

碳纳米管穿插 ZIF-67 衍生的镍钴锰硒化物及其电化学性能

郑佳红, 白 昕

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 超级电容器具有容量大、功率密度高、循环寿命长的优点, 在新能源存储和电动汽车等领域具有广泛的应用前景, 而电极材料是提高超级电容器性能的关键。以 ZIF-67 为模板, 通过简便的低温水热反应法以及热处理硒化法, 制备了 NiCoMnSe 电极材料, 并通过在 ZIF-67 模板中添加碳纳米管(CNT)或者氧化石墨烯(GO)来达到最佳的电化学性能。结果表明: 最佳的 NiCoMnSe/CNT 电极在 1 A/g 下的比电容为 624.0 F/g, 在 10 A/g 时的倍率性能为 90.1%。15 A/g 下循环 1 000 次的容量保持率为 88%。这种优异的电容性能归功于 CNT 的存在在 NiCoMnSe 周围引入了额外的介孔, 加强了电解质与活性材料之间的接触。由于超级电容器的非对称性, NiCoMnSe/CNT//活性炭器件在 800 W/kg 的功率密度下表现出较高的能量密度(43.3 W·h/kg), 并具有良好的容量保持率(1 000 次循环后保持 91.4%)。

关键词: 金属有机骨架; 碳纳米管; 过渡金属硒化物; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1733-13

网络出版时间: 2023-06-08



Carbon Nanotubes Interspersed with ZIF-67-Derived Nickel–Cobalt–Manganese–Selenides and Their Electrochemical Properties

ZHENG Jiahong, BAI Xin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Supercapacitors have a wide range of potential applications in new energy storage and electric cars due to their high capacity, high power density, and extended cycle life, and the electrode materials are a key to enhancing the supercapacitor performance. NiCoMnSe electrode materials were prepared by a simple low-temperature hydrothermal reaction method and a heat-treatment selenization method using ZIF-67 as a template. The optimum electrochemical performance was obtained via adding carbon nanotube (CNT) or graphene oxide (GO) to the ZIF-67 template. The results show that the optimum NiCoMnSe/CNT electrode has a specific capacitance of 624.0 F/g at 1 A/g and a multiplicative performance of 90.1% at 10 A/g. The capacity retention rate is 88% at 15 A/g for 1 000 cycles. This superior capacitive performance is attributed to the presence of CNT introducing additional mesopores around NiCoMnSe, thus enhancing the contact between the electrolyte and the active material. The NiCoMnSe/CNT/activated carbon device exhibits a high energy density (43.3 W·h/kg) at a power density of 800 W/kg and a good capacity retention (i.e., 91.4% after 1 000 cycles) due to the asymmetric nature of the supercapacitor.

Keywords: metal–organic frameworks; carbon nanotubes; transition metal selenide; supercapacitor; electrochemical performance

能源消耗的快速增长以及对清洁和可持续能源供应的需求, 正在增加对高效和强大的储能系统的要求^[1-2]。由于快速充电和放电、优良的功率密度和

长循环稳定性, 超级电容器(SCs)在现代电子产品中引起了极大的研究兴趣, 如混合动力汽车和便携式电子设备。然而, 与市面上的可充电电池相比, 它

收稿日期: 2022-12-11。 修订日期: 2023-02-28。

基金项目: 陕西省自然科学基金(2020JM-221); 国家自然科学基金(21607013); 陕西省重点研发项目(2022GY-358); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405, 300102312405, 300102312406); 大学生创新创业训练计划项目(S202210710247)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-12-11. Revised date: 2023-02-28.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

们存在能量密度低的问题。为了提高 SCs 的能量密度,且保持功率密度和循环寿命,就要研究具有大比表面积、良好导电性和优良稳定性的独特结构的新型电极。此外,组装成混合超级电容器(ASC)以增加工作电压窗口,从而实现能量密度的增强^[3–5]。

在众多的电极材料中,过渡金属硫化物(TMCs)因其优异的内在特性和良好的电化学性能而被广泛开发为电极材料。其中,过渡金属硒化物(1×10^{-3} S/m)具有高的电化学活性和良好的动力学性能,被认为是有前途的储能材料,如 CoSe_2 、 Fe_7Se_8 和 MoSe_2 等^[6–8]。富金属硒化物通过强电子离域引起的金属亚晶格上的类金属特性,表现出高的电容性能^[9–10]。过渡金属硒电极相比金属氢氧化物/氧化物/硫化物电极而言,有更高电子传导率是因为硒作为导电添加剂,在循环过程中发挥了积极的作用。此外,TMCs 中金属硒的键结合比金属氧化物中的金属氧和金属硫化物中的金属硫的要弱,可以在动力学上促进转化反应。

金属有机骨架(MOF)是一种多孔晶体材料,由金属离子和有机键配位形成,其形态可控,孔径可调,可用于电化学储能^[11]。利用 MOF 作为牺牲前驱体,通过几步热处理合成独特的中空或多层金属硫化物或金属硒化物是一种普遍的策略^[12]。独特的多孔结构可以通过缓解循环时电极的体积变化和团聚来提高电极的电化学性能。此外,由于双金属离子和更丰富的氧化还原活性中心的协同作用,多金属物种可以产生优异的电化学性能。类沸石型化合物(ZIF)以咪唑基为配体,是 MOF 中的一类,也具有多孔结构,形貌可以进行调剂。许多关于使用 MOF 衍生的纳米结构作为 SCs 电极的研究已经被报道。如:Wang 等^[13]采用 ZIF-67 MOF 作为模板,通过水热法和牺牲模板法合成了无定形的 CoNi_2S_4 纳米笼,4 A/g 时的比电容是 1890 F/g,循环稳定性好,10 A/g 时循环 5 000 圈电容保持率为 71.0%。Yang 等^[14]采用水热法以 Ni/Co 基 MOF 为模板,在泡沫镍上得到了核壳 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ 结构,在 1 A/g 时的比电容为 726 F/g,并且具有良好的速率能力(20 A/g 时电容保持率为 84%)。

然而,导电性能差和机械/化学稳定性等固有的局限性限制了 MOF 基材料的进一步发展。因此,多组分系统将 MOFs 与其他材料如碳纳米管(CNT)、氧化石墨烯(GO)等复合使用。CNT 具有良好的导电性和机械强度,可以提高材料的导电性和稳定结构,是目前应用最广泛的碳材料之一。更重要的是,CNT

的一维管状结构可以使离子快速扩散,加强离子与活性位点的接触,有利于提升电容性能^[15]。Liu 等^[16]通过原位两步水热反应法在 CNT 纤维上制备了垂直排列的镍钴硫化物纳米线。由于其丰富的 Faraday 氧化还原反应中心和良好的导电性, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNT}$ 电极具有 $2\,332.0\text{ F/cm}^3$ 的高体积电容。Tang 等^[17]以 ZIF-67 为原料,合成了 CNT 连接的 CoSe_2 纳米球($\text{CoSe}_2@\text{C}/\text{CNTs}$)的非破坏性空心多面体杂化材料。表现出较高的可逆容量(0.2 A/g 时约为 $470\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),即使在 10 A/g 时仍具有约 $373\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的倍率能力。

本工作以经典实验合成的 ZIF-67 为模板,利用简便的低温水热反应法以及热处理硒化法制备了 NiCoMnSe 电极材料,并通过往 ZIF-67 模板中添加 CNT 或者 GO 来达到最佳的电化学性能。当作为单电极使用时, $\text{NiCoMnSe}/\text{CNT}$ 电极在 1 A/g 下电容达 624 F/g,且拥有较高的倍率性能(在 10 A/g 电流密度保持 90.1%)。经过 1 000 次循环后,该电极的比电容保留率达到 88.0%,具有良好的稳定性。此外,以 $\text{NiCoMnSe}/\text{CNT}$ 为正极,以活性炭(AC)为负极的 ASC 在 0~1.6 V 的电位范围内具有很高的可逆性,在功率密度为 800 W/kg 时的能量密度为 $43.3\text{ W}\cdot\text{h/kg}$,在 5 A/g 循环 1 000 次后的容量保持率为 91.4%。

1 实验

1.1 样品制备

根据以前报道的方法,ZIF-67 多面体是以典型的步骤合成的^[18]。首先,将 8 mmol $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ 加入 50 mL 的甲醇溶液,磁力搅拌均匀,再将此溶液快速倒入混合有 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 50 mL 甲醇溶液,搅拌 1 h,形成均匀的悬浮液。然后,将得到的均匀混合溶液在 25 °C 保持 24 h。紫罗兰色产物用甲醇多次洗涤,离心收集,在 60 °C 真空干燥 12 h,制得 ZIF-67 粉末。

根据已有的报道^[19]合成了 ZIF-67/CNT (ZIF-67/GO)纳米复合材料。先将 50 mg CNT(25 mg GO)粉末加入 50 mL 的甲醇中,超声 1 h。然后将 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在上述溶液中超声 1 h。在另一个烧杯中,将 8 mmol $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ 分散在 50 mL 的甲醇中,并将该溶液与上述溶液混合。该混合物在室温搅拌 0.5 h,放置 24 h,用离心机收集产物粉末,用乙醇洗涤 3 次,在 60 °C 干燥 24 h 得到 ZIF-67/CNT (ZIF67/GO)。

