

ZIF-67/PANI复合材料的可控制备及电化学性能研究

邹云伟, 胡铭琪, 刘美琳, 周雪娇*

哈尔滨师范大学光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年12月6日; 录用日期: 2025年1月12日; 发布日期: 2025年1月21日

摘要

本文通过利用基于钴金属有机骨架材料(ZIF-67)的高表面积和良好的结晶度作为前驱体, 通过氮气气氛高温煅烧后形成C-ZIF-67材料, 并通过原位聚合法, 在C-ZIF-67材料表面生长密度均匀的聚苯胺(PANI)化合物, 最终获得C-ZIF-67/PANI复合材料。采用CV、GCD和EIS电化学技术研究了C-ZIF-67/PANI复合电极在1 M硫酸电解液中的储能性能。最终表明, C-ZIF-67/PANI5复合电极可提供 450.5 F g^{-1} 的比电容, 并且在电流密度为 8 A g^{-1} 下经过5000次的充放电循环测试后, 比电容值仍保持初始比电容值的71%, 表现其良好的循环稳定性。

关键词

聚苯胺, C-ZIF-67/PANI复合电极, 电化学, 比电容

Controllable Preparation and Electrochemical Properties Study of ZIF-67/PANI Composite Fibers

Yunwei Zou, Mingqi Hu, Meilin Liu, Xuejiao Zhou*

Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Dec. 6th, 2024; accepted: Jan. 12th, 2025; published: Jan. 21st, 2025

Abstract

In this paper, the cobalt metal-organic framework material (ZIF-67) with high surface area and good crystallinity was used as the precursor. The C-ZIF-67 material was formed after calcination at high

*通讯作者。

文章引用: 邹云伟, 胡铭琪, 刘美琳, 周雪娇. ZIF-67/PANI 复合材料的可控制备及电化学性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(1): 37-45. DOI: 10.12677/ms.2025.151005

temperature under N₂ atmosphere. Then, through the in-situ polymerization method, the polyaniline (PANI) compound with a uniform density was grown on the surface of the C-ZIF-67 material, and finally the C-ZIF-67/PANI composite material was obtained. The electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to investigate the energy storage performance of the C-ZIF-67/PANI composite electrode in 1 M sulfuric acid electrolyte. Eventually, it was demonstrated that the C-ZIF-67/PANI5 composite electrode could provide a specific capacitance of 450.5 F g⁻¹, and after 5000 charge-discharge cycling tests at a current density of 8 A g⁻¹, the specific capacitance value still remained 71% of the initial specific capacitance value, indicating its good cyclic stability.

Keywords

Polyaniline, C-ZIF-67/PANI Composite Electrode, Electrochemistry, Specific Capacitance

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源短缺是现代人类迫切需要解决的问题。有效地储存能量对于解决能源问题至关重要。超级电容器(SC)具有高能量密度、高功率密度、高倍率容量和长期充放电稳定性等优点,是一种高效的储能器件[1][2]。

金属有机骨架(MOFs)材料和以其为基底的材料在电催化、储能、气体吸附等领域得到广泛应用。作为一种经典的 MOF 材料, ZIF-67 具有高的比表面积和 MOF 中所需的金属 Co²⁺离子。然而,由于其低导电性,它几乎没有储能能力[3][4]。目前大部分制备的电极材料不能有效利用 MOF 材料的孔结构和形貌[5]。研究者通过导电聚合物与碳化后的 ZIF-67 构筑复合电极以提高电化学性能和循环稳定性。

在导电聚合物中,聚苯胺(PANI)是超级电容器应用方面极具潜力的材料之一。它具备诸多突出特性,氧化还原响应快,合成简便,无毒无害,成本低、资源丰富且生态友好[6]。然而,在多次充放电循环期间, PANI 电极经历物理变化(膨胀和收缩),导致降低了其循环寿命和倍率性能[7]。在针对相关问题的处理上,本文的解决办法是把 PANI 与碳基材料进行结合。通过这样的结合方式, PANI 能够在其中发挥重要作用,有助于提升超级电容器的电容性能,碳材料则可以为整个体系提供可靠的机械支撑,并且在增强超级电容器器件的导电性以及稳定性方面贡献显著力量,从而使得超级电容器在性能表现上更加出色、稳定。

