

Co类普鲁士蓝/多壁碳纳米管纳米复合材料的制备及其超电容性能

杜佳琪 陈俊琳 冀佳帅 张利 刘伟 宋朝霞

Preparation and electrochemical performance of Co Prussian blue analogue/ multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for supercapacitors

DU Jiaqi, CHEN Junlin, JI Jiashuai, ZHANG Li, LIU Wei, SONG Zhaoxia

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210805.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚苯胺包覆CoFe类普鲁士蓝复合材料的超电容性能

Supercapacitive performance of polyaniline coated CoFe Prussian blue analogue composite

复合材料学报. 2020, 37(3): 731–739 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190624.001>

NiS₂/三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS₂/3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/Ni_xMn_{1-x/2}O₂复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

电化学法原位合成Zn/Co-ZIF材料及电容性能

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

复合材料学报. 2021, 38(5): 1543–1550 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.001>

MnOOH-石墨烯-泡沫镍自支撑复合电极的制备及其超级电容性能

Preparation of MnOOH-graphene-foam Ni self-supported composite electrode and its supercapacitive performance

复合材料学报. 2019, 36(8): 1911–1917 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180907.003>

超级电容器用CeO₂-MnO/3D石墨烯复合材料的制备

Synthesis of CeO₂-MnO/3D graphene composite for supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(2): 423–429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160420.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210805.002

Co 类普鲁士蓝/多壁碳纳米管纳米复合材料的制备及其超电容性能



分享本文

杜佳琪¹, 陈俊琳¹, 冀佳帅¹, 张利¹, 刘伟^{*1}, 宋朝霞²

(1. 大连理工大学 化工学院, 大连 116024; 2. 大连民族大学 生命科学学院, 大连 116600)

摘要: Co 类普鲁士蓝 (CoPBA) 作为令人瞩目的超级电容器阳极材料拥有高比容量和优异的循环稳定性, 但较差的电子导电性限制了其倍率性能。利用 ZIF-67 作为前驱体合成了 Co 类普鲁士蓝/多壁碳纳米管 (CoPBA/MWCNT) 复合材料, 并使用 XRD、SEM 和 TEM 对材料的结构和形貌进行表征。在三电极体系中, 测得 CoPBA/MWCNT 电极在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时电容提高到 $312 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。制备的 CoPBA/MWCNT 电极有利于提高材料电导率和机械稳定性, 从而获得更高的电化学性能。将 CoPBA/MWCNT 正极和活性炭 (AC) 负极组装为非对称电池, 测得 5 000 圈循环后容量保留率为 83.1%, 循环稳定性优异。

关键词: Co 类普鲁士蓝; 超级电容器; 模板转化; 多壁碳纳米管; 非对称电池

中图分类号: TM53, TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)06-2724-10

Preparation and electrochemical performance of Co Prussian blue analogue/ multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for supercapacitors

DU Jiaqi¹, CHEN Junlin¹, JI Jiashuai¹, ZHANG Li¹, LIU Wei^{*1}, SONG Zhaoxia²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. College of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: Co Prussian blue analogue (CoPBA) has attracted much attentions as a promising anode material of supercapacitors due to its high capacity and long cycle life. But CoPBA suffers from poor electrical conductivity, leading to unsatisfied rate performance. A nanocomposite of Co Prussian blue analogue/multi-walled carbon nanotubes (CoPBA/MWCNT) composite was synthesized using ZIF-67 as a precursor. The structure and morphology of CoPBA/MWCNT were characterized by XRD, SEM and TEM. In a three-electrode system, the specific capacitance of the CoPBA/MWCNT electrode reaches up to $312 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. The fabrication of CoPBA/MWCNT is beneficial for improving electronic conductivity and mechanical stability, resulting in high electrochemical performance. An asymmetric supercapacitor cell is assembled with CoPBA/MWCNT as cathode and activated carbon (AC) as anode. Its capacity retention rate is 83.1% after 5 000 cycles, exhibiting excellent cycling stability.

Keywords: Co Prussian blue analogue; supercapacitor; template conversion; multi-walled carbon nanotube; asymmetric supercapacitor

近年来, 由于不可再生能源的日益消耗, 电池、电容器等可再生能源转换/储存装置迅速发展。与燃料电池和离子电池相比, 超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、充放电速度快等优点, 因而受到广泛关注^[1-2]。根据储能机制不同, 超级

电容器可分为双电层电容器 (Electrical double-layer capacitors, EDLCs) 和赝电容器 (Pseudo-capacitors) 两类。双电层电容器在充放电过程中不发生化学反应, 是利用电极表面离子静电吸附形成的双电层转换和储存能量, 具有充放电速度快、循

收稿日期: 2021-06-11; 修回日期: 2021-07-07; 录用日期: 2021-07-24; 网络首发时间: 2021-08-05 15:43:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210805.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (51877029)

通信作者: 刘伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为超级电容器储能材料 E-mail: liuwei08@dlut.edu.cn

引用格式: 杜佳琪, 陈俊琳, 冀佳帅, 等. Co 类普鲁士蓝/多壁碳纳米管纳米复合材料的制备及其超电容性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2724-2733.

DU Jiaqi, CHEN Junlin, JI Jiashuai, et al. Preparation and electrochemical performance of Co Prussian blue analogue/ multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2724-2733(in Chinese).

环寿命长的优点。赝电容器相对于双电层电容器能量密度更高,是由于除了利用双电层效应储存电能外,还有发生在电极表面的可逆氧化还原反应储存电能^[3]。考虑到赝电容器能量密度更高的优点,这类电容器在学术界受到了广泛关注。

用于超级电容器的典型阳极材料有碳基材料(石墨烯量子点、活性炭(AC))、导电聚合物(PANI)或复合材料。这其中,结构可控、成分可调的多孔中空普鲁士蓝类似物(PBAs)备受关注^[4-8]。PBAs的优势在于:(1)多孔结构具有高比表面积,进而为活性物质和溶液中离子的碰撞提供更多活性位点;(2)中空多孔结构可减轻氧化还原反应引起的材料体积变化,减缓电极粉化以获得长期循环稳定性。PBAs的化学式通式可表示为 $A_xM_y[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$,化学式中A代表碱金属阳离子(如 K^+ 、 Na^+),M和M'表示过渡金属阳离子(如 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+}),下标x、y、z和n均为正数^[9-12]。Co类普鲁士蓝(M=Fe、M'=Co, CoPBA)具有可逆的氧化还原反应能力和独特的结构,作为超级电容器阳极材料被广泛应用^[13]。如Wang等^[14]通过阳离子交换法合成中空CoPBA,在 Na_2SO_4 水电解液中其比电容达到了 $292\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以CoPBA为正极,AC为负极构成的非对称电池,可在 2.0 V 的可逆电压下稳定工作,在功率密度为 $21.1\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时能量密度达到 $42.5\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。也有CoPBA与其他材料复合的报告,如Song等^[15]通过共沉淀法,合成CoPBA/ MnO_2 复合材料。该复合材料兼具 MnO_2 纳米片的宽工作电压和CoPBA的强循环稳定性。电化学数据表明CoPBA/ MnO_2 复合材料可在 $0\sim 1.0\text{ V}$ 的工作电压下达到 $385\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,5 000圈循环后容量保留率为86%。