把 80 mg 的 ZIF-67/CNT(ZIF-67、ZIF67/GO)粉

末加入 20 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺和 20 mL 的乙醇混合溶液中, 超声均匀。在另一个烧杯中, 将 80 mg 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 80 mg 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入 10 mL 的去离子水中, 搅拌均匀, 并将该溶液倒入上述溶液。把混合好的溶液转移到反应釜中, 在 90 °C 水热反应 2 h。离心收集粉末, 再用无水乙醇洗涤 3 次以上, 最后 60 °C 真空干燥至质量不变^[20]。得到产物 NiCoMn-OH/CNT(NiCoMn-OH、NiCoMn-OH/GO)。

将 NiCoMn-OH/CNT(NiCoMn-OH、NiCoMn-OH/GO)与 Se 粉按照质量比 1:2 称量后, 分别置于石英舟的两端。随后, 将石英舟放入管式炉, 500 °C 保温 2 h, Ar 气作为保护气体。待自然冷却后, 即获得 NiCoMnSe/CNT(NiCoMnSe、NiCoMnSe/GO)。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8AA25)分析样品的晶体结构。使用扫描电子显微镜(SEM, 日本日立 S-4800)观察样品的形貌。利用透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI Tecnai F30G2)分析样品的形貌、晶格以及晶格间距, 在原子尺度上观察样品的晶格缺陷。用 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo Scientific ESCALAB Xi+)分析分子结构、元素价态及化学键等信息。

1.3 电化学测试

通过混合 80%(质量分数, 下同)的活性材料、10%的乙炔黑和 10%的聚四氟乙烯(PTFE)来制备浆料, 然后将浆料涂敷于 1 cm^2 的泡沫镍上, 最后 70 °C 真空干燥至质量不变, 作为工作电极。采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华)测三电极体系和两电极体系的样品的储能性能。所有测试使用的电解液为 6 mol/L KOH。用 Pt 作对电极, 饱和甘汞作参比电极进行三电极测量。双电极体系中以 NiCoMnSe(NiCoMnSe/GO、NiCoMnSe/CNT)为正极, 活性炭(AC)做负极制成 ASC 器件。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

如图 1 所示为不同样品的 XRD 谱。从图 1 可见, 对于 NiCoMnSe 样品, 在 33.1°、44.8°、50.6°、61.9°处的衍射峰分别来自 Ni_3Se_4 相(JCPDS 18-0890)的($\bar{1}12$)、($\bar{1}14$)、(310)和($\bar{4}20$)晶面^[21]。此外, 在 30.4°、34.1°、37.6°处的衍射峰与 CoSe_2 相(JCPDS 09-0234)的(200)、(210)和(211)晶面相对应^[21]。在 32.7°、55.8°、58.4°处的衍射峰与 MnSe (JCPDS

11-0683)的(200)、(311)和(222)晶面相匹配^[21]。在 42.5°的衍射峰与 CoO (JCPDS 74-2391)的(200)晶面相匹配, 说明样品中少量的 Co^{2+} 转化为了 CoO 。与 NiCoMnSe 样品相比, NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 样品都与其具有相似的特征峰, 这说明 CNT 或 GO 的加入没有改变 NiCoMnSe 的结构^[22]。且 NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 的衍射峰较 NiCoMnSe 的衍射峰尖锐程度有适当的提高, 说明 CNT 或 GO 加入后, 样品的结晶性得到了提高。此外, NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 样品都在 26.3°处出现了明显的石墨碳(JCPDS 41-1487)的(002)晶面的特征衍射峰。但 NiCoMnSe/GO 中 C 的特征峰不明显, 主要是因为加入的 GO 的量比较少导致。

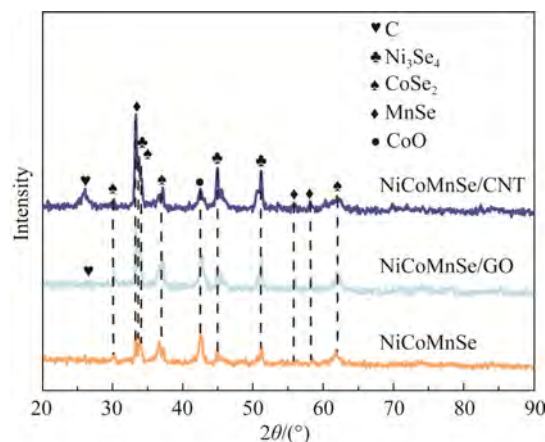


图 1 NiCoMnSe、NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of NiCoMnSe, NiCoMnSe/graphene oxide (GO) and NiCoMnSe/carbon nanotube(CNT)

2.2 微观形貌分析

图 2 为不同样品的 SEM 照片。图 2a 为 ZIF-67 的 SEM 照片。从图 2a 可以看出, 所制备的 ZIF-67 的形貌是菱形十二面体且表面光滑。图 2b 为图 2a 的高倍放大照片。从图 2b 可以看出, ZIF-67 的边缘长度约为 800~1 300 nm。图 2c 为 ZIF-67/GO 的 SEM 照片。从图 2c 可以看出, 堆积片层的 GO 生长在 ZIF-67 表面, 这主要是带负电荷的 GO 片层和带正电荷的金属离子(Co^{2+})之间的相互作用的结果^[23]。图 2d 为图 2c 的高倍放大照片。从图 2d 可以看出, ZIF-67 的形貌和尺寸都没有变化。图 2e 为 ZIF-67/CNT 的 SEM 照片。从图 2e 可以看出, 除了存在菱形十二面体形貌的 ZIF-67, 还存在 CNT, 且 CNT 的直径为 50~60 nm, 长度约为 3 μm。图 2f 为图 2e 的高倍放大照片。从图 2f 可以看出, ZIF-67 的形貌没有改变, 但是尺寸明显变小, 边缘长度约为 150 nm。

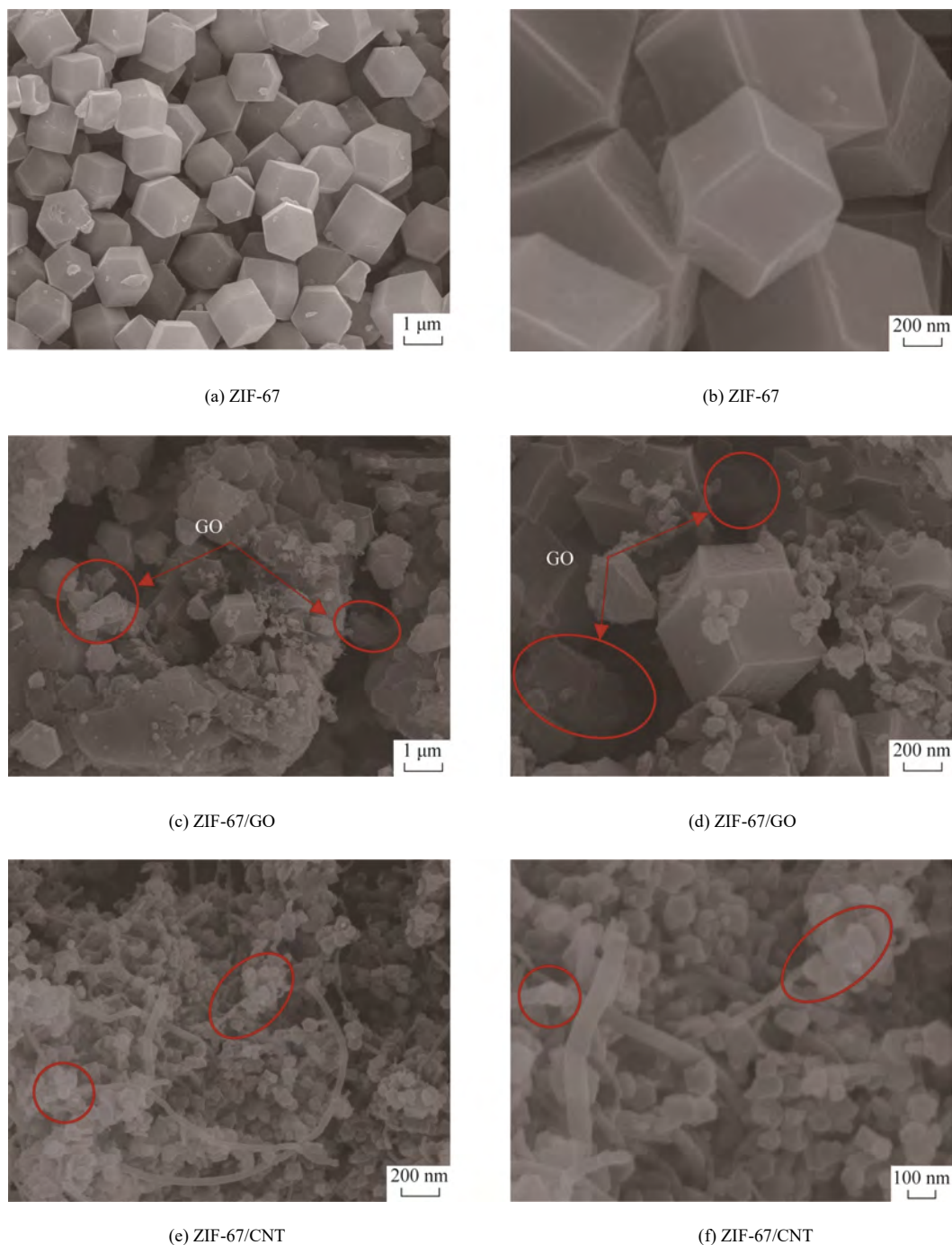


图2 ZIF-67、ZIF-67/GO 和 ZIF-67/CNT 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of ZIF-67、ZIF-67/GO and ZIF-67/CNT