在本研究中,采用配位化学合成法制备 ZIF-67,再将其通过碳化法制备 C-ZIF67 基底材料,最终,借助原位化学聚合法,将聚苯胺(PANI)覆盖层均匀地沉积在了 C-ZIF-67 的表面之上,由此成功制得了 C-ZIF-67/PANI 复合材料。通过循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)的电化学技术对所制备的电极进行测试,并在相同条件下对比。除此之外,对复合电极进行充放电循环测试,考察其电化学稳定性。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

六水硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O), 2-甲基咪唑(C₄H₆N₂), 氯化铁(FeCl₃·6H₂O), 聚偏二氟乙烯(PVDF), N-

甲基吡咯烷酮(NMP), 甲醇(CH_3OH), 苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), 盐酸(HCl), 硫酸(H_2SO_4)。

扫描电子显微镜(SEM, SU70, 日本株式会社日立制作所), X 射线衍射仪(XRD, D/max2600, 日本理学株式会社), 真空干燥箱(DZ-IBCIV), 电化学工作站(VMP 3 型)。

2.2. 材料的制备

2.2.1. ZIF-67 的制备

同时将 4 mmol 2-甲基咪唑与 1 mmol 六水硝酸钴溶解到装有 40 mL 甲醇的烧杯中, 并放置在磁力搅拌器上持续搅拌 1 小时, 随后将上述混合溶液移至离心管内通过离心仪将溶液内的沉淀物取出, 期间将离心后上层液体抽出并添加甲醇进行震荡达到洗涤作用, 反复洗涤 5 次后的沉淀物置于 60°C 的真空干燥箱内中干燥 12 小时。

2.2.2. C-ZIF-67 的制备

将制备好的 ZIF-67 粉末置于管式炉中, 在 N_2 气氛下以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C 碳化, 最终获得 C-ZIF-67 材料, 简称为 CZF。

2.2.3. C-ZIF-67/PANI 的制备

首先, 将 9 mmol 氯化铁粉末($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解在 30 mL 蒸馏水中, 搅拌至溶液呈淡黄色后, 其次将 CZF 粉末放入溶液中, 6 mmol 盐酸缓慢滴入上述溶液中, 放在磁力搅拌器上匀速搅拌 20 分钟, 最后加入 4.5 mmol 苯胺溶液, 将上述溶液在 60°C 环境下静置 12 小时, 取溶液中的沉淀物用无水乙醇和蒸馏水交替冲洗, 每次冲洗过程后使用离心仪取得材料。将材料放置于在干燥箱中 60°C 干燥 12 小时, 即为 C-ZIF-67/PANI 复合材料, 简称 CZP, 操作重复 1、2、5 次分别称为 CZP1、CZP2 和 CZP5。图 1 所示为实验流程图, 可以直观表明制备流程。

