

NiCo-LDH 中空纳米墙材料的制备及其电化学性能研究

朱远益¹, 廖秀香², 张哲鸣^{1*}

(1.北京理工大学深圳汽车研究院, 电动车辆国家工程实验室深圳研究院, 广东 深圳 518118;
2.广西冠凡投资有限公司, 广西 贵港 537100)

摘要:以泡沫镍为生长基底、金属有机骨架材料(MOF)为牺牲模板,采用生长-蚀刻-沉积方法合成了中空纳米墙 NiCo-LDH 材料,并将其用在超级电容器的正极上。通过 XRD、SEM、TEM、XPS 和电化学工作站对材料的物相以及电化学性能进行表征和测试。结果表明,NiCo-LDH 材料表现出强烈的类电池特性,在 1 A/g 电流密度下获得的比容量为 739.9 C/g,远超过 Co-MOF 电极的 160.3 C/g。MOF 衍生的材料展现出优异的储能能力,有望应用在超级电容器的正极中。

关键词:纳米材料;NiCo-LDH;中空结构;电池型材料;超级电容器

中图分类号:TM912.9;TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0191-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.039

Preparation of hollow NiCo-LDH nano-wall materials and study on electrochemical performances

ZHU Yuan-yi¹, LIAO Xiu-xiang², ZHANG Zhe-ming^{1*}

(1.Shenzhen Research Institute of National Engineering Laboratory for Electric Vehicles, Shenzhen Automotive Research Institute, Beijing Institute of Technology, Shenzhen 518118, China;
2.Guangxi Guanfan Investment Co., Ltd., Guigang 537100, China)

Abstract: Taking nickel foam and metal organic frameworks (MOF) as growth substrate and sacrificial template, respectively, a growth-etching-deposition method is reported to design hollow nano-wall NiCo-LDH materials for supercapacitors. These materials are characterized and analyzed by means of XRD, SEM, TEM and XPS. Electrochemical data are collected by using electrochemical workstation. The results show that the prepared NiCo-LDH material exhibits strong battery characteristics. NiCo-LDH delivers a specific capacity of 739.9 C·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹, which is much higher than the 160.3 C·g⁻¹ of Co-MOF. MOF derived materials obtain excellent energy storage capacity. It can be expected to apply in the cathode materials for supercapacitors.

Key words: nano material; NiCo-LDH; hollow structure; battery-type material; supercapacitor

超级电容器作为一种新颖的能量储存装置,具有比容量高、功率密度高、循环时间长等优点,广泛应用于快速存储领域,如备用电源系统、混合动力电动汽车和便携式电子设备等^[1-2]。在过去的 10 年里,各种类型的正极材料用于超级电容器,包括碳质材料^[3-4]、过渡金属氢氧化物/氧化物^[1,5-6]和导电聚合物^[7]。最近,金属氢氧化物尤其是双金属化合物由于具有二维层状结构和较大的理论比电容,被广泛应用于混合超级电容器中的电池型电极。如 Zhou 等^[5]采用简单的外延生长法制备了空心纳米球 NiCo-LDH/CNT 复合材料,该电极获得比容量为 758.4 C/g。Li 等^[8]以 SiO₂ 为牺牲模板,采用共沉

淀法制备了 NiCo-LDH 空心微球,该材料作为超级电容器的正极获得了 794.88 C/g 的比容量。可见,中空 LDH 材料作为正极在电容器上展现了优异的电化学性能和巨大的潜力。

MOF 规整的孔道结构有利于物质的传输,其多孔特性有利于容纳活性物质/反应产物^[9]。此外,MOF 具有高度的可调控性,可以依据不同电池体系的要求对材料的成分和结构进行设计和优化^[9-10]。相对于 MOF,将 MOF 生长在三维导电基底上而得到的衍生材料显现出更好的电化学特性,并且可以直接作为电极用于电池中,提高了电池的性能。然而,以泡沫镍(NF)为生长基底、MOF 为模板制备的

收稿日期:2021-06-16;修回日期:2022-04-01

作者简介:朱远益(1994-),男,硕士研究生,研究方向为超级电容器电极材料的设计、废旧锂电池材料的回收利用, zhuyuan yi@szari.ac.cn;张哲鸣(1983-),男,博士,副研究员,研究方向为锂离子电池材料的开发及废旧锂电池的资源化利用,通讯联系人, zhangzheming@szari.ac.cn。

