

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.001

## 电化学法原位合成 Zn/Co-ZIF 材料及电容性能



赵雪静, 孙晓君, 魏金枝\*, 张婷, 刘欣然

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 哈尔滨 150080)

分享本文

**摘要:** 采用电化学法原位合成双金属 Zn/Co-类沸石类咪唑骨架材料 (ZIF)。通过改变反应溶剂配比、电压大小、反应时间及金属钴盐添加量来探究材料的最佳合成条件。在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 与乙醇 (EtOH) 的体积比为 1:4, 外加电压为 5 V, 外加金属钴盐为 0.08 g 时, 合成不规则层状颗粒结构的 Zn/Co-ZIF。以 Zn/Co-ZIF 为活性物质制备电极用于超级电容器性能研究, 并与同条件下电化学法原位合成的 ZIF-8 作对比。通过循环伏安 (CV)、恒电流充放电 (GCD) 及交流阻抗 (EIS) 等测试手段探究其电容性能。结果表明, 不同扫描速度下 Zn/Co-ZIF 电极材料的 CV 曲线有一对氧化还原峰, 表现出明显的赝电容特性。在 1 A/g 的电流密度下, Zn/Co-ZIF 电极材料的比电容为 189 F/g, 高于 ZIF-8 电极 (72 F/g), 2 000 次循环后, 比电容值仍能保持初始值的 90.5%。

**关键词:** 电化学合成; 电极材料; 双金属 ZIF; 超级电容器; 电容性能

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2021)05-1543-08

### Electrochemical synthesis of Zn/Co-ZIF material and capacitive properties

ZHAO Xuejing, SUN Xiaojun, WEI Jinzhi\*, ZHANG Ting, LIU Xinran

(College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** In-situ synthesis of bimetallic Zn/Co-zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) was successfully achieved by electrochemical method. The optimal synthesis conditions of the Zn/Co-ZIF were explored by changing the reaction solvent ratio, the applied voltage and the amount of metal cobalt salt added. The results show that Zn/Co-ZIF with irregular layered particle structure is obtained under the conditions of the volume ratio of N,N-dimethylformamide (DMF) to ethanol (EtOH) is 1:4, the applied voltage is 5 V, and the added metal cobalt salt is 0.08 g. The electrode was prepared with Zn/Co-ZIF as the active material for the study of supercapacitor performance, and compared with ZIF-8 synthesized in situ by electrochemical method under the same conditions. Capacitance performance was explored through cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the CV curves of Zn/Co-ZIF electrode materials at different scanning speeds have a pair of redox peaks, which show obvious pseudo-capacitance characteristics. At a current density of 1 A/g, the specific capacitance of the Zn/Co-ZIF electrode material is 189 F/g, which is higher than that of the ZIF-8 electrode (72 F/g). After 2 000 cycles, the specific capacitance value is still can maintain 90.5% of the initial value.

**Keywords:** electrochemical synthesis; electrode material; bimetal ZIF; supercapacitor; capacitance performance

随着工业化进程的不断推进, 人类对能源的需求快速增长, 在新型能源的开发利用过程中如

何高效储存转换是目前能源转型的关键<sup>[1-2]</sup>。基于人们对快速储能及输出的诉求, 超级电容器 (SCs)

收稿日期: 2020-06-08; 录用日期: 2020-08-18; 网络首发时间: 2020-08-31 19:24:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21676066); 黑龙江省自然科学基金 (LH2019B026)

通信作者: 魏金枝, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为环境功能材料的制备及性能 E-mail: [weijz0451@163.com](mailto:weijz0451@163.com)

引用格式: 赵雪静, 孙晓君, 魏金枝, 等. 电化学法原位合成 Zn/Co-ZIF 材料及电容性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1543-1550.

ZHAO Xuejing, SUN Xiaojun, WEI Jinzhi, et al. Electrochemical synthesis of Zn/Co-ZIF material and capacitive properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5): 1543-1550(in Chinese).

这种介于二次电池和传统电容器间的高效储能元器件引起了科研工作者的广泛关注<sup>[3-6]</sup>。作为影响超级电容器性能的核心因素，电极材料的选取至关重要，传统电极材料的单一性已经不能满足目前电容器性能提升的需要，寻求一种廉价、高性能且易大量合成的电极材料成为目前电极材料创新发展的必然趋势<sup>[7]</sup>。

金属有机骨架(MOFs)材料是以无机金属簇和有机配体通过自组装而形成的一种多孔晶体材料<sup>[8-9]</sup>。该材料具有丰富的孔径、较大的比表面积、较小的晶体密度及可以通过设计试验来调控材料孔隙大小等优点，使其在气体的吸附分离、催化、光电磁材料、化学传感器<sup>[10-17]</sup>等领域被广泛应用。由于单金属 MOF 活性位点少、部分结构不稳定等因素，因此对其进行修饰改性。其中，双金属掺杂的 MOFs 材料保持了对应单金属 MOFs 的结构及孔道<sup>[18-19]</sup>。同时，两种金属离子在同一框架内具有双金属协同效应，使双金属 MOFs 材料的性能相对于单金属材料有所提高，其在超级电容方向的研究也取得很大进展<sup>[20-24]</sup>。Cao 等<sup>[25]</sup>设计并合成了双金属 Co-Ni-MOF，在碱性溶液中对其进行搅拌处理，制备出双金属氢氧化物(LDH)用作超级电容器电极材料。结果表明，LDH 表现出超高的比电容和良好的循环稳定性，当电流密度为 1 A/g 时，其比电容高达 1 265 F/g，较基于单金属 Ni-MOF 的氢氧化物 Ni(OH)<sub>2</sub> (982 F/g) 有显著提高。当电流密度增加至 10 A/g 时，其比电容仍达到 710 F/g，保持此电流密度不变，循环 1 000 圈后，仍能保持原来比电容的 84%。Wang 等<sup>[26]</sup>通过水热法合成了层状结构的掺杂 Zn 的 Ni-MOF，并首次将其用作超级电容器的电极材料。结果表明，掺杂 Zn 的 Ni-MOF 比纯 Ni-MOF (1 260 F/g) 具有更高的电容。该材料在 0.25 A/g 和 10 A/g 的扫描速率下电容分别为 1 620 F/g 和 854 F/g，即使经过 3 000 次循环，比电容保留率仍保持在 91% 以上。Li 等<sup>[27]</sup>通过将 Co 掺杂到 Mn-BTC 中来改善电化学性能。与 Mn-BTC 相比，在 150 个循环后，电流密度为 100 mA/g 时 MnCo-BTC 的容量为 901 mAh/g，而 Mn-BTC 的容量仅为 251.9 mAh/g。即使电流密度为 500 mA/g，100 次循环后，其容量仍可达 445.3 mAh/g。