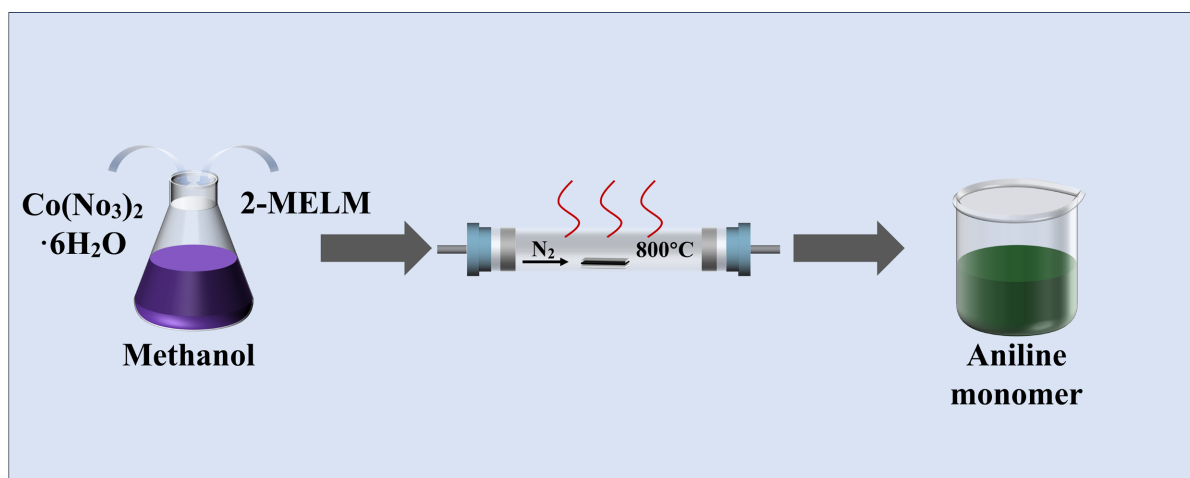


Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of CZP5 nanoparticles

图 1. CZP5 纳米颗粒合成的示意图

2.2.4. 电化学测量

对于电极制备, 将样品、乙炔黑和 PVDF 在 NMP 溶剂中混合。在玛瑙研钵中研磨 15 分钟后, 在超声仪(KQ2200B)中超声 1 小时, 将一定体积的混合物滴在碳纸上, 并在 60°C 下真空干燥。制作的工作电极具有 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的面积和约 $0.5 \sim 1 \text{ mg}$ 的质量负载。电极材料的质量可以通过称量浆料装载前后的碳纸来获得。选择碳纸作为集流体, 因为其具有优异的导电性。

所有电化学测试均在 VMP 3 型电化学工作站上进行。通过循环伏安法(CV)和恒流充放电(GCD)方法测试 CZP1、CZP2 和 CZP5 电极的电化学性能,其中在三电极系统中,1.0 M H_2SO_4 作为水性电解质,铂箔作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极。在 10 MHz~100 kHz 的频率范围内,用电化学阻抗谱(EIS)研究了奈奎斯特曲线。

3. 结果与讨论

3.1. 样品形貌与结构表征

图 2 是所有样品的 SEM 图像,可以清晰地观测到样品的形貌特征。图 2(a)为 ZIF-67 材料,呈现出类似菱形十二面体的形态,表面非常光滑。图 2(b)显示为煅烧后由 ZIF-67 前驱体衍生的 C-ZIF-67 纳米材料,可以看出,煅烧后十二面体表面略微凹陷并褶皱,表面有部分 Co 原子析出。图 2(c)、图 2(d)为 C-ZIF-67/PANI 复合材料,CZP5 复合材料表面形成了较厚的 PANI 层,不能直接观察到凹陷的十二面体结构,但也能看出 C-ZIF-67 的边缘结构。由此说明, PANI 聚合物在重复聚合过程中并未出现团聚现象而是包裹在 CZF 表面,不会造成导电通路受阻,确保了结构的完整性和稳定性,进而保障 CZP5 在实际电化学测试中保持良好的工作效能。

