text{Ni}_0\text{Co}_1\text{-LDH}$; (b) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{-LDH}$; (c) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$; (d) $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDH}$; (e) $\text{Ni}_1\text{Co}_0\text{-LDH}$.

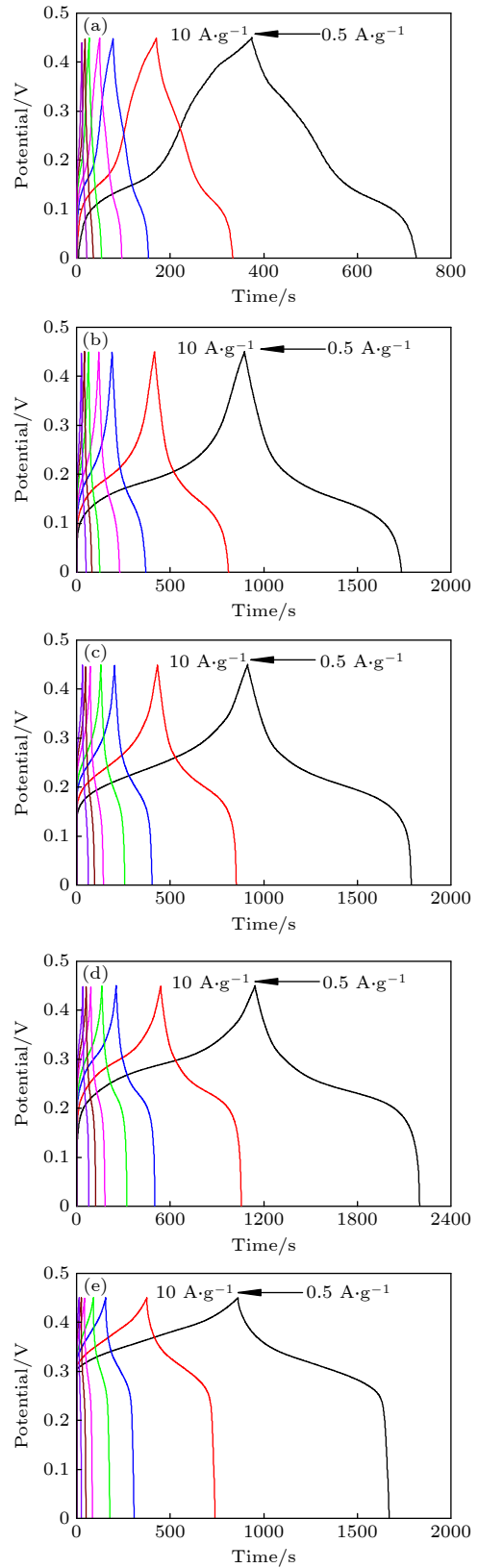


图8 样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线 (a) $\text{Ni}_0\text{Co}_1\text{-LDH}$; (b) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{-LDH}$; (c) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$; (d) $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDH}$; (e) $\text{Ni}_1\text{Co}_0\text{-LDH}$

Fig. 8. GCD curves of the samples at various current densities: (a) $\text{Ni}_0\text{Co}_1\text{-LDH}$; (b) $\text{Ni}_1\text{Co}_2\text{-LDH}$; (c) $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$; (d) $\text{Ni}_2\text{Co}_1\text{-LDH}$; (e) $\text{Ni}_1\text{Co}_0\text{-LDH}$.

表 2 NiCo-LDH 基电极材料的比电容值比较
Table 2. Comparison of specific capacitances of various NiCo-LDH based electrodes materials.

Sample	Electrolyte	Specific capacitance/(F·g ⁻¹)	Reference
Ni ₂ Co ₁ -LDH	2 M KOH	963 (0.5 A·g ⁻¹)	本文
MnO ₂ -2/NiCo-LDH/CC	1 M NaSO ₄	312 (0.2 A·g ⁻¹)	[42]
NiCo@BC	6 M KOH	606.4 (0.5 A·g ⁻¹)	[43]
Ni-Co LDH/NiNw	6 M KOH	466.6 (0.125 A·g ⁻¹)	[44]
NiCo LDH@Ni-CAT	1 M KOH	882 (1 A·g ⁻¹)	[45]
NCLDH@CNTs	6 M KOH	916.8 (1 A·g ⁻¹)	[46]
10%Ce-NiCo-LDH/CNT	1 M KOH	187.2 (1 A·g ⁻¹)	[47]
MnO ₂ /NiCo-LDH	6 M KOH	555.6 (1 A·g ⁻¹)	[48]

LDH 在电流密度为 0.5 A·g⁻¹ 时电容值为 740 F·g⁻¹, 而当电流密度增加至 10 A·g⁻¹ 时电容值大幅衰减至 240 F·g⁻¹, 体现出较差的倍率性能, 这归因于材料较大的电子转移阻力.