NiCoMnSe/CNT 三元金属硒化物的形成如图 3 所示。首先, 根据之前的报道并稍微改变, 先合成 ZIF-67/CNT, 随后以 ZIF-67/CNT 为模板反应物和钴源, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为锰源, 采用简便的低温水热反应法制备了 NiCoMn-OH/CNT。在这一阶段, 存在的 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 的水解优先发生在 ZIF-67 模板周围。随后, 生成的 H^+ 进入 ZIF-67 骨架, 中断 $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ 与 Co^{2+} 的配

合, 释放 Co^{2+} 。生成的 Co^{2+} 被 O_2 和 NO^{3-} 部分氧化为 Co^{3+} 。然后 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 向外扩散, 与 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 共沉淀在模板表面形成 NiCoMn-OH/CNT^[20, 24–26]。随后, 再使用热处理硒化法, NiCoMn-OH/CNT 很好的转化为 NiCoMnSe/CNT。

图 4 为 NiCoMnSe、NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 的 SEM 照片。对于 NiCoMnSe, 从图 4a 可以看出, 硒化后的样品不再保留十二面体结构, 而是

变为颗粒, 颗粒直径约为 50~100 nm。图 4b 为 NiCoMnSe/GO 的 SEM 照片。从图 4b 可以看出, NiCoMnSe 周围分布着 GO 纳米片。图 4c 为 NiCoMnSe/CNT 的 SEM 照片。从图 4c 可以看出, 硒化后多面体结构的边角变得光滑, 其尺寸约为 180 nm, 但 CNT 仍嵌入在其中。CNT 连接多面体颗粒, 这种结构有利于提高材料的导电性^[27]。

图 5 为 NiCoMnSe/CNT 的 TEM 照片。图 5a 和图 5b 是不同放大倍数的 NiCoMnSe/CNT 的 TEM 照片。从图 5a 和图 5b 可以看出, 碳纳米管和 NiCoMnSe 纳米颗粒相连接, 这种结构可以提高电极的电导率^[28]。并且硒化后, 多面体形貌向类似球状转变。图 5c 为样品 NiCoMnSe/CNT 电子衍射 (SAED) 图像, 表明 NiCoMnSe/CNT 具有较好的结晶度。图 5d 为样品 NiCoMnSe/CNT 的高分辨 (HRTEM) 照片, 晶面间距为 0.27、0.26 nm 和 0.27 nm 的清晰晶格条纹分别对应 Ni_3Se_4 的 (112) 晶面、 CoSe_2 的 (210) 晶面和 MnSe 的 (200) 晶面。

2.3 XPS 分析

NiCoMnSe/CNT 的表面化学成分和元素价态通过 XPS 进行分析, 如图 6 所示。高分辨 Ni 2p 谱(图

6a) 和 Co 2p 谱(图 6b) 都具有 2 个自旋轨道双峰($2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$) 和 2 个卫星峰(Sat.)。位于 853.1 eV 和 869.9 eV 左右的峰与 Ni^{2+} 有关, 出现在 856.8 eV 和 873.9 eV 左右的 2 个峰与 Ni^{3+} 有关^[29-30]。781.0 eV 和 798.7 eV 的特征峰对应 Co^{2+} , 778.7 eV 和 794.2 eV 的特征峰对应 Co^{3+} ^[31] 表明 Ni 和 Co 都以 +2 价和 +3 价形式存在^[32-34]。此外, 在 Mn 2p 高分辨谱(图 6c) 中, 结合能位于 639.8 eV 和 651.8 eV 处出现的峰的间隔为 12.0 eV, 表明 Mn 以 +2 价形式存在^[35]。对于 Se 3d 高分辨谱如图 6d 所示, 结合能在 52.5 eV 和 54.4 eV 处表明存在金属-硒的分裂键, 分别代表 $\text{Se } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Se } 3d_{3/2}$ ^[36]。此外, 57.1 eV 处的峰值是由于 Se—O 成键结构(SeO_x) 的存在, 这主要是因为样品在储存时会不可避免的与空气中的氧气发生少量的氧化作用^[37]。此外, 在 O 1s 谱中(图 6e) 有 3 个峰, 分别为 531.0、529.2 eV 和 528.9 eV, 对应水分子中的氧(H—O—H)、羟基中的氧(X—O—H) 及金属氧键(X—O—X)^[21]。图 6f 为 NiCoMnSe/CNT 的 C 1s 高分辨谱, 分别为以 284.7、285.1 eV 和 286.2 eV 为中心的 3 个峰, 对应于 C—C 键、C—O 键和 C=O 键, 表明在 NiCoMnSe/CNT 中存在含氧碳材料官能团^[38]。

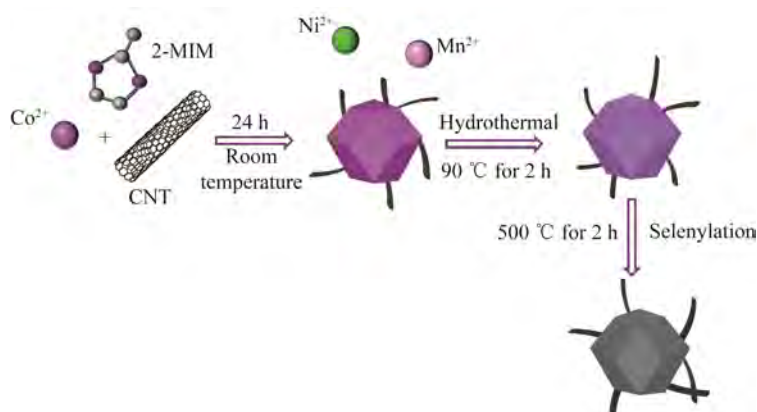
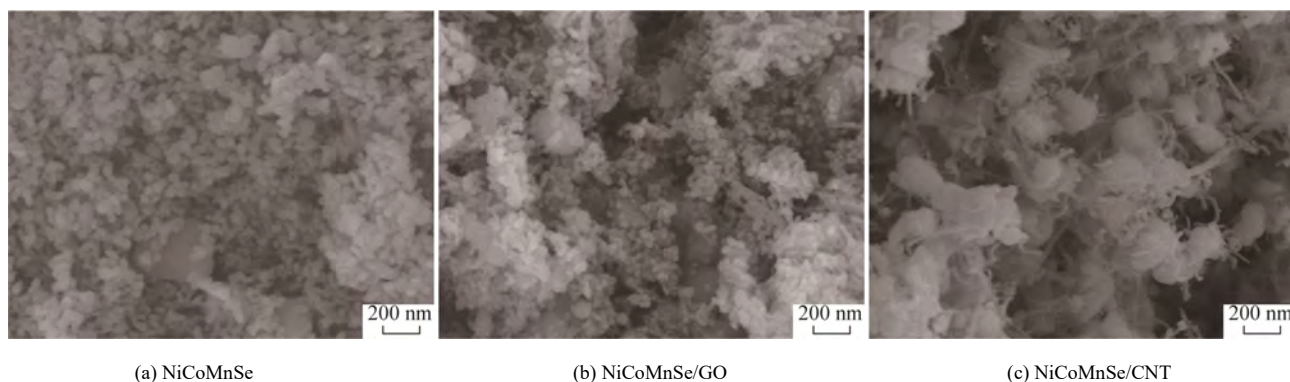


图 3 NiCoMnSe/CNT 三元金属硒化物的制备工艺

Fig. 3 Preparation process of NiCoMnSe/CNT ternary metal selenides



(a) NiCoMnSe

(b) NiCoMnSe/GO

(c) NiCoMnSe/CNT

图 4 NiCoMnSe, NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of NiCoMnSe, NiCoMnSe/GO and NiCoMnSe/CNT

