

分类号: O61
密 级: 公开

单位代码: 10363
学 号: 2210610115

题 目 类普鲁士蓝基复合材料的控制合成及其电化学
性能研究

题目 Controlled Synthesis of Prussian Blue Analogue
Composites and Their Electrochemical Properties

学生姓名: 殷庆阳

指导教师: 刘荣梅 (教授)

专 业: 化 学

研究方向: 新能源材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：殷庆阳

日期：2024年6月1日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：殷庆阳

日期：2024年6月1日

指导教师签名：刘荣楠

日期：2024年6月1日

类普鲁士蓝基复合材料的控制合成及其电化学性能研究

摘 要

由于地球生态环境不断恶化，迫切需要开发清洁高效的可再生能源来解决这些问题。但从太阳能、风能和潮汐能等无限但间歇性的可再生能源中收集能量需要低成本且高效稳定的能量转化装置。超级电容器是一种可持续且具有吸引力的储能器件，具有充放电速度快、比电容大、功率密度高、循环寿命长、对环境友好等特点。而电极材料是影响超级电容器电化学性能的主要因素，所以设计具有高性能的超级电容器的电极材料是研究的主要方向。类普鲁士蓝(PBAs)材料拥有高比表面积，结构多样性和稳定的多孔结构，作为超级电容器的电极材料正受到越来越多的研究。但是由于类普鲁士蓝粉体作为电极材料需要使用聚合物粘结剂制备电极，这种方法会导致活性位点堵塞，形成“死质量”。因此如何合理高效地设计具有高储能能力的类普鲁士蓝一体式电极材料是本文的研究重点。本文通过在导电基底上构筑类普鲁士蓝复合阵列材料，得到一体化电极，作为超级电容器的电极材料，研究其电化学性能。

(1) PBAs 具有高比表面积和高孔隙率的优点，可为电子和离子的传输提供更多的传输通道，但单一的 PBAs 在基底上生长容易团聚且不均匀。因此，在泡沫铜基底上首先构筑氢氧化铜纳米线阵列，再进一步在水热条件下转换成 PBAs 阵列，利用 PBAs 的高比表面积

和高孔隙率为离子和电子传输提供了更多的通道，同时也弥补了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 活性位点少的缺陷。利用二者之间的协同效应，得到了具有良好电化学性能的异质结构电极材料 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 。该复合材料在 1 A g^{-1} 的条件下，比电容可达到 896.69 F g^{-1} (564.91 C g^{-1})。由 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的异质结构组装而成的混合型非对称扣式超级电容器具有较大的能量密度和功率密度以及优异的循环性能，在 1 A g^{-1} 时的比电容为 966.09 F g^{-1} (1159.31 C g^{-1})，功率密度为 599.99 W kg^{-1} ，能量密度为 $193.21 \text{ Wh kg}^{-1}$ 。此外，经过 6000 次充放电循环后，电容保持率为 99.67%。

(2) PBAs 的高比表面积和高孔隙率可以为电子和离子的传输提供更多传输通道，而单一的 PBAs 在泡沫镍上难以生长成大小均匀的结构。相较于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有理论比电容高、氧化还原活性高、对碱性电解质的亲和性高和环境友好等优点在超级电容器领域具备较大的发展潜力。因此，在水热的条件下，引入三价铁离子刻蚀泡沫镍得到均匀的前驱体 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列，再以此为基底生长 PBAs，在保持原有结构上，将光滑的纳米片结构转化为颗粒堆积的纳米片，得到 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构。在这项研究中， $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构能够在 1 A g^{-1} 的条件下显示出 3324.1 F g^{-1} (1529.09 C g^{-1}) 的高比电容。由 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构组装而成的混合型非对称扣式超级电容器具有较大的能量密度和功率密度以及优异的循环性能，在 1 A g^{-1} 时的比电容为 851.1 F g^{-1} (1191.54 C g^{-1})，功率密度为 699.9 W kg^{-1} ，能量密度为 231.7 Wh kg^{-1} 。此外，经

过 6000 次充放电循环后，电容保持率达到 100.2%。

(3) 与简单的 PBAs 材料相比，构建 NiFe-MOF 与 PBAs 的 MOF-to-MOF 结构可以依次整合不同 MOF 的特性，这种双 MOF 复合材料能有效整合两种 MOF，从而提供优于单一 MOF 的性能。形成的双 MOF 结构不仅表现出结构的多样性，还有由于多种结构之间的协同效应，使其具有更多的氧化还原位点以及更优异的储能性能。在本项研究中，采用溶剂热法，在导电基底泡沫镍上引入有机配体合成 NiFe-MOF 阵列，然后再以其为模板转化为 PBAs 阵列，得到双金属双 MOF 结构的 NiFe-MOF/PBAs 复合阵列材料，由于 NiFe-MOF 和 PBAs 结构之间的协同效应，NiFe-MOF/PBAs 具有优异的电化学性能。在 1 A g^{-1} 的条件下，比电容为 7625.34 F g^{-1} (4270.19 C g^{-1})。将这些复合材料组装成混合型非对称扣式超级电容器装置时，在电流密度为 1 A g^{-1} 时，比电容为 1330.67 F g^{-1} (1996.01 C g^{-1})，功率密度为 415.85 W kg^{-1} ，能量密度为 $749.99 \text{ Wh kg}^{-1}$ ，在 10 A g^{-1} 下循环 20000 次后，衰减率仅为 1.14%。

关键词：类普鲁士蓝复合材料，导电基底，阵列结构，协同效应，超电容性能

Controlled Synthesis of Prussian Blue Analogue Composites and Their Electrochemical Properties

ABSTRACT

Due to the deteriorating ecological environment of the earth, there is an urgent need to develop clean and efficient renewable energy sources to solve these problems. However, harvesting energy from unlimited but intermittent renewable energy sources such as solar, wind and tidal energy requires low-cost and highly efficient and stable energy conversion devices. Supercapacitor is a sustainable and attractive energy storage device with fast charging and discharging speed, high specific capacitance, high power density, long cycle life, and environmental friendliness. Electrode materials are one of the main factors affecting the performance of supercapacitors, therefore, designing high performance electrode materials for supercapacitors is the main direction of research. Prussian analogues (PBAs) materials, which have a high specific surface area, structural diversity, and a stable porous structure, are being studied more and more as a kind of electrode materials for supercapacitors. However, Prussian blue analogue powders as electrode materials require the use of polymer binders to fabricate the electrodes, this method introduces additional active

site clogging and the formation of "dead mass". Therefore, how to rationally and efficiently design Prussian blue analogue integral electrode with high energy storage capacity is the research focus of this paper. In this paper, we obtain integrated electrodes by constructing Prussian blue analogue composite array materials on a conductive substrate as the cathode material of supercapacitors, and study their electrochemical properties.

(1) PBAs have the advantages of high specific surface area and high porosity, which can provide more transport channels for the transfer of electrons and ions, but the growth of single PBAs on the substrate is prone to agglomeration and inhomogeneity. Therefore, copper hydroxide nanowire arrays were firstly constructed on the copper foam substrate, and then converted into PBAs arrays under hydrothermal conditions, which utilized the high specific surface area and high porosity of PBAs to provide more channels for the transfer of ions and electrons, as well as compensated for the defects of few active sites of $\text{Cu}(\text{OH})_2$. By utilizing the synergistic effect between them, the heterostructured electrode materials $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ with good electrochemical performance were obtained. The specific capacitance of the composite material reached 896.69 F g^{-1} (564.91 C g^{-1}) at 1 A g^{-1} . The hybrid asymmetric button-type supercapacitor assembled from the heterostructure of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ has large energy and power densities as well as excellent cycling performance, with a specific

capacitance of 966.09 F g^{-1} (1159.31 C g^{-1}), a power density of 599.99 W kg^{-1} , and an energy density of $193.21 \text{ Wh kg}^{-1}$ at 1 A g^{-1} . In addition, the capacitance retention rate is 99.67% after 6000 charge/discharge cycles.

(2) The high specific surface area and high porosity of PBAs can provide more transfer channels for the transfer of electrons and ions, and it is difficult for single PBAs to be grown on nickel foam into a structure of uniform size. Compared with Cu(OH)_2 , Ni(OH)_2 has the advantages of high theoretical specific capacitance, high redox activity, high affinity to alkaline electrolyte, and environmental friendliness, etc. It has a large development potential in the field of supercapacitors. Therefore, under the solvothermal condition, trivalent iron ions were introduced to etch the nickel foam to obtain uniform precursor Fe-Ni(OH)_2 nanosheet arrays, and then the PBAs were grown on this substrate to transform the smooth nanosheet structure into particle-stacked nanosheets while maintaining the original structure to obtain the heterostructure of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$. In this study, the $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ heterostructures show a high specific capacitance of 3324.1 F g^{-1} (1529.09 C g^{-1}) at 1 A g^{-1} . The hybrid asymmetric button-type supercapacitor assembled from the heterostructure of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ has large energy and power densities as well as excellent cycling performance, with a specific capacitance of 851.1 F g^{-1} , a power density of 699.9 W kg^{-1} , and an energy density of 231.7 Wh kg^{-1} at 1 A g^{-1} . In addition, the capacitance of the supercapacitor is much higher

than that of the Fe-Ni(OH)₂ material alone, which is only 1494.9 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹. In addition, the capacitance retention rate reaches 100.2% after 6000 charge/discharge cycles.

(3) Compared with simple PBAs materials, the construction of MOF-to-MOF structures of NiFe-MOF and PBAs can sequentially integrate the properties of different MOFs, and this dual MOF composite can effectively integrate two MOFs, thus providing superior performance to a single MOF. The formed dual-MOF structure not only exhibits structural diversity, but also has more redox sites and better energy storage properties due to the synergistic effect between multiple structures. The NiFe-MOF arrays were synthesized in situ by solvothermal method with the introduction of organic ligands on a conductive substrate of nickel foam, and then converted into PBAs arrays by using them as templates to obtain NiFe-MOF/PBAs composite arrays with bimetallic bimodal MOF structures, and due to synergistic effects between the structures of NiFe-MOFs and PBAs, the NiFe-MOFs/PBAs have excellent electrochemical performance with a specific capacitance of NiFe-MOF/PBAs was 7625.34 F g⁻¹ (4270.19 C g⁻¹) at 1 A g⁻¹. When these composites were assembled into a hybrid asymmetric button-type supercapacitor device, the specific capacitance was 1330.67 F g⁻¹ (1996.01 C g⁻¹) at a current density of 1 A g⁻¹, and the power density was 415.85 W kg⁻¹ at an energy density of 749.99 Wh kg⁻¹,

and the attenuation of NiFe-MOF/PBAs was 415.85 W kg^{-1} . After 20,000 cycles at 10 A g^{-1} , the decay rate was only 1.14%.

Yin Qingyang (Chemistry)

Supervised by Liu Rongmei

KEY WORDS: Prussian blue analogue composite, Conductive substrate, Array structure, Synergistic effect, Supercapacitor performance

目录

摘要.....	IV
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 超级电容器概述.....	2
1.2.1 超级电容器发展历程.....	2
1.2.2 超级电容器的结构及分类.....	3
1.2.3 超级电容器的储能机理.....	4
1.2.4 超级电容器的测试方法.....	7
1.2.5 超级电容器的电极材料.....	8
1.3 普鲁士蓝/类普鲁士蓝(PB/PBA) 概述.....	12
1.3.1 普鲁士蓝/类普鲁士蓝(PB/PBA) 的晶体结构.....	12
1.3.2 普鲁士蓝/类普鲁士蓝(PB/PBA) 的制备.....	14
1.4 普鲁士蓝/类普鲁士蓝基 (PB/PBAs) 复合材料在超级电容器领域的应用.....	15
1.4.1 纯普鲁士蓝/类普鲁士蓝 (PB/PBAs) 在超级电容器中的应用.....	15
1.4.2 类普鲁士蓝复合材料在超级电容器领域的应用.....	17
1.5 本文的研究思路与内容.....	22
第二章 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料的合成及电化学性能研究.....	24
2.1 引言.....	24
2.2 实验部分.....	25
2.2.1 仪器与药品.....	25
2.2.2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的合成.....	25
2.2.3 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的合成.....	26
2.2.4 样品表征.....	26
2.2.5 电化学性能测试.....	26
2.3 结果与讨论.....	27
2.3.1 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的结构特征.....	27

2.3.2 电化学性能研究.....	32
2.4 小结.....	35
第三章 Fe-Ni(OH) ₂ /PBAs 异质结构材料的合成及电化学性能研究	36
3.1 引言.....	36
3.2 实验部分.....	37
3.2.1 仪器与药品.....	37
3.2.2 Fe-Ni(OH) ₂ 的合成.....	37
3.2.3 Fe-Ni(OH) ₂ /PBAs 的合成	38
3.2.4 样品表征.....	38
3.2.5 电化学性能测试.....	38
3.3 结果与讨论.....	38
3.3.1 Fe-Ni(OH) ₂ /PBAs 的结构特征	38
3.3.2 电化学性能研究.....	44
3.4 小结.....	49
第四章 双金属双 MOF 材料 NiFe-MOF/PBAs 的合成及电化学性能研究.....	50
4.1 引言.....	50
4.2 实验部分.....	51
4.2.1 仪器与药品.....	51
4.2.2 NiFe-MOF 的合成.....	51
4.2.3 NiFe-MOF/PBAs 的合成	52
4.2.4 样品表征.....	52
4.2.5 电化学测试.....	52
4.3 结果与讨论.....	53
4.3.1 NiFe-MOF/PBAs 的结构特征	53
4.3.2 电化学性能研究.....	58
4.4 小结.....	64
第五章结论与展望.....	65
5.1 结论.....	65
5.2 展望.....	66

参考文献.....	67
硕士期间成果展示.....	84
致谢.....	85

第一章 绪 论

1.1 引言

全球变暖、能源材料枯竭以及使用化石燃料造成的环境污染日益严重，因此，迫切需要开发清洁高效的可再生能源来解决这些问题^[1-3]。为了应对这些能源挑战，人们开始开发太阳能、地热能、风能和生物燃料等可再生能源和清洁替代品。但从太阳能、风能和潮汐能等无限但间歇性的可再生能源中收集能量需要低成本且高效稳定的能量转化装置。因此，需要引入合适的能量转化装置，以便对这些新型能源进行储存与转换。所以能源转换和存储设备的发展对于从便携式电子设备到电动汽车的各种应用至关重要^[4, 5]。

