

# 核壳结构锰掺杂 ZIF67 纳米复合材料的 溶剂热法合成及其超电容特性研究

赵伟 赵吉星 刘家琴 陈星 吴玉程

(合肥工业大学 工业与装备技术研究院,安徽 合肥,230009)

**摘要** 利用溶剂热法可控制备出了具有核壳结构的锰掺杂 ZIF67 纳米复合材料(Mn-ZIF67),通过扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)研究了其微观形貌和元素组成,利用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品的物相组成以及元素价态.电化学测试结果表明 Mn-ZIF67 拥有优异的超电容特性和循环稳定性,在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下的比电容可达  $257 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,是 ZIF67 比电容的十几倍,并且在 10000 圈的充放电后仍保持着 95.3% 的比容量.卓越的电化学性能归因于二维的片状结构可以缩短离子的传输路径,并且提供了更多的活性位点,有利于电荷的快速转移.

**关键词** Mn-ZIF67;核壳结构;纳米复合物;溶剂热法;超电容特性

**中图分类号** TQ152

**文献标识码** A

## 0 引言

能源的枯竭与环境的日益恶化已然成为世界各国亟待解决的问题.同时,随着科技的发展,便携式的电子设备逐渐进入人们的生活,新型储能器件的设计越来越受到关注.超级电容器又称之为电化学电容器,是一种新型的储能装置,具有功率密度大、比电容大的优点和充放电速度快、循环性能优异、无污染等潜在优势<sup>[1]</sup>.电极材料是超级电容器的核心部件,因此许多研究人员致力于开发新的电极材料以提高超级电容器的电化学性能.碳纳米材料(多孔碳、石墨烯、碳纳米管等)、导电聚合物(聚吡咯、聚苯胺等)和金属氧化物( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 等)等多种材料皆被用于提高超级电容器能量密度<sup>[2]</sup>.除了材料种类的选择,构建一种特殊的结构可以巨大的提高材料的电化学性能.研究表明,二维纳米材料拥有较大的比表面积从而能够缩短离子的传输路径,同时,分层的多孔结构对离子传输有益<sup>[3]</sup>.Zhen 等人<sup>[4]</sup>通过水热法在镍泡沫上合成二维  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  纳米复合材料,在  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下表现出  $480 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的比电容,优异的电化学性能取决于良好的二维纳米壁状形态有利于电解质离子的渗透和离子快速的传输.Xiao 等人<sup>[5]</sup>,利用水热法合成了二维的 NiCoAl 层状双氢氧化物,得益于材料的二维结构和三种金属元素的协同作用,该材料在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下表现出  $2369.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比电容.

沸石咪唑酯骨架(Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIF)作为金属有机框架(MOFs)中的一员,因具有极大的比表面积、丰富的微孔结构以及众多的氧化还原反应位点,被认为是在电化学储能领域具有极大潜力的材料.但 ZIF 面临最大的问题是较低的电导率和离子传输效率.目前研究最多的是将 ZIF 作为模板,通过高温碳化处理得到金属氧化物或多孔碳材料.Xu 等人<sup>[6]</sup>,利用晶种促进成长法制备了核壳结构的 ZIF-8@ZIF-67,并将其热转化为  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米异质结构,显示出  $415 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比电容.但是,高温处理很有可能导致材料本身的多孔结构被破坏,且成本增加.

收稿日期:2019-01-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21777164)资助

通讯作者:陈星,男,汉族,博士,教授,研究方向:环境与能源纳米复合材料,E-mail: xingchen@hfut.edu.cn.

图 4 Mn-ZIF67 的 XPS 总谱(a); Mn 2p (b), Co 2p (c), C 1s (d), O 1s (e) 和 N 1s (f) 的高分辨图谱