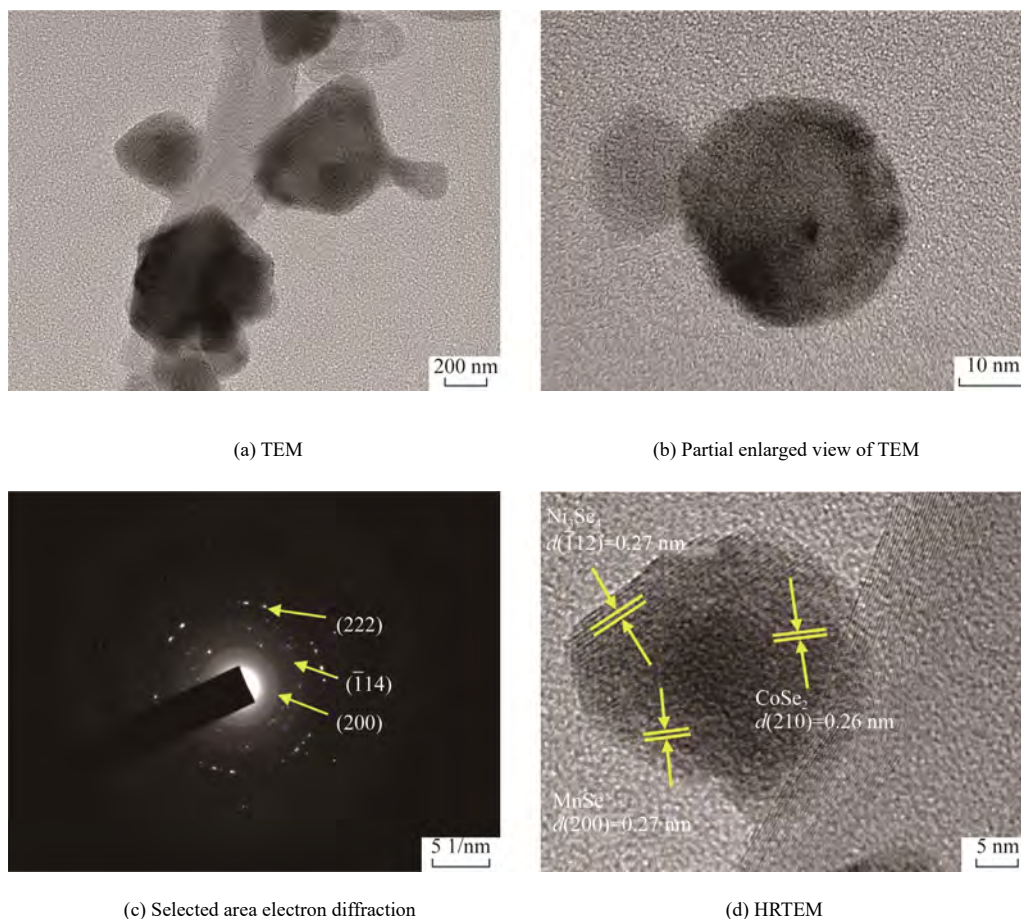


图 5 NiCoMnSe/CNT 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of NiCoMnSe/CNT

2.4 电化学性能分析

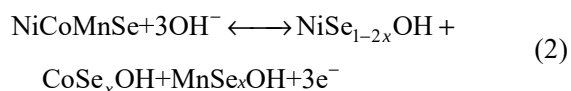
图 7a 为在扫描速率为 5 mV/s 时, NiCoMnSe、NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 3 个电极材料的循环伏安(CV)曲线对比图。由于系统内阻引起的过电位的存在, 充放电曲线的位置分别有所升高和降低^[39]。此外, NiCoMnSe/CNT 电极的 CV 曲线围成的面积最大, 因此其在 3 个样品中具有最大的电荷存储容量。NiCoMnSe/CNT 具有优越的比电容, 这可以归因于其独特的结构和组成。硒较低的电负性可以大大提高电极的导电性, 加速电子/离子的传输^[40]。此外, CNT 的管状结构提供了物理意义上的高导电且牢靠的导电脉络, 最大程度地促进电子转移和电荷传输^[17]。在电流密度为 1 A/g 时, NiCoMnSe、NiCoMnSe/GO 和 NiCoMnSe/CNT 的恒电流充放电(GCD)曲线如图 7b 所示。从图 7b 可以看出, NiCoMnSe/CNT 的放电时间比其他 2 个电极材料的放电时间长得多, 表明 NiCoMnSe/CNT 具有更高的比电容。这一结果与 CV 分析一致。根据式(1), 在电流密度为 1 A/g 下, 计算 NiCoMnSe、NiCoMnSe/GO 和

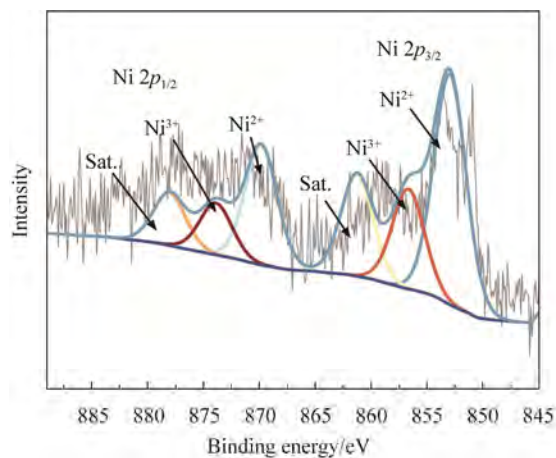
NiCoMnSe/CNT 的比电容分别为 341.0、312.1 F/g 和 624.0 F/g。

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

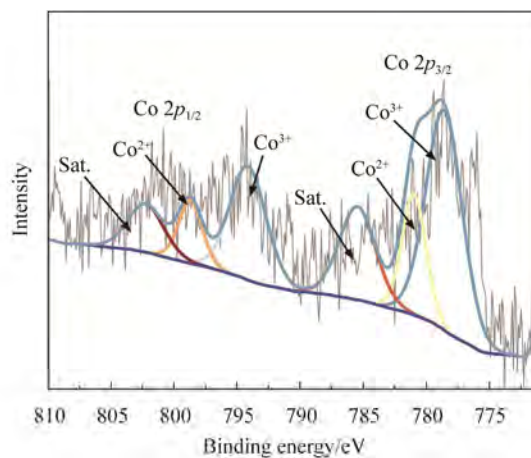
式中: $C(\text{F/g})$ 为比电容; $I(\text{A})$ 为放电电流; $\Delta t(\text{s})$ 为放电时间; $m(\text{g})$ 为活性物质的质量; $\Delta V(\text{V})$ 为放电的电位范围。

为了更好的研究 NiCoMnSe/CNT 电极材料的电化学性能, 对其进一步进行了电化学性能表征。在不同扫描速率下, NiCoMnSe/CNT 电极的 CV 曲线如图 8a 所示。当扫描速率从 5 mV/s 增加到 100 mV/s、相应的峰电流适当增大, CV 曲线的形状基本保持良好的速率能力。此外, 随着扫描速率的增加, 氧化还原峰逐渐向两端偏移, 这归因于快速氧化还原过程中内阻对离子扩散的阻碍^[41]。碱性电解质中电荷储存机制遵循的氧化还原反应如下^[42]:

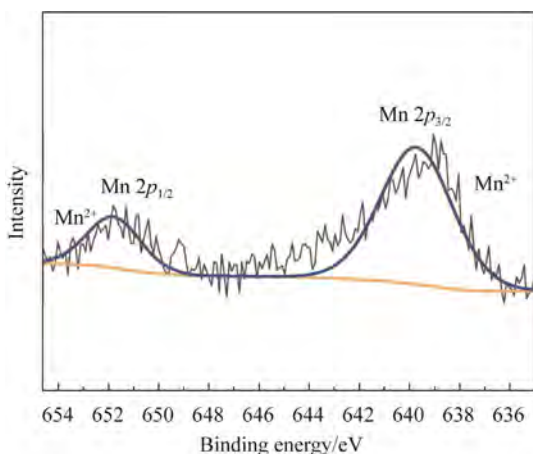




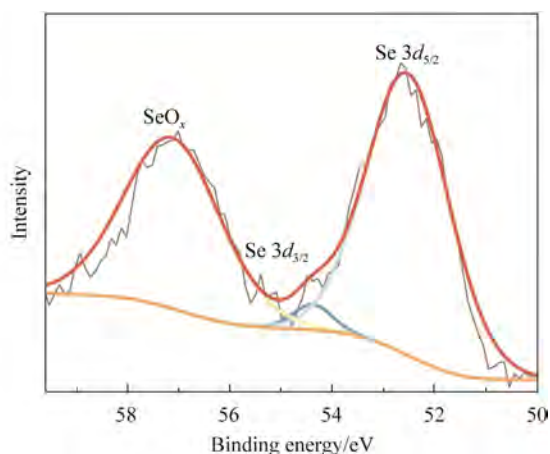
(a) Ni 2p



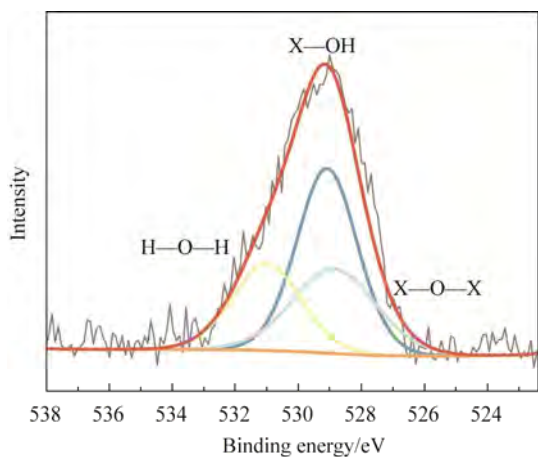
(b) Co 2p



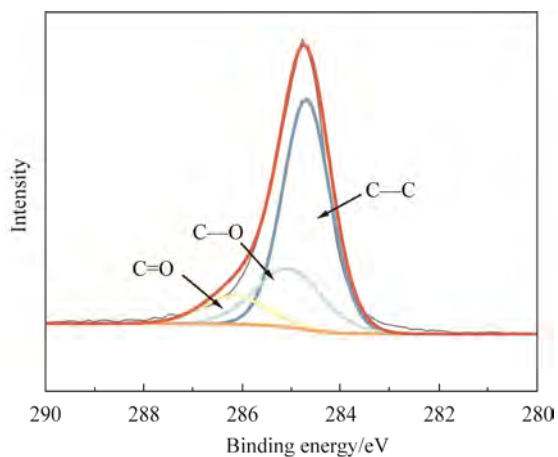
(c) Mn 2p



(d) Se 3d



(e) O 1s



(f) C 1s

图 6 NiCoMnSe/CNT 的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectra of NiCoMnSe/CNT

在不同电流密度下, NiCoMnSe/CNT 电极材料的 GCD 曲线如图 8b 所示。从图 8b 可见, 在充放电过程中曲线上出现了明显的电势平台, 这也对应

着 CV 测试中氧化还原反应行为, 即电极的 Faraday 赝电容特性^[43]。此外, GCD 曲线均具有良好的对称性, 这与 NiCoMnSe/CNT 电极良好的 Coulomb 效率

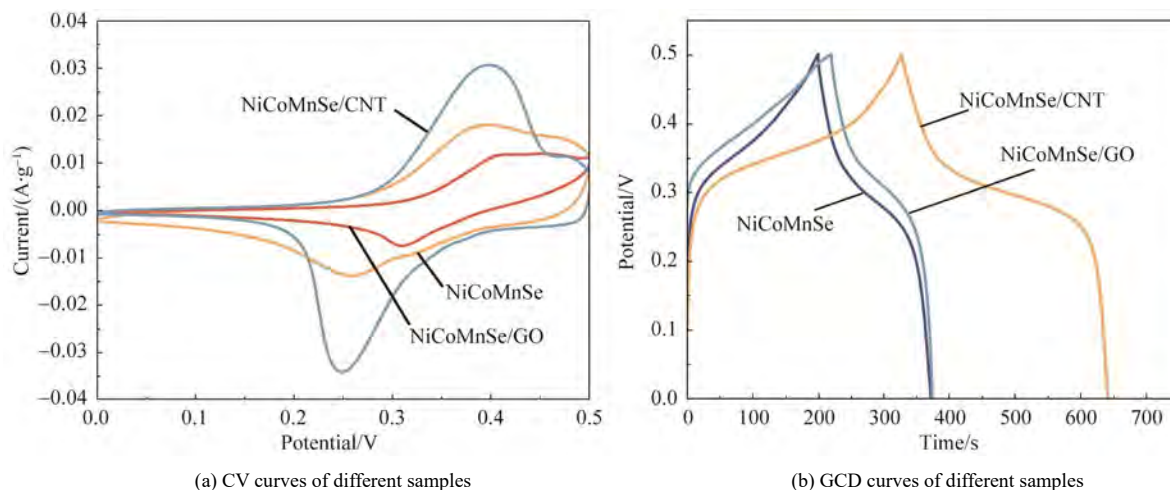


图 7 不同样品的 CV 和 GCD 曲线

Fig. 7 Cyclic voltametry (CV) and galvanostatic charge/discharge (GCD) curves of different sample

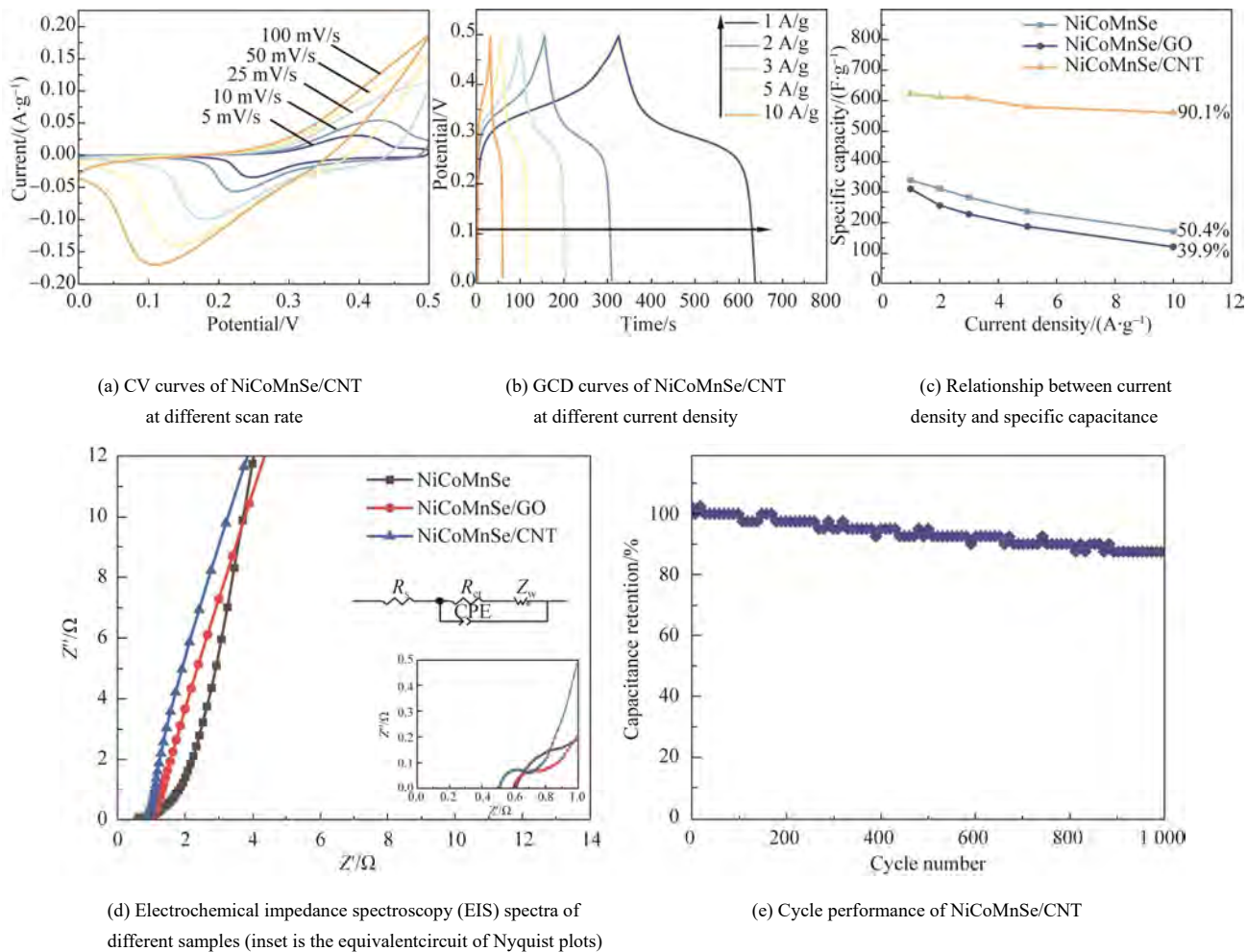


图 8 NiCoMnSe/CNT 电极材料的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical properties of NiCoMnSe/CNT electrode materials

和显著的电化学可逆性有关。根据图 8b, 结合式(1), 在电流密度为 1、2、3、5、10 A/g 时, 可以计算出 NiCoMnSe/CNT 的比电容为 624.0、613.2、611.0、581.4 F/g 和 562.0 F/g。3 个电极材料的倍率性能如

图 8c 所示。从图 8c 可以看出, 当比电流从 1 A/g 增加到 10 A/g 时, NiCoMnSe/CNT 的倍率性能保持在 90.1%, 远高于 NiCoMnSe (50.4%) 和 NiCoMnSe/GO (39.9%)。