中空纳米墙 NiCo-LDH 材料少有报道。

笔者以 MOF 为自牺牲模板,采用生长-蚀刻-沉积方法制备了中空纳米墙 NiCo-LDH 材料,并将其用在超级电容器的正极上。NiCo-LDH 材料在 1 A/g 电流密度下获得的比容量为 739.9 C/g。该 LDH 材料的优异电化学性能主要归因于双金属的氧化还原反应以及其独特的中空纳米结构。

1 实验部分

1.1 NiCo-LDH 中空纳米墙材料的制备

将 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.016 mol 2-甲基咪唑(2-MIM)分别溶于 40 mL 的蒸馏水,得到 A 和 B 溶液;将 B 与 A 在搅拌状态下缓慢混合,随后将处理过的 NF 基底垂直放置在混合液中静置反应 4 h,取出 NF 并用蒸馏水进行多次冲洗,60°C 烘干,得到 Co-MOF 前驱体;配置 50 mL 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 的溶液,将前驱体浸入到该溶液中并维持 30 min,随后取出样品用蒸馏水多次清洗,60°C 干燥,得到 NiCo-LDH 材料。泡沫镍上负载的 Co-MOF 前驱体和 NiCo-LDH 的质量均在 1.4~1.8 mg 范围内。

1.2 样品的表征

利用德国 Bruker X-射线衍射仪(XRD,测试条件:Cu K α 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$)和赛默飞 Thermo-ESCALAB 250 X-射线光电子能谱仪分别对样品的晶相结构和化学性质进行表征。利用美国场发射扫描电子显微镜(FEI Nova 450)和日本透射电子显微镜(JEOL, JEM-2100F, Tokyo)观察样品的形貌和结构。

1.3 电化学性能测试

利用德国电化学工作站(ZAHNER, ZENNIUM)在三电极测试体系(1 mol/L KOH 电解液)中收集相应的电化学数据,其中 NiCo-LDH(或 Co-MOF)为工作电极,Hg/HgO 电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极。

电极的比容量(Q)计算式为:

$$Q = (I \times \Delta t) / m \quad (1)$$

式中: Q (C/g)、 I (A)、 Δt (s)和 m (g)分别为电极的比容量、电流、放电时间和负载有效活性质量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

采用生长-蚀刻-沉积工艺制备了中空的 NiCo-LDH 纳米墙结构,其工艺流程图如图 1 所示。首

先,用简便的溶液法在泡沫镍上原位生长钴基 MOF 纳米壁阵列(Co-MOF)。在室温下,将 Co-MOF 垂直浸泡在 NiSO_4 溶液中并保持固定。在水溶液中, Ni^{2+} 发生水解 [$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$];生成 H^+ 汇集在 Co-MOF 骨架周围,并对其进行侵蚀,同时 Co-MOF 会释放出 Co^{2+} [¹⁰⁻¹¹]。此时, Co^{2+} 也会发生类似于 Ni^{2+} 的可逆水解反应,生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 H^+ [¹¹]。随着蚀刻-沉积反应的不断进行,Co-MOF 骨架最终有效形成中空结构,而生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 会共同吸附和沉积在骨架表面形成双金属氢氧化物。