为了进一步探究所合成的产物 Mn-ZIF67 的元素组成和相应价态,采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品进行表征分析. 由 XPS 总谱 (图 4(a)) 分析可知, Mn ZIF67 包含 C, N, O, Mn, Co 五种主要元素. 由 Mn 2p 高分辨图谱中得知, 两个主峰位于 641.9 eV 和 653.6 eV, 它们分别对应于 Mn 2p<sub>1/2</sub> 和 Mn 2p<sub>3/2</sub>; 这两个特征峰可进一步分解为四个子峰, 其中位于 641.6 eV 和 652.9 eV 的两个峰对应于 Mn<sup>2+</sup> 的结合能, 另外两个子峰位于 643.4 eV 和 654.2 eV 与 Mn<sup>3+</sup> 的结合能相对应<sup>[15,16]</sup>. 结果表明, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中部分的 Mn<sup>2+</sup> 在溶剂热过程中被氧化为 Mn<sup>3+</sup>. 同样在图 4(b) 的 Co 2p 图谱中可以观察到分别位于 780.9 eV 和 797.2 eV 两个主峰的存在, 另外在 786.5 eV 和 802.8 eV 处还存在两个卫星峰, 这都可归因于 Co 2p<sub>1/2</sub> 和 Co 2p<sub>3/2</sub> 的结合能<sup>[17]</sup>, 两个主峰之间结合能的差值为 16.3 eV, 这与 Co<sup>2+</sup> 的标准图谱相一致, 此外, 在 780.7 eV 和 795.5 eV 处的两个子峰是 Co<sup>3+</sup> 的特征峰<sup>[18]</sup>. 相应的, 我们可以在 O 1s 高分辨谱图 (图 4(d)) 中发现, 除了位于 531.5 eV 处特征峰所对应的 C-N 键, 还包括处于 529.5 eV 的一个特征峰, 证明存在 Mn-O 键和 Co-O 键<sup>[19]</sup>. 因为所制备的材料是以 2-甲基咪唑为配体, 因此材料中必定包含 C 和 N 元素. 在 C 1s 高分辨谱中 (图 4(d)), 可以观察到 C=O 键、C-O 键、C-C/C=C 键和 C-N 键的存在. 根据图 4(f) 中的 N 1s 图谱, 样品中 N 元素可分为吡啶氮 (398.9 eV)、吡咯氮 (399.4 eV)、石墨氮 (406.7 eV) 和四价氮 (400.4 eV)<sup>[20]</sup>. 通过 XPS 分析得知, Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> 和 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> 同时存在于 Mn-ZIF67 中.