为了探索 3 种电极材料的导电性, 进行了交流阻抗谱测试(EIS)。图 8d 为 3 种电极材料的 Nyquist 曲线。3 条曲线均存在高频区的半圆和低频区的斜线。等效串联电阻(R_s), 包括电极材料和电解质的固有电阻以及活性材料和集流体之间的接触电阻, 用在高频下与 X 轴的交点表示。电极/电解质界面的电荷转移电阻(R_{ct})由半圆的直径表示, 而直线则与 Warburg 扩散电阻(Z_w)有关。通过拟合获得的 EIS 谱的相应等效电路图见图 8d 的插图。根据拟合结果, NiCoMnSe/CNT 电极的 R_s 为 $0.51\ \Omega$, 小于 NiCoMnSe 电极($0.61\ \Omega$)和 NiCoMnSe/GO 电极($0.60\ \Omega$)。NiCoMnSe/CNT 的 R_{ct} 值最小($0.08\ \Omega$), 说明其具有最低的界面电荷传输电阻, 电子转移动力学最快。NiCoMnSe/CNT 具有较低的串联电阻和较快的电荷转移速率, 这归因于硒化物有较好的导电性。此外, CNT 以穿插的形式连接多面体颗粒, 形成了三维互联结构, 这种结构有利于提高材料的导电性。同时, CNT 的加入为电极材料引入了额外的介孔和开放的孔道, 避免了纳米多面体的严重团聚, 有利于电解液快速扩散,

增加了活性物质与电解液的有效接触面积。CNT 和 GO 加入后材料的粒径减小, 整个电极材料比表面积的增大进一步加速了离子的迁移。其次, Ni、Co、Mn 三元金属硒化物之间的协同效应也可以为氧化还原反应提供足够的活性位点^[30]。从图 8d 还可以看出, 在高频区 NiCoMnSe/CNT 电极的斜率比 NiCoMnSe 电极和 NiCoMnSe/GO 电极的斜率高, 表明其具有更快的离子扩散能力。

图 8e 为在电流密度为 $15\ \text{A/g}$ 时, NiCoMnSe/CNT 的循环稳定性曲线。从图 8e 可以看出, NiCoMnSe/CNT 在 1 000 次循环后的电容保留率为 88%, 表明 NiCoMnSe/CNT 电极具有良好的循环稳定性。

图 9a~图 9c 为循环测试后 NiCoMnSe/CNT 电极表面的 SEM 和 TEM 照片。碳纳米管和 NiCoMnSe 纳米颗粒仍然可以被观察到连接在一起, 形貌未发生变化, 表明电极材料具有很好的稳定性。图 9d 为循环测试后 NiCoMnSe/CNT 电极的 XRD 谱。从图 9d 可见, Ni_3Se_4 、 CoSe_2 和 MnSe 的衍射峰, 说明样品循环测试后电极材料的结构和成分并未发生变化, 这与循环测试后 SEM 和 TEM 的结果相一致。

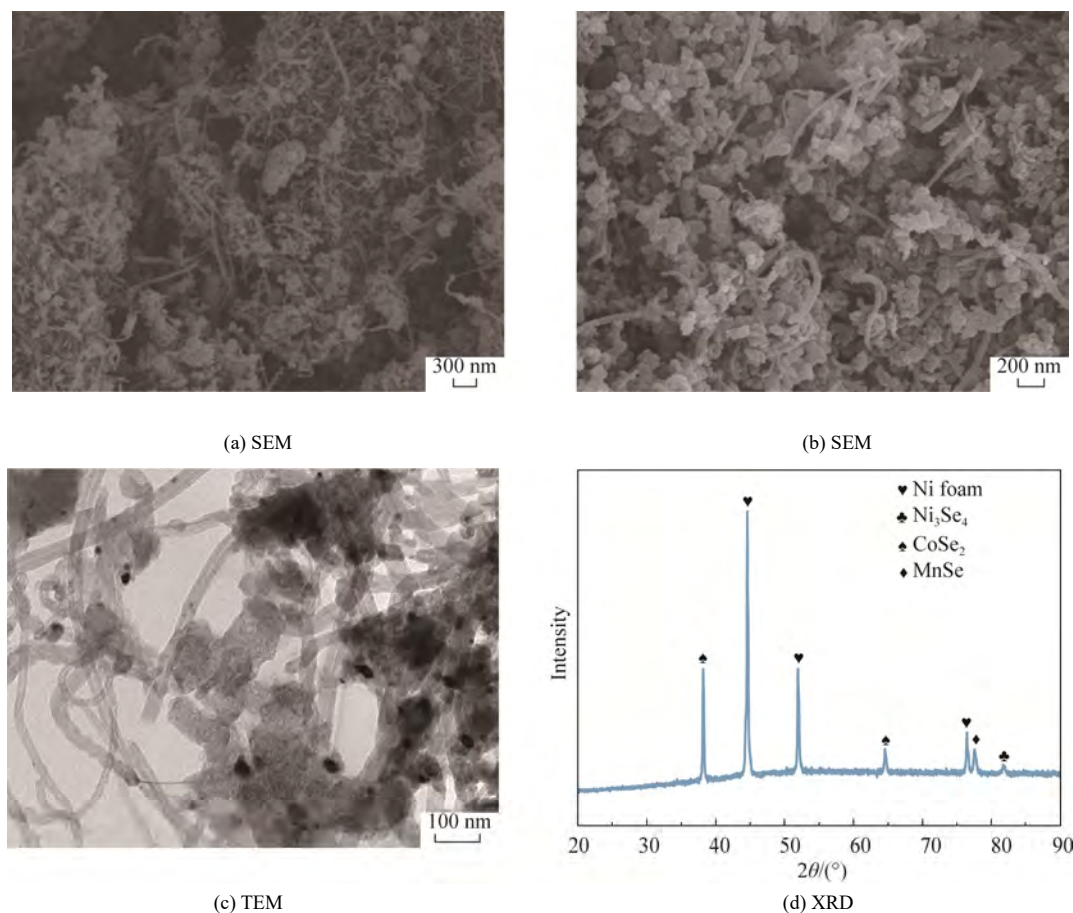


图 9 循环充放电测试后 NiCoMnSe/CNT 样品的形貌表征和 XRD 谱

Fig. 9 Morphology characterization and XRD patterns of NiCoMnSe/CNT samples after cyclic charge-discharge test

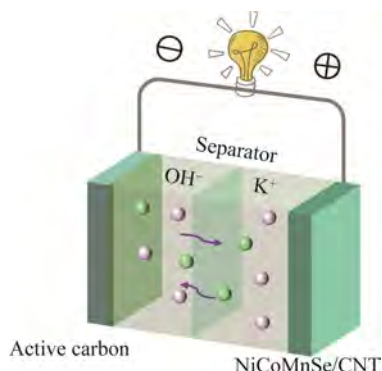
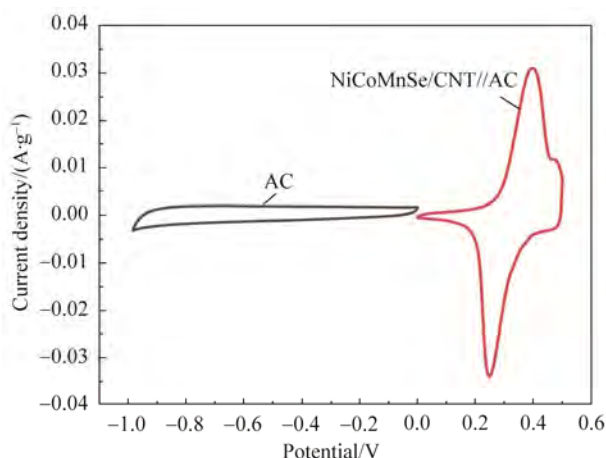
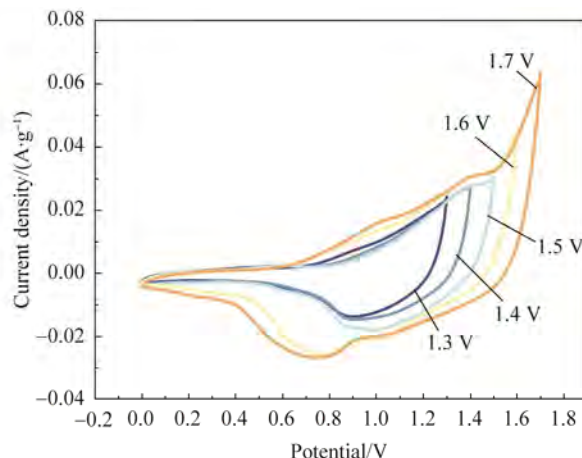


图 10 NiCoMnSe/CNT//AC 混合型超级电容器的示意图
Fig. 10 Schematic illustration of as-assembled NiCoMnSe/CNT//activated carbon (AC) asymmetrical supercapacitor (ASC) device