可充电电池、超级电容器 (SCs)、燃料电池等逐渐进入人们生活的方方面面，这些储能器件均利用电化学清洁能源，并遵循能量转换原理储存能量。目前，电池和超级电容器是研究和应用最广泛的两种储能器件^[6, 7]。超级电容器是一种可持续性且具有吸引力的储能器件，具有充放电速度快、比电容大、功率密度高、循环寿命长和环境友好等特点^[8]。与传统电池不同，超级电容器弥补了传统电容器和电池之间的差距，它在传统电容器和电池之间架起了一座桥梁，是能量和功率能力之间的折衷。相比之下，超级电容器具有比电池更高的功率密度和比传统电容器更大的能量密度，但超级电容器与电池相比能量密度较低，这是该领域面临的重大挑战之一^[9, 10]。这一限制阻碍了超级电容器在各种储能应用中的广泛应用，尤其是那些需要更高能量密度和更长储存时间的应用。因此研究重点是如何合理高效地设计超级电容器电极材料，特别关注保持高功率密度、高能量密度和长循环稳定性^[11, 12]。电极材料的选择是开发高性能的超级电容器的重要方向之一。

1.2 超级电容器概述

1.2.1 超级电容器发展历程

传统的电容器作为一种无源电子元件，由两个相邻的导体和它们之间的一个绝缘介质组成。1745 年，莱顿罐子的发明打开了电容器技术的大门^[13]。此后，一系列具有代表性的电容器相继出现。超级电容器，又称电化学电容器，是一种新型的能量储存 (EES) 器件。1853 年，亥姆霍兹首次探索了电容器的电荷存储机制，并在胶体悬浮液的研究中提出了双电层模型^[14]。1957 年，Becker 申请了第一个关于电化学电容电容器的专利^[15]。1962 年，俄亥俄标准石油公司的罗伯特·莱特米化学家改进了碳-碳电化学电容器^[16]。双电层电容器(EDLCs)的储能是基于其多孔电极的大比表面积对电解质离子的吸附作用。在双电层电容器领域的研究迅速发展的同时，另外一种工作原理完全不同于双电层电容器的赝电容器也逐渐引起了研究者的关注^[13-16]。Trastti 和 Conway 等人发现以 RuO_2 作为电极材料构成的非极化电极有较大的比容量，且电阻较低，进而 RuO_2 型电容器引起了广泛的好评，并将其应用于激光武器和导弹导向系统^[17, 18]。然而， RuO_2 型电容器最大的缺陷在于它的价格十分昂贵，而且，其所需使用的电解质 (H_2SO_4) 有强烈的腐蚀性，一旦泄露则后果相当严重，对集流体的密封和封装也有很高的要求，从而限制了它的使用，目前也只有在航空航天领域和军事方面所使用，将其投入到民用有较大的困难。

1989 年，第一个电解电容器获得专利，使用较少的杂质蚀刻铝箔作为电介质。因此，美国能源部开始支持一项关于具有高能量密度的超级电容器的远程研究，该研究将用于电动驱动系统，并作为其电动和混合动力汽车计划的一部分^[19-22]。在 1975-1981 年，Conway 还提出了一类所谓“赝电容”系统，其电容量与电化学吸附 H 原子的程度或作为能量存储电容器的基础电极材料 Pt 或 Au 上电吸附的电位以及基底金属 (Pb、Bi、Cu) 的单分子层厚度有关^[23]。双电层电容器通过离子的吸附和解吸储存能量，而赝电容器则通过快速、可逆的电化学氧化还原反应储存能量^[24]。与 EDLC 材料 (活性炭、多孔碳、碳纳米管和石墨烯等) 相比，过渡金属氧化物和氢氧化物 (RuO_2 ^[25]， NiO ^[26, 27]， Co_3O_4 ^[28]， Fe_3O_4 ^[29, 30]， CoO ^[31]， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[32-34]， NiFe-LDH ^[35]) 等赝电容器电极材料因其相对较高的比电容而受到广泛研究。起初，电容器主要用于电气和电子产品，

但目前根据其超高功率密度、极快的充放电速率和优越的使用寿命，它们被用于车辆、飞机、航空航天、医疗和电网等各种领域。

1.2.2 超级电容器的结构及分类

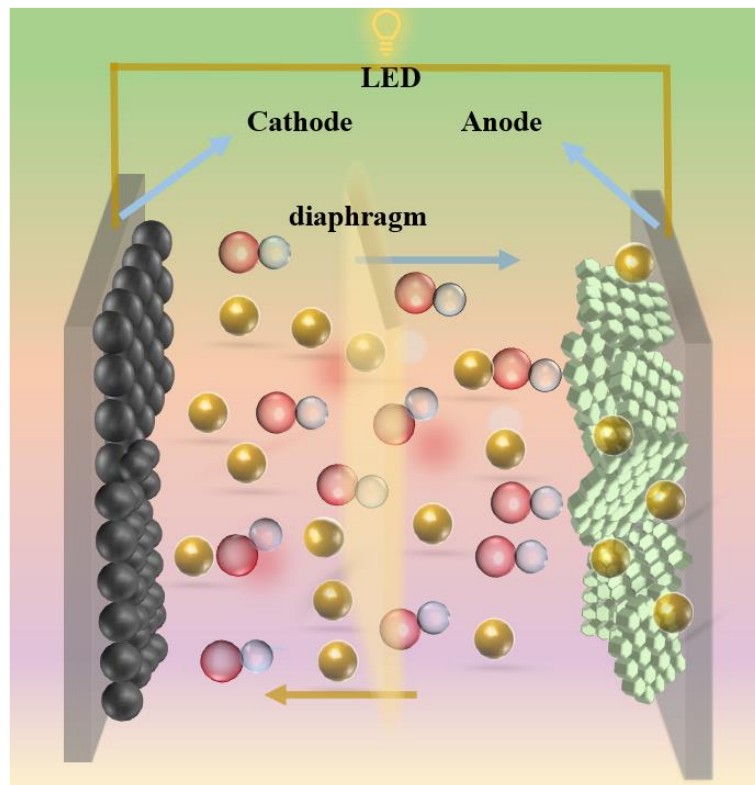


图 1-1 超级电容器结构图。

Fig. 1-1 Supercapacitor structure.

常见的超级电容器是由负极材料、电解液、隔膜和正极材料组成的，如图 1-1 所示。为了避免正负极短接而短路的问题，采用低的电子电导的即非导电性聚丙烯隔膜或纤维素隔膜；电解液的类型根据电极材料的性质进行选择，可分为水系电解液、离子液体电解液和有机电解液，其中水系电解液适用于高功率型的超级电容器而离子液体和有机电解液适用于高容量的超级电容器。电极和电解质是超级电容器的重要组成部分，其种类和性质直接影响超级电容器的各方面性能，根据储能机理的不同，超级电容器可分为：(i) 双电层型电容器 (EDLCs)，主要包括通过电极/电解质界面上正负电荷的静电积累储存电荷的碳基材料；(ii) 法拉第赝电容型电容器 (PSC)，主要包括通过离子的可逆吸附、快速可逆氧化还原反应或可逆的电化学掺杂和去掺杂实现能量存储的过渡金属化合

物和导电聚合物材料; (iii) 混合型超级电容器 (HSC), 其中一极为双电层型电极另一极为赝电容型电极共同作用 [36, 37]。此外, 超级电容器还可以根据正负极电极材料的不同分为对称型超级电容器和非对称型超级电容器。前者的正负极电极材料相一致, 后者的正负极采用不同的电极材料 [38]。

1.2.3 超级电容器的储能机理

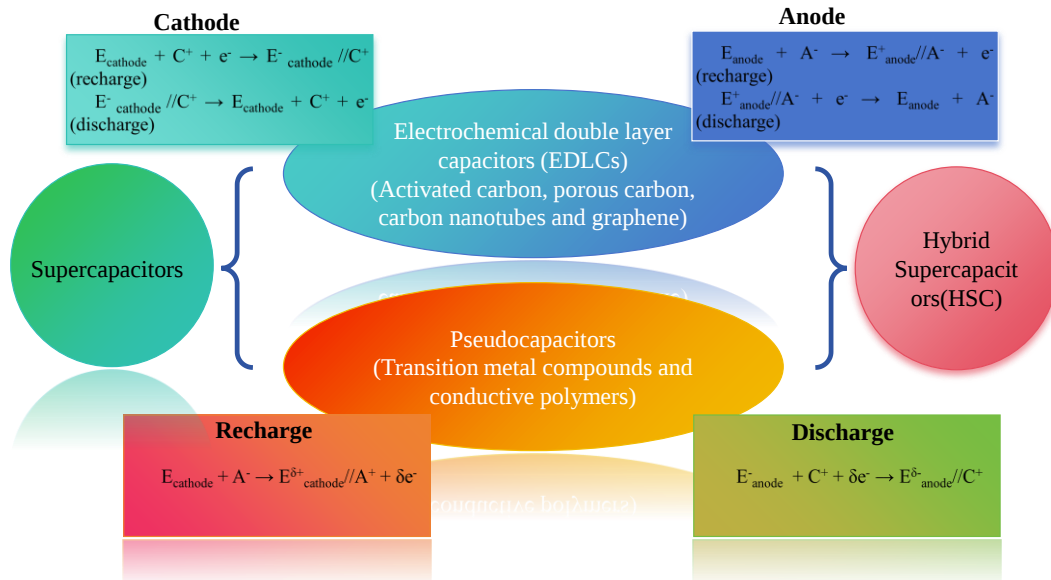


图 1-2 超级电容器根据储能机理分类示意图。

Fig. 1-2 Schematic classification of supercapacitors according to energy storage mechanism.

超级电容器主要通过电子与离子进行电荷的传递来存储能量, 其存储能量的能力要强于静电电容器。按照超级电容器的储能机理可以分为基于离子吸附的双电层电容器、基于表面氧化还原反应的赝电容器和两种机理共存的混合型超级电容器 (如图 1-2 所示是超级电容器根据储能机理分类示意图)。双电层电容主要通过电极与电解液界面上的电荷定向排列来存储能量, 电荷主要存储于电解质与电极界面。当两个极板施加低于溶液的分解电压时, 电极板的正极产生正电荷, 负极产生负电荷, 在外加电场作用下电极与电解液中带有异电荷维持着溶液的 pH 值为中性, 在电极与电解质水溶液接触的界面, 电荷的位置会因为分子或原子之间的作用力而发生改变, 带正电的正极吸引负离子, 带负电的负极吸引电解液中的正离子, 进而在其交界面形成双电层结构 [39, 40]。

赝电容主要是通过电极表面或体相内部的电活性物质与电解液粒子发生

可逆的氧化还原反应，从而储存能量。赝电容器的电压随充放电时电荷量的大小呈线性变化，并且高度可逆的氧化还原反应可以发生在电极材料的活性物质表面，同时可以浸入到整个电极材料的内部，从而获得更高的能量密度和更大的比电容^[36, 37]。Conway 等人最早开始对于赝电容的研究，赝电容相对于其他类型电容器，它拥有更大的比电容量，近年来对于超级电容器的研究大多都传输到了赝电容器上。Conway 确定了不同的赝电容型超级电容器的机理，即：(i) 欠电位沉积；(ii) 快速可逆的氧化还原反应产生的赝电容；(iii) 插层赝电容^[39-41]。如图 1-3 所示是不同赝电容电极储能机理示意图。

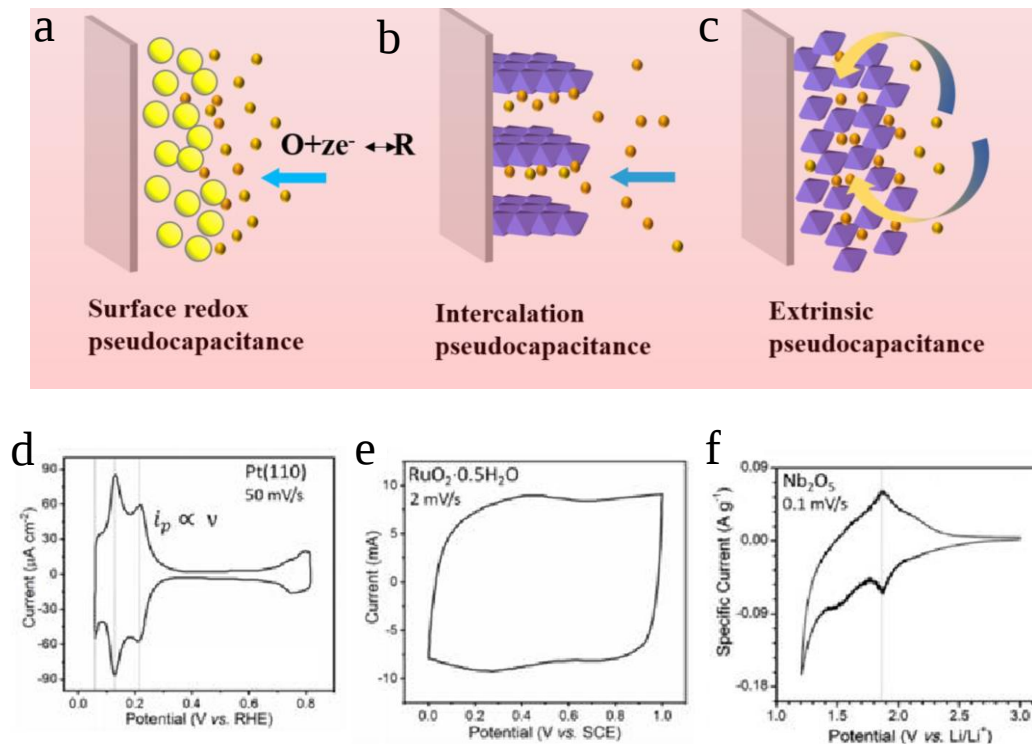


图 1-3 不同类型赝电容电极储能机理示意图^[37]。

Fig. 1-3 Schematic diagram of the energy storage mechanism of different types of pseudocapacitor electrodes^[37].