考虑到单一CoPBA导电性较差,将CoPBA与导电材料复合是提高材料导电性的有效办法。多壁碳纳米管(MWCNT)有着超高的导电性与超强的机械稳定性,是一种优良的一维导电材料。本文认为MWCNT与CoPBA的复合将大大增强CoPBA纳米粒子的导电性和机械稳定性,进而提高材料的电化学性能。

本文报道了一种用于制备MWCNT联结CoPBA纳米立方体的模板转化法,采用循环伏安测试(CV)、恒电流充放电测试(GCD)和电化学阻抗谱测试(EIS)研究了模板转化法对Co类普鲁士蓝/多壁碳纳米管复合材料(CoPBA/MWCNT)赝电容行为的影响。并以CoPBA/MWCNT为正极,AC为

负极,在 Na_2SO_4 电解液中组装了非对称超级电容器(ASCs)。结果表明,CoPBA/MWCNT复合材料比直接合成的Co类普鲁士蓝/多壁碳纳米管(D-CoPBA/MWCNT)电化学性能更佳,进一步提升了CoPBA材料在超级电容器方面的应用潜力。

1 实验材料及方法

1.1 电极材料的合成及制备

1.1.1 ZIF-67/MWCNT 复合材料的合成

在磁力搅拌下,将溶有 $0.5\text{ mmol Co(NO)}_2\cdot 6H_2O$ 和 5 mg CTABr 的 5 mL 水溶液滴入溶有 30 mg MWCNT 和 20 mmol 2-甲基咪唑 的 30 mL 水溶液,持续磁力搅拌 30 min 后用无水乙醇和水交替抽滤3次,在 60°C 烘箱中烘 12 h ,即制得ZIF-67/MWCNT纳米复合材料。

1.1.2 CoPBA/MWCNT 复合材料的合成

在 15 mL 无水 C_2H_5OH 溶液中加入 $20\text{ mg ZIF-67/MWCNT}$ 纳米复合材料,记为溶液A;制备 15 mL 含有 $50\text{ mg Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ 的水溶液,记为溶液B。在磁力搅拌下,将溶液B滴入溶液A,持续搅拌 30 min 。搅拌后置于阴凉通风处老化 24 h 。老化后用无水乙醇和水交替抽滤3次,在 60°C 烘箱中烘 12 h ,即制得CoPBA/MWCNT纳米复合材料。合成过程如图1所示。作为对照实验分别制备了D-CoPBA/MWCNT和D-CoPBA电极材料。D-CoPBA的制备过程为:将溶有 $75.9\text{ mg Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ 的 10 mL 水溶液滴入溶有 30 mg MWCNT 和 $145\text{ mg Co(NO)}_2\cdot 6H_2O$ 的 20 mL 水溶液,磁力搅拌 30 min ,老化 24 h ,用乙醇和水交替抽滤3次, 60°C 烘箱中烘干。D-CoPBA的制备过程为:将溶有 $75.9\text{ mg Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ 的 10 mL 水溶液滴入溶有 $145\text{ mg Co(NO)}_2\cdot 6H_2O$ 的 20 mL 水溶液,磁力搅拌 30 min ,老化 24 h ,用乙醇和水交替抽滤3次, 60°C 烘箱中烘干。

1.1.3 电极材料的制备

将制备的CoPBA/MWCNT纳米复合材料、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比 $8:1:1$ 混合均匀,添加无水乙醇制成浆料后碾压涂布到泡沫镍表面,室温放置 24 h ,待乙醇完全挥发后即可用于电化学测试。D-CoPBA/MWCNT和D-CoPBA采用同样的方法制备成电极材料。

1.2 材料测试与表征

1.2.1 电化学测试

电化学测试采用三电极和两电极工作系统。

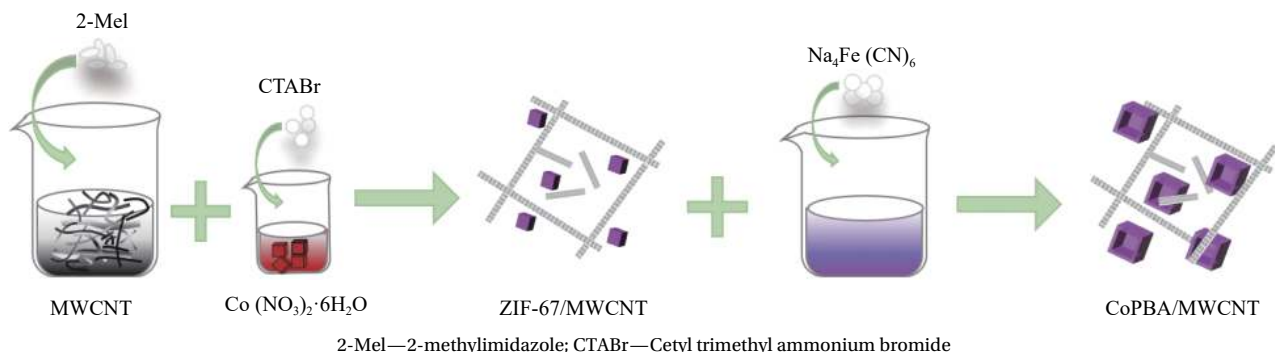


图1 Co类普鲁士蓝(CoPBA)/多壁碳纳米管(MWCNT)的合成过程

Fig. 1 Synthesis process of Co Prussian blue analogue (CoPBA)/multiwalled carbon nanotube (MWCNT)

使用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI-660D 电化学工作站，三电极系统采用饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极，铂片作为辅助电极，制备的电极材料作为工作电极，电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 水溶液。两电极系统正极材料是制备的电极，活性炭 (AC) 作为负极，电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 水溶液。

1.2.2 物理测试与表征

扫描电镜 (SEM) 为 FEI 公司 QUANTA-450 型号的钨灯丝扫描电镜，透射电镜 (TEM) 为美国 Thermo Scientific 公司的 TF30 透射电镜，X 射线衍射仪 (XRD) 为日本理学公司的 SmartLab 9kV XRD，采用 Cu 靶， $K\alpha$ 系辐射，管电流为 30 mA，管电压为 40 kV，扫描速度为 10°min^{-1} ，扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 60^\circ$ 。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 使用美国 Thermo Fisher 公司的 6700 型，光谱范围 $3500 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CoPBA/MWCNT 复合材料的形貌和晶体结构

利用 SEM、EDS 元素扫描和 TEM 观察样品表面形貌结构，结果如图 2 所示。D-CoPBA(图 2(a)) 是边长约为 300 nm、表面光滑的立方块，从 Rawool 等^[16] 的 TEM 图像可以看出 D-CoPBA 是非中空结构。在 D-CoPBA/MWCNT(图 2(b)) 和 ZIF-67/MWCNT(图 2(c)) 复合材料中，MWCNT 缠绕在立方块上，相互联结，形成完整的电荷传输路径。边长 300 nm 的 ZIF-67 立方块经转化法合成了边长 500 nm 的 CoPBA 纳米立方 (图 2(d))。EDS 元素扫描 (图 2(e)) 证明了元素 C、O、N、Co 和 Fe 分布均匀。根据 TEM 图像 (图 2(f)~2(h)) 可知，转化后的 CoPBA/MWCNT 为纳米空心立方结构。空心结构可以有效增大材料比表面积以及缓解电极粉化带来的结构破坏^[17]。