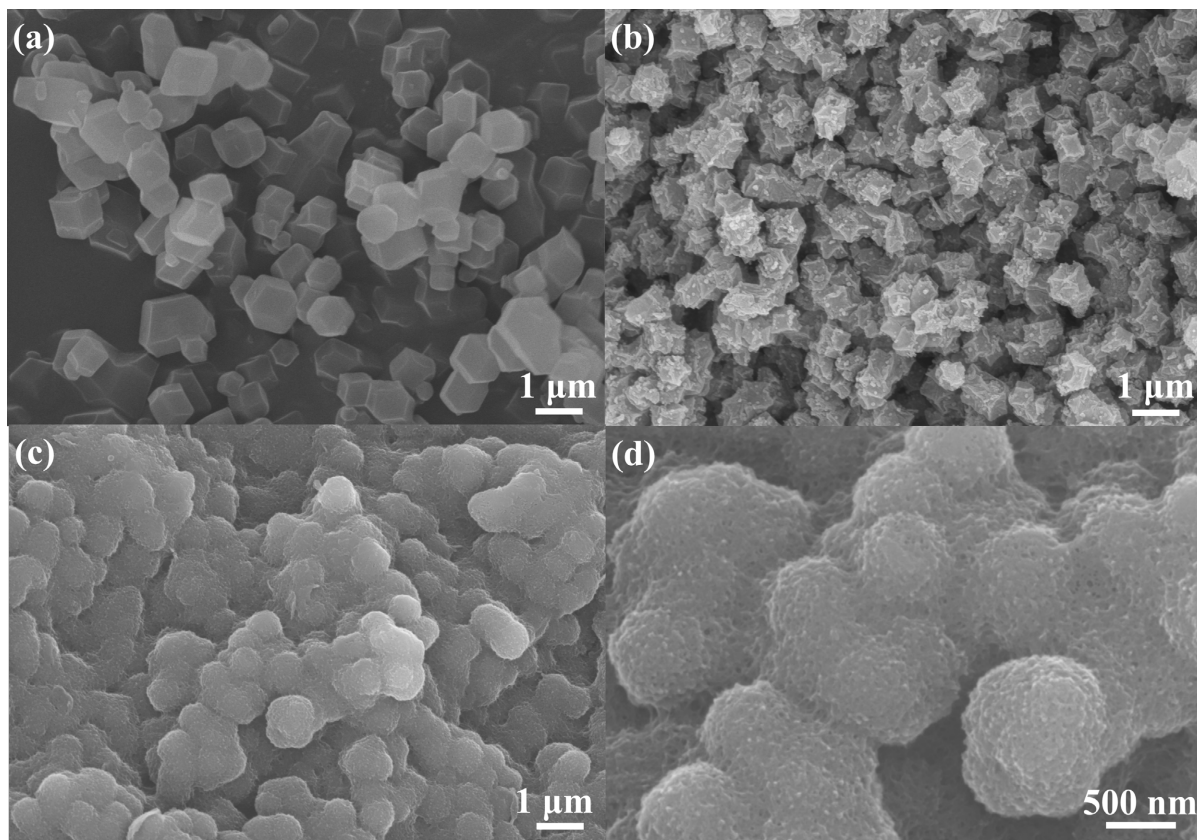


Figure 2. SEM images of (a) ZIF-67, (b) CZF, (c)-(d) CZP5

图 2. (a) ZIF-67、(b) CZF、(c)-(d) CZP5 的扫描电子显微镜(SEM)图像

图 3 所示为 ZIF-67、C-ZIF-67 和 C-ZIF-67/PANI 复合材料的 XRD 衍射图,由此确定材料的晶体结构。在 CZP5 衍射图中,位于 26° 处有一个宽峰,这是典型的石墨碳的(002)晶面衍射峰[8]。CZF 和 CZP5 衍射图中都出现位于 44.4° 、 51.6° 和 76° 处的衍射峰,可以很好地归属于金属钴纳米颗粒(JCPDS 1-1255)的(111)、

(200)和(220)晶面[9]。表明虽然经过多次原位生长聚苯胺,但仍可通过钴的存在证实 CZF 的存在。位于 9.1° 、 14.8° 、 20.7° 和 25.2° 处有四个特征峰,这四个特征峰分别对应 PANI 的(001)、(011)、(020)和(200)晶面[10][11]。结果表明,合成的 CZP5 材料具有良好的结晶度, PANI 也成功附着在 C-ZIF-67 材料表面。