传统溶剂热法合成 MOFs 材料一般反应条件要求高温高压，反应时间长，而电化学方法具有条件温和(常温常压)、反应时间短、工艺简单、

操作易控制且安全环保等优势<sup>[28-29]</sup>。类沸石类咪唑骨架材料(ZIFs)与其他 MOFs 材料相比，具有更高的热稳定性和化学稳定性，而 ZIF-8 是 ZIFs 材料的典型代表，其配体为富电子的碳氮杂环化合物 2-甲基咪唑。而 Co 作为常见的过渡金属，其金属价态与金属 Zn 相同，易与有机配体自组装。此外，Co 在超级电容器、电传感电极材料中有广泛的应用，且廉价易得，因此本文选择金属 Co 对 ZIF-8 进行双金属修饰的合成。采用电化学法原位合成双金属 MOFs 材料 Zn/Co-ZIF，通过优化反应条件，对制备的样品进行电容性能探究，并对其进行循环伏安、恒电流充放电、循环稳定性及交流阻抗测试，并与 ZIF-8 材料对比，探讨了双金属 Zn/Co-ZIF 做电容器的储能机制。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料及仪器

Zn 片 (>99%)，分析纯，天津福晨化学试剂有限公司；六水合硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、2-甲基咪唑 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)，分析纯，天津光复化学试剂有限公司；四丁基溴化铵 (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NBr)，分析纯，阿拉丁科技有限公司；N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, >99.5%)、乙醇 (EtOH)，分析纯，天津富宇化学试剂有限公司；去离子水 (H<sub>2</sub>O)，自制。以上所有试剂均在未经任何稀释或提纯的情况下直接使用。

XRD 测试采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-3BX 型号的 X 射线衍射分析仪。SEM 测试采用德国 ZEISS 公司的 SUPRA55 型号的扫描电子显微镜。EDS 分析配合 SEM 同步分析，无需进一步处理样品。FTIR 分析采用美国 Avatar 公司的 Avatar Nicolet 730 型号的傅立叶红外光谱仪。N<sub>2</sub> 吸附脱附测试采用沃德公司的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附仪。

### 1.2 Zn/Co-类沸石类咪唑骨架材料(ZIF)及 ZIF-8 材料的制备

分别称取 0.1 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> 和 0.6 g C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NBr 及一定量的金属盐硝酸钴置于 50 mL 烧杯中，再加入 50 mL 不同体积比的 DMF 和 EtOH 混合液，搅拌超声使其溶解均匀；以 Zn 片做阴阳两级 (Zn 片规格为 5 cm×0.5 cm×0.1 mm)，混合均匀的溶液当电解液，通电进行反应；将反应后的产物离心去除上层液体，再用 DMF 和 EtOH 分别洗涤 1 次和 2 次；高温 70℃ 干燥 3 h，研磨即得到紫色固体粉末样品。

ZIF-8 的制备则是在上述基础上去除外加金属

盐, 反应过后得到白色固体粉末。

### 1.3 工作电极的制备

准备规格为  $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.3\text{ mm}$  的泡沫镍浸没于  $1\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 超声  $15\text{ min}$  以洗去泡沫镍表面的氧化层和杂质, 最后置于  $\text{EtOH}$  和去离子水中分别超声  $20\text{ min}$ , 并于室温下自然晾干, 以备使用。

将制备完成的 Zn/Co-ZIF 材料与乙炔黑按照质量比为  $8:1$ , 分别称取  $16\text{ mg}$  Zn/Co-ZIF 材料和  $2\text{ mg}$  乙炔黑置于研钵中研磨均匀后, 分散于  $750\text{ }\mu\text{L}$  去离子水和  $230\text{ }\mu\text{L}$   $\text{EtOH}$  的混合溶中, 再向混合溶液中滴加  $20\text{ }\mu\text{L}$  Nafion 溶液, 超声  $10\text{ min}$  至分散均匀, 用移液枪准确量取  $50\text{ }\mu\text{L}$  混合液滴涂至上述处理过的泡沫镍正反面, 烘干, 压片, 用于后续电容器性能研究。

ZIF-8 工作电极制备步骤同上, 用于对比实验。

### 1.4 电化学性能测试

电化学性能测试采用上海辰华公司生产的 CHI660E 电化学工作站。选择三电极体系, 分别以甘汞电极、铂丝及负载活性物质的泡沫镍为参比电极、对电极及工作电极,  $1\text{ mol/L}$  的  $\text{KOH}$  作为电解液。

电压扫描范围为  $0.2\text{--}0.6\text{ V}$ , 在  $10\text{--}100\text{ mV/s}$  的扫描速度范围内进行循环伏安 (CV) 测试。其电容量计算如下:

$$C = \frac{1}{mv(V_a - V_b)} \int_{V_a}^{V_b + \Delta V} I dV \quad (1)$$

式中:  $C$  为测试电极的比电容 ( $\text{F/g}$ );  $m$  为电极活性材料的质量 ( $\text{g}$ );  $v$  为扫描速率 ( $\text{V/s}$ );  $V_a$  和  $V_b$  分别为最高和最低工作电压 ( $\text{V}$ );  $I$  为即时电流 ( $\text{A}$ )。