如图 1-3 a 和 d 是典型的欠电位沉积型赝电容，是指在较低的外加电压下，质子 (H) 和铅离子 (Pb^{2+}) 在贵金属 (Ag、Au) 表面的吸附，由于贵金属成本高、电压窗口窄，这种方法很少用于储能领域^[38]。图 1-3 b 和 e 是表面氧化还原赝电容，指通过连续和可逆的氧化还原反应将电荷储存在电极材料表面的过程。在电化学过程中，过渡金属氧化物表面与电解液中的阴离子和阳离子发生快速氧

化还原反应，无需化学转化^[39]。在这种情况下，电极的电位与电荷呈线性关系，并且与电极表面被活性离子覆盖的面积成正比。典型的例子包括过渡金属化合物 (NiO 、 NiS 、 MnO_2 、 Co_3O_4 和 RuO_2 等) 以及导电聚合物 (聚苯胺和聚吡咯) 的氧化还原反应。赝电容大小取决于电极表面发生氧化还原反应的活性位点的数量以及反应物浓度，其理论比容量远高于 EDLC 以及欠电位沉积型赝电容储能值。图 1-3 c 和 f 是插层赝电容，电荷储存不仅发生在表面上，还发生在晶体结构中具有一维或二维通道的材料中，指的是电解液中的金属离子在电极材料的结构发生插入和脱出的行为，以产生赝电容。近些年，研究人员在寻找基于插层赝电容的高扩散系数和最小结构变化的电极材料方面做了大量工作^[37, 40]。特别是二维层状和块状材料 (如 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 、层状双氢氧化物和过渡金属碳化物) 为超快离子扩散氧化还原反应的发生提供了主体，成为插层赝电容有前途的材料^[37, 41]。插层赝电容材料在充放电过程中伴随主体金属价态的变化从而保持整体的电中性，从而具有快速的电荷传输，良好的倍率性能以及优异的循环稳定性^[41]。

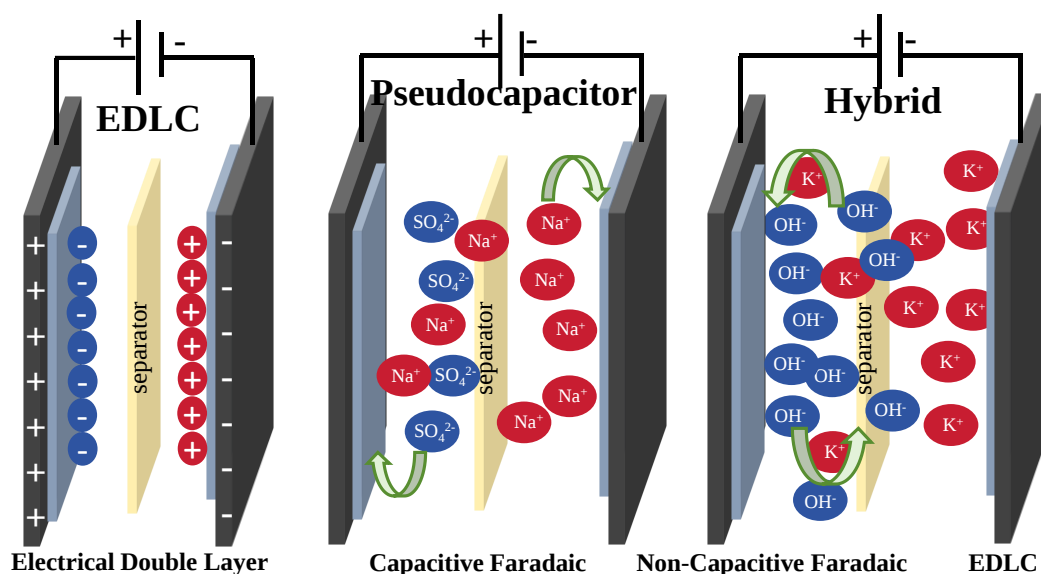


图 1-4 双电层电容器、赝电容器和混合超级电容器的电荷存储机理图。

Fig. 1-4 Charge storage mechanism diagrams for double electric layer capacitors, pseudocapacitors and hybrid supercapacitors.

HSC 是由两种不同储能机理的电极材料组成的性能更加优异的超级电容器。

EDLC 的能量存储是通过静电作用在电极/电解质的界面积累电荷，因此具有极高的功率密度。然而，电极材料的比表面积有限，其低的能量密度严重限制了其大规模应用。相比于 EDLC，PSC 储能过程涉及可逆氧化还原反应，其能量密度较高，但速率能力和循环稳定性较差。因此，通过两种不同类型的电极材料组成的混合型超级电容器，结合了两种电极材料优势从而具有更高的工作电压窗口、高的能量密度和出色的循环稳定性。目前 HSC 可分为两类，一是由双电层材料和赝电容材料组成的复合型，双储能机制的协同效应实现较高能量密度和功率密度；二是由双电层材料和电池型材料组成的电池型，具有高功率密度、长循环寿命以及高能量密度，电荷储存能力得以提高。

1.2.4 超级电容器的测试方法

(1) 恒流充放电法 (GCD)

恒流充放电法，又称计时电位法。施加电流为控制信号，电位为测量的响应信号，主要研究电位随时间函数变化的规律。在特定的电位窗口和恒流条件下对被测电极进行充放电操作，记录其充放电过程中电位随时间的变化规律，进而研究电极的充放电性能，计算其实际的比容量。一般来说，双电层电极材料的 GCD 曲线呈等腰三角形，而赝电容或电池型材料则会有明显的充放电平台。除此之外，根据 GCD 曲线可以利用公式 (1)，(2)，(3) 和 (4) 分别计算电极材料的比电容 (C_m)、比容量 (C_s)、能量密度 (E) 和功率密度 (P) 等，并且确定其电极材料的倍率性能及循环性能等。为了使组装装置具有优异的电化学性能，通过电荷守恒计算正负极活性材料的负载质量比 (公式(5))。

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

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m} \quad (2)$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2 \times 3.6} \quad (3)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (4)$$

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \times \Delta V^-}{C^+ \times \Delta V^+} \quad (5)$$

其中， I 、 Δt 、 m 和 ΔV 分别为放电电流 (A)、放电时间 (s)、工作电压(V)和放电过程的电压窗口 (V)。

(2) 循环伏安法 (CV)

循环伏安测试是在一定的电位区间，以不同扫描速率，测试通过电极的电流变化，得到电势-电流的曲线，即 CV 曲线。通过 CV 曲线可以用来分析电压反应的可逆性以及电极材料的电容特性，对于双电层电极材料，因其充放电过程不涉及法拉第反应，理想情况下其 CV 曲线呈矩形。而对于存在法拉第过程的赝电容和电池型材料，其 CV 曲线会出现明显的氧化还原峰。此外，还可以通过低扫描速率下的 CV 曲线来研究电极材料的反应动力学。其中，CV 曲线峰值电流 (i_p) 与扫描速率 (v) 之间的关系遵循公式 (6)：

$$i_p = av^b \quad (6)$$

其中 a 和 b 是常数。 b 的值与电荷储存动力学有关，等于 $\log(i_p) - \log(v)$ 图的斜率。具体来说，当 b 等于 1 时，电荷储存主要由表面电容控制；相反，当 b 的值为 0.5 时，电荷储存主要由扩散控制；当 b 的值在 0.5 和 1 之间时，电荷储存由扩散和表面电容控制。此外，对于混合电荷存储机制，可以通过公式 (7) 进一步计算电容控制 (k_1v) 和扩散控制的 ($k_2v^{1/2}$) 电容贡献率，

$$i(v) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (7)$$

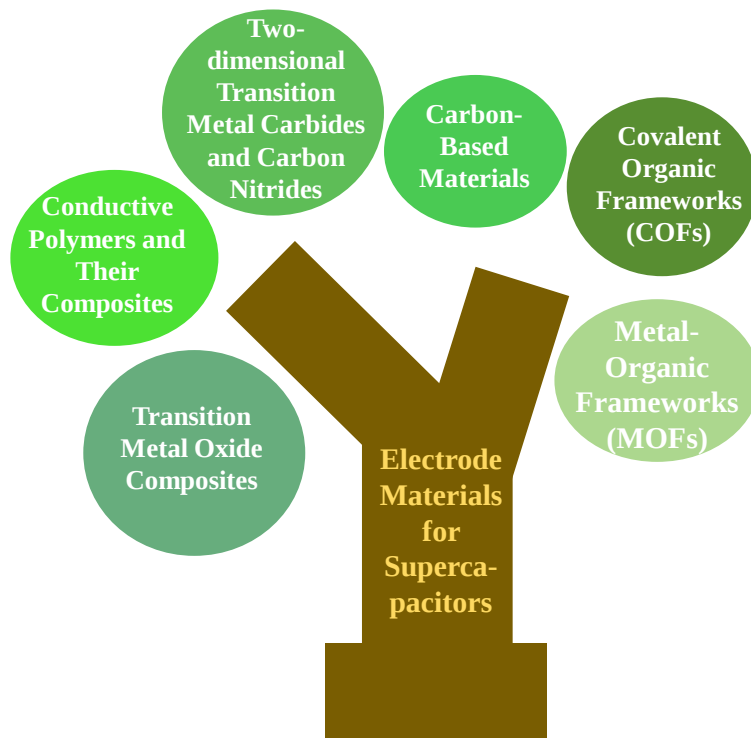
(3) 电化学阻抗谱 (EIS)

电化学阻抗谱，又称交流阻抗谱。在体系处于平衡状态下，对电极材料施加正弦波形的毫伏级的交流电信号，测量电化学阻抗的相位角 φ 与正弦波交流电的频率 ω 之间的变化关系，以分析电极材料的内阻、电荷传输电阻和扩散等信息。Nyquist 图是不同频率下的实阻抗 (X-轴) 和虚阻抗 (Y-轴) 关系图。典型的 EDLC 在低频区域显示垂直 ($\sim 90^\circ$) 直线，从实轴开始，因为没有法拉第和离子扩散过程，高频区域没有任何半圆。对于 PSC，在理想情况下，由一个比较小的半圆 (高频区，电荷传输主导) 和一条近 90° 的直线 (低频区，物质传输控制) 组成。然而，实际结果往往随电极/电解质界面的电荷传输动力学而变化 and 偏离。

1.2.5 超级电容器的电极材料

超级电容器的性能与电极材料、电解液及其使用的隔膜有关，而电极材料是其中最主要的因素，因为它是超级电容器的重要依托，电极材料性能的好坏直接影响到电容器性能的好坏。电极材料是设计具有高比电容、高能量密度和长循环性能的超级电容器最重要的因素之一^[37]。近几年来，随着人们对超级电

容器的研究不断深入,许多新型的高性能电极材料不断涌现。通常可以分为两种类型:(1)传统电极材料(碳基材料,导电聚合物及其复合材料,过渡金属氧化物及其复合材料);(2)新型电极材料(金属有机骨架 MOFs、共价有机骨架 COFs、二维过渡金属碳化物和碳氮化物(MXene))^[42-47]。



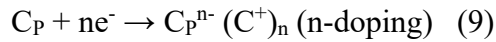
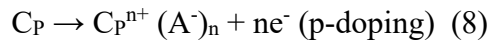
1-5 超级电容器电极材料。

1-5 Supercapacitor electrode materials.

(1) 传统电极材料

如碳纳米管 (CNTs)、碳纳米笼 (CNCs)、石墨烯 (GR) 和活性炭 (AC) 之类碳基材料由于具有大比表面积、规则的孔隙结构、化学稳定性和高导电性而被作为超级电容器的电极材料进行广泛应用和研究^[48-53]。活性炭具有成本低、合成过程简单、导电性好、比表面积大和电化学性能稳定等优点。三维结构的碳纳米管具有多尺度孔状网络结构且分布均匀、导电性能好等优点。一层原子厚度的二维晶体的石墨烯,由于其独特的二维结构和出色的固有的物理特性,因此具有异常高的导电性和大表面积^[54, 55]。但是为了满足超级电容器的更高的能量密度要求,在单一碳纳米材料的基础上,对其进行优化和复合是未来一个重要的研究方向。

导电聚合物是通过单体氧化聚合而形成的，在其结构中沿聚合物骨架形成 π - π 共轭键实现了导电聚合物的较好的导电性^[56]。导电聚合物本质上具有高电子亲和力、低电离电位和低转变能量。且其成本低、电导率高、电位窗口宽等优点而备受关注^[56]。典型的导电聚合物包括聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy) 和聚噻吩 (PTH)。导电聚合物材料按掺杂电荷可分为阴离子掺杂 (p 型掺杂) 和阳离子掺杂 (n 型掺杂)，在氧化时对聚合物进行 p 型掺杂，在还原时对聚合物进行 n 型掺杂。其中 p 型往往具有优异的性能^[57-59]。这两个过程可以用简化的方程式 (8) 和 (9) 表示。



公式中 C_P 、 A^- 和 C^+ 代表导电聚合物、电解质中的阴离子和阳离子。据报道，聚苯胺和聚吡咯等及其衍生物在超级电容器电极材料中应用较为广泛，在众多非水电解质中，这些聚合物具有较高的电压窗口和赝电容^[58, 59]。

过渡金属化合物 (TMC) 作为一类有前途的电极材料，有较高的理论比电容、快速且可逆的氧化还原反应和丰富的化合价态等特点^[60]。由于电极材料与电解质之间存在着快速且可逆的氧化还原反应和电子传输，故此储存了比双电层材料更多的能量，并且由于没有电化学的掺杂和去掺杂，因此拥有比导电聚合物材料更好的电化学稳定性^[60, 61]。然而，在很长一段时间内，人们对其能量存储机制的理解并不清楚，直到 Trasatti 和 Buzzanca 发现了 RuO_2 的赝电容特性，显示出相当高的理论比电容^[62, 63]。由于 TMC 中存在多种氧化价态，有多个化合价相互转变提供了电子传输条件，延长了放电时间并且提高超级电容器的能量密度^[64]。已经证明某些如 Cu、Cd、Ni 和 Co 基过渡金属氢氧化物及其衍生物属于赝电容型材料，经常被用来与双电层型电极材料匹配来构建混合超级电容器，可以获得较宽范围的工作电位和快速的电荷存储能力^[61, 64]。到目前为止，已经有相当多的过渡金属化合物材料包括氧化物、层状双氢氧化物及其衍生物、硫化物、硒化物、磷化物等被研究用于超级电容器的电极材料^[62-64]。