利用 XRD(图 3(a)) 和 FTIR(图 3(b)) 测试不同电极材料的晶体结构。根据晶体标准 JCPDS 卡片，从 XRD 图谱看出 D-CoPBA 材料在 $2\theta=17.2^\circ$ 、 24.4° 、 34.9° 、 39.2° 、 43.1° 、 50.2° 、 53.4° 和 56.6° 的 XRD 峰分别对应于 $\text{CoFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 (200)、(220)、(400)、(420)、(422)、(440)、(600) 和 (620) 晶面 (PDF#43-0768)，这证明了所合成的 D-CoPBA 晶体属于立方型晶体结构^[16,18]。CoPBA/MWCNT 的 XRD 图谱与 D-CoPBA 对比，新增了 MWCNT 的 (002) 晶面^[19] (用*标记)，且没有对应于 ZIF-67 晶面的峰^[20]，证明 ZIF-67/MWCNT 已无残留地转化为 CoPBA/MWCNT。图 3(b) 是 CoPBA/MWCNT 和 D-CoPBA 的 FTIR 图谱。位于 3410 和 1619 cm^{-1} 的峰对应于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动键和 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动键，证明了材料中 H_2O 的存在。位于 2083 cm^{-1} 的峰对应于 $\text{Co(II)}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe(II)}$ 的伸缩振动键，位于 593 cm^{-1} 处的峰代表了 $\text{Fe}-\text{CN}-\text{Co}$ 的弯曲振动模式峰，两者都是 CoPBA 的特征峰，证明合成出了 CoPBA^[21-23]。同理可以分析出 D-CoPBA 材料中也成功合成出 CoPBA。

2.2 三电极体系电化学性能

电化学测试了循环伏安测试 (CV)、恒电流充放电测试 (GCD) 及电化学阻抗谱测试 (EIS)。CV 的扫描范围为 $-0.1 \sim 1.1 \text{ V}$ ，GCD 测试范围是 $0 \sim 1.0 \text{ V}$ ，EIS 频率范围为 $1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ ，交流阻抗振幅为 5 mV 。GCD 可以测定电极材料在不同电流密度下的充放电时间，评定倍率性能。质量比电容计算公式如下：

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

式中， I 、 Δt 、 m 、 ΔV 和 C 分别表示放电电流 (A)、放电时间 (s)、活性物质的质量 (g)、放电电压 (V)

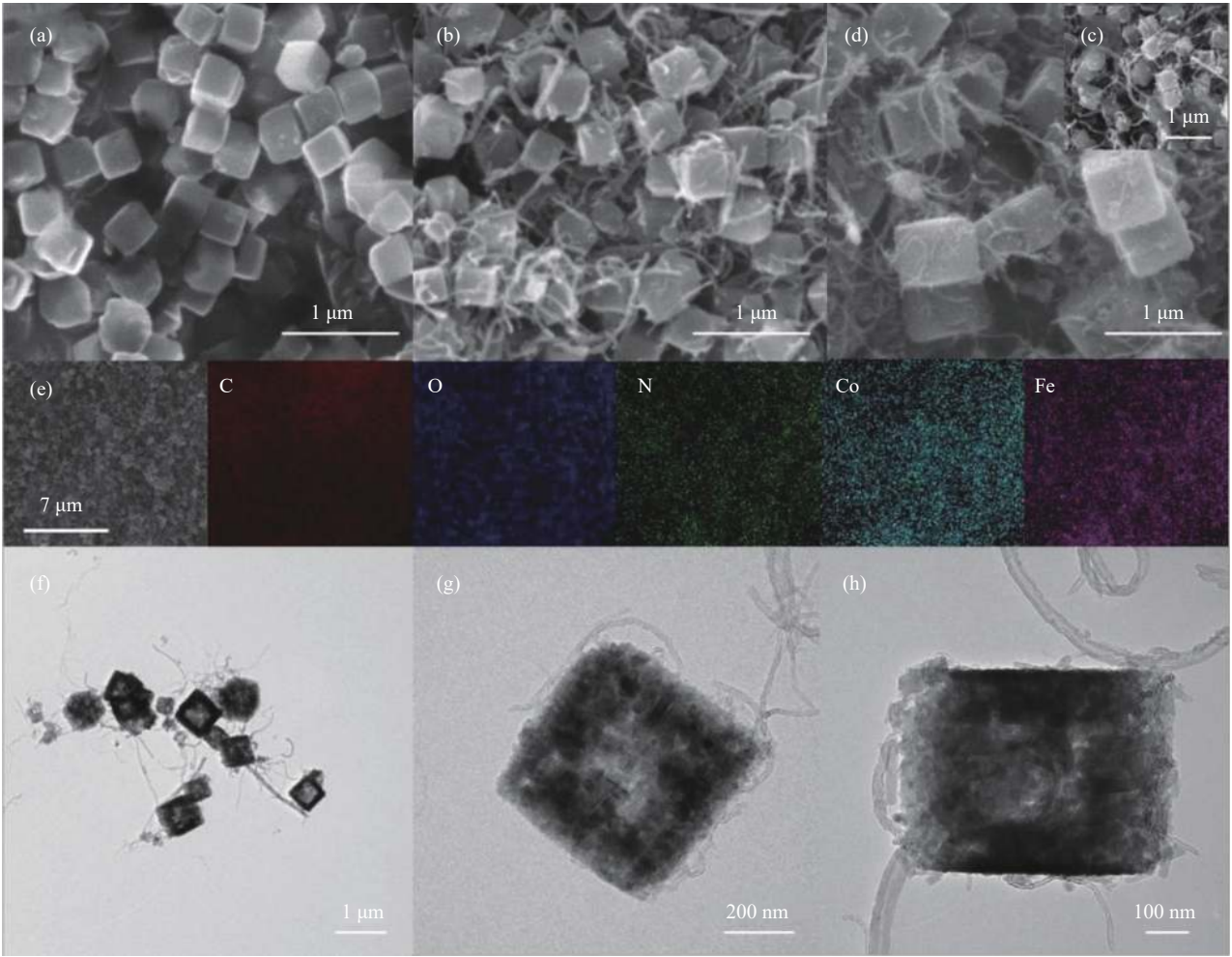


图2 直接合成的 CoPBA(D-CoPBA) (a)、D-CoPBA/MWCNT (b)、ZIF-67/MWCNT (c) 和 CoPBA/MWCNT (d) 的 SEM 图像；CoPBA/MWCNT 复合材料的 EDS 能谱 (e) 和 TEM 图像 ((f)-(h))

Fig. 2 SEM images of direct synthetic CoPBA (D-CoPBA) (a), D-CoPBA/MWCNT (b), ZIF-67/MWCNT (c) and CoPBA/MWCNT (d); EDS mapping (e) and TEM images ((f)-(h)) of CoPBA/MWCNT composite material