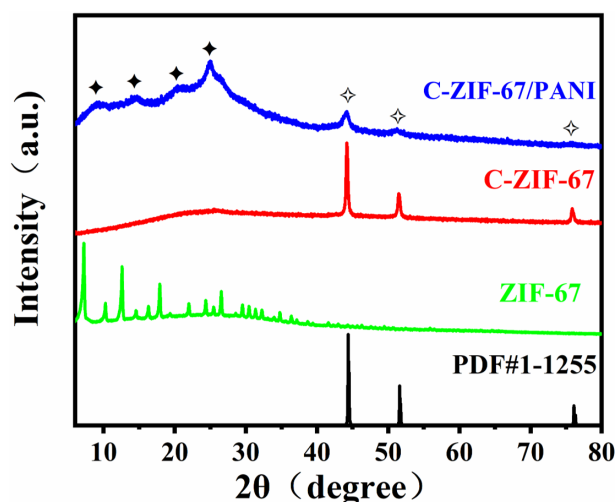


Figure 3. XRD diagram of the as-fabricated samples
图 3. 所制备样品的 X 射线衍射(XRD)图谱

3.2. 电化学性能研究

通过分别在固定扫描速率(5 mV s^{-1})和电流密度(0.5 A g^{-1})下记录循环伏安法(CV)和恒流充放电法(GCD)数据,研究了 CZF、CZP1、CZP2 和 CZP5 电极的比电容和电荷存储机制,如图 4 所示,两种电极材料的 CV 曲线均表现出典型的非矩形形状,这通常是由于赝电容电荷存储机制而获得的。CV 曲线可体现电极的电化学活性、电荷储能能力和电流响应,通过对比曲线的面积可知 CZP5 复合材料优于 CZF,表明其更好的电容响应。CZF 材料的 CV 曲线中有一对氧化还原峰,这归因于煅烧后 CZF 表面仍存在少量钴金属析出晶体结构,使得赝电容对复合材料的电容有贡献[12]。在电位扫描过程中,这些钴金属晶体结构中的钴离子(Co^{n+})可以在不同的氧化态之间转换,从 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} (氧化过程),或者从 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} (还原过程),这种氧化还原反应是赝电容产生的原因之一,赝电容的存在使得复合材料的电容有了额外的贡献。CZF 材料在覆盖多次 PANI 后,由 XRD 图中发现钴含量大幅降低,并未再发现其氧化还原峰,而在 CZP1 和 CZP2 的 CV 图中观察到有两对氧化还原峰,这归因于半导体还原态聚苯胺与导电电极化翠绿亚胺状态之间的电子跃迁和翠绿亚胺氧化态的法拉第变换[13]。从图 4(b)中可以看出,在 0.5 A g^{-1} 这一电流密度下 CZF 的比电容值为 66.4 F g^{-1} 、CZP1 达到 327.5 F g^{-1} 、CZP2 为 386.5 F g^{-1} , CZP5 更是达到 450.5 F g^{-1} 。通过数据对比可以明显看出, CZP1 复合电极的放电时间相较于 CZF 电极而言是大幅增加的,表明 PANI 的掺杂对于 CZP 复合材料的重要性,并随着 PANI 的多次附着, CZP 复合材料的电化学性能逐渐增强。

图 5 和图 6 分别所示是 CZF 和 CZP5 两种纳米颗粒电极在不同扫描速率的 CV 曲线和不同电流密度下的 GCD 曲线。对比图 5(a)与图 6(a),明显看出 CZP5 的 CV 曲线面积大于 CZF,表明 CZP5 的电容行为表现更好。与 CZF 相比, CZP5 复合材料表面的 PANI 覆盖层缩短了离子传输距离,有利于储能效率的提高[14]。对于图 5(b)与图 6(b),两种电极在 0.5 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线比电容最大,意味着在电流密度相对较小的情况下,离子具备更为充足的条件来实现充分扩散,进而能够毫无阻碍地渗透进电极的内部结构当中。而这种离子充分扩散的状况,对于比电容的提升是极为有利的,有利于比电容的提高。CZP5 电极的比电容值更大,证明离子充分扩散程度要高于 CZF 电极。

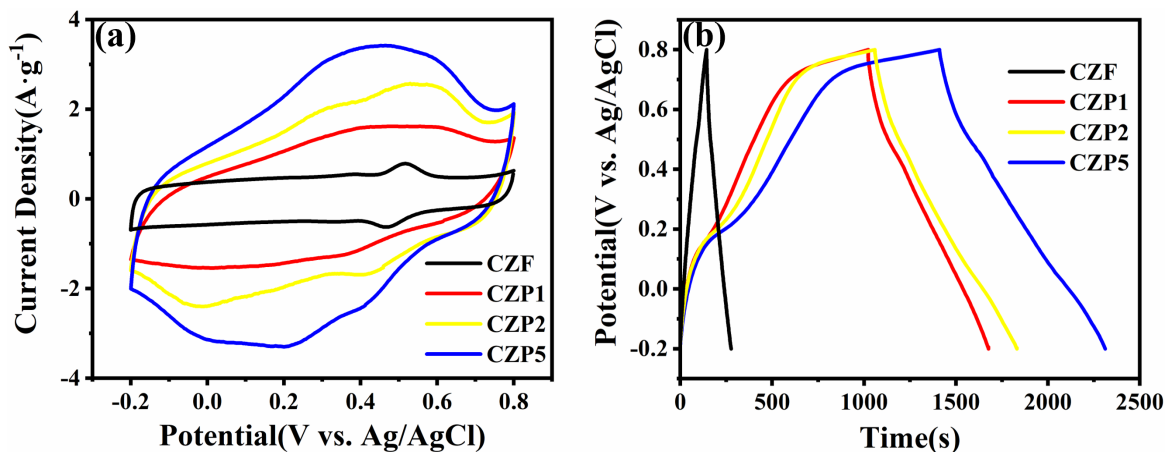


Figure 4. (a) CV curves of various nanoparticles at a scanning rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) GCD curves of various nanoparticles at a current density of 0.5 A g^{-1}

图 4. (a) 各纳米颗粒在扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 CV 曲线; (b) 各纳米颗粒在电流密度为 0.5 A g^{-1} 的 GCD 曲线