(2) 新型电极材料

金属-有机骨架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 是一种新型的具有周期性网络结构的有机-无机杂化多孔材料，由金属离子/金属团簇和有机连接单元通过

配位自组装而成^[65]。MOFs 具有特殊的孔径分布, 有利于电解质离子的扩散, 大的比表面积增加了活性位点的数量, 且合成路线简单, 使其成为超级电容器新型电极材料的研究热点之一^[65, 66]。迄今为止, 已经有超过 20000 种 MOFs 材料被报道和研究, 每年发表的研究成果数量不断增加^[67]。MOFs 与其他优良储能材料相结合, 发挥协同作用, 将是未来构建新型超级电容器电极材料的重要发展方向^[66]。目前, 已经制备了各种 MOFs 与碳或导电聚合物的导电复合材料, 并被证明是超级电容器中良好的电极活性材料。由于 MOFs 的多孔性、比表面积大、金属配位不饱和以及结构多样性等特性, 在计算模拟和实验验证的帮助下, MOFs 新型结构和在超级电容器领域的实际应用也在不断增加^[65, 66]。

共价有机框架 (Covalent-organic frameworks, COFs) 是一类结晶多孔材料, 由通过共价键结合在一起的一种周期性的有机构建单元。界限分明的 COF 开放通道提供了高比表面积和规则的多孔结构。这有利于电解质离子的吸附, 使电解质离子能够快速传输, 从而提高电极的倍率能力。且有机活性基团的氧化还原过程仅涉及化学键的可逆转化, 在反应过程中不易导致结构崩溃和中间溶解。因此, 其刚性框架结构可以在恶劣条件下保持稳定, 并在各种电解质中表现出优异的电化学稳定性。COFs 作为一种新型共价多孔晶体聚合物, 能够将有机结构单元精细地集成到具有原子精度的有序结构中^[68]。通过各种各样的有机反应合成的牢固的共价键, 例如 B-O、C-N、B-N 以及 B-O-Si, 使得 COF 材料具有精确且可预测的 2D 或 3D 晶体结构^[68, 69]。因此, COFs 及其衍生物已被用作一类新型电极材料, 用于超级电容器等电化学应用^[69, 70]。

MXene 是一种二维材料, 含有导电碳化物核心、过渡金属氧化物表面和插层水分子, 在储能领域, 特别是超级电容器领域引发了广泛关注, 并吸引了广泛的研究。MXene 由相应的 MAX 相通过化学蚀刻法制备而成, 通常使用含氟溶液^[71]。MAX 相是层状三元碳化物和氮化物, 分子式为 $M_{n+1}AX_n$, 其中 M 为早期过渡金属(如 Ti、V 和 Nb), A 为 A 族元素(通常为 Al 或 Si), X 为碳或氮。Ti₃C₂T_x-MXene 可通过在 LiF 和 HCl 的混合物中蚀刻 Ti₃AlC₂ 而获得。MXene 由于其原子层厚度、独特的横向尺寸和优异的电容性能等优点, 在超级电容器电极材料的储能方面具有显著的实际应用潜力^[72-74]。

1.3 普鲁士蓝/类普鲁士蓝 (PB/PBA) 概述

1.3.1 普鲁士蓝/类普鲁士蓝 (PB/PBA) 的晶体结构

PB 可以通过铁离子 (Fe^{3+}) 与亚铁氰根 ($[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{4-}$) 或亚铁离子 (Fe^{2+}) 与铁氰根 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) 在水溶液结合而成, 没有缺陷的 PB 分子式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。因为 PB 含 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]_3$, 可经氧化形成普鲁士黄或还原生成 Fe^{2+} 和 $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{2-}$, 且晶格中同时包含正二价和正三价的氧化态铁原子, 是典型的混合价态化合物。所以 PB 以不溶性和可溶性两种晶型存在, 如图 1-6 a 和 b 所示, 其中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 由氰化物配体 ($-\text{C}\equiv\text{N}-$) 连接, $-\text{C}\equiv\text{N}-$ 键的含碳一端与 Fe^{2+} 离子结合, 而含氮一端与 Fe^{3+} 离子结合 ($\text{Fe}^{3+}-\text{NC}-\text{Fe}^{2+}-\text{CN}-\text{Fe}^{3+}$), 形成八面体配位 [75-83]。

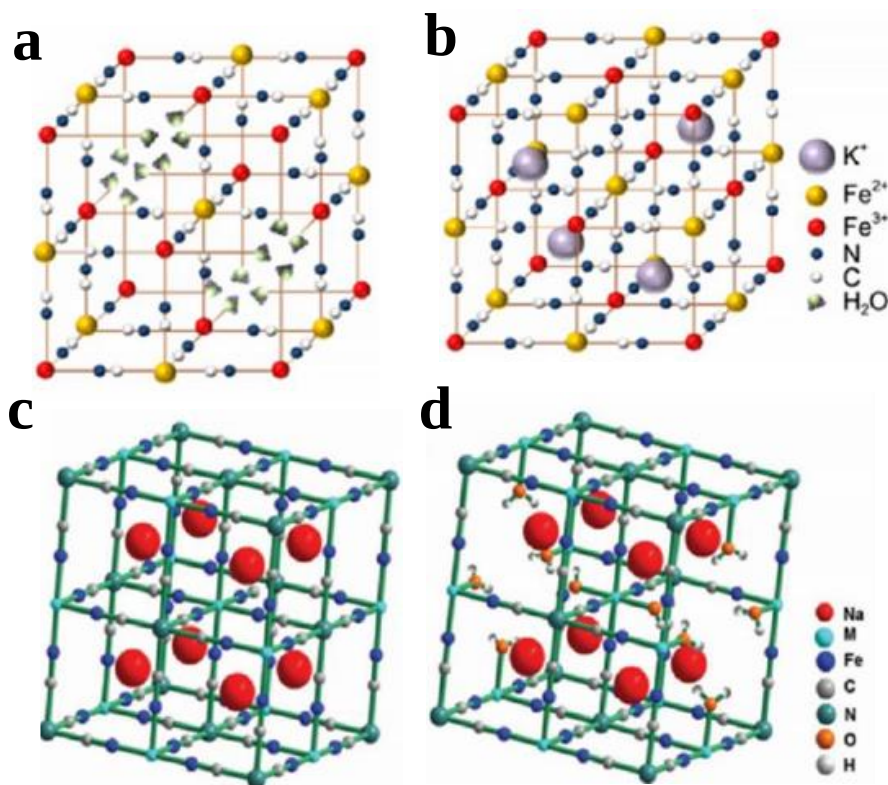


图 1-6 (a) 不溶性的普鲁士蓝; (b) 可溶性的普鲁士蓝; (c) 无空位的类普鲁士蓝; (d) 有空位的类普鲁士蓝 [84-86]。

Fig. 1-6 (a) Insoluble Prussian blue; (b) Soluble Prussian blue; (c) Prussian blue without defects; (d) Prussian blue with vacancies [84-86].

PB 是空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 的立方晶格结构, 晶胞参数为 $a=b=c=1.02 \text{ \AA}$,

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，平均键长分别为 $\text{Fe(II)-C} = 1.92 \text{ \AA}$ 、 $\text{C-N} = 1.13 \text{ \AA}$ 和 $\text{Fe(III)-N}=2.03 \text{ \AA}$ 。由于其三维配位网络结构，PB 是不溶的，这也解释了它的纳米颗粒形式。可溶性和不溶性 PB 相应地命名，可溶性 PB 产生较小的晶体，达到中间相的典型尺寸，即纳米颗粒，从而产生蓝色胶体溶液，相反，不溶性 PB 倾向于聚集并形成沉淀物，从而产生更大的晶体^[84-87]。由于 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的化学计量比为 4:3，PB 晶格中会存在随机分布的 25% 的空位缺陷以达到电中性，且 PB 具有开放式的框架结构和由特殊的混合价态组成，使其具有内部化学结构可调的独特功能，在维持其原有的晶体结构下，将 Fe 金属中心用 Ni、Co、Mn 及 Zn 等过渡金属代替，产生的一系列新的化合物被统称为普鲁士蓝类似物 (PBA)，得到 PBA 具有与 PB 相似的晶体结构，且提供了更好的电化学响应、更大的比表面积和更好的稳定性。PBA 可以用经验化学通式 $\text{A}_a\text{M}_A[\text{M}_B(\text{CN})_6]_b \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 来表示，其中 A 是碱性金属离子， M_A 和 M_B 是过渡金属离子，而 a、b 和 x 是它们的化学计量数值，从分子式上可知 PBA 的性质主要取决于三方面，分别为迁移离子、过渡金属种类和空位结合水的含量，其中空位与结合水会影响离子与电子的迁移，从而削弱材料的储能能力，通过选取过渡金属种类、调节反应温度及加入螯合剂等方法可以有效控制结合水与空位含量^[88-91]。如图 1-6 c 和 d 为有无空位的 PBA 晶格结构，图 1-6 c 展示了过渡金属 M 取代了 PB 结构中的 Fe，在保证电中性的前提下除去了多余的空位， $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 几乎不存在结合水，材料的导电性远高于图 1-6 d 所示的有空位的类普鲁士蓝 (PBA)。

间隙水分子对 PBA 材料的电化学性能有非常密切的影响。吸附水分子和间隙水分子可以通过不同的方式轻松去除。因为这些水分子被松散地限制在表面或被间隙位点所容纳。水分子的数量可通过透射重量分析法 (TGA) 进行分析。200°C 以下的室温失重是由于吸附和间隙水分子造成的，而 200~300°C 的失重是由于晶体或配位水分子造成的。此外，在 300 至 480°C 温度下的重量损失可归因于金属-有机框架的分解 (图 1-7 b)。研究表明，颗粒粒径与水分子的吸附密切相关，即小晶体吸附水分子强^[80, 91]。PBAs 材料的结构分别包括两种过渡金属：高自旋态的氮配位过渡金属和低自旋态的碳配位过渡金属。晶体结构随间隙水分子和碱性正离子数量的变化而变化。因此，PBAs 以不同种类的多态形式存在：立方体、单斜面体和菱面体。Kojima 和他的同事证明，当碱性离子的数量小于

1 ($x < 1$) 时, 晶体结构为立方体, 当碱性离子的浓度 $x = 1.72$, 如 $A_{1.72}Mn[Mn(CN)_6] \cdot nH_2O$ 晶体将存在单斜形式, 而当碱性离子在 $1 < x < 1.72$ 将存在立方和单斜之间的形式。由此可见, 碱性离子浓度低的 PBA 材料以立方形式存在, 而碱性离子浓度高的 PBA 以单斜形式存在 (如图 1-7 c-e) 所示 [80, 89]。

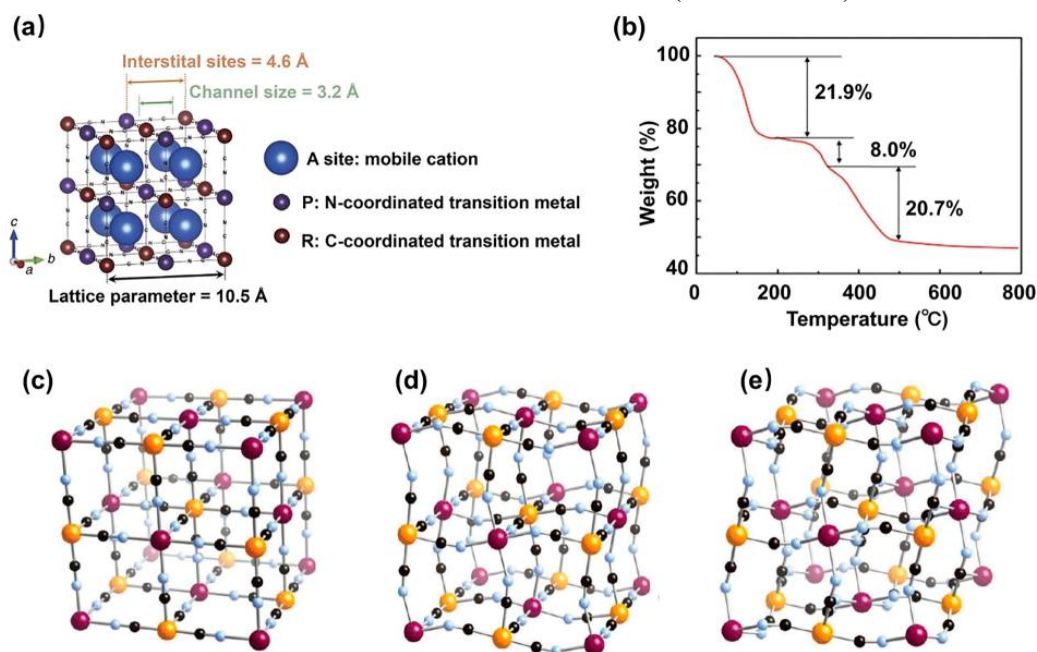


图 1-7 (a) 普鲁士蓝材料的面心立方结构; (b) 热重分析图; (c) 立方结构的 PBA; (d) 单斜结构的 PBA; (e) 菱面体结构的 PBA [80]。

Fig. 1-7 (a) Face-centered cubic structure of Prussian blue material; (b) Transmission gravity fractionation diagram; (c) PBA with cubic structure; (d) PBA with monoclinic structure; (e) PBA with rhombohedral structure [80].