分别在  $1\text{ A/g}$ 、 $2\text{ A/g}$ 、 $3\text{ A/g}$ 、 $4\text{ A/g}$ 、 $5\text{ A/g}$  的电流密度下进行恒电流充放电 (GCD) 测试。在实验过程中, 电极材料单电极的比电容量计算如下:

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

式中:  $C_m$  为测试电极的比电容 ( $\text{F/g}$ );  $I$  为充放电电流 ( $\text{A}$ );  $\Delta t$  为放电时间 ( $\text{s}$ );  $m$  为电极活性材料的质量 ( $\text{g}$ );  $\Delta V$  为电位窗口区间 ( $\text{V}$ )。

在开路电压下, 频率范围在  $0.01\text{--}10\,000\text{ Hz}$  之间进行交流阻抗测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应条件下 Zn/Co-ZIF 材料的晶体结构

图 1(a) 为不同 DMF 与  $\text{EtOH}$  体积比的 Zn/Co-

ZIF 材料的 XRD 图谱。可知, 混合溶中 DMF 对配体起质子化作用,  $\text{EtOH}$  对金属有机骨架 (MOF) 成核速率有影响, 且阳极释放的  $\text{Zn}^{2+}$  与溶液中的  $\text{Co}^{2+}$  与配体结合速率不同, 因此当 DMF 和  $\text{EtOH}$  体积比为  $5:0$ 、 $4:1$  和  $0:5$  时, 反应体系中未

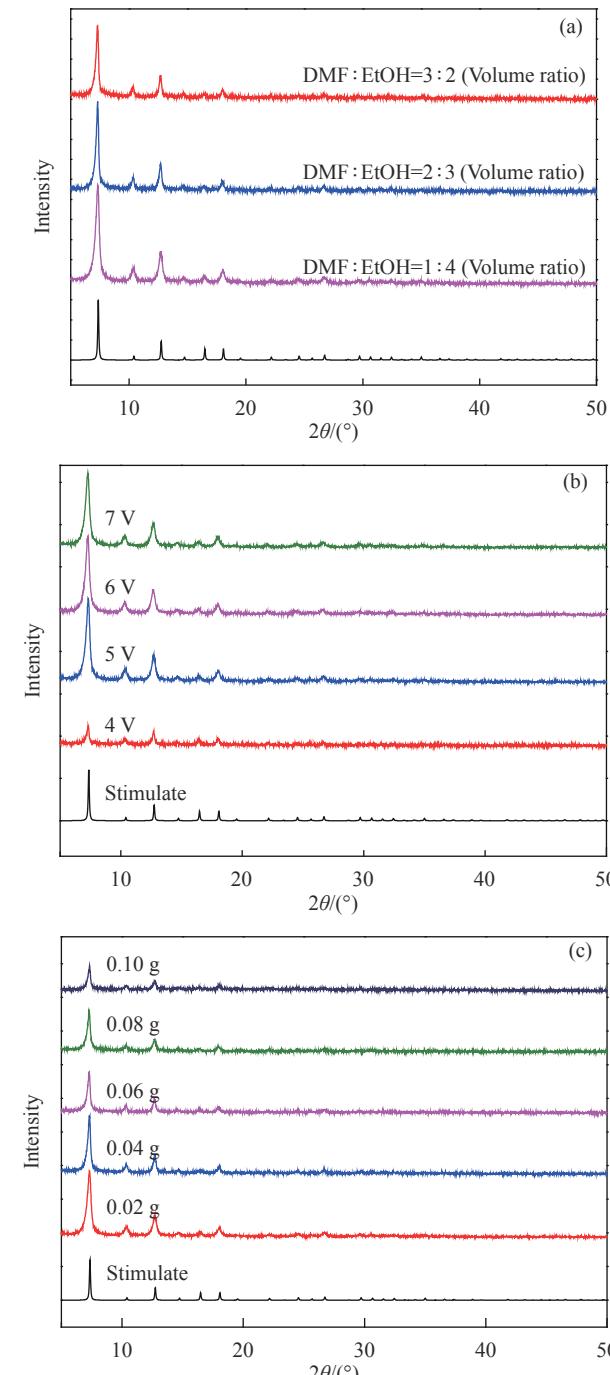


图 1 不同溶剂配比 (a)、外加电压 (b) 和钴盐添加量 (c) 下的 Zn/Co-类沸石类咪唑骨架材料 (ZIF) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Zn/Co-zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) with different solvent ratios (a), applied voltage (b) and cobalt salt addition amount (c)

有产物生成。这是由于当 DMF 的量过多时, 两种不同配位速率和缺少 EtOH 而导致的成核速率慢的共同作用, 抑制了 Zn/Co-ZIF 材料生成。同理, 当溶剂体系全部为 EtOH 时, 配体去质子化较少, 难与金属生成 MOF, 因此也未有产物生成。当 DMF 和 EtOH 体积比为 1:4 时, 反应体系中金属配位率与溶剂作用使晶体成核速率达到最优, 产率较其他两组略高。因此, 综合分析在后续实验中选择 DMF 和 EtOH 体积比为 1:4。图 1(b) 为不同外加电压下 Zn/Co-ZIF 材料的 XRD 图谱。可知, 外加电压的大小会影响  $Zn^{2+}$  的释放速率和晶体成核速率。当外加电压大于 4 V 时, Zn/Co-ZIF 材料的 XRD 图谱峰型较好, 且特征峰高度大致相等, 基于节能考虑选择 5 V 作为最佳外加电压。图 1(c) 为不同钴盐添加量的 Zn/Co-ZIF 材料的 XRD 图谱。可知, 不同钴盐添加量合成的 Zn/Co-ZIF 材料的 XRD 图谱均与 ZIF-8 标准特征峰对应<sup>[30]</sup>, 说明在反应过程中,  $Co^{2+}$  的引进并未对 ZIF-8 的晶型结构产生较大影响。随着钴盐量的增多, Zn/Co-ZIF 材料产量由增加转为减少, 当钴盐添加量分别为 0.02 g、0.04 g、0.06 g、0.08 g 及 0.10 g 时, Zn/Co-ZIF 材料产量分别为 0.0288 g、0.0410 g、0.0685 g、0.0808 g、0.012 g, 且反应 2 h 后, 上层清液为淡紫色, 表明此时溶剂体系中有尚未反应完全的  $Co^{2+}$ 。因此, 综合分析选择钴盐添加量为 0.08 g。