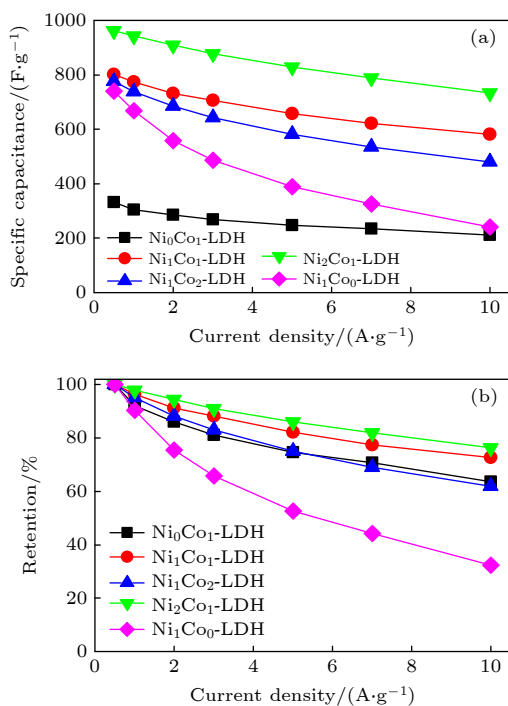


图 9 样品在不同电流密度下的 (a) 比电容和 (b) 电容保留率
Fig. 9. (a) Specific capacitances and (b) capacitance retentions of the samples under various current densities.

循环稳定性是评价超级电容器电极材料电化性能的重要指标. 图 10 是样品在电流密度为 15 A·g⁻¹ 时的循环稳定性能. 在循环初始阶段, 部分样品呈现电容性能的增加, 说明样品存在一个活化的过程. 在恒电流充放电 2000 次后, 样品 Ni₁Co₀-LDH, Ni₂Co₁-LDH, Ni₁Co₁-LDH, Ni₁Co₂-LDH 和 Ni₀Co₁-LDH 的电容保留率分别为 98.7%,

77.4%, 100.2%, 86.6% 和 88.6%. 由此表明, 样品 Ni₁Co₁-LDH 具有较好的循环稳定性. 尽管 Ni₂Co₁-LDH 具有较高的比电容值, 但在多次循环后其电容值衰减较快, 可能原因在于样品 Ni₂Co₁-LDH 的电子转移阻力相对较大 (如图 11(a) 所示), 以及在多次充放电过程中结构发生变化.

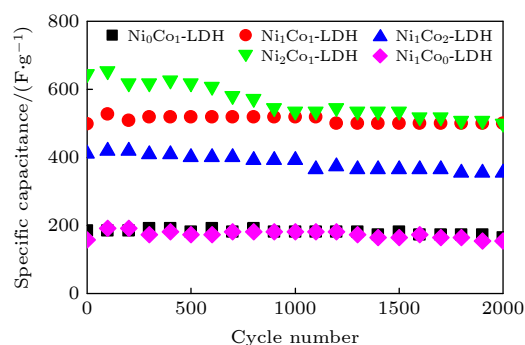


图 10 样品在电流密度为 15 A·g⁻¹ 下的循环稳定性能
Fig. 10. Cyclic performance of the samples at the current density of 15 A·g⁻¹.

图 11 是样品的交流阻抗谱图. 通常情况下, 交流阻抗谱图由高频区半圆弧和低频区直线组成, 其中半圆弧直径的大小反映电子转移阻力 (R_{ct}) 的大小, 而直线的斜率大小反映材料扩散阻力的大小. 随着钴含量的增加, 材料的电子转移阻力降低. 其中, 样品 Ni₂Co₁-LDH, Ni₁Co₁-LDH, Ni₁Co₂-LDH 的 R_{ct} 值分别为 1.40, 0.73 和 0.24 Ω . 由上可知, 镍组分的加入有助于形成镍钴双金属层状水滑石结构, 以及有效提高材料的电容值, 但同时也会导致材料电子转移阻力的增加. 样品 Ni₀Co₁-LDH 具有较低的电容值, 然而其电子转移阻力较小. 因此, 由于镍钴的协同效应和中空笼状多孔结构, 所制备的镍钴双金属水滑石样品表现出较好的储能性能.