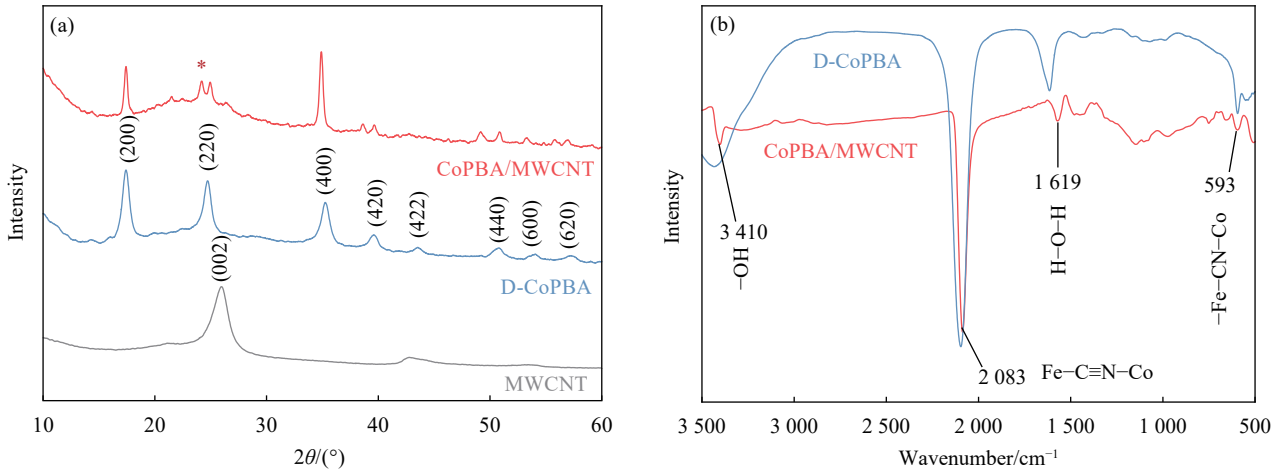


图3 CoPBA/MWCNT、MWCNT 和 D-CoPBA 复合材料的 XRD (a) 和 FTIR (b) 图谱

Fig. 3 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of CoPBA/MWCNT, MWCNT and D-CoPBA composites

及质量比电容 ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)。

图 4(a) 是 CoPBA/MWCNT、D-CoPBA 和 D-CoPBA/MWCNT 不同的电极材料在扫描速度为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 对比曲线。可以看出：D-CoPBA 和 D-CoPBA/MWCNT 材料都只含有在 0.5 V 左右的单对氧化还原峰，查阅文献可知是此电势属于 Fe 离子不同氧化态间转化产生的峰 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)^[17]。而 CoPBA/MWCNT 纳米复合电极有两对氧化还原峰，根据文献可知为 0.4 V 左右的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 峰和 0.9 V 左右的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 峰^[18]，根据 CV 曲线的氧化还原峰对称判断出电化学反应可逆^[15, 24]。对比分析 D-CoPBA/MWCNT 和 CoPBA/MWCNT 的氧化还原峰， $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 峰的电位发生了偏移，这是由于 Fe 离子

周围的原子基团不同造成的^[18]。为了维持电荷平衡，发生还原反应时电解液中 Na^+ 进入电极材料，发生氧化反应时电解液中 Na^+ 的离开电极材料^[25]。CV 曲线与双电层电容的矩形不同，表明电容主要是由电极材料中活性物质发生氧化还原反应产生的赝电容。CoPBA/MWCNT 电极在 I - V 曲线上的封闭面积大于 D-CoPBA 和 D-CoPBA/MWCNT，表明 CoPBA/MWCNT 电极的比电容更大。图 4(b) 是 CoPBA/MWCNT 电极在不同扫描速度 (8 、 10 、 20 、 30 、 50 、 80 和 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 的 CV 曲线。可以观察到随着扫描速度的增加，氧化峰逐渐向右移动，还原峰向左移动。发生这个偏移是由于扫速增大，电极发生了极化，反应不完全造成的^[26]。