## 2.2 Zn/Co-ZIF 材料的微观形貌及元素组成

图 2 为 Zn/Co-ZIF 材料及 ZIF-8 的 SEM 图像。可以看出, 电化学法原位合成的 Zn/Co-ZIF 形貌整体呈不规则层状颗粒, 其颗粒尺寸约在 150 nm 左右。而 ZIF-8 的颗粒尺寸略大, 约在 200 nm 左右, 较双金属 MOF 具有更明显的立方体状形貌。说明  $Co^{2+}$  的引进在一定程度上对颗粒粒径有一定影响, 初步推断是由于金属离子不同的配位速率造成。

图 3 为 Zn/Co-ZIF 材料的 EDS 图谱。可知, 在 Zn/Co-ZIF 材料中同时存在元素 Zn 和 Co, 且原子比分别为 1.25% 和 2.77%。EDS 图谱中最高峰为基底 Cu 的信号峰。

## 2.3 Zn/Co-ZIF 材料的微观结构

图 4 为 2-甲基咪唑和 Zn/Co-ZIF 材料的 FTIR 图谱。可知, Zn/Co-ZIF 材料在  $1851\text{ cm}^{-1}$  处未出现 2-甲基咪唑中 N—H 键的伸缩振动峰, 及在 2 300~3 300  $\text{cm}^{-1}$  范围内没有出现 2-甲基咪唑间形成的 N—H...N 氢键的峰, 说明 Zn/Co-ZIF 材料中 2-甲

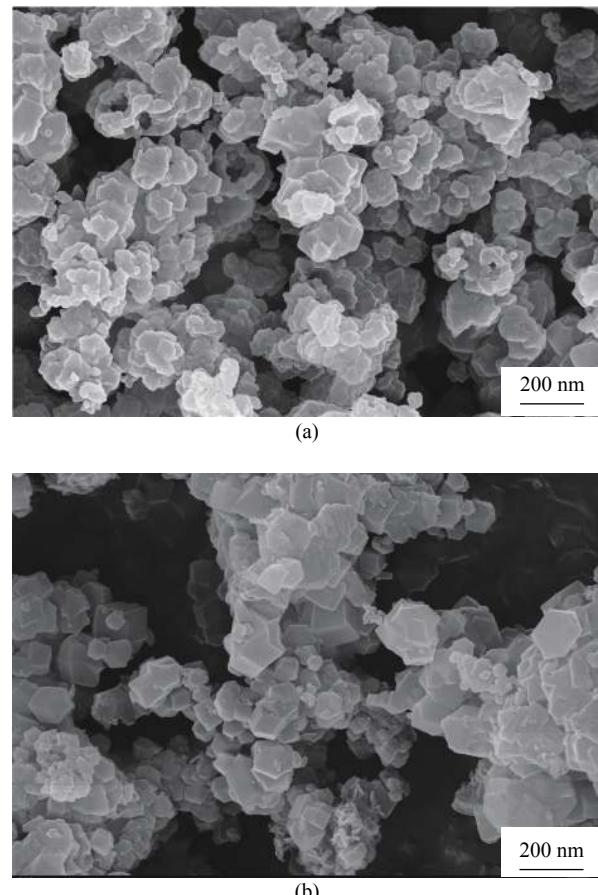


图 2 Zn/Co-ZIF 材料 (a) 及 ZIF-8 (b) 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM patterns of Zn/Co-ZIF material (a) and ZIF-8 (b)

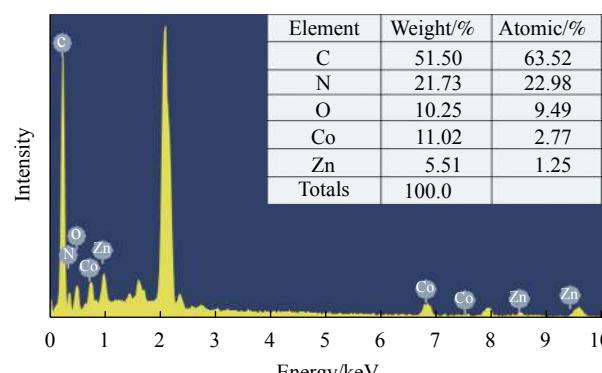


图 3 Zn/Co-ZIF 材料的 EDS 图谱

Fig. 3 EDS spectrum of Zn/Co-ZIF material

基咪唑已经完全被去质子化<sup>[31]</sup>。此外, Zn/Co-ZIF 材料在  $421\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰来源于 Zn—N 或 Co—N 的伸缩振动峰, 在其他位置的吸收峰和相对强度则没有较大改变, 说明在 Zn/Co-ZIF 材料合成过程中配体发生了去质子和配位作用, 与文献<sup>[32]</sup>报道特征相符。