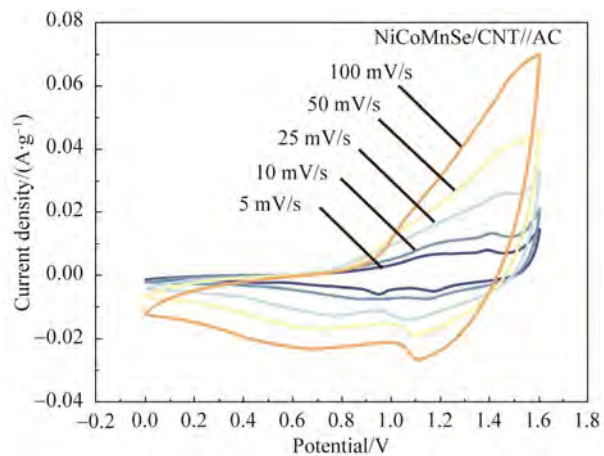
为了进一步评估合成的 NiCoMnSe/CNT 材料的实际应用价值, 由 NiCoMnSe/CNT 作为正极和 AC 作为负极组装了一种器件, 相应的原理图如图 10 所示。扫描速率为 5 mV/s 时 NiCoMnSe/CNT 和 AC 分别在三电极体系下的 CV 曲线如图 11a 所示。



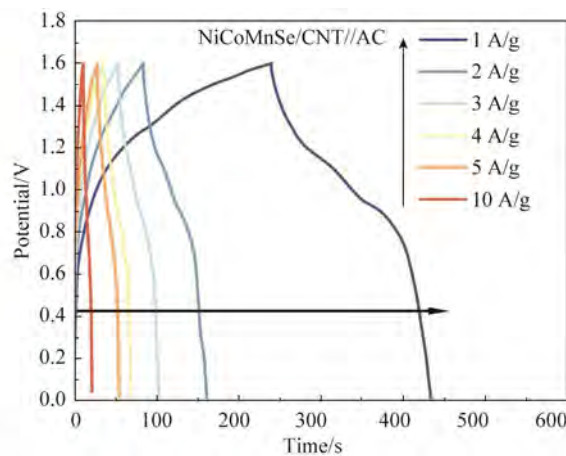
(a) CV curves of three electrode system NiCoMnSe/CNT and AC at 5 mV/s



(b) CV curves of ASC under different voltage windows at 50 mV/s



(c) CV curves of ASC at different scanning rates



(d) GCD curves of ASC at different current density

图 11 混合型超级电容器装置 ASC 的电化学性能

Fig. 11 Electrochemical performance diagrams of ASC

从图 11a 可以看出, NiCoMnSe/CNT 和 AC 的稳定电压窗口分别为 0~0.5 V 和 -1~0 V, 证明了正、负电极之间具有合理的电压匹配关系, 适合装备 ASC 器件。由图 11b 可见, 当电压为 1.7 V 时, 出现了明显的极化, 说明 0~1.6 V 的电位窗口为 CV 测试的稳定的电压窗口。图 11c 为 ASC 器件在不同扫描速率下的循环伏安曲线, CV 形状保持良好, 表明 NiCoMnSe/CNT//AC 具有快速电荷传输特性和良好的倍率性能。图 11d 为 ASC 器件在不同电流密度下的 GCD 曲线, 电流密度范围为 1~10 A/g。由于存在电容型和电池型的行为, GCD 曲线在充电和放电过程中表现出非线性和准三角形的形式, 并具有高度可逆的电化学特性^[22]。在 GCD 曲线中, 当电流密度分别为 1、2、3、4、5 A/g 和 10 A/g 时, 容量分别为 122.2, 97.1, 93.2, 84.4, 83.0 F/g 和 65.0 F/g。为了进一步评价 NiCoMnSe/CNT//AC ASC 器件的性能, 根据式(7)~式(8)计算 ASC 的能量密度和功率密度^[44]。

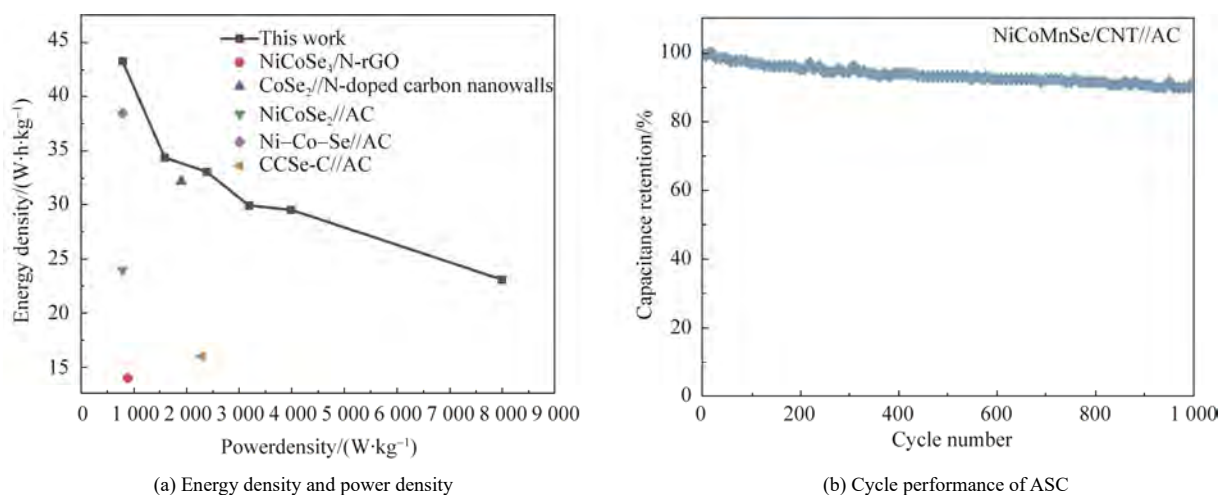


图 12 ASC 的能量密度、功率密度和循环性能
Fig. 12 Energy density, power density and cycle performance of ASC

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{7.2} \quad (7)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (8)$$

图 12a 为 ASC 能量密度和功率密度的 Ragone 图。ASC 器件在 800 W/kg 的功率密度下为 43.3 W·h/kg 的高能量密度, 这优于其它先前报道的基于金属硒化物的 ASC 器件, 如 NiCoSe₄/N-rGO//AC^[45]、CoSe₂/N-doped carbon nanowalls^[46]、NiCoSe₂//AC^[47]、Ni-Co-Se//AC^[48]、CCSe-C//AC^[49]。此外, 通过 5 A/g 的重复充放电测试来研究 ASC 的循环稳定性。图 12b 表明, 经过 1000 次循环充放电后比容量保持率为 91.4%。因此, 说明组装的 ASC 装置表现出良好储能行为, 有望在未来实际应用中发挥巨大的潜力。

3 结论

以 ZIF-67 为模板, 利用简便的低温水热反应法以及热处理硒化法制备了 NiCoMnSe 电极材料, 并通过往 ZIF-67 模板中添加 CNT 或者 GO 来达到最佳的电化学性能。结果表明: 最佳的 NiCoMnSe/CNT 电极在 1 A/g 下的比电容为 624.0 F/g, 在 10 A/g 的电流密度下, 有较高的倍率性能(约 90.1% 的保持率)。在 15 A/g 的电流密度下, 循环 1000 次后的容量保持率为 88%。NiCoMnSe/CNT//AC 器件在 800 W/kg 的功率密度下表现出非常高的能量密度 (43.3 W·h/kg), 并具有良好的容量保持率(1000 次循环后保持 91.4%)。这些结果表明三元金属硒化物在储能器件中的潜在应用。

参考文献:

- [1] ARICÒ A S, BRUCE P, SCROSATI B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nat Mater, 2005, 4(5): 366–377.
- [2] WANG Y G, SONG Y F, XIA Y Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(21): 5925–5950.
- [3] GAO M R, XU Y F, JIANG J, et al. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(7): 2986–3017.
- [4] WANG H L, GAO Q M, JIANG L. Facile approach to prepare nickel cobaltite nanowire materials for supercapacitors[J]. Small, 2011, 7(17): 2454–2459.
- [5] BALAMURUGAN J, NGUYEN T T, ARAVINDAN V, et al. Flexible solid-state asymmetric supercapacitors based on nitrogen-doped graphene encapsulated ternary metal-nitrides with ultralong cycle life[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(44):1804663.
- [6] GE P, LI S J, XU L Q, et al. Hierarchical hollow-microsphere metal-selenide@carbon composites with rational surface engineering for advanced sodium storage[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(1): 1803035.
- [7] HU S, JIANG Q Q, DING S P, et al. Construction of hierarchical MoSe₂ hollow structures and its effect on electrochemical energy storage and conversion[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(30): 25483–25492.
- [8] LIU T Z, LI Y P, ZHAO L Z, et al. In situ fabrication of carbon-encapsulated Fe₇X₈ (X = S, Se) for enhanced sodium storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(21): 19040–19047.
- [9] SAJJAD M, ISMAIL J, SHAH A, et al. Fabrication of 1.6V hybrid supercapacitor developed using MnSe₂/rGO positive electrode and phosphine based covalent organic frameworks as a negative electrode enables superb stability up to 28,000 cycles[J]. J Energy Storage, 2021, 44: 103318.
- [10] LV L P, ZHI C W, GAO Y, et al. Hierarchical “tube-on-fiber” carbon/mixed-metal selenide nanostructures for high-performance hybrid supercapacitors[J]. Nanoscale, 2019, 11(29): 13996–14009.
- [11] INDRA A, SONG T, PAIK U. Metal organic framework derived materials: progress and prospects for the energy conversion and