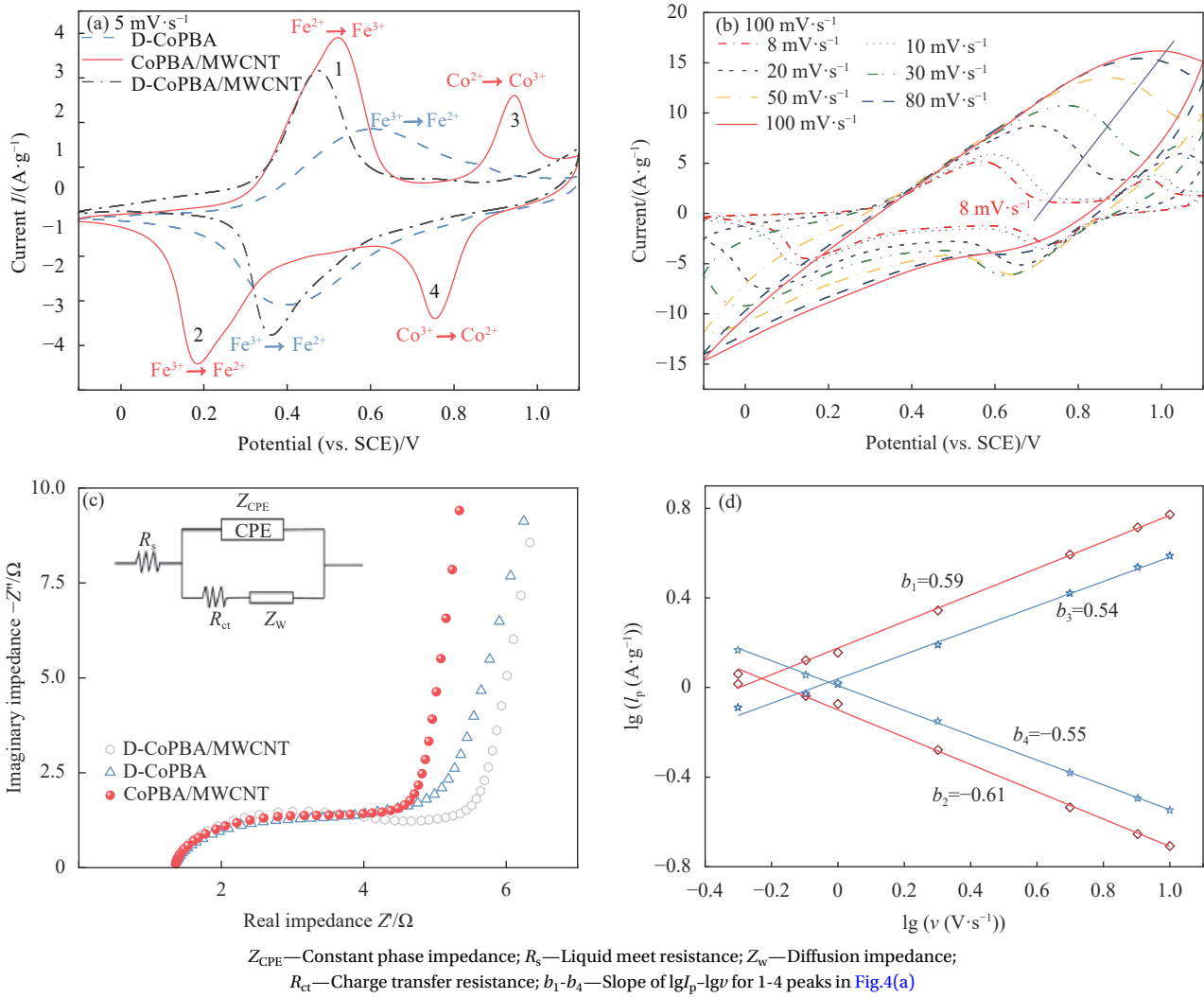


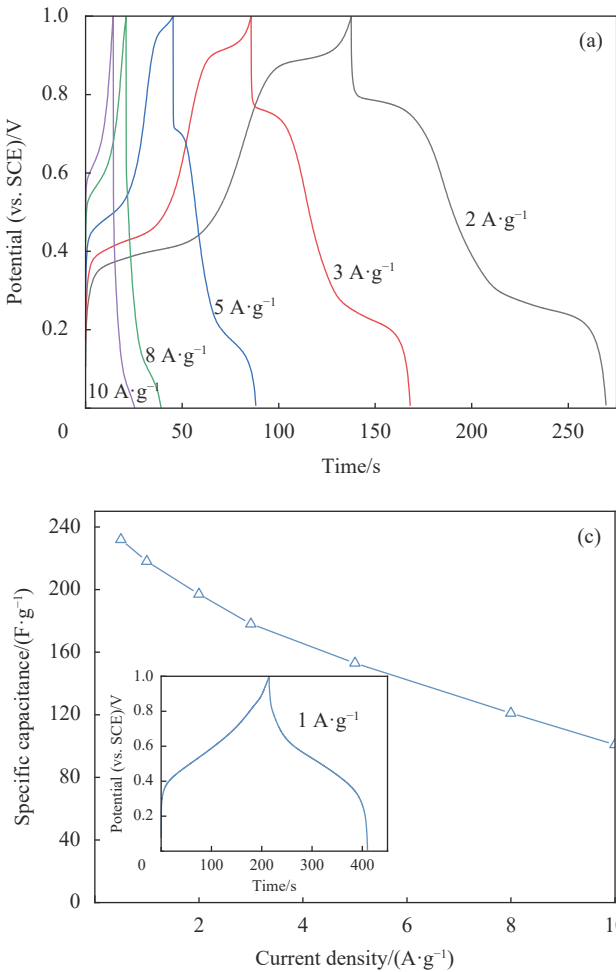
图 4 D-CoPBA、CoPBA/MWCNT 和 D-CoPBA/MWCNT 电极的 CV 曲线 (a)、EIS 曲线 (c)；CoPBA/MWCNT 电极扫描速度对比 CV 曲线 (b) 和赝电容 (d)

Fig. 4 CV (a) and EIS (c) curves of D-CoPBA、CoPBA/MWCNT and D-CoPBA/MWCNT electrodes; Scan rates comparison CV curves (b) and pseudocapacitance properties (d) of CoPBA/MWCNT electrodes

在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高扫描速度下, CV 曲线形状保持良好, 表明倍率性能良好。图 4(c) 为 EIS 曲线, 图 4(c) 左上角是通过 Zview 软件对数据进行拟合的电路图, 根据拟合得到的数据(液接电阻 R_s 、电荷转移电阻 R_{ct} 和扩散阻抗 Z_w) 对电极材料的阻抗性能进行分析^[27-28]。 R_s 值是高频区的半圆与 X 轴的交点, 数值代表材料和电解液间的电阻; R_{ct} 为半圆的直径, 表示电极材料本身的电阻; Z_w 表现为低频区的直线斜率, 斜率越大, 扩散电阻越小, 表明活性物质在电极材料和溶液界面及溶液内扩散引起的阻抗。

其中, 3 种电极材料的液接电阻相同, $R_s=1.4\ \Omega$ 。又有

$$R_{ct}(\text{CoPBA/MWCNT})=1.9\ \Omega$$
$$R_{ct}(\text{D-CoPBA})=2.9\ \Omega$$
$$R_{ct}(\text{D-CoPBA/MWCNT})=2.2\ \Omega$$



而 CoPBA/MWCNT 的扩散电阻最小, 为 $4.3\ \Omega$ 。综合液接电阻、电荷转移电阻和扩散阻抗可知, CoPBA/MWCNT 纳米复合电极有最低的阻抗值, 呈现出较好的导电性和离子扩散率, 这与 CV 和 GCD 都有较好的呼应。 CV 峰值电流密度 I_p 与 CV 扫描速率 v 之间的关系与电极反应是扩散控制还是表面控制的氧化还原反应有关。用公式 $I_p=a\cdot v^b$ 表示。 $b<0.5$ 表示电流主要受扩散控制, 而 $b>0.5$ 表示电流受表面氧化还原反应控制^[29]。如 图 4(d) 所示, b 值是 $\lg I_p-\lg v$ 的斜率, 均大于 $0.5(b_1\sim b_4$ 分别表示 图 4(a) 中的 1~4 峰), 表明本实验中的电化学过程主要是表面氧化还原反应控制, 这和 CV 曲线的非矩形也有很好的呼应。

CoPBA/MWCNT 纳米复合材料在电流密度为 2、3、5、8 和 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的 GCD 曲线如图 5(a) 所示。可以看出随着电流密度增大, 放电时间缩短,

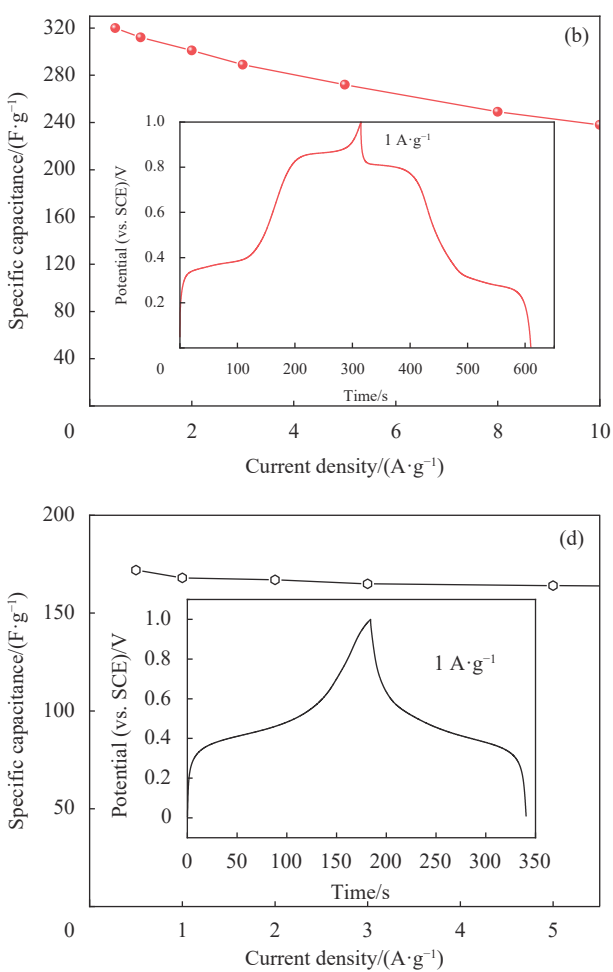


图 5 CoPBA/MWCNT 电极在 $2\sim10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的恒电流充放电曲线 (a), CoPBA/MWCNT (b)、D-CoPBA (c) 和 D-CoPBA/MWCNT (d) 的放电电容与电流密度的点线图