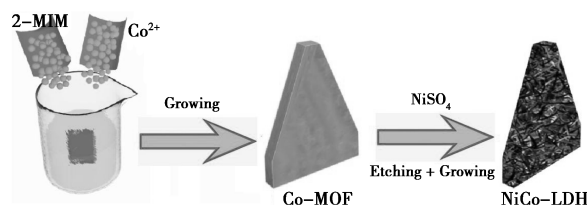


图 1 NiCo-LDH 中空纳米墙材料的制备示意图

Co-MOF 前驱体和 NiCo-LDH 样品的 SEM 图如图 2 所示。

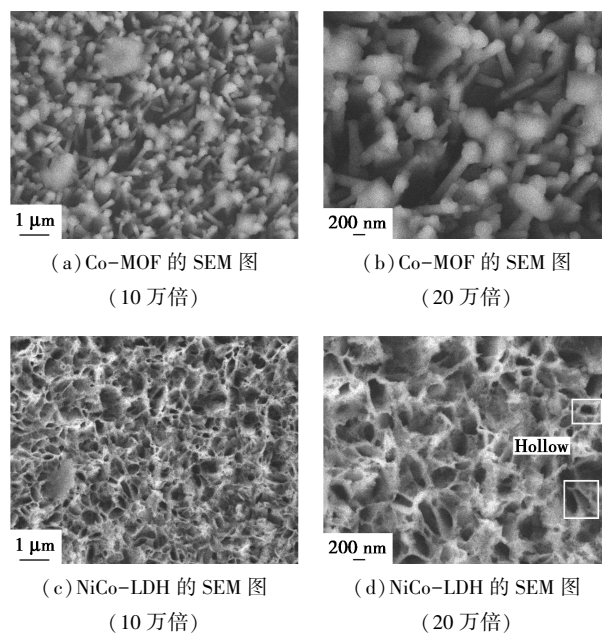
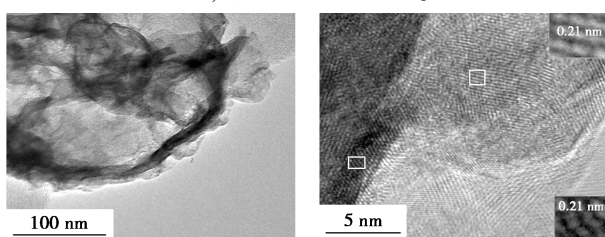


图 2 Co-MOF 前驱体和 NiCo-LDH 样品的 SEM 图

由图 2(a)、图 2(b)中可以看出,Co-MOF 的外观形貌呈类似三角体形状的 3D 纳米墙结构,其均匀地覆盖在 NF 的表面上。从图 2(c)中可以看出,这些钴基 MOF 纳米壁的表面光滑。而浸泡 NiSO_4 反应后,Co-MOF 的整体结构形态有所变化,其顶部和表面发生了侵蚀,如图 2(c)、图 2(d)所示。从图 2(d)中可以看出,在纳米墙体的顶部区域(方框标

记)是一种开口、空心的现状,说明 Co-MOF 纳米墙被侵蚀,具有中空的特征。同时,中空结构的外围表面沉积覆盖了一些相互连接的超薄纳米片;这是由于 H^+ 腐蚀了 MOF 并促进了 NiCo-LDH 沉积在其表面上所致。由此可见, NiCo-LDH 是一种典型中空纳米壁阵列结构,这种中空的纳米材料呈现出更多的活性位点,为电解质的传输创造了丰富的通道和路径,从而有利于镍钴金属进行法拉第电化学反应。

为了进一步观察 NiCo-LDH 的内部结构,对其进行了 TEM 表征,结果如图 3 所示。



(a) NiCo-LDH 的 TEM 图

(b) HRTEM 图

图 3 NiCo-LDH 样品的 TEM 和高分辨率 TEM 图

从图 3(a)中可以看出, NiCo-LDH 呈现一种中空结构,且外围表面覆盖一些相互连接的纳米片,此现象与 SEM 图的结论基本一致。从图 3(b)的插图计算出的晶格间距约为 0.21 nm 左右,与 Ni-Co LDH 的 (107) 晶面间距一致^[12]。NiCo-LDH 的 XRD 图如图 4 所示。在图 4 中仅看到泡沫镍的峰,没有看到 Ni-Co LDH 相应的峰。这是由于低质量负载的 NiCo-LDH 纳米片低于 XRD 的检测限,导致 NiCo-LDH 特征衍射峰不可见^[12]。

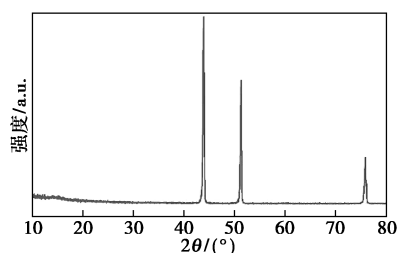
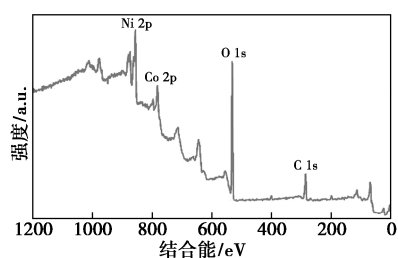
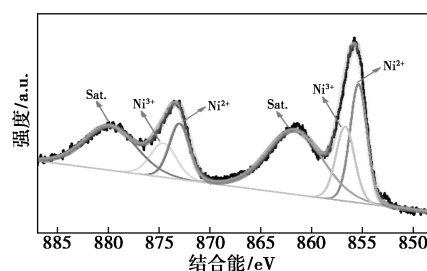