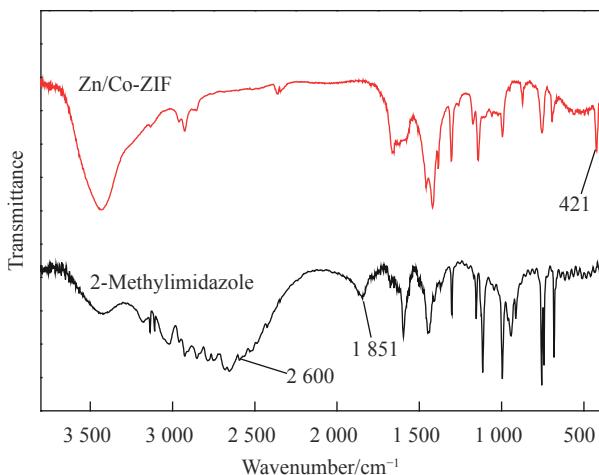


图 4 2-甲基咪唑和 Zn/Co-ZIF 材料的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of 2-methylimidazole and Zn/Co-ZIF material

## 2.4 Zn/Co-ZIF 材料的比表面积及孔体积

图 5 为 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线。可知, Zn/Co-ZIF 材料与 ZIF-8 的吸附-脱附曲线趋势一致, 无太大差别。与标准 I 型等温曲线进行对比可知, Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的曲线均为典型 I 型等温曲线。在相对压力为  $P/P_0=0.08$  时, Zn/Co-ZIF 材料的  $N_2$  吸附量迅速增加至  $376.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 表明 Zn/Co-ZIF 材料具有微孔结构, 且具有较大的比表面积和微孔体积。Zn/Co-ZIF 材料的 BET 比表面积为  $1114.05 \text{ m}^2/\text{g}$ , 较 ZIF-8 材料 ( $1053.24 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 略有增大。

## 2.5 Zn/Co-ZIF 材料的电化学性能

图 6(a) 为 ZIF-8 和 Zn/Co-ZIF 材料的循环伏安曲线。可知, 扫描速率为  $20 \text{ mV/s}$  时, Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的 CV 曲线均呈现出一对良好的氧化

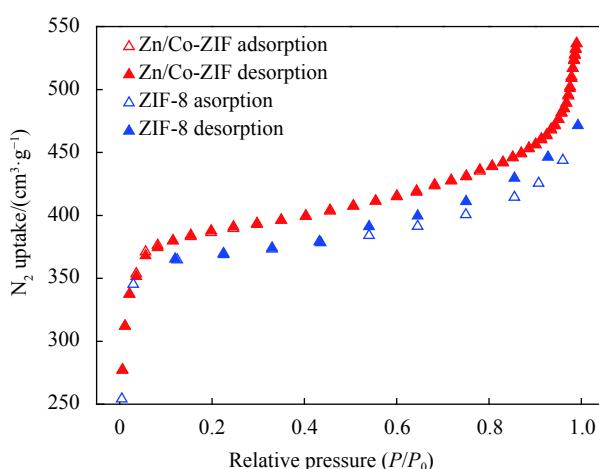
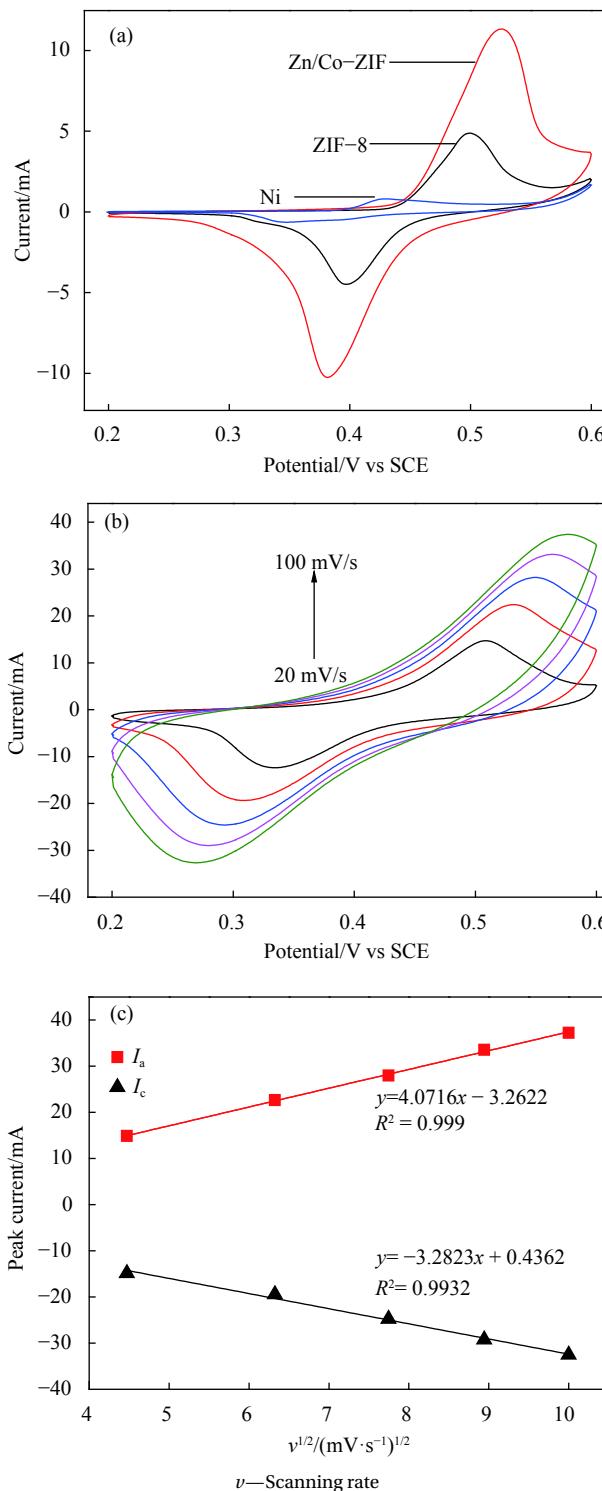
图 5 Zn/Co-ZIF 材料及 ZIF-8 的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm curves of Zn/Co-ZIF material and ZIF-8