Fig. 5 Constant current charge and discharge curves of the CoPBA/MWCNT electrode recorded at $2\sim10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (a); Plots of discharge capacitance vs. current density diagrams for CoPBA/MWCNT (b), D-CoPBA (c) and D-CoPBA/MWCNT (d)

但仍保持有稳定的充放电平台。根据质量比电容计算公式计算出在电流密度为 0.5、1、2、3、5、8 和 10 A·g⁻¹ 下的比电容分别为 320、312、301、289、272、249 和 238 F·g⁻¹，总结为图 5(b)，同理计算出 D-CoPBA 电极材料的比电容在 1 A·g⁻¹ 时为 218 F·g⁻¹(图 5(c))，D-CoPBA/MWCNT 电极材料在 1 A·g⁻¹ 的比电容为 168 F·g⁻¹(图 5(d))。模板转化法合成的 CoPBA/MWCNT 比电容比一步合成法的 D-CoPBA/MWCNT 提高了 85%。

根据三电极体系测定结果，加入 MWCNT 及采用模板转化法都从不同方面提高了材料的比电容，MWCNT 通过减小阻抗值提高比电容，模板转化法通过激活 CoPBA 中 Co 离子的活性提高比电容。CoPBA/MWCNT 是作为超级电容器电极材料的较好选择。

2.3 非对称电池测试及分析

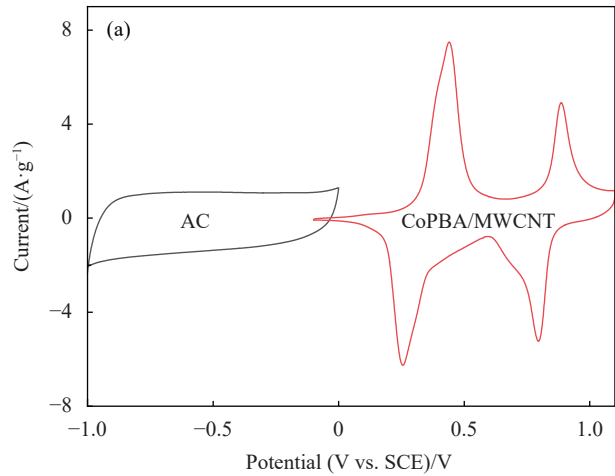
以 CoPBA/MWCNT 纳米复合材料为正极，AC 为负极组装了非对称超级电容器 (CoPBA/MWCNT||AC)。电解液为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 水溶液。基于电荷平衡方程 ($q^+ = q^-$)，正负极的活性物质质量可以用下列方程式计算：

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \Delta V_-}{C_+ \Delta V_+} \tag{2}$$

其中， m 、 C 、 ΔV 分别表示活性物质的质量 (g)、质量比电容 (F·g⁻¹) 和电压 (V)，下标分别代表正极 (+) 和负极 (-)。

非对称电池的比电容 C_{cell} 、比能量密度 E 、和比功率 P 根据下式计算：

$$C_{cell} = \frac{I \Delta t}{m_{\pm} \Delta V} \tag{3}$$



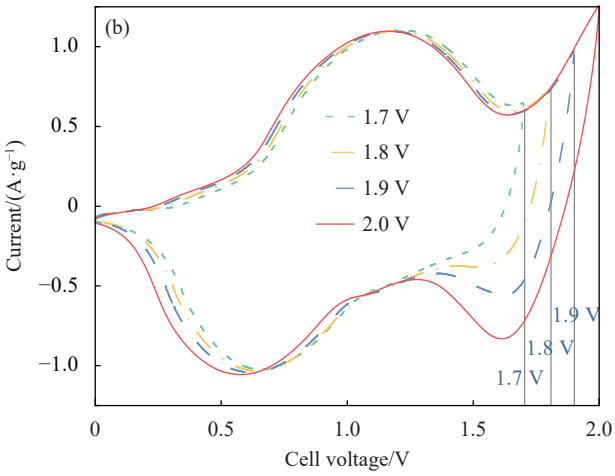
$$E = \frac{C_{cell} \Delta V^2}{2} \tag{4}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \tag{5}$$

其中， I 、 Δt 、 $m_{\pm}$ 和 ΔV 代表放电电流 (A·g⁻¹)、放电时间 (s)、正负极活性物质总质量和放电电压 (V)。采用 AC 负极的电容值 $C_- = 250 \text{ F·g}^{-1}$ ， $\Delta V_- = 1.0 \text{ V}$ ，计算出 $\frac{m_+}{m_-} = 0.66$ 。

首先在三电极体系测试了扫描速度为 5 mV·s⁻¹ AC 负极的 CV 曲线 (图 6(a))，注意到 AC 负极电位 (-1~0 V) 与 CoPBA/MWCNT 纳米复合电极电位 (-0.1~1.1 V) 匹配良好，这表明两者联合组装成的非对称电池工作电压可以提高到 2.0 V。通过 CoPBA/MWCNT||AC 非对称电池在不同电压窗口 (0~1.7、1.8、1.9 和 2.0 V) 下扫速为 10 mV·s⁻¹ 的 CV 曲线 (图 6(b)) 和充放电速度为 1 A·g⁻¹ 的 GCD 曲线 (图 6(c)) 可以判断出该非对称电池的最佳工作窗口。通过 CV 曲线可观察到电压范围在 0~2.0 V 时 Co²⁺/Co³⁺ 氧化还原反应最为充分 (表现为 1.6 V 左右的峰最明显) 且没有发生水解反应，通过 GCD 曲线进一步观察在 0~2.0 V 时充放电曲线最对称，这两者都可以佐证 0~2.0 V 是本研究的最佳电压窗口^[30]。图 6(d) 是电压在 0~2.0 V 的不同扫描速度 (5、20、30 和 50 mV·s⁻¹) 下非对称电池的 CV 曲线，可以看出在 50 mV·s⁻¹ 的高扫描速率下，CV 曲线形状依旧保持良好，表明倍率性能良好。

在 0~2.0 V 时 GCD 曲线 (图 7(a)~7(b)) 具有良好的对称性，证明该电池具有较好的可逆性。图 7(c) 是 CoPBA/MWCNT||AC 的 Ragone 图。可以看出，本实验制备的 CoPBA/MWCNT||AC 非对称电池可以在功率密度为 193.6 W·kg⁻¹ 提供 40.4 W·h·kg⁻¹ 的