- storage[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(39): 1705146.
- [12] LIU X B, LIU Y C, FAN L Z. MOF-derived CoSe₂ microspheres with hollow interiors as high-performance electrocatalysts for the enhanced oxygen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(29): 15310–15314.
- [13] WANG Q H, GAO F, XU B Y, et al. ZIF-67 derived amorphous CoNi₂S₄ nanocages with nanosheet arrays on the shell for a high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2017, 327: 387–396.
- [14] YANG K, YAN Y, CHEN W, et al. Yolk-shell bimetallic metal-organic frameworks derived multilayer core-shells NiCo₂O₄/NiO structure spheres for high-performance supercapacitor[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 851: 113445.
- [15] WANG J Y, WU C, DENG Q L, et al. Highly durable and cycle-stable lithium storage based on MnO nanoparticle-decorated 3D interconnected CNT/graphene architecture[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 13140–13148.
- [16] LIU N, PAN Z H, DING X Y, et al. *In-situ* growth of vertically aligned nickel cobalt sulfide nanowires on carbon nanotube fibers for high capacitance all-solid-state asymmetric fiber-supercapacitors[J]. *J Energy Chem*, 2020, 41: 209–215.
- [17] TANG Y C, ZHAO Z B, HAO X J, et al. Engineering hollow polyhedrons structured from carbon-coated CoSe₂ nanospheres bridged by CNTs with boosted sodium storage performance[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(26): 13591–13600.
- [18] SHI Q, CHEN Z F, SONG Z W, et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors[J]. *Angew Chem*, 2011, 123(3): 698–701.
- [19] ELSONBATY A, HARB M, SOLIMAN M, et al. Metal organic framework/layer double hydroxide/graphene oxide nanocomposite supercapacitor electrode[J]. *Appl Phys Lett*, 2021, 118(2): 023901.
- [20] DU Y Q, LI G Y, CHEN M D, et al. Hollow nickel-cobalt-Manganese hydroxide polyhedra via MOF templates for high-performance quasi-solid-state supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122210.
- [21] RANJITH K S, GHOREISHIAN S M, CHODANKAR N R, et al. Mixed metal chalcogenide shell with carbon interlayer wrapped 3D NiCo₂O₄ nanowire array: A hierarchical self-supported electrode for high-performance supercapacitors[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(15): 24286–24300.
- [22] ASHOURDAN M, SEMNANI A, HASANPOUR F, et al. Synthesis of nickel cobalt manganese metal organic framework@high quality graphene composites as novel electrode materials for high performance supercapacitors[J]. *J Electroanal Chem*, 2021, 895: 115452.
- [23] 杨安乐, 覃甜甜, 冯学磊, 等. GO/ZIF-67 模板制备 rGO/NiCo₂S₄ 及高性能不对称超级电容器[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(10): 1822–1830.
- YANG Anle, QIN Tiantian, FENG Xuelei, et al. *Chin J Inorg Chem(in Chinese)*, 2020, 36(10): 1822–1830.
- [24] TAO K, HAN X, MA Q X, et al. A metal–organic framework derived hierarchical nickel–cobalt sulfide nanosheet array on Ni foam with enhanced electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(10): 3496–3502.
- [25] LIU T, LIU J H, ZHANG L Y, et al. Construction of nickel cobalt sulfide nanosheet arrays on carbon cloth for performance-enhanced supercapacitor[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 47: 113–121.
- [26] LV H H, ZHANG X B, WANG F M, et al. ZIF-67-assisted construction of hollow core/shell cactus-like MnNiCo trimetal electrodes and Co, N dual-doped carbon electrodes for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(28): 14287–14298.
- [27] WANG M X, ZENG H Y, ZHANG K, et al. Enhanced supercapacitor performance of ultrathin NiCoMn(OH) nanosheets over NiCo₂O₄ nanoarray on Ni foam[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 921: 165976.
- [28] MA Z L, ZHENG R, LIU Y, et al. Carbon nanotubes interpenetrating MOFs-derived Co-Ni-S composite spheres with interconnected architecture for high performance hybrid supercapacitor[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 602: 627–635.
- [29] KULKARNI P, NATARAJ S K, BALAKRISHNA R G, et al. Nanostructured binary and ternary metal sulfides: Synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(42): 22040–22094.
- [30] HUANG Y Z, QUAN L, LIU T Q, et al. Construction of MOF-derived hollow Ni–Zn–Co–S nanosword arrays as binder-free electrodes for asymmetric supercapacitors with high energy density[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(29): 14171–14181.
- [31] HOU L R, SHI Y Y, ZHU S Q, et al. Hollow mesoporous hetero-NiCo₂S₄/Co₉S₈ submicro-spindles: Unusual formation and excellent pseudocapacitance towards hybrid supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(1): 133–144.
- [32] LIU Y, FU N Q, ZHANG G G, et al. Design of hierarchical Ni Co@Ni Co layered double hydroxide core-shell structured nanotube array for high-performance flexible all-solid-state battery-type supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(8): 1605307.
- [33] WU N S, LOW J, LIU T, et al. Hierarchical hollow cages of Mn-Co layered double hydroxide as supercapacitor electrode materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 413: 35–40.
- [34] JIA H N, WANG Z Y, ZHENG X H, et al. Interlaced Ni-Co LDH nanosheets wrapped Co₉S₈ nanotube with hierarchical structure toward high performance supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2018, 351: 348–355.
- [35] WU L J, LANG J W, WANG S, et al. Study of Ni-doped MnCo₂O₄ yolk-shell submicron-spheres with fast Li⁺ intercalation pseudocapacitance As an anode for high-performance lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 203: 128–135.
- [36] DU J, ZOU Z H, LIU C, et al. Hierarchical Fe-doped Ni₃Se₄ ultrathin nanosheets as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(11): 5163–5170.
- [37] SAKTHIVEL M, SUKANYA R, CHEN S M, et al. Synthesis and characterization of bimetallic nickel-cobalt chalcogenides (NiCoSe₂, NiCo₂S₄, and NiCo₂O₄) for non-enzymatic hydrogen peroxide sensor and energy storage: Electrochemical properties dependence on the metal-to-chalcogen composition[J]. *Renew Energy*, 2019, 138: 139–151.
- [38] YUKSEL R, YARAR KAPLAN B, BICER E, et al. All-carbon hybrids for high performance supercapacitors[J]. *Int J Energy Res*, 2018, 42(11): 3575–3587.
- [39] SKUNIK M, CHOJAK M, RUTKOWSKA I A, et al. Improved capacitance characteristics during electrochemical charging of carbon nanotubes modified with polyoxometallate monolayers[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(11): 3862–3869.
- [40] KANG C X, MA L, CHEN Y C, et al. Metal-organic framework derived hollow rod-like NiCoMn ternary metal sulfide for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131003.
- [41] LI C, BALAMURUGAN J, KIM N H, et al. Hierarchical Zn–Co–S

- nanowires as advanced electrodes for all solid state asymmetric supercapacitors[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(8): 1702014.
- [42] REN C T, JIA X, ZHANG W, et al. Hierarchical porous integrated $\text{Co}_{1-x}\text{S}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ nanoflowers fabricated via temperature-controlled *in situ* calcining sulfurization of multivariate $\text{CoFe-MOF-74}@\text{rGO}$ for high-performance supercapacitor[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(45):2004519.
- [43] TSAI K J, NI C S, CHEN H Y, et al. Single-walled carbon nanotubes/Ni-Co-Mn layered double hydroxide nanohybrids as electrode materials for high-performance hybrid energy storage devices[J]. *J Power Sources*, 2020, 454: 227912.
- [44] XIONG D K, WANG S C, CHEN C, et al. Rational design of multiple Prussian-blue analogues/NF composites for high-performance supercapacitors[J]. *New J Chem*, 2020, 44(25): 10359–10366.
- [45] LAN Y, ZHOU J B, XU K L, et al. Synchronous synthesis of Kirkendall effect induced hollow FeSe_2/C nanospheres as anodes for high performance sodium ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(45): 5704–5707.
- [46] CHEN T, LI S Z, WEN J, et al. Rational construction of hollow core-branch CoSe_2 nanoarrays for high-performance asymmetric supercapacitor and efficient oxygen evolution[J]. *Small*, 2018, 14(5): 1700979.
- [47] ZHOU S X, FAN H L, HE F, et al. Role of selenium on the pseudocapacitance of nickel-cobalt selenide[J]. *J Energy Storage*, 2022, 52: 104832.
- [48] QU G M, ZHANG X X, XIANG G T, et al. ZIF-67 derived hollow Ni-Co-Se nano-polyhedrons for flexible hybrid supercapacitors with remarkable electrochemical performances[J]. *Chin Chem Lett*, 2020, 31(7): 2007–2012.
- [49] VIDHYA M S, YUVAKKUMAR R, RAVI G, et al. Hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{Se-CoSe}$ nanograin for electrochemical supercapacitor applications[J]. *Appl Nanosci*, 2021, 11(6): 1881–1888.