1.3.2 普鲁士蓝 PB/PBA 的制备

最广泛使用的技术是将 Fe^{3+} 如 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeCl_3$ 与 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 盐混合, 或将 Fe^{2+} 与 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 盐在水溶液中混合, 这一过程会导致纳米级颗粒的沉淀。为了防止 PB 颗粒悬浮在溶液中, 过量的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 通常与前体溶液混合。然而, 快速的沉淀过程会导致水分子融入晶格结构中, 从而导致纳米颗粒的团聚, 降低其结晶度。相反, 消除晶格水会导致 PB 框架坍塌, 因为它中和了八面体缺陷中产生的电荷 [90, 92, 93]。为了在 PB 合成过程中降低反应速率, 人们已经进行了许多努力。例如, 有研究表明, 通过同时滴加两种前驱体可以实现优异的结

晶度。Chikyow 等人^[88]介绍了一种替代方法,通过使用柠檬酸钠二水合物(TSCD)的控制剂来降低反应速率。当在室温下引入时,该试剂有助于形成具有不同纳米结构的 PB。TSCD 在与金属前驱体结合时表现出明显较慢的反应速率,从而能够控制 PB 晶体的生长。

各种制备技术可精确控制 PB/PBA 的形状和粒径。其中一种方法是水热法,它涉及颗粒有序且连续团聚和融合。Hu 等人^[94]利用水热法合成了不同尺寸的 PB 晶体,并加入封端剂或保护剂(如 PVP)。另一种常见的技术是微乳液法,涉及将含有金属离子和配体的水溶液与含有表面活性剂的有机溶液混合。在微乳液中,不同液滴之间的反应物交换有助于立即成核和稳定的产生由配位聚合物(普鲁士蓝)组成的表面活性剂纳米颗粒。该工艺已被用于合成各种形状可控的纳米结构,包括 PB 纳米盒^[95]、 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 多面体^[96]、PBA 纳米笼^[97]和 PB 纳米壳^[98]。超声化学方法也被广泛用于制备大小均匀的 PB/PBA^[99]。例如,在酸性环境中通过超声精确解离 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,合成具有均匀尺寸的 PB。应用超声波控制 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的解离速率,从而控制了 Fe^{2+} 离子的产生。这些离子随后与未解离的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 发生反应,形成小粒径的 PB 纳米立方体。在保护性聚合物或表面活性剂的作用下,利用热酸性溶液对 PB 进行选择性的化学蚀刻。这些化合物尤其容易吸附在 PB 晶体的边缘,这种方法有助于形成近乎均匀且细长的 PB 晶体。电沉积为将 PB/PBA 直接合成到衬底上提供了一种可替代方法,从而可以将其用作储能器件中的电极材料^[100, 101]。例如,Zhou 等人^[101]通过将多孔氧化铝模板浸入弱酸性的铁氰化物溶液中,成功地制备了 PB 纳米线阵列。此外,石墨烯作为 PB 电化学沉积的衬底也受到了极大的关注。PBA 可以通过设计利用过渡金属(例如 Co、Ni、Mn 和 V)取代铁原子,这些改性后的 PBA 可以灵活地调整元素组成,同时保持 PB 等晶体结构,从而增加表面积并提高稳定性。

1.4 普鲁士蓝/类普鲁士蓝基 (PB/PBAs) 复合材料在超级电容器领域的应用

1.4.1 纯普鲁士蓝/类普鲁士蓝 (PB/PBAs) 在超级电容器中的应用

普鲁士蓝及其类似物 (PB/PBAs) 是古老而众所周知的混合价材料,具有规则的多孔和开放的结构。因此,近年来, PB/PBAs 在电化学储能领域引起众多

研究者的兴趣，大量研究致力于合成用于储能系统的 PB/PBAs 纳米颗粒、纳米立方体及其复合材料，原始 PB 和 PBA 遵循电荷传输机制的赝电容行为，显示出良好的电容性能^[102-104]。

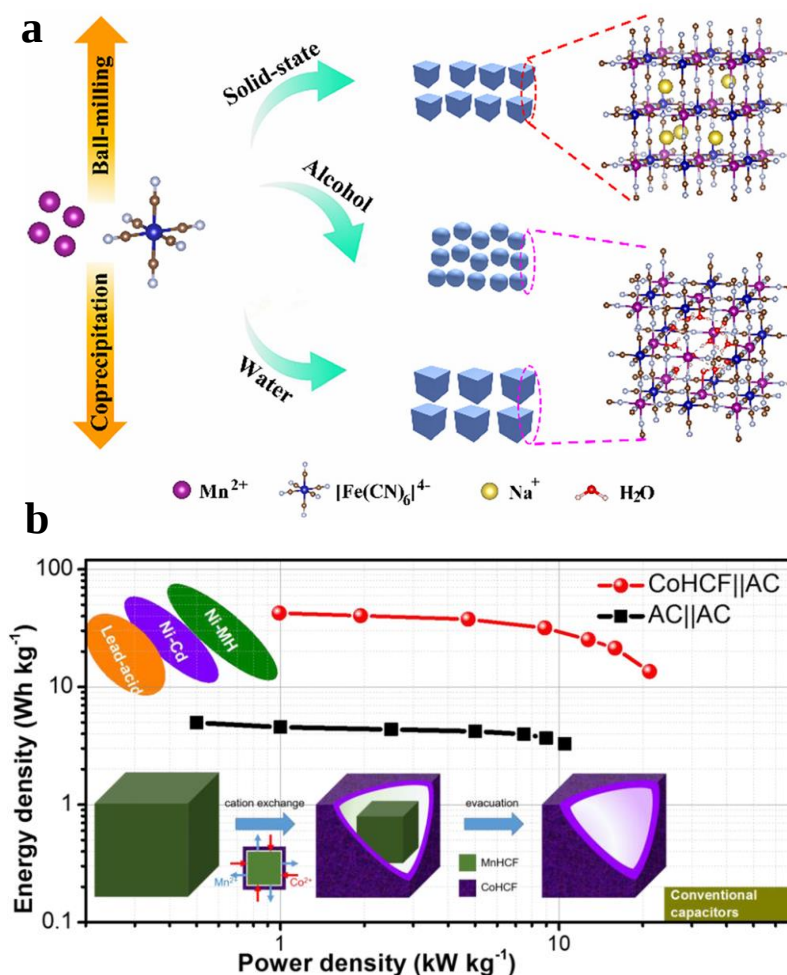


图 1-8 (a) MnHCF-C、MnHCF-H 和 MnHCF 的构筑示意图^[102]; (b) CoHCF 亚微盒形成机理示意图及 Ragone 图^[103]。

Fig. 1-8 (a) Schematic of fabrication of MnHCF-C, MnHCF-H and MnHCF^[102]; (b) Schematic of CoHCF submicrobox formation mechanism and Ragone diagrams^[103].

Ju 等人^[102]采用简单且高效的固态合成方法来制备粒径小且高结晶度的六氰基铁酸锰 (MnHCF)。MnHCF 表现出优异的电化学性能，在中性电解质溶液中，电流密度为 1 A g^{-1} 时比电容为 202.8 F g^{-1} 。同时，MnHCF 具有良好的循环稳定性，在 8000 次充放电循环后仍能保持 95.63% 的容量。以 MnHCF 为正极、YP-

50F 为负极的非对称超级电容器在功率密度为 981.25 W kg^{-1} 时, 能量密度为 18.89 Wh kg^{-1} 。出色的电化学性能可归因于更小的粒径和更高的结晶度, 以实现更快的离子扩散和更大的扩散深度。Wang 等人^[103]提出了一种通过阳离子交换合成方案, 以制备具有不同中空结构的 PBA 亚微盒。六氰基铁酸钴 (CoHCF) 微盒作为先进电极材料, 在中性的 Na_2SO_4 电解质溶液中其表现出 292 F g^{-1} 的高比电容。以 CoHCF 微盒为正极, 活性炭为负极的钠离子混合超级电容器中, 可在高达 2.0 V 的水性电解质中工作, 具有出色的电化学性能, 能量密度高达 42.5 Wh kg^{-1} , 功率密度高达 21.1 kW kg^{-1} , 循环稳定性好, 5000 次循环后电容损耗仅为 10%。

1.4.2 类普鲁士蓝复合材料在超级电容器领域的应用

PBAs 基衍生材料由于其特殊的电化学性质, 可以作为超级电容器的电极材料, 由于其静电电阻 (ESR) 低, 因此具有快速的充放电速率, 并在氧化或还原时保持不溶性^[105-107]。PB/PBAs 纳米材料因其优异的热性能和反应性能, 可以作为开发各种功能纳米材料的最有前途的前驱体/模板之一。这些材料包括多种衍生物, 如金属氧化物、氢氧化物、硫化物和碳化物等。它们表现出独特的结构, 如 0D 空心结构^[108, 109]、2D 纳米羽毛阵列^[110]和 3D 纤维网络^[111]。这些衍生物为氧化还原过程提供了活性位点, 从而增强了它们的电荷存储能力。通过利用 PB/PBAs 作为牺牲模板, 可以设计出具有不同形态、组成、形状和尺寸的纳米材料^[109, 112]。PB/PBA 衍生的材料可以在化学和成分上进行调整, 允许精确地调整其电化学性质。这些特性为定制材料设计和新应用的探索提供了机会。

(1) 金属氢氧化物/氧化物

金属氢氧化物/氧化物类电极材料具有较大的比电容, 例如 NiO ^[26, 27], Fe_2O_3 ^[29, 30], Co_3O_4 ^[28], MnO_2 ^[113, 114], RuO_2 ^[25], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[32-34], LDH^[35]和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[115, 116]等。然而, 它们的循环稳定性通常较差, 其结构在多次充放电后容易发生坍塌。因此, 利用 PBA 与金属氧化物/氢氧化物纳米颗粒之间的协同作用, 使得复合材料的比表面积和活性位点增加, 从而可以促进电荷的存储能力。所以将 PBA 与适当的金属氧化物/氢氧化物纳米颗粒复合材料作为超级电容器的电极材料, 可以有效提高超级电容器的容量、能量密度和循环稳定性。以前的研究主要集中在粉末形式的 PB/PBAs 衍生物上, 在制备成电极材料时需要使用

聚合物粘结剂进行制作。但这种方法引入了额外活性位点堵塞，形成“死质量”。所以越来越多的人开始关注在柔性和非柔性基底上开发 PB/PBA 衍生材料，以提供更短的离子扩散路径和暴露的活性位点，避免形成“死质量”。

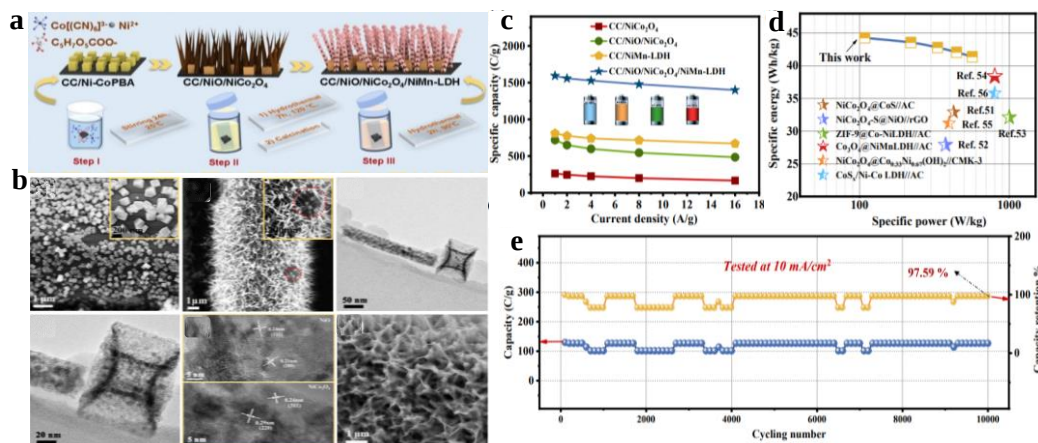


图 1-9 CC/NiO/NiCo₂O₄/NiMn-LDH 的(a)合成过程示意图; (b) SEM、HRTEM 图像和 TEM 图像; (c) 倍率性能对比图; (d) Ragone 图; (e) 循环稳定性图与库仑效率图^[117]。

Fig. 1-9 (a) Schematic of the synthesis process of CC/NiO/NiCo₂O₄/NiMn-LDH; (b) SEM, HRTEM images and TEM images; (c) Comparison of multiplicity performance; (d) Ragone plot; (e) x-cycling stability plot vs. Coulombic efficiency plot^[117].

Gao 等人^[117]通过水热法成功设计了 CC/NiO/NiCo₂O₄/NiMn-LDH 异质结构，以三维 NiCoPBA 纳米立方体作为支架，给镍钴前驱体的生长提供更多空间，然后煅烧形成三维/一维 CC/NiO/NiCo₂O₄ 连续导电层。使二维超薄 NiMn-LDH 纳米片均匀地锚定在三维/一维镍氧化物/镍钴氧化物上，从而形成了独特的分层结构如图 1-9 a 所示，这有效地解决重新堆积和死体积的问题，提高了电荷和电子传输速率，促进了反应动力学。合成的 CC/NiO/NiCo₂O₄/NiMn-LDH 异质结构由于具有丰富的界面和纳米结构的开放通道，因此具有优异的电化学性能。如图 1-9 c 所示，在 1 A g⁻¹ 电流密度下的比容量为 1593.0 C g⁻¹，在 8 A g⁻¹ 的大电流密度下其倍率性能仍能达到 92.7%。并且将其组装成混合型不对称超级电容器时，如图 1-9 d 和 f 所示，在功率密度为 108.22 W kg⁻¹，其能量密度为 44.28 Wh kg⁻¹，连续充放电 10000 次后其保留率为 97.59%。

(2) 金属碳化物

虽然以前的研究主要集中在 PB/PBA 的金属氧化物的衍生物上, 但过渡金属碳化物 (TMC) 与金属氧化物相比具有更明显的优势。例如铁基碳化物(Fe_xC), 由于其独特的原子排列, 表现出优异的耐腐蚀性和较高的导电 [63, 118-120]。在各种 TMC 中, Fe_3C 因其性价比高、电子导电性好、电化学活性高和耐久性好等特点而备受关注。Kumar 等人 [120] 最近报道了通过在氮气环境中热解单一来源的 PB 前驱体而得到的碳包封 Fe/ Fe_3C 纳米粒子, 可用作超级电容器的阳极。由此产生的三维甜甜圈型多孔异质结构由相互连接的 Fe/ Fe_3C 纳米粒子组成, 周围环绕着石墨碳层。这种多孔结构促进了电解离子在电荷存储过程中的扩散, 而铁的存在则增加了导电性。因此, 在 10 mV s^{-1} 的扫描速率下, 该材料的比电容为 223 F g^{-1} , 而且循环稳定性极佳。当与交流阴极结合时, Fe/ Fe_3C //AC ASC 与最近报道的许多超级电容器系统相比, 表现出更优越的性能。