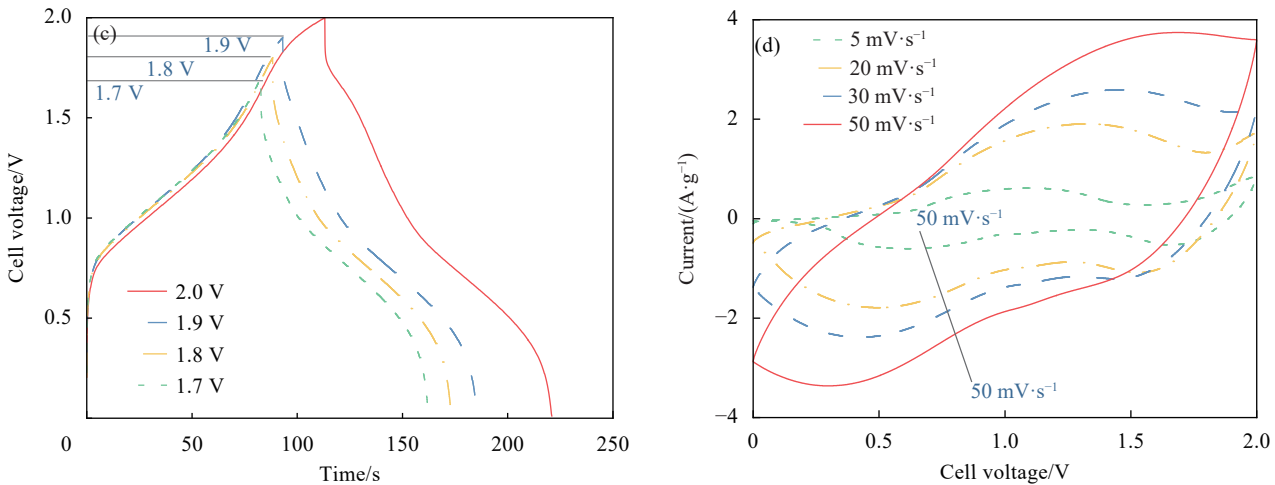


图6 活性炭 (AC) 和 CoPBA/MWCNT 电极的 CV 曲线 (a); CoPBA/MWCNT||AC 非对称电池不同电压窗口下的 CV (b) 和 GCD 曲线 (c); CoPBA/MWCNT||AC 非对称电池在不同扫描速度下的 CV 曲线 (d)

Fig.6 CV curves of activated carbon (AC) and CoPBA/MWCNT electrodes (a); CV curves (b) and GCD curves (c) of CoPBA/MWCNT||AC hybrid capacitor; CV curves of CoPBA/MWCNT||AC hybrid capacitor recorded at various scan rates (d)

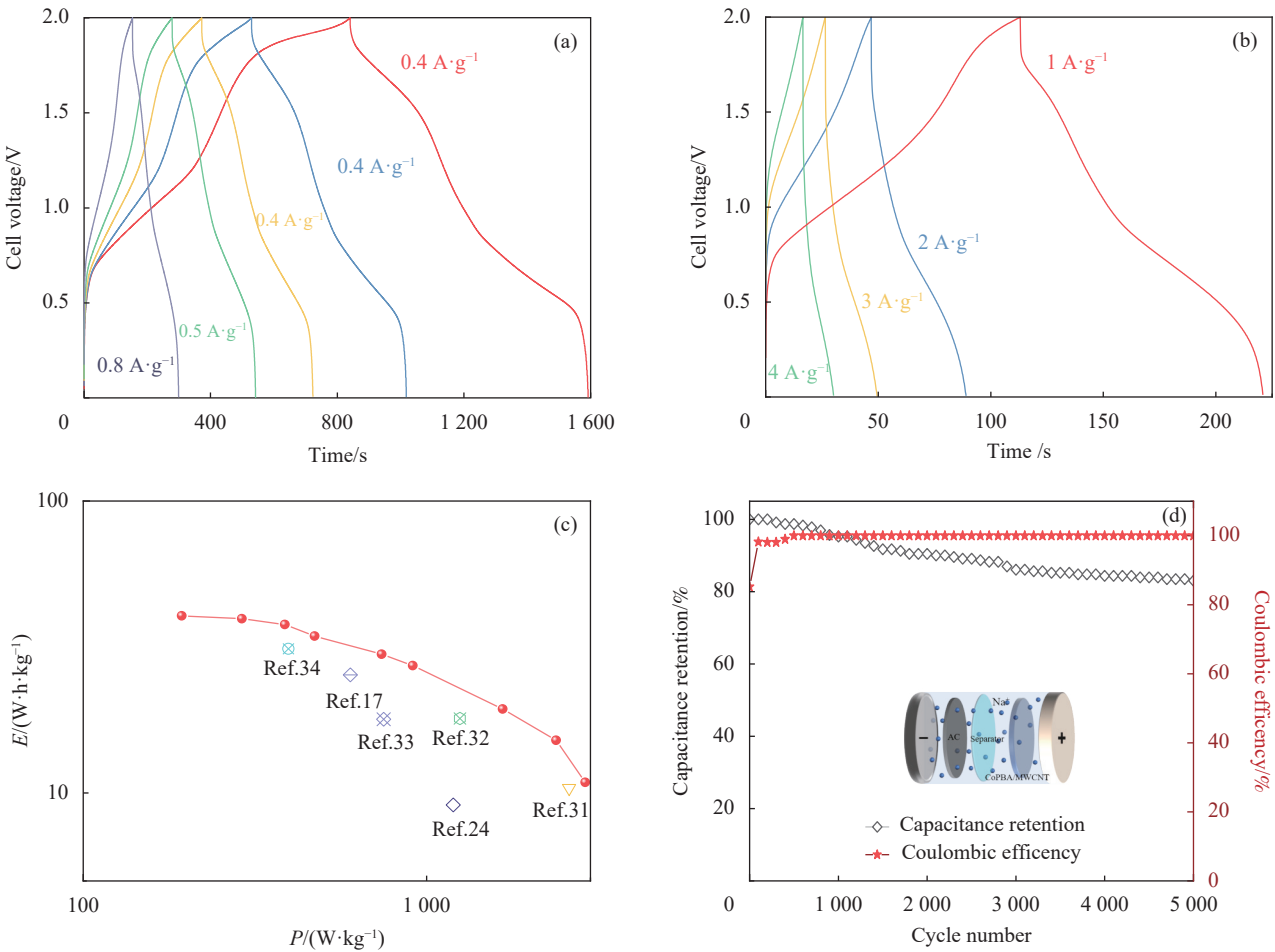


图7 不同电流密度下的 CoPBA/MWCNT||AC 的 GCD 曲线 ((a), (b)); 功率密度 P 和能量密度 E 对比的 Ragone 曲线 (c); 放电容量保留率和库伦效率随循环圈数的点线图 (d)

Fig.7 GCD curves of CoPBA/MWCNT||AC of different current densities ((a), (b)); Ragone plot showing energy density E vs. power density P (c); Plot of discharge capacitance retention and coulombic efficiency vs. cycle number (d)

能量密度,而且在较大功率 ($2\,898\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) 工作时仍能提供 $10.9\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度,倍率性能良好。同时对比不同文献的非对称电池^[17,24,31-34],发现本文所制备的电极材料 (CoPBA/MWCNT) 表现较好。在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下用 GCD 测试方法评价该非对称电池的循环稳定性及库伦效率如图 7(d) 所示。库伦效率在 0~100 圈时整体呈现增长趋势,表明电池在逐渐活化,活化完成后库伦效率稳定在 100%。5 000 圈循环后电容损耗仅为 16.9%,该非对称电池具有优秀的循环稳定性。