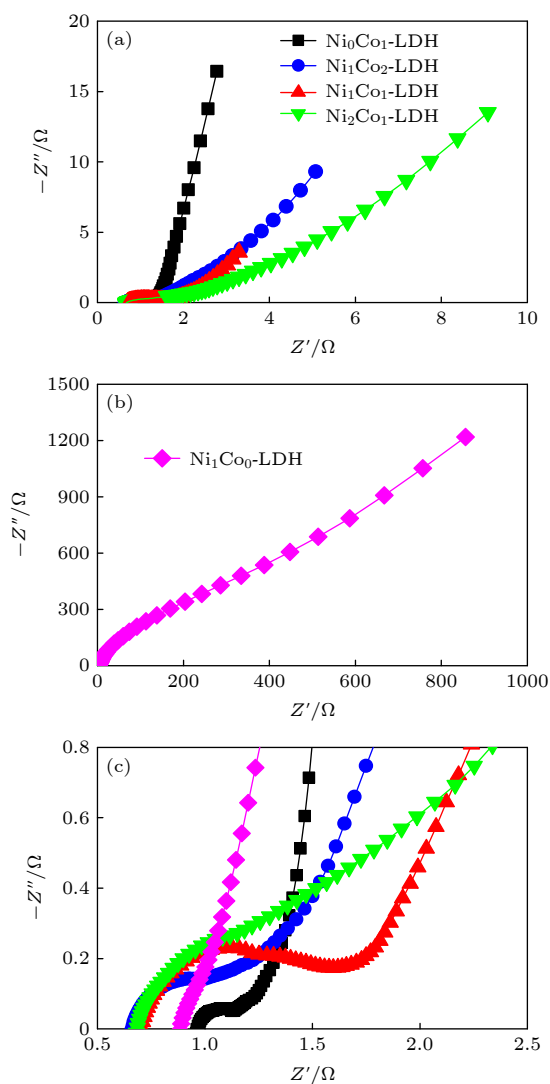


图 11 样品的 (a), (b) Nyquist 曲线和 (c) 高频区 Nyquist 曲线的放大图

Fig. 11. (a), (b) Nyquist curves and (c) the enlarged curves at the high frequency range of the samples.

综上所述, 样品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$ 具有较好的电化学性能, 原因可归纳如下: 1) 与单金属的水滑石电极材料相比, 镍钴双金属水滑石材料中镍钴会产生协同效应, 表现出更为优异的电化学性能; 2) 镍组分的引入可以有效地增加材料的表面积, 提供更多的活性位点, 进而提高材料的储能性能; 3) 随着镍含量的增加, 材料的电子转移阻力也会显著增加, 所以适当控制镍含量的加入可以使样品在获得较大比表面积的同时且具有较低电子转移阻力. 由于样品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$ 具有相对较高的比表面积 ($182.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和相对较低的电子转移阻力 (0.73Ω), 从而表现出较大的比电容值和较好的循环稳定性.

4 结论

以 ZIF-67 为模板, 通过调控镍、钴硝酸盐的质量比, 合成了具有中空笼状镍钴层状氢氧化物. 通过对材料的结构形貌和电化学性能进行分析, 结果表明: 所得中空多面体笼状结构镍钴氢氧化物有着丰富的介孔和大孔孔道以及较高的比表面积, 从而有助于增加电解液与电极材料的接触面积, 使得更多的活性位点参与电化学反应, 进而改善材料的储能性能; 当镍、钴盐质量比为 1:1 时, 样品 $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{-LDH}$ 表现出优异的电化学性能: 当电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其比电容为 $801 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 当电流密度增大至 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 仍保留 72.7% 的初始比电容值; 当电流密度为 $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 在恒电流充放电 2000 次后其比电容为初始电容的 100.2%.