图 6 ZIF-8 和 Zn/Co-ZIF 材料的循环伏安曲线 (a)、不同扫描速率下 Zn/Co-ZIF 材料的循环伏安曲线 (b) 及 Zn/Co-ZIF 材料峰电流与扫描速率平方根的线性关系 ( $I_a$  和  $I_c$  分别为阳极和阴极电流) (c)Fig. 6 CV curves of Zn/Co-ZIF material and ZIF-8 (a), Cyclic voltammetry curves of Zn/Co-ZIF material at different scanning rates (b) and Linear relationship between Zn/Co-ZIF material peak current and square root of scan rate ( $I_a$  and  $I_c$  represent anode current and cathode current, respectively) (c)

还原峰，表明 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 均在电极表面发生了氧化还原反应，具有赝电容特性，而基底泡沫 Ni 电极在同条件下则出现了一对与材料电极不同位置的微弱氧化还原峰。基底泡沫 Ni 电极的环内面积与电极材料相比基本可忽略不计。此外，Zn/Co-ZIF 电极比 ZIF-8 电极具有更大的 CV 环内面积，说明 Zn/Co-ZIF 电极较 ZIF-8 电极有更高的电容量。这种现象可归因于 Zn<sup>2+</sup>和 Co<sup>2+</sup>金属离子协同作用带来的高化学活性，从而提高了 Zn/Co-ZIF 材料的电导率。层状结构增加了金属位点的暴露，同时也为电解质扩散提供空间，还为电解质离子在孔道间的进出提供便捷，从而提高了 Zn/Co-ZIF 电极的电容性能。

图 6(b) 为不同扫描速率下 Zn/Co-ZIF 材料的循环伏安曲线。可知，随着扫描速率的增加，Zn/Co-ZIF 电极的 CV 曲线氧化峰和还原峰的位置分别向正方向和负方向有轻微移动，这种现象是由

于较大的扫描速率抑制了电荷的转移，即与内部电阻有关。同时，氧化峰和还原峰的峰电流强度也逐渐增加，表明 Zn/Co-ZIF 电极材料有良好的赝电容储能特性。通过式 (1) 计算得到，在 20~100 mV/s 扫描速率下，Zn/Co-ZIF 电极的比电容分别为 88.5、56.7、43.7、35.4、29.4 F/g。图 6(c) 为 Zn/Co-ZIF 材料峰电流与扫描速率平方根的线性关系 ( $I_a$  和  $I_c$  分别为阳极和阴极电流)。可以看到，阳极和阴极的峰电流与循环伏安扫描速率的平方根具有良好的线性关系，且  $R^2$  在 0.99 以上，说明电解液中的电子转移受到扩散控制，Zn/Co-ZIF 电极具有良好的准可逆氧化还原过程。

图 7(a) 为 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 在 1 A/g 下恒电流充放电曲线。可以看出，在 1 A/g 的电流密度下，Zn/Co-ZIF 材料的放电时间大于 ZIF-8 的放电时间，进一步证实了双金属 Zn/Co-ZIF 材料具有更高容量，与循环伏安曲线结果趋于一致。