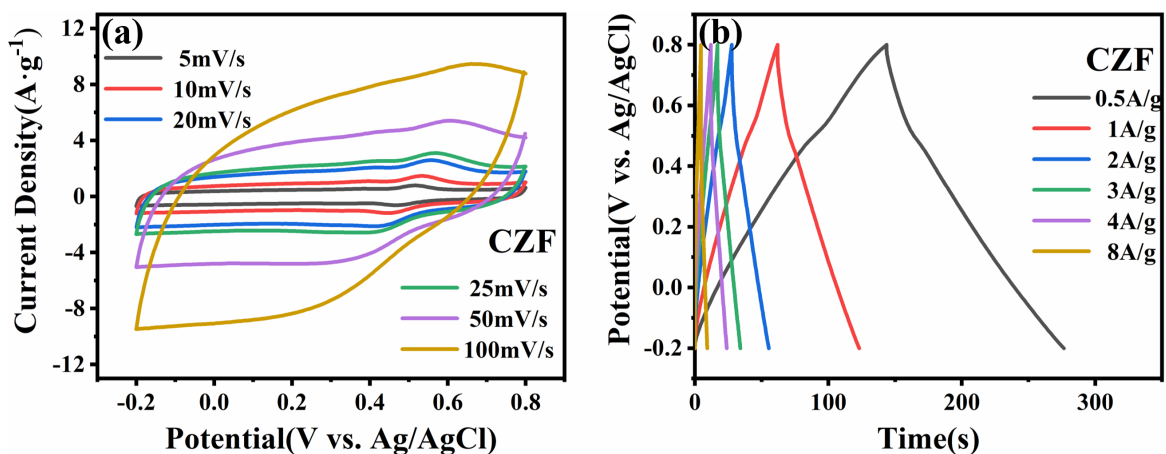


Figure 5. (a) CV curves of the CZF nanoparticle electrode at different scan rates; (b) GCD curves of the CZF nanoparticle electrode at different current densities

图 5. (a) CZF 纳米颗粒电极在不同扫速下的 CV 曲线; (b) CZF 纳米颗粒电极在不同电流密度下的 GCD 曲线

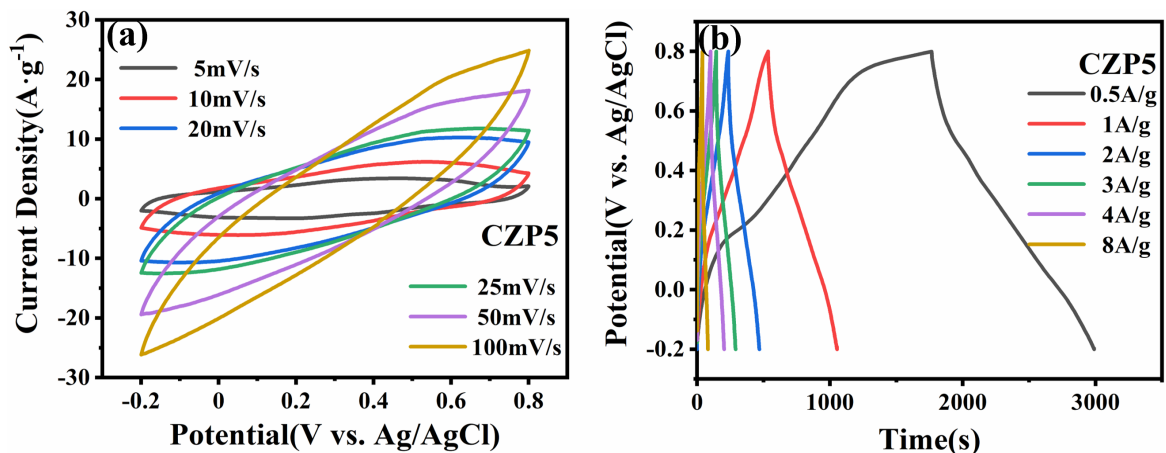


Figure 6. (a) CV curves of the CZP5 nanoparticle electrode at different scan rates; (b) GCD curves of the CZP5 nanoparticle electrode at different current densities