(3) 金属硫族化合物

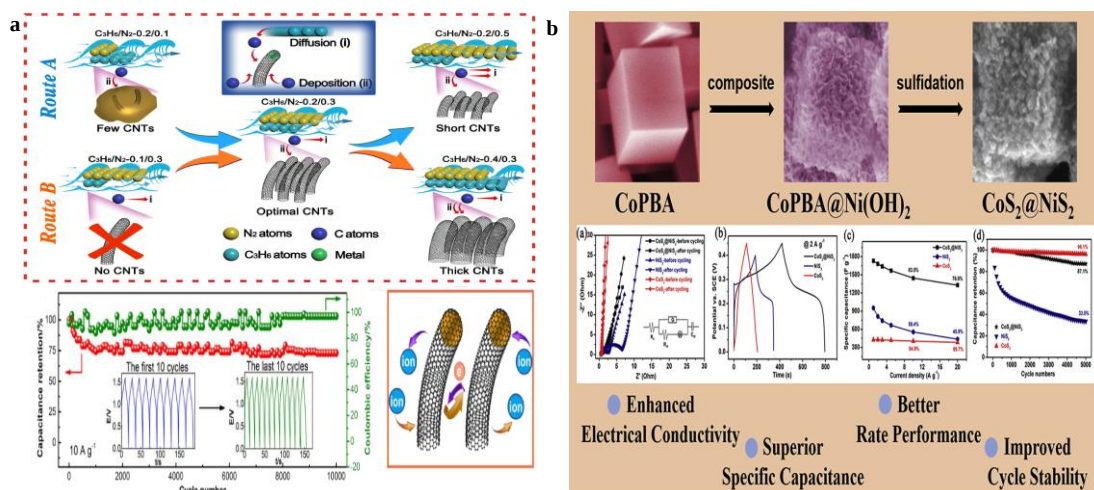


图 1-10 (a) NCNTs/NiCo-Se 的生长机理图, 10000 次循环后 ASC 的循环性能和库仑效率及其离子电子扩散示意图 [121]; (b) @NiS₂CoHCF@Ni(OH)₂ 材料制备示意图及其性能图 [122]。

Fig. 1-10 (a) Diagram of the growth mechanism of NCNTs/NiCo-Se, the cycling performance and Coulombic efficiency of the ASC after 10, 000 cycles and its ionic and electronic diffusion [121]; (b) Schematic diagram of the preparation process of the @NiS₂CoHCF@Ni(OH)₂ material and its properties [122].

最近的研究表明了过渡金属硒化物和硫化物有作为超级电容器电极材料的潜力, 因为它们具有出色的导电性和电化学活性。特别是硫化物材料, 与金属

氢氧化物和氧化物相比, 具有卓越的电化学活性, 这得益于其丰富的氧化还原反应位点。例如, Gao 等人^[121] 通过利用 Ni-Co PBA 为模板和前驱体, 成功合成包覆 NiCo-Se 纳米粒子 (NPs) 和 N 掺杂碳纳米管 (CNTs) (NCNTs/NiCo-Se) 球, 并且展示了衍生自 PBAs 的 NCNTs 球体的结构演变。由于 C 原子的扩散和沉积的双重作用下, N_2 和 C_3H_6 的高流速会分别导致碳纳米管较短和碳纳米管直径较大。由于高径比的碳纳米管与 NiCo-Se NPs 具有叠加的优势, NCNTs/NiCo-Se 具有良好的电荷传输、扩散效率和电化学反应能力。当 C_3H_6 / N_2 为 $0.2/0.3 \text{ L min}^{-1}$ 时, 所制备的 NCNTs/NiCo-Se 在 1 A g^{-1} 电流密度下具有 171.1 mAh g^{-1} 的比容量。组装的混合型不对称超级电容器 (ASC) 在功率密度为 801 W kg^{-1} 时能量密度为 55 Wh kg^{-1} 。总的来说, 这项工作为从 PBA 合成 CNTs 复合材料提供了一条有吸引力的途径。虽然金属硫化物具有出色的电容性能, 但它们在倍率能力和循环稳定性方面经常遇到限制。针对这一问题, Wang 等^[122] 成功合成了多孔核壳异质结 $CoS_2@NiS_2CoHCF@Ni(OH)_2$ 纳米结构。立方 CoHCF 的原始形貌不仅得到有效保持, $Ni(OH)_2$ 纳米薄片生长并完全覆盖其表面, 从而在中央核心中嵌入一个明显的立方骨架。所以不仅增强了结构的孔隙率, 且阻止了 $Ni(OH)_2$ 纳米片的聚集。因此, $CoS_2@NiS_2$ 在 1 A g^{-1} 时表现出 1731.2 F g^{-1} 的高比电容, 远高于单一的 CoS_2 (426.6 F g^{-1}) 和 NiS_2 (951.6 F g^{-1})。此外, 当将其组装成混合型不对称超级电容器时, $CoS_2@NiS_2//AC$ 表现出出色的循环稳定性, 以及高的功率密度和能量密度。

(4) 空心 PB/PBA 及其衍生的异质结构

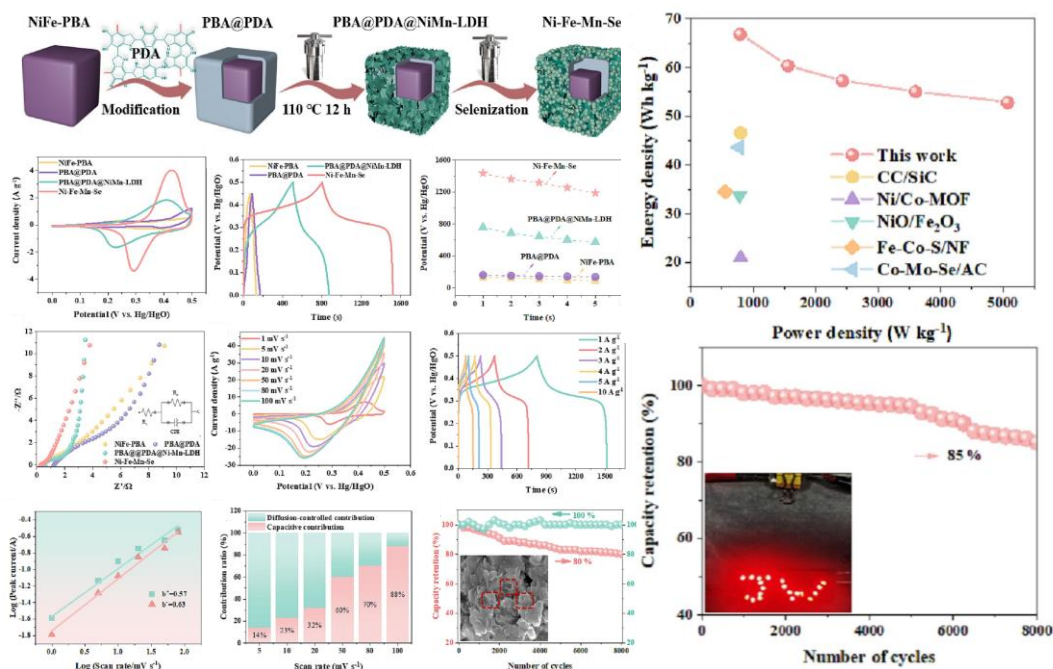


图 1-11 制备双层中空 Ni-Fe-Mn-Se 纳米盒的合成路线和其超级电容器电化学性能图 [123]。

Fig.1-11 Synthesis route for the preparation of bilayer hollow Ni-Fe-Mn-Se nanoboxes and electrochemical performance plots of their supercapacitors [123].

PB/PBAs 及其衍生材料的中空结构已成为储能器件 (尤其是 SCs) 的最有前途的材料之一。由于中空纳米结构的组成可调、密度低、表面积大和形貌独特等特点, 引发了人们对中空纳米结构的浓厚兴趣 [123]。此外, 通过精心设计 PB/PBAs 的形貌和结构, 可以提高其电化学性能。在电化学应用中, 空心结构具有明显的优势。因此, 近年来, 空心结构 PB/PBAs 的研究受到了越来越多的关注。例如, Zhang 等人 [123] 采用静态自组装和水热法合成了具有双层中空结构的 Ni-Fe-Mn-Se 纳米盒。采用镍铁普鲁士蓝类似物 (NiFe-PBA) 作为基底材料, 在 PBA 表面添加了一层聚多巴胺 (PDA) 作为 "连接纽带", 以保护 PBA 内核不发生内部塌陷并锚定金属离子, 从而实现了 NiMn-LDH 的外部原位生长。对使用不同浓度硒酸蚀刻的纳米盒的形貌和性质进行了比较。合成的 Ni-Fe-Mn-Se 电极材料在 1 A g^{-1} 的条件下表现出 1433 F g^{-1} 的高比电容。此外, 以 Ni-Fe-Mn-Se 为阴极制成的不对称超级电容器 Ni-Fe-Mn-Se//AC 表现出卓越的循环稳定性 (8000 次循环后电容保持率为 85%), 在功率密度为 791 W kg^{-1} 时, 能量密度为

66.8 Wh kg⁻¹。与具有空心和多孔形貌的原始 PB/PBA 相比, PB/PBAs 衍生物具有许多优点, 包括增加表面积、增强电导率和改善扩散途径, 从而显著提高电化学性能。因此, PB/PBAs 作为合成微/纳米结构材料 (如过渡金属氧化物 (TMO) 或其他金属化合物) 的前体或牺牲模板得到了广泛的应用 [124-126]。

1.5 本文的研究思路与内容

科学技术日新月异发展的同时, 所带来的能源危机和环境问题也愈发严峻。为了确保人类社会的可持续发展, 迫切需要开发风能、潮汐能、地热能、太阳能等可再生能源代替传统的化石能源。但是, 这些可再生能源普遍存在的问题是间歇性和不稳定性。因此, 需要引入合适的能量转化装置, 以便对这些新能源进行储存与转换。超级电容器具有更高的功率密度和比传统电容器更大的能量密度, 是一种具有吸引力和可持续性的储能器件, 具有充电和放电速度快、比电容大、功率密度高、循环寿命长、环境友好等特点。电极材料是超级电容器的核心部分, 是电荷存储的载体, 是直接影响超级电容器储能的主要因素, 因此设计具有高性能的超级电容器电极材料是研究的主要方向, 而类普鲁士材料拥有高比表面积, 结构多样性和稳定的多孔结构, 正受到越来越多的研究。但是由于类普鲁士蓝粉体作为电极材料需要使用聚合物粘结剂制作电极, 这种方法引入了额外活性位点堵塞, 形成“死质量”。因此如何合理高效地设计具有高储能能力的类普鲁士蓝一体式电极材料是重中之重。本文拟通过在导电基底上构筑类普鲁士蓝复合阵列材料, 得到一体化电极, 作为超级电容器的正极材料, 研究其电化学性能及其应用价值。具体研究内容如下:

(1) 利用铜基过渡金属氧化物和氢氧化物的化学稳定性、低成本、环境友好性和形态多样性, 构建以氢氧化铜纳米线为基底, 将其进行部分转化为具有多孔结构的 PBAs 复合阵列结构, PBAs 的高比表面积和高孔隙率为离子和电子传输提供了更多的通道。系统研究 Cu(OH)₂/PBAs 阵列结构电极的形成机制, 并对其进行形貌结构表征以及超电容性能测试。

(2) PBAs 的高比表面积和高孔隙率可以为电子和离子的传输提供了更多传输通道, 而单一的 PBAs 在泡沫镍上难以生长得到大小均匀的结构。因此拟在溶剂热的条件下, 引入三价铁离子刻蚀泡沫镍得到前驱体 Fe-Ni(OH)₂ 纳米片阵列结构, 再以此为基底部分原位转化为 PBAs, 在保持原有结构上将光滑的纳米片

结构转化为颗粒堆积的 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 的纳米片异质结构，探究合适的转化条件，对其形貌结构进行表征以及测试其超电容性能。

(3) 与单纯的 PBAs 材料相比，构建 NiFe-MOF 与 PBA 的 MOF-to-MOF 结构可以依次整合不同 MOF 的特性，这种双 MOF 复合材料能有效整合两种 MOF 的性能，从而提供优于单一 MOF 的性能。形成的双 MOF 结构不仅表现出结构的多样性，还有由于多种结构之间的协同效应，使其具有更多的氧化还原位点以及更大的导电率等。因此拟采用溶剂热法，在导电基底泡沫镍上引入有机配体合成 NiFe-MOF 阵列结构，然后再以其为模板转化并复合 PBAs，得到双金属双 MOF 结构的 NiFe-MOF/PBAs 结构，对其形貌结构进行表征，并测试其超电容性能。

第二章 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料的合成及电化学性能研究

2.1 引言

超级电容器具有充电/放电时间短、功率密度高、循环稳定性好、操作安全、环保和成本低等优点,被认为是一种前景广阔的储能设备,并受到了越来越多的关注^[3, 6, 7, 127]。电极材料是影响超级电容器性能的重要因素,人们研究了许多电极材料,包括过渡金属氧化物和氢氧化物(如 Co_3O_4 ^[28]、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[128]、 NiO ^[26, 27]、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[32, 33]、 CuO ^[129]、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[115, 116]、 Fe_xO_y ^[30]、 CeO_2 ^[130]、 MnO_2 ^[113, 114]、 MoO_3 ^[131]),以及过渡金属硫化物(例如 CoS ^[132]、 NiS ^[133, 134]、 MoS_2 ^[135, 136]和 CuS_2 ^[137])。其中,铜基纳米材料包括 CuO ^[129]、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[115, 116]、 CuS ^[138-141]和 Cu_7S_4 ^[142, 143]等,由于具有良好的电化学活性、较大的理论容量和环境兼容性,尤其是与钴或镍相比它们的低成本、丰富性和毒性低的优势^[137-143]作为高性能电极材料受到了广泛关注。

氢氧化铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 具有电化学性能优异、制备简便、储量丰富、成本低等优点,是一种潜在的赝电容电极材料^[115, 144]。类普鲁士蓝 (PBAs) 材料拥有高比表面积,结构多样性和稳定的多孔结构,作为超级电容器的电极材料正受到越来越多的研究。因此,本章设计在泡沫铜基底上生长 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线阵列,再进一步在水热条件下进行部分转化成 PBAs,从而得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合阵列结构。PBAs 的高比表面积和高孔隙率为电子传输和离子传输提供了更多的通道,从而弥补了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 活性位点少的缺陷。利用二者之间的协同效应,得到了具有良好电化学性能的异质结构电极材料 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 。在这项研究中, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料的在 1 A g^{-1} 的条件下比电容达到 896.69 F g^{-1} ,远高于单独的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 材料 (285.62 F g^{-1})。由 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的异质结构组装而成的混合非对称纽扣式超级电容器具有较大的能量密度和功率密度以及优异的循环性能,在 1 A g^{-1} 时的比电容为 966.09 F g^{-1} (1159.31 C g^{-1}),功率密度为 599.99 W kg^{-1} ,能量密度为 $193.21 \text{ W h kg}^{-1}$ 。此外,经过 6000 次充放电循环后,电容保持率达到 99.67%。这项研究为开发具有高功率密度和能量密度的超级电容器电极材料提供了合理的结构配置和理论依据。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器与药品

表 2-1 为实验中所用的仪器与设备，具体如下。

表 2-1 实验仪器与设备一览表。

Table 2-1 List of Experimental Instruments and Equipment.