图 4 NiCo-LDH 的 XRD 图

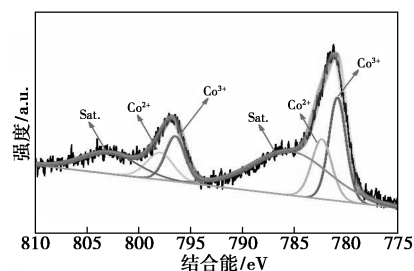
NiCo-LDH 样品的 XPS 图谱如图 5 所示。



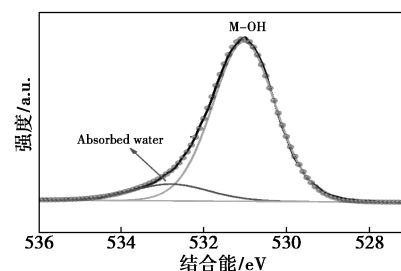
(a) XPS 全谱图



(b) Ni 2p 拟合谱图



(c) Co 2p 拟合谱图



(d) O 1s 拟合谱图

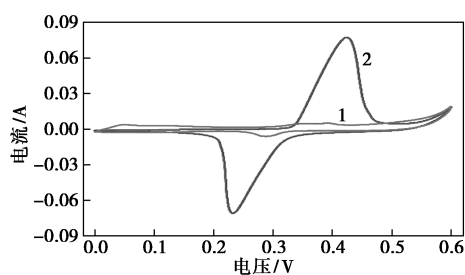
图 5 NiCo-LDH 样品的 XPS 图谱

从图 5(a)中可以看出, Ni、Co、O 和 C 峰元素在 NiCo-LDH 样品中被检测到。从图 5(b)中可以看出,位于 855.4 eV 和 873.0 eV 处的峰为 Ni^{2+} ,而 856.7 eV 和 874.6 eV 的拟合峰为 Ni^{3+} ,此外还存在 2 个卫星峰 (861.6 eV 和 879.8 eV)^[13]。从图 5(c)中可以看出,结合能在 780.8 eV 和 796.5 eV 处的峰揭示了 Co^{3+} 的存在,位于 782.4 eV 和 797.9 eV 处的典型峰意味着 Co^{2+} 的存在,而 785.3 eV 和 802.8 eV 的峰值归属于 Co 的 2 个卫星峰^[11,13]。结果表明,在 NiCo-LDH 体系中的镍和钴元素均存在 +2 和 +3 价态。从图 5(d)中可以看出,531.1 eV 处的拟合峰归属于典型的 M-OH (M = Co、Ni) 结合能,预示相应的氢氧化物存在,位于 532.7 eV 处的拟合峰属于吸附水分子的结合能^[14]。

2.2 电化学性能分析

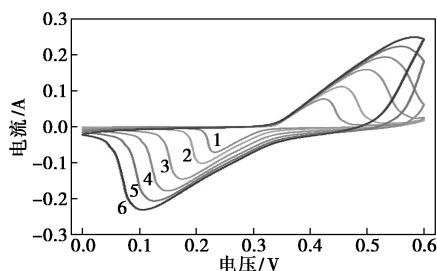
Co-MOF 和 NiCo-LDH 电极的电化学性能分析结果如图 6 所示。

由图 6(a)中可以看出, Co-MOF 电极呈现多个明显的氧化还原峰,而 NiCo-LDH 纳米墙电极仅存



1—Co-MOF 电极;2—NiCo-LDH 电极

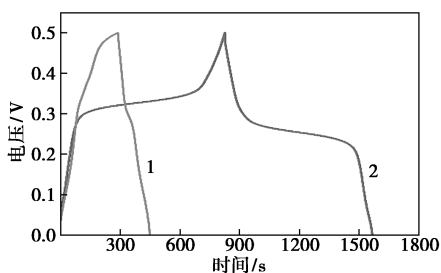
(a) 5.0 mV/s 扫描速率下 Co-MOF 和 NiCo-LDH 的 CV 曲线



1—5 mV/s;2—10 mV/s;3—20 mV/s;4—30 mV/s;