### 3.5 ZIF67 和 Mn-ZIF67 的电化学性能分析

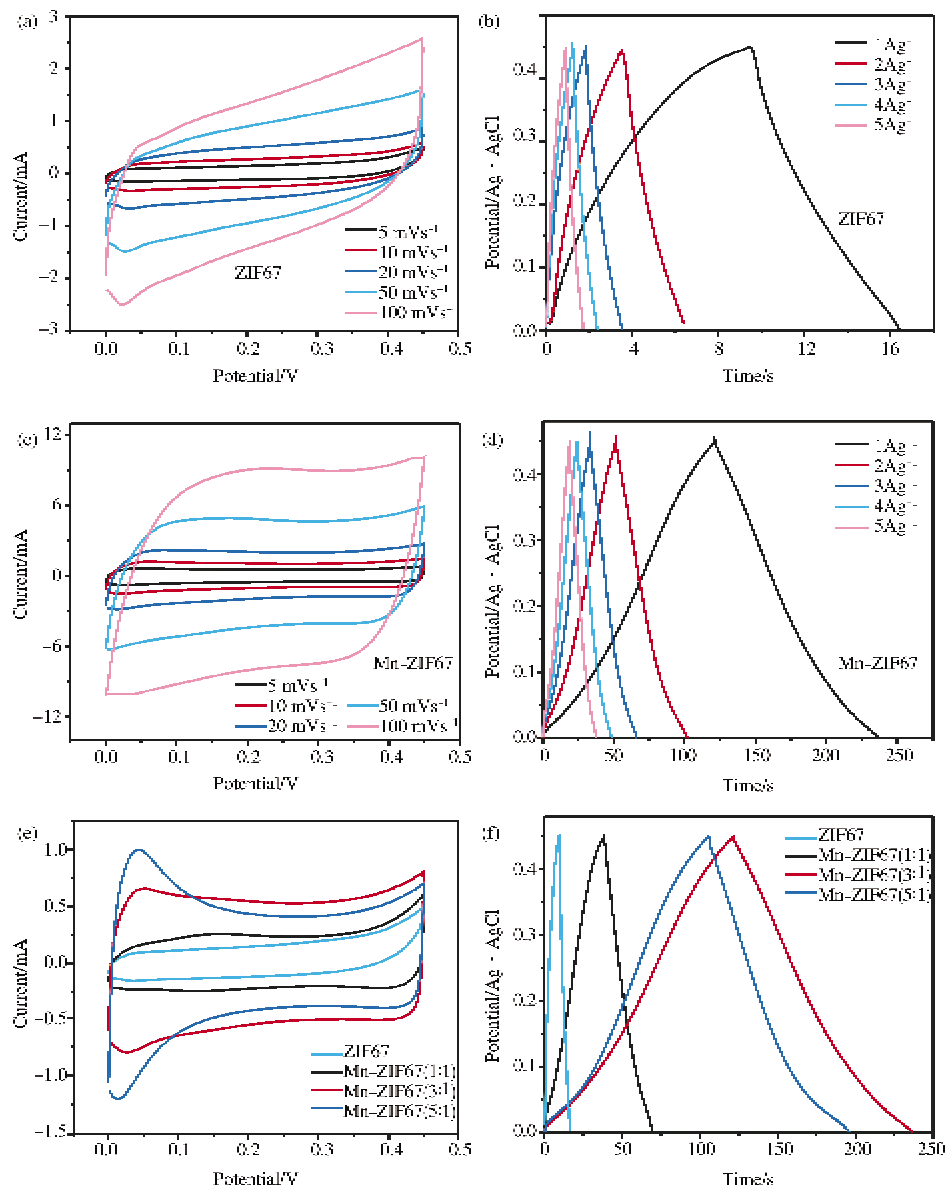


图 5 ZIF67 在不同扫速下的 CV 曲线(a) 和不同电流密度下的 GCD 曲线(b); Mn-ZIF67 在不同扫速下的 CV 曲线(c) 和不同电流密度下的 GCD 曲线(d); ZIF67 与 Mn-ZIF67 在 5 mV · s<sup>-1</sup> 的扫速下 CV 对比曲线(e) 和在 1 A · g<sup>-1</sup> 的电流密度下 GCD 对比曲线(f)

在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下 GCD 对比曲线(f)

利用电化学工作站对 ZIF67 和 Mn-ZIF67 样品的电化学性能进行测试,不同扫速( $5-100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )与不同电流密度( $1-5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ )下的 CV 和 GCD 曲线如图 5 所示.从图 5(a)中 CV 曲线得知,ZIF67 的 CV 曲线形状略微偏离超电容理想的矩形形状,却有保持着一定的对称性,说明 ZIF67 有较差的电容特性却有良好的倍率性能<sup>[21]</sup>.由图 5(b)中 GCD 曲线可以计算出 ZIF67 的比电容在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下约为  $15.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,进一步证实了 ZIF67 具有较差的电容特性. Mn-ZIF67 的 CV 曲线如图 5(c)所示,随着扫速的增加,在  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时, CV 曲线的形状仍保持较好的矩形形状,并且有良好的对称性,这都能证实 Mn-ZIF67 具有良好的超电容特性和优越的倍率性能.同时, Mn-ZIF67 在不同电流密度下的充放电曲线(图 5(d))形状类似于对称性三角形,进一步表明了该材料优异的电化学可逆性<sup>[22]</sup>.通过计算可得, Mn-ZIF67 (3:1) 的比电容为  $257 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,是纯 ZIF67 的十几倍, Mn 离子的掺杂明显的提高了材料的比容量.另外,图 5(e)和(f)对比了 ZIF67 与三种不同投料比所得样品的超电容特性,从 CV 曲线中明显看出, Mn-ZIF67 (3:1) 的曲线形状更接近矩形, Mn-ZIF67 (5:1) 的 CV 曲线在  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫速下与矩形的形状相差较远,表明过高的 Mn 离子掺杂对样品的超电容特性产生了不利的影响.另外,通过在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下测得的 GCD 曲线(图 5(f)),计算可得 ZIF67, Mn-ZIF67 (1:1), Mn-ZIF67 (3:1) 和 Mn-ZIF67 (5:1) 四种样品的比电容分别为 15.3、76.9、257 和  $201.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ .结果表明, Mn-ZIF67 (3:1) 拥有最佳的电容特性,这与样品良好的结构有密不可分的联系.