CoPBA/MWCNT 纳米复合材料具有良好的电化学性能,这得益于 CoPBA 独特的中空结构和 MWCNT 优异的导电性。中空结构可以提供较大比表面积,促进电解液中 Na^+ 的渗透和扩散;其次,中空结构为离子的插入/离开可能会引起的结构坍塌起到了缓冲作用,提高了该材料循环稳定性;而与 MWCNT 复合则极大地提高了 CoPBA 的导电性。

3 结论

(1) 以 ZIF-67 为前驱体,通过模板转化法合成的 Co 类普鲁士蓝/多壁碳纳米管 (CoPBA/MWCNT) 纳米复合材料保持了原有的立方体形貌,形成了中空结构。

(2) 由于 CoPBA/MWCNT 纳米复合材料激活了 Co 离子的氧化还原活性,极大提高了电化学性能,促进了该材料在超级电容器方面的应用。

(3) CoPBA/MWCNT 电极在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比电容为 $312\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,且倍率性能良好 ($10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比电容为 $238\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)。将 CoPBA/MWCNT 和活性炭 (AC) 组装成非对称电池,具有比能量高、循环寿命长等优点。

参考文献:

- [1] 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 Mi, SU Yupeng, DU Boxue. Research progress of supercapacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2019, 38(9): 1-12(in Chinese).
- [2] 胡方圆,刘冬明,李佳乐,等. 高性能聚合物在新型储能领域的应用进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(10): 990-998.
HU Fangyuan, LIU Dongming, LI Jiale, et al. Advances in application of high-performance polymers in the new energy storage field[J]. Materials China, 2019, 38(10): 990-998(in Chinese).
- [3] MATHIS T S, KURRA N, WANG X, et al. Energy storage data reporting in perspective-guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(39): 1902007.
- [4] WANG J, ZHUANG S, LIU Y. Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 374: 430-438.
- [5] POONAM, SHARMA K, ARORA A, et al. Review of supercapacitors: Materials and devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 801-825.
- [6] 王攀,刘羽熙,王永贵. PPy/MWNTs/GO复合材料的制备与电化学性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2016, 24(3): 92-96.
WANG Pan, LIU Yuxi, WANG Yonggui. Preparation and electrochemical performance of PPy/MWNTs/GO composites[J]. *Materials Science & Technology*, 2016, 24(3): 92-96(in Chinese).
- [7] 刘连梅,赵健伟,陈超. 聚苯胺-石墨烯/聚酰亚胺复合导电纱的制备及其超电容特性[J]. 复合材料学报, 2020, 37(4): 786-793.
LIU Lianmei, ZHAO Jianwei, CHEN Chao. Preparation and supercapacitance characteristics of polyaniline-graphene/polyimide composite conductive yarn[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(4): 786-793(in Chinese).
- [8] 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 Zheng, LIU Hongda, SONG Zhaoxia, et al. Supercapacitive performance of polyaniline coated CoFe Prussian blue analogue composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 731-739(in Chinese).
- [9] NAI J, LOU X W. Hollow structures based on prussian blue and its analogs for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): 1706825.
- [10] DASSANAYAKE A C, WICKRAMARATNE N P, HOSSAIN M A, et al. Prussian blue-assisted one-pot synthesis of nitrogen-doped mesoporous graphitic carbon spheres for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 22092-22102.
- [11] CHEN J, WEI L, MAHMOOD A, et al. Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 585-612.
- [12] LISOWSKA-OLEKSIK A, NOWAK A P. Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(2): 829-836.
- [13] ZHAO F, WANG Y, XU X, et al. Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material[J]. *ACS Applied Materials & Inter-*

- faces, 2014, 6(14): 11007-11012.
- [14] WANG J G, ZHANG Z, ZHANG X, et al. Cation exchange formation of prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 647-653.
 - [15] SONG Z, LIU W, ZHOU Q, et al. Cobalt hexacyanoferrate/MnO₂ nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 465: 228266.
 - [16] RAWOOL C R, PUNDE N S, RAJPUROHIT A S, et al. High energy density supercapacitive material based on a ternary hybrid nanocomposite of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanofibers/polypyrrole[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268: 411-423.
 - [17] ZHANG X, TAO L, HE P, et al. A novel cobalt hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: Spontaneous assembly synthesis and application as electrode materials with significantly improved capacitance for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 793-802.
 - [18] REN L, WANG J G, LIU H, et al. Metal-organic-framework-derived hollow polyhedrons of prussian blue analogues for high power grid-scale energy storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134671.
 - [19] DENG L, HAO Z, WANG J, et al. Preparation and capacitance of graphene/multiwall carbon nanotubes/MnO₂ hybrid material for high-performance asymmetrical electrochemical capacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 191-198.
 - [20] KHAN A, ALI M, ILYAS A, et al. ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol via pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 206: 50-58.
 - [21] KETTLE S F A, DIANA E, MARCHESE E M C, et al. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: The $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(11): 2006-2014.
 - [22] YIN X, LI H, WANG H, et al. Self-templating synthesis of cobalt hexacyanoferrate hollow structures with superior performance for Na-ion hybrid supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29496-29504.
 - [23] LEE P K, NIA P M, WOI P M. Self-assembled Prussian blue-polypyrrole nanocomposites for energy storage application[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019, 49(6): 631-638.
 - [24] SONG Z, LIU W, YUAN Q, et al. Microporous/mesoporous cobalt hexacyanoferrate nanocubes for long-cycle life asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(17): 14897-14905.
 - [25] LU K, SONG B, GAO X, et al. High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 347-353.
 - [26] ZHANG D, ZHANG J, YANG Z, et al. Nickel hexacyanoferrate/carbon composite as a high-rate and long-life cathode material for aqueous hybrid energy storage[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(76): 10556-10559.
 - [27] KRISHNAMOORTHY K, PAZHAMALAI P, SAHOO S, et al. A high-energy aqueous sodium-ion capacitor with nickel hexacyanoferrate and graphene electrodes[J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(12): 1-8.
 - [28] MAIER M A, SURESH BABU R, SAMPAIO D M, et al. Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (Metal=Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(23): 17405-17413.
 - [29] YAO H, ZHANG F, ZHANG G, et al. A new hexacyanoferrate nanosheet array converted from copper oxide as a high-performance binder-free energy storage electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 294: 286-296.
 - [30] SENTHILKUMAR S T, KIM J, WANG Y, et al. Flexible and wearable fiber shaped high voltage supercapacitors based on copper hexacyanoferrate and porous carbon coated carbon fiber electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(13): 4934-4940.
 - [31] 元宝. 石墨烯/铁氰化镍电极材料及其非对称超级电容器的组装[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
 - YUAN Bao. The assembly of asymmetric supercapacitor based on graphene/nickel hexacyanoferrate composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017(in Chinese).
 - [32] LAFORGUE P, SIMON P, FAUVARQUE J F, et al. Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(5): A645-A651.
 - [33] XU K, ZOU R, LI W, et al. Design and synthesis of 3D interconnected mesoporous NiCo₂O₄@Co_xNi_{1-x}(OH)₂ core-shell nanosheet arrays with large areal capacitance and high rate performance for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(26): 10090-10097.
 - [34] LIU W, LI X, ZHU M, et al. High-performance all-solid state asymmetric supercapacitor based on Co₃O₄ nanowires and carbon aerogel[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 179-186.