仪器名称	型号	厂家
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司
超声波清洗器	JK-300CDE	昆山市禾创超声仪器有限公司
鼓风干燥机	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
电子天平	BS 0224S	北京赛多利斯科学仪器有限公司
压片机	MSK-HRP-MR100A	深圳科晶智达科技有限公司
液压封装机	MSK-10	深圳科晶智达科技有限公司
切片机	MSK-T10	深圳科晶智达科技有限公司
纯水机	PSDK1-10-C	北京子涵世纪科技有限公司
蓝电测试系统	CT2001A	武汉蓝电电子股份有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司

表 2-2 为实验中所用试剂，所有试剂均为分析纯。

表 2-2 实验试剂一览表。

Table 2-2 List of experimental reagents.

实验药品	分子式	产地
过硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	阿拉丁(Aladdin)
氢氧化钠	NaOH	麦克林(Macklin)
钴氰酸钾	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	阿拉丁(Aladdin)
氢氧化钾	KOH	阿拉丁(Aladdin)
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	纯水机
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司
泡沫铜(100×100×0.5 mm)	Cu	昆山绿创电子科技有限公司

2.2.2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的合成

将泡沫铜(CF)依次经过丙酮、异丙醇和蒸馏水超声清洗 10 min 后再经过 3 mol L⁻¹ 的盐酸超声清洗 25 min 后，用蒸馏水和无水乙醇多次冲洗干净放入 60 °C 的烘箱中烘干得到干净的泡沫铜。取 2.5 mol L⁻¹ 的氢氧化钠溶液 10 mL 与 20 mL 0.125 mol L⁻¹ 的过硫酸铵混合均匀，再将干净的泡沫铜 (2 × 2.5 cm) 浸入混合溶

液，常温 (25 °C) 浸泡 40 min，取出泡沫铜，用蒸馏水和乙醇多次洗涤，并在 60 °C 的烘箱中烘干，得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线阵列。

2.2.3 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的合成

将 10 mg $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 溶解于 20 mL 蒸馏水中，并将上述生长有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的泡沫铜加入聚四氟乙烯反应釜中，分别在 80 °C 和 120 °C 下反应不同时间。待反应结束后，取出泡沫铜，用蒸馏水和乙醇反复冲洗，然后在 60 °C 的烘箱中烘干，得到不同反应温度和时间的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结材料，将 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结材料命名为 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs n-x}$ ，n 代表反应时间 (h)，x 代表反应温度 (°C)。

2.2.4 样品表征

扫描电子显微镜 (SEM, 日立 S-4800) 用于表征材料的形貌和结构；X 射线衍射 (XRD, SmartLab) 用于表征材料的相结构；能量色散光谱 (EDS, 日立 S-4800, JEOL 的 JEM-2100F) 用于表征材料表面元素的质量和数量分布。透射电子显微镜 (TEM, JEOL 的 JEM-2100F) 用于观察材料的超微结构特征；X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher EscaLab 250Xi) 用于分析材料中元素的原子含量和价态；傅立叶红外光谱 (FT-IR, Nicolet iS10) 用于分析材料的官能团结构。

2.2.5 电化学性能测试

利用 CHI660E 工作站的三电极测试系统测试材料的电化学性能，汞/氧化汞电极、铂片电极和制备的材料分别用作参比电极、对电极和工作电极。电解质溶液为 1.0 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。按照负极壳、弹片、垫片、负极片、隔膜、正极片、垫片、正极壳的顺序组装混合非对称扣式超级电容器，进行两电极测试。扣式超级电容器的型号为 LIR2032，弹片尺寸为 15.4 × 1.1 mm，垫片尺寸为 15.8 × 0.5 mm，采用 PP/PE、EVOH 和特殊尼龙纤维制成的水性隔膜，所制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs n-x}$ 为正极，涂覆有活性炭的泡沫镍为负极，电解质溶液为 2.0 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。在武汉蓝电 CT2001A 电化学测试系统上进行超电容性能测试，通过电荷守恒计算正负极活性材料的负载质量比。

2.3 结果与讨论

2.3.1 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的结构特征

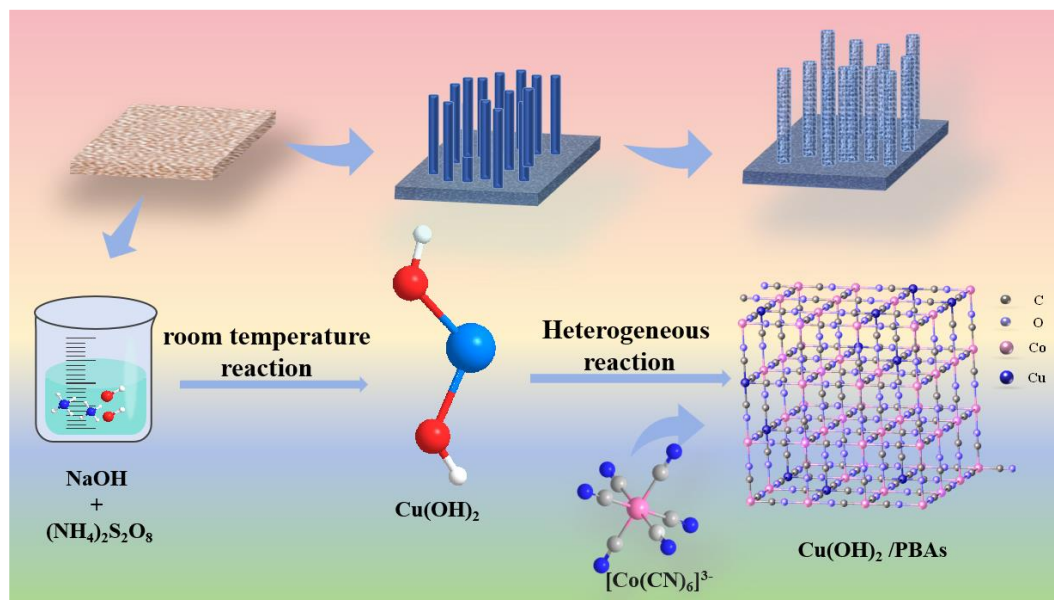


图 2-1 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料的制备流程图。

Fig 2-1 Flow chart for the preparation of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ composites.

图 2-1 是 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料的生长机理图，以泡沫铜为基底，采用溶液法，利用氢氧化钠与过硫酸铵混合的碱性溶液，使得在泡沫铜基底上形成氢氧化铜纳米线阵列结构，如图 2-2 a 和 2-2 b 所示。再引入 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子进一步在水热条件下转换成 PBAs，PBAs 的高比表面积和高孔隙率为电子和离子传输提供了更多的通道，从而弥补了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 活性位点少的缺陷。利用二者之间的协同效应，通过调节反应温度和反应时间，最终得到如图 2-1 所示的颗粒棒状异质结构 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 。为了探究不同反应条件下材料的超电容性能，在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 分别进行水热反应 1-24 h，如图 2-2 c-1 所示。从图中可以看出，随着反应时间的延长， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线逐渐被部分转化成颗粒，当反应时间为 2 h 时， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线阵列转化成颗粒状的纳米棒阵列。随着反应时间延长，纳米棒开始堆积，外延，板结在一起，如图 2-2 f-1 所示。

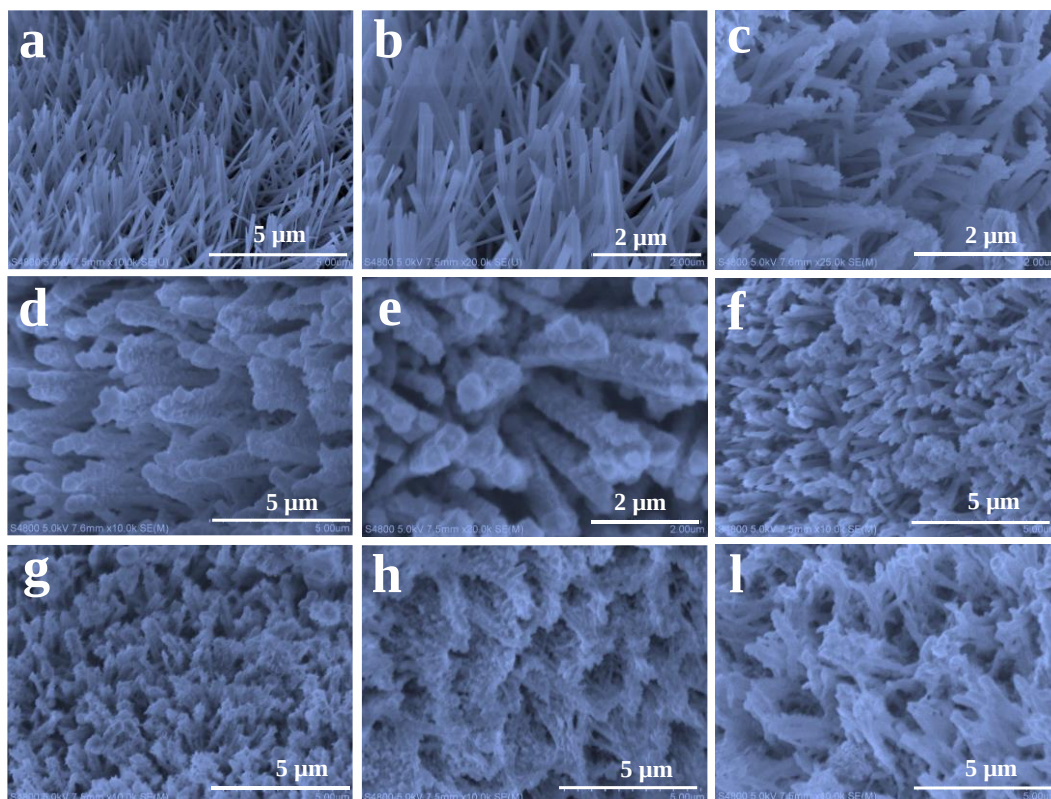


图 2-2 (a, b) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图; (b-l) 转化时间为 1 h、2 h、6 h、9 h、12 h 和 24 h 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的扫描电镜图。

Fig. 2-2 SEM images of (a, b) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precursor and (b-l) $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ at conversion time of 1 h, 2 h, 6 h, 9 h, 12 h and 24 h, respectively.

为了进一步对材料的结构进行表征，对其进行了 X 射线粉末衍射(XRD)表征。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 2-80 的物相结构如图 2-3 a 所示， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 材料的衍射峰位置除了与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (PDF#80-0656)标准峰一致外，因为生长在泡沫铜基底上，所以还存在强烈的金属 Cu (PDF# 85-1326)的峰。当部分转化为 PBAs 得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 2-80，虽然由于强烈的金属 Cu 的峰影响了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 2-80 与 CuCo-PBA (PDF# 89-8976) 的对应，但是从图 2-3 a 中可以看出其峰值基本一致，且仍然有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的特征峰和金属铜的峰，这说明了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在反应釜中的水热反应是一个部分转化过程，转化后得到的是 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuCo-PBAs}$ 复合阵列结构。对于不同反应时间下合成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的 XRD 图谱如图 2-3 b 所示，从图中可以看出很明显的金属 Cu 的峰，其它的峰分别与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

(PDF#80-0656) 标准峰和 CuCo-PBA (PDF# 89-8976) 标准峰一一对应, 但由于金属 Cu 的峰过强, 所以 Cu(OH)₂ 和 CuCo-PBA 的峰相对较弱。

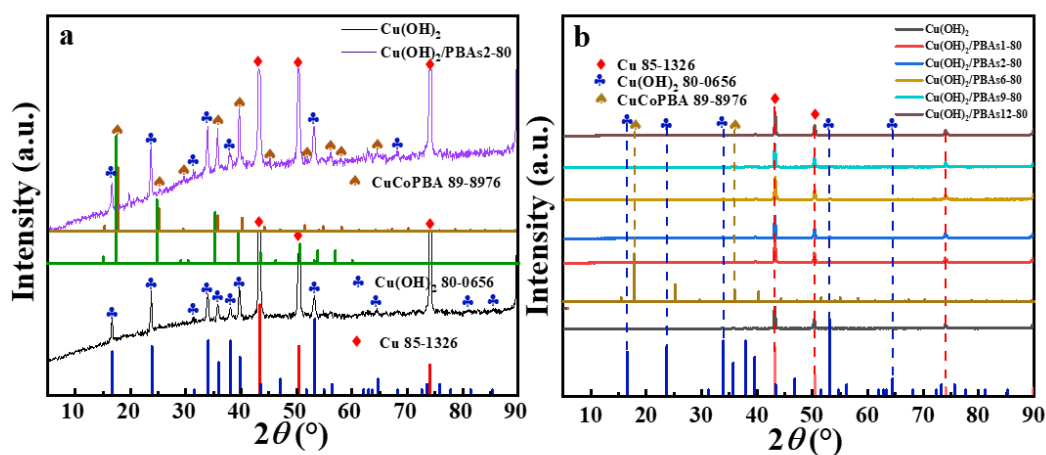


图 2-3 (a, b) Cu(OH)₂ 和 Cu(OH)₂/PBAs 的 XRD 图谱。

Fig. 2-3 (a, b) XRD patterns of Cu(OH)₂ and Cu(OH)₂/PBAs.