电化学阻抗谱可以进一步研究电化学体系中电极界面反应过程中的动力学特征.图 6(a)展示了 ZIF67 与 Mn-ZIF67 的奈奎斯特对比图,相应的等效电路模型如图 6(a)插图所示,奈奎斯特曲线主要由高频区的半圆和低频区的直线所组成.在高频区,半圆与 X 轴的交点对应于等效串联电阻( $R_s$ ),半圆的半径代表的意义为电荷转移电阻( $R_{ct}$ ),其半径越小,代表电极的电阻越小,低频区的直线代表 Warburg 阻抗,与电解质在电极孔中的扩散行为有关<sup>[23]</sup>. Mn-ZIF67 与 ZIF67 相比,低频区的直线更接近垂直,表明 Mn-ZIF67 具有更加理想的电容特性,与通过 GCD 曲线所测得的结果一致.根据等效电路的拟合结果,如表 1 所示, Mn-ZIF67 的  $R_{ct}$  值为  $0.67 \Omega$  小于 ZIF67 的  $R_{ct}$  值  $0.81 \Omega$ ,这清楚地表明, Mn-ZIF67 具有更小的电荷转移电阻,能够允许电荷更快速地在电极与电解液之间传输.此外, Mn-ZIF67 的等效串联电阻  $R_s$  较小,说明电极材料同时具有更低的扩散内阻.

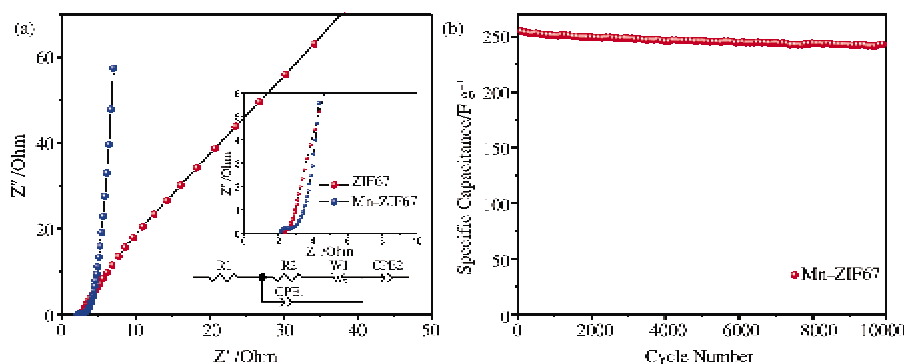


图 6 ZIF67 和 Mn-ZIF67 的奈奎斯特图;(b) 电流密度为  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下, Mn-ZIF67 的充放电循环性能图

表 1 根据图 7 中等效电路图拟合出的  $R_s$  和  $R_{ct}$  的值

| 样品       | $R_s$ (Ohm) | $R_{ct}$ (Ohm) |
|----------|-------------|----------------|
| ZIF67    | 2.34        | 0.81           |
| Mn-ZIF67 | 2.07        | 0.67           |

循环稳定性为材料电化学性能优劣的重要评估手段之一,采用蓝电电池测试系统对 Mn-ZIF67 目标材料在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下进行循环充放电测试(电压窗口为  $0-0.45 \text{ V}$ ),如图 6(b)所示, Mn-ZIF67 电极材料经过 10000 圈的充放电后仍然具有 95.3% 的电容保持率,表明材料的结构稳定且循环稳定性优异.

料经过 10000 圈的充放电后仍然具有 95.3% 的电容保持率,表明材料的结构稳定且循环稳定性优异.

## 4 结论

综上所述,本文采用一步溶剂热法制备了具有二维纳米片壳层结构的 Mn-ZIF67 纳米复合材料,从多种测试手段分析了材料的结构和组成,探究了 Mn 离子掺杂得到的二维片状壳层对提高 ZIF67 电化学储能性能的机理,并优化出最佳的 Mn 离子掺杂比例。二维纳米片结构能够提供更大的比表面积和更多的活性位点,当应用于超级电容器时,展现出  $257 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比电容。不仅如此,Mn-ZIF67 还表现出良好的倍率性能和优异的循环稳定性,在经过 10000 次充放电后,仅有 4.7% 的容量衰减。这表明 Mn-ZIF67 纳米片壳层在加速电荷和离子传输方面具有重要作用,设计合成可控结构的核壳结构金属有机框架纳米复合材料能够显著提高材料的电化学性能,在储能器件领域有巨大的发展空间。