参考文献

- [1] González A, Goikolea E, Barrena J A, Mysyk R 2016 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **58** 1189
- [2] Zha D S, Sun H H, Fu Y S, Ouyang X P, Wang X 2017 *Electrochim. Acta* **236** 18
- [3] Zhang L J, Hui K N, Hui S K, Lee H 2016 *J. Power Sources* **318** 76
- [4] Wang H T, Jin C, Liu Y N, Kang X H, Bian S W, Zhu Quan 2018 *Electrochim. Acta* **283** 1789
- [5] Cai Z X, Wang Z L, Kim J, Yamauchi Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804903
- [6] Li L, Liu X, Liu C, Wang H Z, Zhang J, Liang P, Wang H B, Wang H 2018 *Electrochim. Acta* **259** 303
- [7] Zang C, Deng M S, Cai S H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 128201 (in Chinese) [张诚, 邓明森, 蔡绍洪 2017 物理学报 **66** 128201]
- [8] Xiao P W, Meng Q H, Zhao L, Li J J, Wei Z X, Han B H 2017 *Mater. Des.* **129** 164
- [9] Liu D, Du P C, Wei W L, Wang H X, Liu P 2018 *J. Colloid. Interface Sci.* **513** 295
- [10] Feng Y Y, Li Y J, Yang W, Niu X D 2020 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **39** 2734 (in Chinese) [冯艳艳, 李彦杰, 杨文, 牛潇迪 2020 化工进展 **39** 2734]
- [11] Ryu I, Yang M H, Kwon H, Park H K, Do Y R, Lee S B, Yim S 2014 *Langmuir* **30** 1704
- [12] Shi P P, Li L, Hua L, Qian Q Q, Wang P F, Zhou J Y, Sun G Z, Huang W 2017 *ACS Nano* **11** 444
- [13] Shen K W, Ran F, Zhang X X, Liu C, Wang N J, Niu X Q, Liu Y, Zhang D J, Kong L B, Kang L, Chen S W 2015 *Synth. Met.* **209** 369
- [14] Nanwani A, Deshmukh K A, Sivaraman P, Peshwe D R, Sharma I, Dhoble S J, Swart H C, Deshmukh A D, Gupta B K 2019 *Npj 2 D Mater. Appl.* **3** 1
- [15] Xuan X Y, Qian M, Han L, Wan L J, Li Y Q, Lu T, Pan L K, Niu Y P, Gong S Q 2019 *Electrochim. Acta* **321** 134710
- [16] Feng Y Y, Huang H b, Zhang X J, Yi Y J, Yang W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 248202 (in Chinese) [冯艳艳, 黄宏斌, 张心桔, 易亚军, 杨文 2017 物理学报 **66** 248202]

- [17] Huang Q, Liu K Y, He F, Zhang S R, Xie Q L, Chen C 2017 *Trans. Nonferrous Met. Soc.* **27** 1804
- [18] Huang W G, Zhang A T, Li X R, Tian J M, Yue L J, Cui L, Zheng R K, Wei D, Liu J Q 2019 *J. Power Sources* **440** 227123
- [19] Xu J, Ma C J, Cao J Y, Chen Z D 2017 *Dalton Trans.* **46** 3276
- [20] Xiao Z Y, Bao Y X, Li Z J, Huai X D, Wang M H, Liu P, Wang L 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 1086
- [21] Yang Z, Wang X M, Zhang H, Yan S H, Zhang C, Liu S X 2019 *ChemElectroChem* **6** 4456
- [22] Cheng C, Wei C Z, He Y Y, Liu L Y, Hu J Y, Du W M 2021 *J. Energy Storage* **33** 102105
- [23] Li X Y, Yu L, Wang G L, Wan G P, Peng X G, Wang K, Wang G Z 2017 *Electrochim. Acta* **255** 15
- [24] 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, Wang L, Hu S Q, Sun D F, Zhou H C 2019 *ACS Nano* **13** 7024
- [25] Xu Y Q, Hou S J, Yang G, Wang X J, Lu T, Pan L K 2018 *Electrochim. Acta* **285** 192
- [26] Yu L, Hu H, Wu H B, Lou X W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604563
- [27] Hu H, Guan B Y, Xia B Y, Lou X W 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 5590
- [28] Liu D, Wan J W, Pang G S, Tang Z Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1803291
- [29] Rashti A, Lu X, Dobson A, Hassani E, Feyzbar-Khalkhali-Nejad F, He K, Oh T S 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 1537
- [30] Liu K, Yu M L, Wang H Y, Wang J, Liu W P, Hoffmann M R 2019 *Environ. Sci. Technol.* **53** 6474
- [31] Zhu Y Y, Zhou Y N, Zhang X, Sun Z G, Jiao C Q 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2001889
- [32] Li R, Che R, Liu Q, Su S Z, Li Z S, Zhang H S, Liu J Y, Liu L H, Wang J 2017 *J. Hazard. Mater.* **338** 167
- [33] Song X K, Jiang Y, Cheng F, Earnshaw J, Na J, Li X P, Yamauchi Y 2021 *Small* **17** 2004142
- [34] Hou S Y, Lian Y, Bai Y Q, Zhou Q P, Ban C L, Wang Z F, Zhao J, Zhang H H 2020 *Electrochim. Acta* **341** 136053
- [35] Wu H, Zhang Y N, Yuan W Y, Zhao Y X, Luo S H, Yuan X W, Zheng L X, Cheng L F 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 16617
- [36] Wang D, Tian L Y, Li D W, Xu Y, Wei Q F 2020 *J. Electroanal. Chem.* **873** 114377
- [37] Liu Y X, Wang Y Z, Shi C J, Chen Y J, Li D, He Z F, Wang C, Guo L, Ma J M 2020 *Carbon* **165** 129
- [38] Tahir M. U, Arshad H, Xie W Y, Wang X L, Nawaz M, Yang C, Su X T 2020 *Appl. Surf. Sci.* **529** 147073
- [39] 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 2020 *Sustainable Energy Fuel* **4** 337
- [40] Zang Y, Luo H, Zhang H, Xue H G 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 1189
- [41] Jiang Z, Li Z P, Qin Z H, Sun H Y, Jiao X L, Chen D R 2013 *Nanoscale* **5** 11770
- [42] Liu L L, Fang L, Wu F, Hu J, Zhang S F, Luo H J, Hu B S, Zhou M 2020 *J. Alloys Compd.* **824** 153929
- [43] Yang F, Chu J, Cheng Y P, Gong J F, Wang X Q, Xiong S X 2021 *Chem. Res. Chin. U.* **37** 772
- [44] Wan H Z, Li L, Xu Y, Tan Q Y, Liu X, Zhang J, Wang H B, Wang H 2018 *Nanotechnology* **29** 194003
- [45] Li Y L, Li Q, Zhao S H, Chen C, Zhou J J, Tao K, Han L 2018 *ChemistrySelect* **3** 13596
- [46] Lv Z J, Zhong Q, Bu Y F 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800438
- [47] DinariI M, Allami H, Momeni M M 2020 *Energy Fuel.* **35** 1831
- [48] Wu S H, Zhang J Z, Sun C, Chen J S 2020 *J. Inorg. Organomet. Polym.* **30** 3179