图 6. (a) CZP5 纳米颗粒电极在不同扫速下的 CV 曲线; (b) CZP5 纳米颗粒电极在不同电流密度下的 GCD 曲线

图 7 是 CZF 和 CZP5 的电化学阻抗分析图谱。在中频区域内, 半圆弧半径代表电荷转移电阻(R_{ct}) [15]。CZP5 复合电极的半圆弧半径明显小于 CZF 电极的半圆弧半径, 也就意味着由于 PANI 的复合使得 CZP5 的电荷转移电阻更小, 电荷转移更容易进行, 反应速率更高。在低频区域内, CZP5 复合电极比 CZF 电极的直线区域斜率更大, 这表明了更好的电容性能, 与 CZF 相比具有更快的离子转移速率[16]。因此, 这也验证 PANI 提高了复合材料的离子转移速率, 使得 CZP5 的电化学性能要优于 CZF。

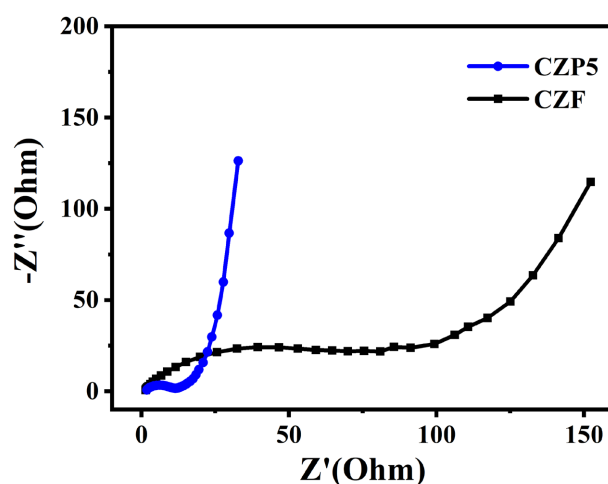


Figure 7. The Nyquist plots of CZF and CZP5 nanoparticle electrodes

图 7. CZF 和 CZP5 纳米颗粒电极的奈奎斯特图

图 8 所示是在电流密度为 8 A g^{-1} 时测量 CZP5 复合电极的长期循环稳定性测试。电极需要经历大量的充放电循环过程。如果电极的循环稳定性不佳, 那么随着充放电次数的增加, 其比电容会快速下降, 导致储能设备的性能也随之大打折扣。在经过 5000 次充放电循环后进行对比, 比电容仍保持初始比电容的 71%, 这说明该复合电极具有较好的循环稳定性。有望在未来的高性能储能器件研发和应用领域得到更为广泛的应用和推广。

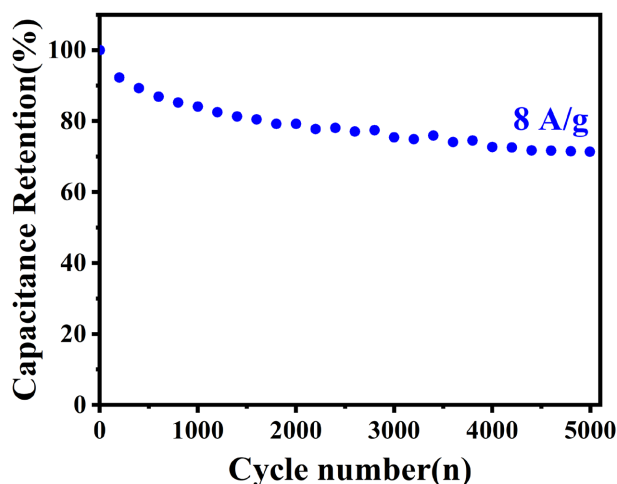


Figure 8. Cyclic stability test of CZP5 at the current of 8 A g^{-1}

图 8. 在电流为 8 A g^{-1} 时 CZP5 的循环稳定性测试

4. 结论

综上所述,通过配位化学合成法和原位聚合法成功制备了CZP复合电极。此方法提供了以CZF为基底材料进行改进的思路,利用PANI的化学特性得到的CZP复合材料具有良好的电化学性能。PANI在CZF表面沉积均匀,也提高了电荷转移速率。在 $-0.2\text{ V}\sim 0.8\text{ V}$ 电压和电流密度为 0.5 A g^{-1} 下,C-ZIF-67/PANI复合材料具有的比电容可达到 450.5 F g^{-1} ,并且在完成5000次充放电循环测试(GCD)这一过程后,此时的比电容依然占到初始比电容的71%。该材料的结构特性充分地体现出,此策略拥有极为可观的潜力,在未来电子产品领域以及一系列与之相关的领域中,有望实现蓬勃发展,拥有极为可观的应用前景。