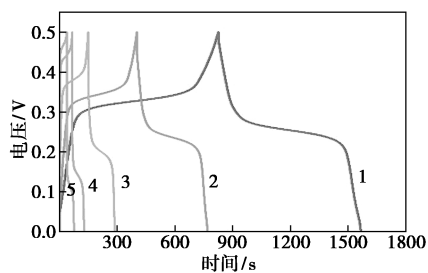
5—40 mV/s;6—50 mV/s

(b) NiCo-LDH 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线



1—Co-MOF 电极;2—NiCo-LDH 电极

(c) Co-MOF 和 NiCo-LDH 电极的 GCD 图



1—1 A/g;2—2 A/g;3—5 A/g;4—10 A/g;5—15 A/g

(d) NiCo-LDH 电极在不同电流密度下的 GCD 图

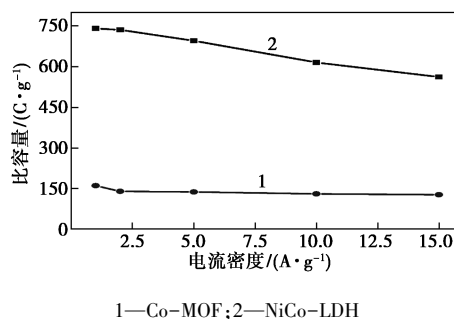
图 6 Co-MOF 和 NiCo-LDH 电极的
电化学性能分析

在 1 对强的氧化还原峰,这是由于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 两者的法拉第反应产生的叠加效应所致^[15]。这些氧化还原峰表明所制备的电极具有类电池的赝电容行为。更重要的是, NiCo-LDH 电极获得的 CV 曲线积分面积和氧化还原的峰强度都远大于 Co-MOF 电极,意味着 NiCo-LDH 电极具有较

高的法拉第反应活性和大的储能容量。这是由于浸泡 Ni^{2+} 后,双金属的形成大大改善了整个材料体系的法拉第氧化还原反应。由图 6(b)中可以看出,随着扫描速率的增加,阳极峰均处于高电位,阴极峰向低电位移动。而在不同扫描速率下,该电极获得的 CV 曲线仍然呈现出良好的氧化还原峰,并且形状几乎保持相同,表明 NiCo-LDH 材料在电极/电解质界面具有良好的电荷转移性能和理想的速率性能^[13]。这归因于 NiCo-LDH 材料具有中空的结构,即使在较高的扫描速率下,离子也可以快速扩散渗透到材料的内部,使内部的活性成分充分地发挥作用。

由图 6(c)中可以看出,在 1 A/g 的电流密度下,中空 NiCo-LDH 纳米墙材料获得的充放电时间比 Co-MOF 电极长得多,表明其具有较高的比容量,该结果与 CV 曲线的结果一致。由图 7(d)中可以看出,每一个 GCD 曲线都有 1 个平稳电压平台(这与 CV 的分析结果相符),该平台与电荷转移过程中的氧化还原反应有关。

根据恒电流充放电曲线,使用式(1)计算 Co-MOF 和 NiCo-LDH 电极在不同电流密度下的比容量值,结果如图 7 所示。



1—Co-MOF;2—NiCo-LDH

图 7 Co-MOF 和 NiCo-LDH 电极的在不同
电流密度下获得的比容量

由图 7 可知,中空 NiCo-LDH 纳米墙材料在 1 A/g 下获得的 Q 值高达 739.9 C/g,优于 Co-MOF 电极的 160.3 C/g。当电流密度增加至 2、5、10 A/g 和 15 A/g 时, NiCo-LDH 纳米墙电极的 Q 值下降到 734.8、694.5、614.4 C/g 和 561.1 C/g。NiCo-LDH 电极获得优异的电化学性能。这是因为该电极的高度中空、多孔的结构及其表面活化位点的暴露,有效地促进了离子/质子在电极/电解质界面的快速传输和法拉第电化学反应的进行。

3 结论

以 NF 为生长基底、MOF 为牺牲模板,采用生

长-蚀刻-沉积方法合成了 NiCo-LDH 材料。该 NiCo-LDH 材料是一种中空纳米墙结构。NiCo-LDH 材料作为正极材料用在超级电容器上,表现出强烈的类电池特性和优异的储能能力,在 1 A/g 电流密度下获得的比容量为 739.9 C/g,远超出 Co-MOF 电极的 160.3 C/g。表面 MOF 衍生的双金属材料在超级电容器的正极材料领域具有较大的发展前景。