## 参 考 文 献

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008(7):845-854.
- [2] Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society reviews*, 2009,38:2520-2531.
- [3] Zhu D, Wang Y, Lu W, et al. A novel synthesis of hierarchical porous carbons from interpenetrating polymer networks for high performance supercapacitor electrodes [J]. *Carbon*, 2017,111:667-674.
- [4] Li Z-Y, Shaheer Akhtar M, Bui PTM, et al. Predominance of two dimensional (2d)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanowalls thin film for high performance electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,330:1240-1247.
- [5] Xiao Y, Su D, Wang X, et al. Ultrahigh energy density and stable supercapacitor with 2D nickel layered double hydroxide [J]. *Electrochimica Acta*, 2017,253:324-332.
- [6] Xu J, Liu S, Liu Y.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  nanoheterostructure derived from core-shell ZIF-8@ZIF-67 for supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2016,6:52137-52142.
- [7] Jiang Z, Li Z, Qin Z, et al. Ldh nanocages synthesized with mof templates and their high performance as supercapacitors [J]. *Nanoscale*, 2013,5:11770-11775.
- [8] Yang J, Zhang F, Lu H, et al. Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Angewandte Chemie*, 2015,54:10889-10893.
- [9] Karagiari O, Bury W, Mondloch JE, et al. Solvent-assisted linker exchange: An alternative to the de novo synthesis of unattainable metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie*, 2014,53:4530-4540.
- [10] Lin KY, Chang HA. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water [J]. *Chemosphere*, 2015,139:624-631.
- [11] Ammar M, Jiang S, Ji S. Heteropoly acid encapsulated into zeolite imidazolate framework (ZIF-67) cage as an efficient heterogeneous catalyst for friedel-crafts acylation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016,233:303-310.
- [12] Andrew Lin K-Y, Lee W-D. Self-assembled magnetic graphene supported ZIF-67 as a recoverable and efficient adsorbent for benzotriazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,284:1017-1027.
- [13] Jin M, Lu S Y, Ma L, et al. Different distribution of in-situ thin carbon layer in hollow cobalt sulfide nanocages and their application for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2017,341:294-301.
- [14] Zhou K, Mousavi B, Luo Z, et al. Characterization and properties of zn/co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5:952-957.
- [15] Liu Y, Li J, Li W, et al. Nitrogen doped graphene aerogel supported spinel  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015,299:492-500.
- [16] Tamaekong N, Liewhiran C, Wisitsoraat A, et al.  $\text{NO}_2$  sensing properties of flame made  $\text{MnO}_x$  loaded zno nanoparticle thick film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014,204:239-249.
- [17] Xiong X, Ji Y, Xie M, et al.  $\text{MnO}_2/\text{CoP}_3$  nanowires array: An efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction with enhanced activity [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018,86:161-165.
- [18] Cui L, Liu D, Hao S, et al. In situ electrochemical surface derivation of cobalt phosphate from a  $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$  nanoarray for efficient water oxidation in neutral aqueous solution [J]. *Nanoscale*, 2017,9:3752-3756.

efficient water oxidation in neutral aqueous solution [J]. *Nanoscale*, 2017,9:3752-3756.

- [19] Yan X, Jia Y, Chen J, et al. Defective-activated-carbon-supported Mn-Co nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction [J]. *Advanced materials*, 2016, 28: 8771-8778.
- [20] Sha M, Zhang H, Nie Y, et al. Sn nanoparticles@nitrogen-doped carbon nanofiber composites as high-performance anodes for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 6277-6283.
- [21] Zhu S, Li L, Liu J, et al. Structural directed growth of ultrathin parallel birnessite on beta-MnO<sub>2</sub> for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *ACS nano*, 2018, 12: 1033-1042.
- [22] Naderi HR, Norouzi P, Ganjali MR. Electrochemical study of a novel high performance supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> /nitrogen-doped graphene nanocomposite [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 552-560.
- [23] Hao Q, Xia X, Lei W, et al. Facile synthesis of sandwich-like polyaniline/boron-doped graphene nano hybrid for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2015, 81: 552-563.

## Solvothermal Synthesis of Mn-ZIF67 Core-Shell Structured Nanocomposites for Enhanced Supercapacitor

ZHAO Wei ZHAO Ji-xing LIU Jia-qin CHEN Xing WU Yu-cheng

(Hefei University of Technology, Institute of Industrial and Equipment Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** Mn-ZIF67 nanocomposites with 2D nanosheet shell structure were prepared by hydrothermal method. Its micro-morphology and element composition were studied by scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). The phase composition and element valence were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that Mn-ZIF67 has excellent supercapacitance and cyclic stability. The specific capacitance of Mn-ZIF67 can reach  $257 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , which is more than ten times the specific capacitance of ZIF67. Moreover, The specific capacity of Mn-ZIF67 remains 95.3% after 10 000 cycles of charge and discharge. The excellent electrochemical performance is attributed to the two-dimensional structure, which can shorten the ion transport path, provide more active sites and accelerate charge transferring.

**Key words** Mn-ZIF67; core-shell structure; nanocomposites; solvothermal method; supercapacitor.