基金项目

本文由黑龙江省哈尔滨师范大学研究生创新项目(项目批准号HSDSSCX2023-18)资助。

参考文献

- [1] Zhu, Y., Wang, J., Chu, H., Chu, Y. and Chen, H.M. (2020) *In Situ/Operando* Studies for Designing Next-Generation Electrocatalysts. *ACS Energy Letters*, **5**, 1281-1291. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00305>
- [2] Lin, S., Chang, C., Chiu, S., Pai, H., Liao, T., Hsu, C., *et al.* (2020) Operando Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy Reveals the Chemical Nature Enabling Highly Selective CO_2 Reduction. *Nature Communications*, **11**, Article No. 3625. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17231-3>
- [3] Li, M., Chen, J., Wu, W., Fang, Y. and Dong, S. (2020) Oxidase-like MOF-818 Nanozyme with High Specificity for Catalysis of Catechol Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 15569-15574. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07273>
- [4] Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K. and Thirumalai, J. (2019) A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **101**, 123-145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>
- [5] Bahaa, A., Balamurugan, J., Kim, N.H. and Lee, J.H. (2019) Metal-Organic Framework Derived Hierarchical Copper Cobalt Sulfide Nanosheet Arrays for High-Performance Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 8620-8632. <https://doi.org/10.1039/c9ta00265k>
- [6] Liu, F., Luo, S., Liu, D., Chen, W., Huang, Y., Dong, L., *et al.* (2017) Facile Processing of Free-Standing Polyaniline/SWCNT Film as an Integrated Electrode for Flexible Supercapacitor Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 33791-33801. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08382>
- [7] Ahirrao, D.J., Mohanapriya, K., Wilson, H.M. and Jha, N. (2020) Solar Reduced Porous Graphene Incorporated within Polyaniline Network for High-Performance Supercapacitor Electrode. *Applied Surface Science*, **510**, Article ID: 145485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145485>
- [8] Tathavadekar, M., Biswal, M., Agarkar, S., Giribabu, L. and Ogale, S. (2014) Electronically and Catalytically Functional Carbon Cloth as a Permeable and Flexible Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cell. *Electrochimica Acta*, **123**, 248-253. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.175>
- [9] Tiwari, A.P., Chae, S., Ojha, G.P., Dahal, B., Mukhiya, T., Lee, M., *et al.* (2019) Three-Dimensional Porous Carbonaceous Network with *In-Situ* Entrapped Metallic Cobalt for Supercapacitor Application. *Journal of Colloid and Interface Science*, **553**, 622-630. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.070>
- [10] Wang, K., Zhao, P., Zhou, X., Wu, H. and Wei, Z. (2011) Flexible Supercapacitors Based on Cloth-Supported Electrodes of Conducting Polymer Nanowire Array/SWCNT Composites. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 16373-16378. <https://doi.org/10.1039/c1jm13722k>
- [11] Bu, Y., Zou, Y.W., Cang, R.B., Zhou, X.J., Yu, P. and Zhang, M.Y. (2024) Freestanding Electrodes with Polyaniline/Au Derived from Electrospun Carbon Nanofibers for High-Performance Supercapacitors. *CrystEngComm*, **26**, 4985-4994.
- [12] Chen, T., Kuo, T., Yougbaré, S., Lin, L. and Xiao, C. (2022) Novel Direct Growth of ZIF-67 Derived Co_3O_4 and N-Doped Carbon Composites on Carbon Cloth as Supercapacitor Electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 493-503. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.198>
- [13] Venkatesh, S. and Vishista, K. (2018) Identification of the Best Chemical Equivalent Ratio to Produce Emeraldine Salt Exhibiting Better Pseudo Capacitance. *Electrochimica Acta*, **263**, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.032>

-
- [14] Wang, J., Guo, Z., Li, F., Yang, H., Che, H., Zhang, Z., *et al.* (2023) Rational Design of Ternary NiCo₂Al_x-LDH Coupled with PANI Coated Nitrogen-Doped Carbon Capsule for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **931**, Article ID: 117189. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117189>
- [15] Dandekar, M., Arabale, G. and Vijayamohanan, K. (2005) Preparation and Characterization of Composite Electrodes of Coconut-Shell-Based Activated Carbon and Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **141**, 198-203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.008>
- [16] Li, X., Rong, J. and Wei, B. (2010) Electrochemical Behavior of Single-Walled Carbon Nanotube Supercapacitors under Compressive Stress. *ACS Nano*, **4**, 6039-6049. <https://doi.org/10.1021/nn101595y>