参考文献

- [1] Lee G, Jang J. High-performance hybrid supercapacitors based on novel $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ hybrids synthesized with various-sized metal-organic framework templates [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 423(31): 115-124.
- [2] Zhang Q, Liu Z, Zhao B, *et al.* Design and understanding of dendritic mixed-metal hydroxide nanosheets @ N-doped carbon nanotube array electrode for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 632-645.
- [3] Wang F, Cheong J Y, He Q, *et al.* Phosphorus-doped thick carbon electrode for high-energy density and long-life supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414(15): 128767.
- [4] Wang H, Zhou H, Wu S, *et al.* Facile synthesis of N/B co-doped hierarchically porous carbon materials based on threonine protic ionic liquids for supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 380: 138230.
- [5] Zhou Q, Fan T, Li Y, *et al.* Hollow-structure NiCo hydroxide/carbon nanotube composite for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 426: 111-115.
- [6] 刘沛静, 幸福恩. 一步电沉积法制备针状镍钴双金属氧化物及电化学性能的研究 [J]. *化学工程师*, 2020, 34(4): 75-78, 83.
- [7] Wang K, Wu H, Meng Y, *et al.* Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors [J]. *Small*, 2014, 10(1): 14-31.
- [8] Li M, Yuan P W, Guo S H, *et al.* Design and synthesis of Ni-Co and Ni-Mn layered double hydroxides hollow microspheres for supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(48): 28797-28806.
- [9] Zhao R, Liang Z, Zou R, *et al.* Metal-organic frameworks for batteries [J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2235-2259.
- [10] Chen H, Shen Z, Pan Z, *et al.* Hierarchical micro-nano sheet arrays of nickel-cobalt double hydroxides for high-rate Ni-Zn batteries [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(8): 1802002.
- [11] Guan C, Liu X, Ren W, *et al.* Rational design of metal-organic framework derived hollow NiCo_2O_4 arrays for flexible supercapacitor and electrocatalysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1: 1602391.
- [12] Wang Y F, Wang H T, Yang, S Y, *et al.* Hierarchical NiCo_2S_4 @ nickel-cobalt layered double hydroxide nanotube arrays on metallic cotton yarns for flexible supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 30384-30390.
- [13] Chen W Q, Wang J, Ma K Y, *et al.* Hierarchical NiCo_2O_4 @ Co-Fe LDH core-shell nanowire arrays for high-performance supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 281-288.
- [14] Su Y Z, Xiao K, Nan L, *et al.* Amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ @ three-dimensional Ni core-shell nanostructures for high capacitance pseudocapacitors and asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 13845-13853.
- [15] Xiao Z, Wang S, Lin X, *et al.* Controllable synthesis of cross-linked CoAl-LDH/ NiCo_2S_4 sheets for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 14168-14175. ■

美利肯全新透明剂工厂准备投入启用

美利肯公司在南卡罗来纳州布莱克斯堡 (Blacksburg) 新建的透明剂生产工厂将于今年秋天正式投入启用,届时 Millad® NX® 8000 聚丙烯透明剂产能将提高 50% 以上。

“这是美利肯公司迄今为止投资额最大的透明剂生产工厂项目。”美利肯化工总裁 Cindy Boiter 表示,“目前工厂建设已经完成,我们正在准备工厂投产启用的工作。”“在过去的 9 年中,全球 Millad NX 8000 透明剂市场需求量达到 11% 的年均复合市场增长率。”Boiter 补充道,“仅过去两年,全球透明剂市场需求量就增长了 16%,超过全球聚丙烯树脂的增速。全球各个地区的透明聚丙烯产品需求均有所增长,亚洲地区尤为明显。”

透明剂市场需求增长得益于诸多因素的推动。Millad NX 8000 可以为聚丙烯包装提供近似玻璃的透明度,从而使消费者更有意愿购买商品,尤其是食品。这种透明度使得品牌商可用聚丙烯代替 PET、聚苯乙烯、聚碳酸酯和其它材料。据多项研究显示,聚丙烯是一种更具可持续性的解

决方案。

同时, Millad NX 8000 添加剂能够帮助加工商在生产过程中节约能源和提高生产效率,目前,持续飙升的能源价格也大幅提升了加工商对此类树脂或添加剂的兴趣。品牌商使用了通过 Millad NX 8000 进行增透处理的聚丙烯材料,由于这一材料具有节能效果而获得专业认证,所以,品牌商可以在注塑成型部件上展示 UL 环境声明验证 (ECV) 的标签。

聚丙烯不仅具有轻量化和耐用的特性,而且与其它透明聚合物相比,它还是能源密集度最低的聚合物之一,生产和回收过程中的能耗率均很低。

此外,新冠病毒疫情极大地改变了消费者的行为习惯,而在电商市场蓬勃发展和餐饮配送服务日益普遍的情况下,这种改变可能是长期性的。透明聚丙烯具有轻量化、耐用与高透明的特性,采用这类透明聚丙烯的薄壁注塑容器已成为电商与餐饮服务业解决各类包装问题的常用解决方案。 (冀磊)