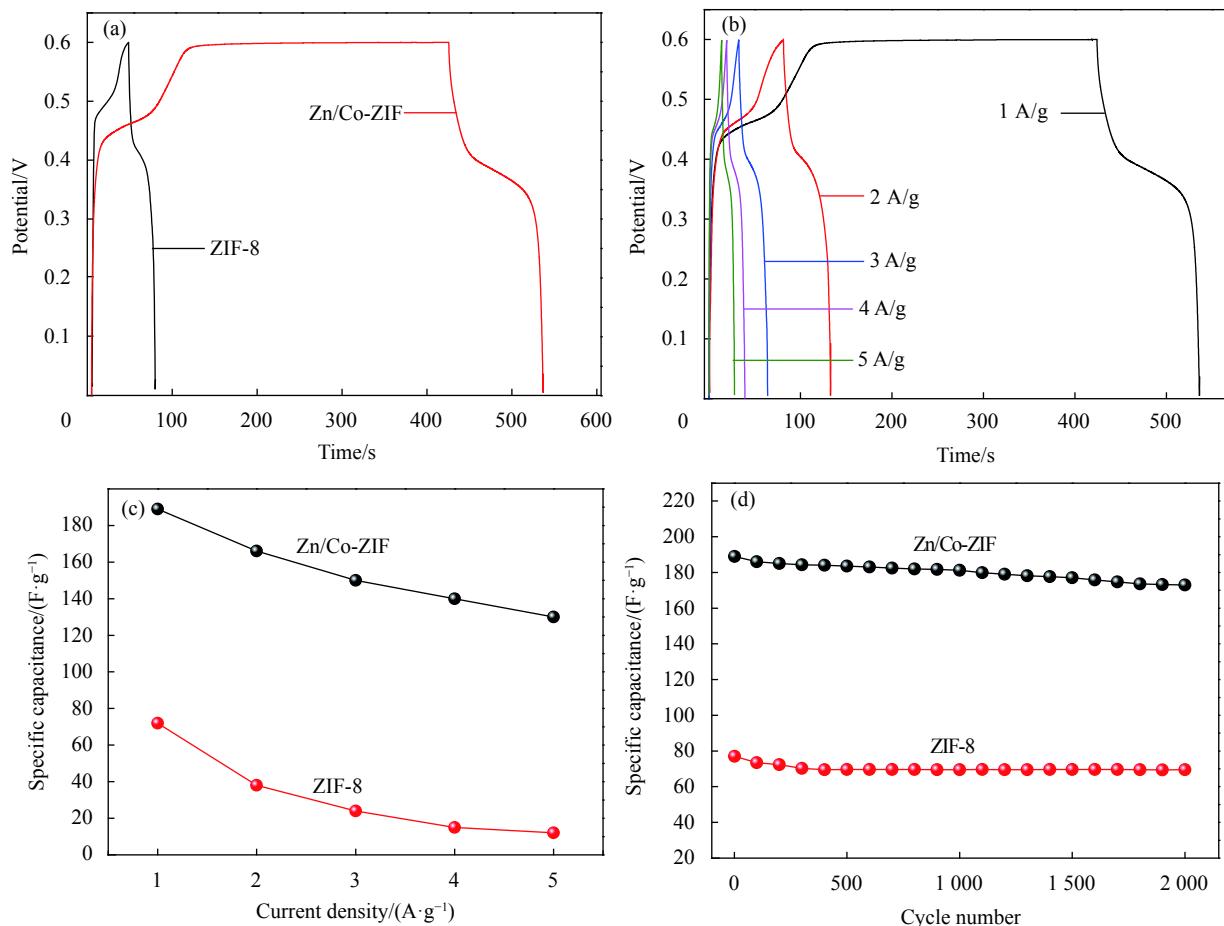


图 7 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 在 1 A/g 下恒电流充放电曲线 (a)、不同电流密度下 Zn/Co-ZIF 材料的恒电流充放电曲线 (b) 及 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的倍率特性曲线和 (c) 循环稳定性 (d)

Fig. 7 GCD curves of Zn/Co-ZIF material and ZIF-8 at 1 A/g (a), GCD curves of Zn/Co-ZIF material at different current (b), rate capability curves (c) and cycling stability (d) of Zn/Co-ZIF material and ZIF-8

图 7(b) 为不同电流密度下 Zn/Co-ZIF 材料的充放电曲线。可以看出, 电压与时间的关系为非线性关系, 放电过程中, 在 0.40 V 左右有一个电压降, 说明在 Zn/Co-ZIF 材料发生了氧化还原反应, 与循环伏安结果基本一致。图 7(c) 为 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的倍率特性曲线。可知, Zn/Co-ZIF 材料在电流密度为 1~5 A/g 时的比电容量分别为 189、166、150、140、130 F/g。在电流密度由 1 A/g 增加至 5 A/g 时, ZIF-8 的比电容由 72 F/g 减小至 12 F/g, 电容保持率在 16.6% 左右, 而 Zn/Co-ZIF 材料电容保持率为 68.8%。图 7(d) 为 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的循环稳定性。可知, 经过 2 000 次循环充放电后, Zn/Co-ZIF 材料的比电容量仍维持在 90.5%, 较同条件下 ZIF-8 的比电容保持率(88%)略高, 表明 Zn/Co-ZIF 材料具有良好的循环稳定性。

图 8 为 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的电化学阻抗图谱。可知, Zn/Co-ZIF 电极在高频区的半圆直径小于 ZIF-8 电极, 说明 Zn/Co-ZIF 材料具有更小的电荷转移电阻  $R_{ct}$ 。此外, Zn/Co-ZIF 材料的 Nyquist 曲线在低频区比单金属 ZIF-8 更陡峭, 低频区线条垂直角接近 90°, 表明 Zn/Co-ZIF 材料中的离子迁移速度快, 具有良好的容量性能。综上, 可以确定双金属 Zn/Co-ZIF 材料在不同电流密度下具有比单金属 ZIF-8 高得多的电容量。

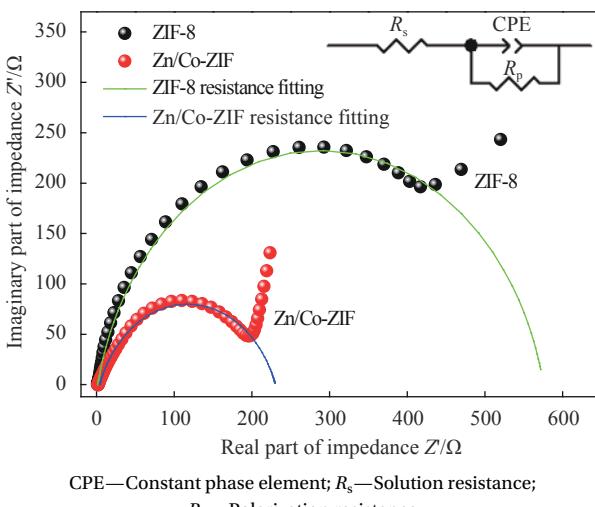


图 8 Zn/Co-ZIF 材料和 ZIF-8 的电化学阻抗图谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopies of Zn/Co-ZIF material and ZIF-8

反应条件并分析表征确定合成 Zn/Co-ZIF 材料的最优条件为: DMF 与 EtOH 的体积比为 1:4, 外加电压为 5 V, 外加金属钴盐为 0.08 g。

(2) 双金属 Zn/Co-ZIF 材料较单金属 ZIF-8 具有更好的电化学性能, 在 1 A/g 的电流密度下, Zn/Co-ZIF 电极材料的比电容为 189 F/g, 高于单金属 ZIF-8 电极的 72 F/g。经过 2 000 次循环后, Zn/Co-ZIF 材料的比电容仍能保持初始值的 90.5%, 且 Zn/Co-ZIF 电极较 ZIF-8 电极有更小的电阻和更快的离子迁移速度。

(3) 双金属协同作用和较大的比表面积增加了金属活性位点, 为电解质离子迁移提供充足空间和更小的电荷转移电阻, 共同作用为双金属 Zn/Co-ZIF 材料的电容性能提高做出贡献。研究表明, 具有双金属活性中心的金属有机骨架(MOFs)材料较单金属 MOFs 在电容性能上有一定提高。