Fabrication and electrochemical properties of hollow cage-like nickel cobalt layered hydroxides with porous structure*

Yang Wen¹⁾²⁾ Ding Qian-Yao¹⁾ Zhai Dong-Mei¹⁾ Bo Kai-Wen²⁾
Feng Yan-Yan^{1)2)†} Wen Jie³⁾ He Fang¹⁾²⁾

1) (*Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

2) (*College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

3) (*College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)

(Received 10 June 2021; revised manuscript received 27 August 2021)

Abstract

Supercapacitors have attracted extensive attention in various storage devices due to their high power density, long life and friendly environment. Hence, improving the energy storage performances of electrode materials are of great significance for supercapacitors. Functional materials with specific nanostructures, as energy storage materials, can display excellent electrochemical performances, for they will provide rich electrochemically active sites, high specific surface area and enhance electrolyte contact area. Consequently, hollow cage-like nickel cobalt layered hydroxides (NiCo-LDH) are prepared via nitrate etching of ZIF-67 nanocrystals, and investigated as electrode materials of supercapacitor. The morphology, structure and electrochemical properties of the obtained materials are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, N_2 adsorption/desorption and a series of electrochemical tests (including cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge and AC impedance). The results show that the NiCo-LDH samples assembled by nanosheets present a porous structure with hollow cages and high specific area surfaces, which conduces to increasing the electroactive sites, enhancing the contact between the electrolyte and the electrode material, and thus significantly improving the electrochemical performance of the materials. With the mass ratio of nickel to cobalt salt being 1:1, the specific capacitance of Ni_1Co_1 -LDH is $801\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and a specific capacitance of $582\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ can still be maintained at a high current density of $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Moreover, the specific capacitance retention of Ni_1Co_1 -LDH is 100.2% after 2000 cycles at a current density of $15\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, displaying good electrochemical performance and great potential in supercapacitor applications.

Keywords: ZIF-67, nickel cobalt double hydroxides, porous structure, hollow cage

PACS: 82.45.Yz, 82.47.Uv

DOI: [10.7498/aps.71.20211100](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211100)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China (Grant Nos. 2017GXNSFBA198124, 2017GXNSFBA198193), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21606058), and the Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, China (Grant No. EMFM20211101).

† Corresponding author. E-mail: feng1988glut@163.com