## 参考文献:

- [1] 李艺, 张琳. 能源转型背景下传统能源与新能源发展的思考[J]. 电力勘测设计, 2020(4): 66-71.  
LI Y, ZHANG L. Thought on the development of the traditional energy and new energy in the context of energy transition[J]. Elecctric Power Survey & Design, 2020(4): 66-71(in Chinese).
- [2] ZHANG Q F, UCHAKER E, CANDELARIAS L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 3127-3171.
- [3] 肖谧, 宿玉鹏, 杜伯学. 超级电容器研究进展[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(9): 1-12.  
XIAO M, SU Y P, DU B X. Research progress of supercapacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2019, 38(9): 1-12(in Chinese).
- [4] YAN J, WANG Q, WEI T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(4): 1300816.
- [5] CHENG Y W, ZHANG H B, LU S T, et al. Flexible asymmetric supercapacitors with high energy and high power density in aqueous electrolytes[J]. Nanoscale, 2013, 5(3): 1067-1073.
- [6] 郑文庆, 郑玉婴, 张祥, 等. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复微球的制备及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(9): 1982-1988.  
ZHENG W Q, ZHENG Y Y, ZHANG X, et al. Synthesis and electrochemical properties of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsphere[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(9): 1982-1988(in Chinese).
- [7] 孙银, 黄乃宝, 王东超, 等. 质电容型超级电容器电极材料研究进展[J]. 电源技术, 2018, 45(5): 747-750.  
SUN Y, HUANG N B, WANG D C, et al. Research progress of electrode materials for pseudosuper-capacitor[J]. Chinese Journal of Power Source, 2018, 45(5): 747-750(in Chinese).

## 3 结论

(1) 采用电化学法, 通过外加金属钴盐合成了双金属 Zn/Co-类沸石类咪唑骨架材料(ZIF), 改变

- Chinese).
- [8] YANG H M, LIU X, SONG X L. In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 3987-3994.
- [9] EDDAOUDI M, LI H, YAGHI O M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(7): 1391-1397.
- [10] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 469-472.
- [11] 张政, 刘洪达, 宋朝霞, 等. 聚苯胺包覆CoFe类普鲁士蓝复合材料的超电容性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 731-739. ZHANG Z, LIU H D, SONG C X, et al. Super-capacitive performance of polyaniline coated CoFe Prussian blue analogue composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 731-739(in Chinese).
- [12] BANERJEE R, FURUKAWA H, BRITT D, et al. Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(11): 3875-3872.
- [13] ZHANG H, DERIA P, FARHA O K, et al. Athermodynamic tank model for studying the effect of higher hydrocarbons on natural gas storage in metal-organic frameworks[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1501-1510.
- [14] 王亮, 田聃, 刘安琪, 等. GO@MIL-101的制备及其对水中Cr(Ⅵ)的去除[J]. *化工学报*, 2017, 68(5): 2105-2111. WANG L, TIAN D, LIU A Q, et al. Preparation of graphene oxide@MIL-101 composite and its performance in Cr(Ⅵ) removal from aqueous solution[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(5): 2105-2111(in Chinese).
- [15] HUANG Y K, HONG D Y, CHANG J S, et al. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(22): 4144-4148.
- [16] CUI Y, YUE Y, QIAN G, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1126-1162.
- [17] LI H, HAN Y, SHAO Z. Water-stable Eu-MOF fluorescent sensors for trivalent metal ions and nitrobenzene[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(36): 12201-12208.
- [18] 杨江峰, 元宁, 杜冰洁, 等. 双金属金属有机骨架材料的制备及性能研究进展[J]. *应用化学*, 2018, 35(5): 500-510. YANG J F, YUAN N, DU B J, et al. Research progress in preparation technology and application of bimetal metal-organic frameworks materials[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(5): 500-510(in Chinese).
- [19] ZHANG W, SHI Y, LI C, et al. Synthesis bimetallic MOFs MIL-100 (Fe-Mn) as an efficient catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(10): 1956-1964.
- [20] 欧阳金波, 那兵, 周利民, 等. 基于MOF结构的超级电容器电极材料研究进展[J]. *华东理工大学学报*, 2018, 41(3): 267-270. OUYANG J B, NA B, ZHOU L M, et al. MOF-based electrode materials for supercapacitor[J]. *Journal of East China University of Technology*, 2018, 41(3): 267-270(in Chinese).
- [21] 付韫珒, 熊传溪. 双金属MOF基复合结构材料及其超级电容器性能[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(3): 495-501. FU Y J, XIONG C X. Double metal MOF-based composite structure and performance as super-capacitor electrode[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(3): 495-501(in Chinese).
- [22] ZHENG S, LI X, YAN B, et al. Transition-metal (Fe, Co, Ni) based metal-organic frameworks for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1602733.
- [23] QIU C, CAI F, WANG Y, et al. 2-Methylimidazole directed ambient synthesis of zinc-cobalt LDH nanosheets for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 351-359.
- [24] 郭誉, 刘咏. Ni<sup>2+</sup>复合MOF-5材料的制备工艺及其电化学性能研究[J]. *粉末冶金工业*, 2017, 27(2): 51-57. GUO Y, LIU Y. Preparation and electrochemical performance of Ni<sup>2+</sup>-doped MOF-5 crystals[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2017, 27(2): 51-57(in Chinese).
- [25] CAO F F, GAN M Y, MA L, et al. Hierarchical sheet-like Ni-Co layered double hydroxide derived from a MOF template for high-performance supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 234: 154-160.
- [26] WANG L, HAN Y Z, FENG X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 361-381.
- [27] LI T, LI C, HU X, et al. Reversible lithium storage in manganese and cobalt 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate metal-organic framework with high capacity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61319-61324.
- [28] WEI J Z, WANG X L, SUN X J, et al. Rapid and large-scale synthesis of IRMOF-3 by electrochemistry method with enhanced fluorescence detection performance for TNP[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(7): 3818-3824.
- [29] LI W J, LU J, GAO S Y, et al. Electrochemical preparation of metal-organic framework films for fast detection of nitro explosives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19473.
- [30] LOU X, NING Y, LI C, et al. Bimetallic zeolite imidazolate framework for enhanced lithium storage boosted by the redox participation of nitrogen atoms[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1040-1048.
- [31] DONG Y L, LU B, ZANG S, et al. Removal of methylene blue from coloured effluents by adsorption onto SBA-15[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2011, 86(4): 616-619.
- [32] 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 International Edition*, 2015, 54(37): 10889-10893.