利用 TEM、HRTEM、SAED 和 EDS 进一步分析了复合材料的结构特征。如图 2-4 a 和 b Cu(OH)₂/PBAs2-80 复合材料的 TEM 图像所示, 其结构为颗粒棒状结构, 与 SEM 图片中的结构一致。通过分析图 2-4 c-e 中的 HRTEM 图, 可以看出结构表面许多晶格条纹, 分别对应于 Cu(OH)₂ 的 (041) 晶面和 Cu₃[Co(CN)₆]₂ 的 (400) 晶面, 说明 Cu(OH)₂ 转化是在保留原有的结构基础上进一步转化为 Cu₃[Co(CN)₆]₂(PBAs)。图 2-4 f 是其 EDS 图, 对复合材料的元素含量进行了分析, 复合材料中除了 Cu、Co、O 之外还有 C、N 元素。图 2-4 g-l 为其 Mapping 图, 从图中可以看出, Cu, Co, C, N 和 O 均匀分布在纳米棒上, 但从其 EDS 图可知, Co 元素含量较低。综合 SEM、XRD、TEM、HRTEM、SAED 和 EDS 这些表征, 证明 Cu(OH)₂/PBAs 复合阵列结构的成功合成。

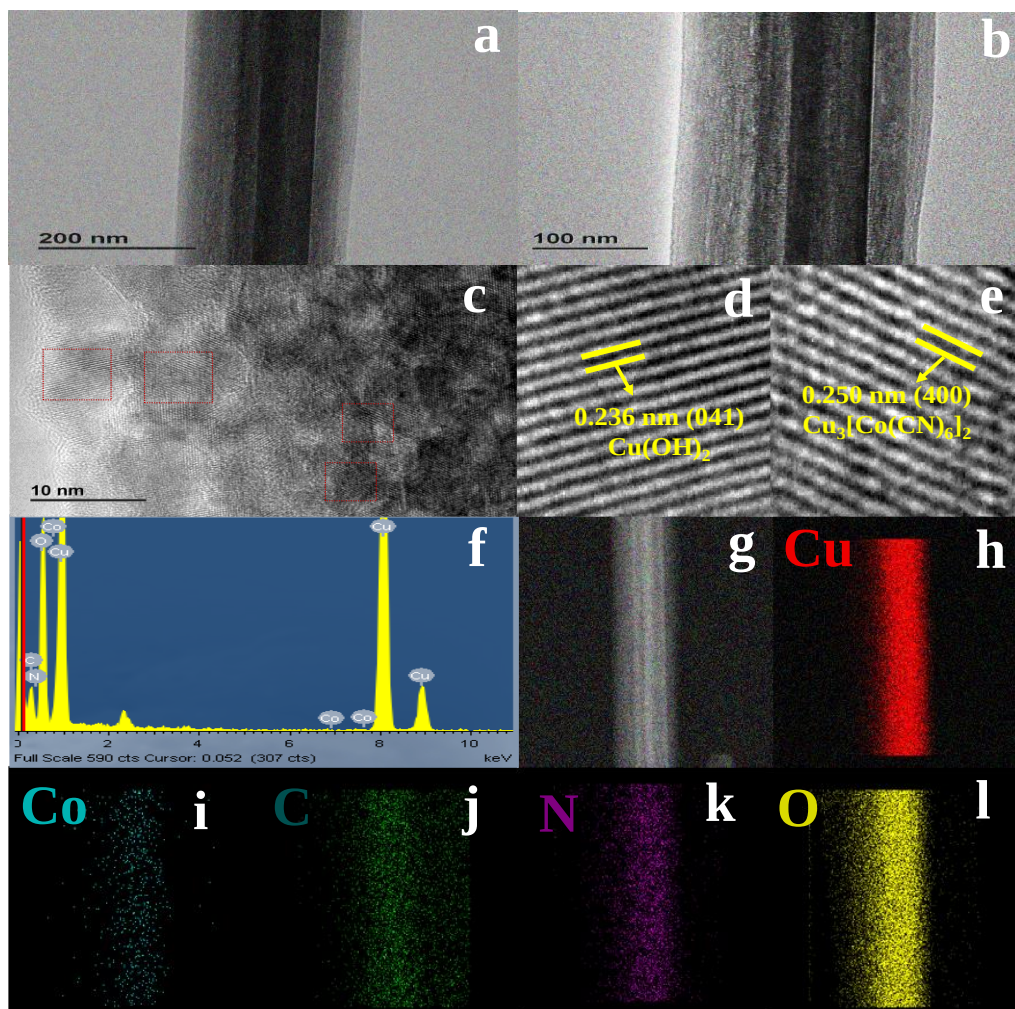


图 2-4 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料的 (a, b) TEM 图; (c-e) HR-TEM 图; (f) TEM-EDS 图; (g-p) Mapping 图。

Fig. 2-4 (a, b) TEM plots; (c-e) HR-TEM plots; (f) TEM-EDS plots; (g-l) Mapping plots of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ composites.

采用 XPS 分析了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 颗粒状纳米棒的表面元素组成和化学键合状态。图 2-5 a 显示了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料的 XPS 全谱图，可以明显看出该复合材料中存在 Cu、Co、C、N 和 O 元素。如图 2-5 b 所示是 Cu 2p 的高分辨率光谱，Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 的结合能分别为 954.3 eV 和 934.4 eV，同时 在 962.7 eV 至 939.9 eV 之间伴有多个卫星峰，这些都来源于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中顺磁化学状态的 Cu^{2+} 。图 2-5 b 是 Co 2p 的高分辨率光谱，Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2} 的结合能分别为 797.0 eV 和 781.9 eV，自旋轨道分裂能 15.1 eV 对应于 Co^{2+} 。

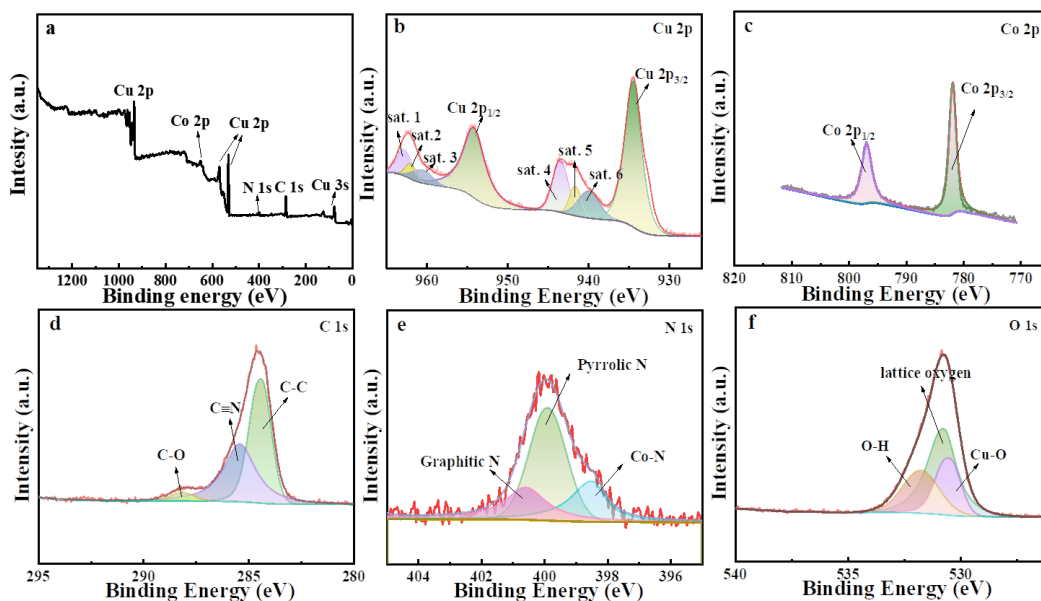


图 2-5 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料的(a) XPS 全谱; (b-f) $\text{Cu } 2p$ 、 $\text{Co } 2p$ 、 $\text{C } 1s$ 、 $\text{N } 1s$ 和 $\text{O } 1s$ 的高分辨光谱。

Fig. 2-5 (a) XPS survey spectrum of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ composite; (b-f) high-resolution spectra of $\text{Cu } 2p$, $\text{Co } 2p$, $\text{C } 1s$, $\text{N } 1s$ and $\text{O } 1s$, respectively.

图 2-5 d 所示, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 的高分辨 $\text{C } 1s$ 光谱可分为三个峰: C-C (284.4 eV)、 $\text{C}\equiv\text{N}$ (285.4 eV) 和 C-O (288.1 eV)。而 285.4 eV 的明显峰表明材料中存在氰基($\text{C}\equiv\text{N}$)。图 2-5 e $\text{N } 1s$ 的高分辨率光谱可分为三个峰: $\text{C}\equiv\text{N}$ (398.5 eV)、Pyrrolic N (399.9 eV) 和 Graphitic N (400.6 eV), 398.5 eV 处的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 峰, 这也进一步证明 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 成功转化为 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{PBAs})$ 。图 2-5 f $\text{O } 1s$ 的高分辨光谱可分为三个峰: (531.7 eV)、lattice oxygen (530.8 eV) 和 Cu-O 峰 (530.5 eV)。531.7 eV 的 O-H 和 530.5 eV 的 Cu-O 峰, 证明该转化过程是一种部分转化, 在保留原有的氢氧化铜的骨架上部分转化为 $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2(\text{PBAs})$, 从而得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合阵列材料。

2.3.2 电化学性能研究

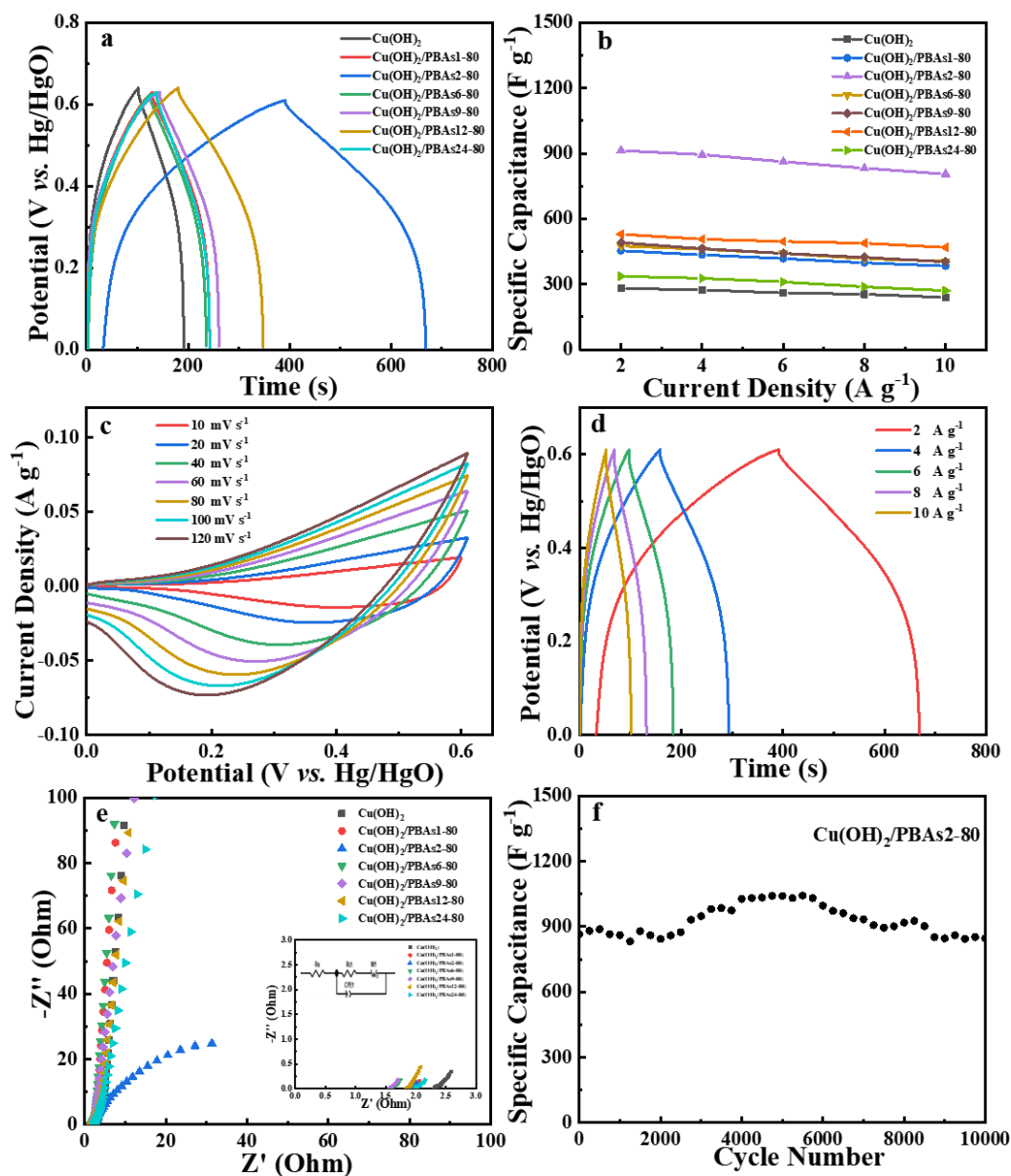


图 2-6 不同转化时间得到的 $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs}$ (a) 充放电曲线和 (b) 倍率性能图;
 $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80}$ 的 (c) 循环伏安曲线和 (d) 充放电曲线; (e) 不同转化时间得到的
 $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的阻抗图; (f) $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80}$ 在 10 A g^{-1} 电流密度下的循环图。

Fig. 2-6 (a) Charging/discharging curves and (b) Multiplicity performance plots of $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs}$ with different reaction times; (c) Cyclic voltammetry curves and (d) Charging/discharging curves of $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80}$; (e) Impedance plots of $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs}$ with different reaction times, and (f) cyclic voltammetry curves of $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80}$ at a current density of 10 A g^{-1} .

为了测试样品的电化学性能,在三电极系统中进行了 GCD、CV、EIS 和循环稳定性测试。如图 2-6 a 是前驱体 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线及其在转化不同时间下得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合阵列材料的充放电曲线,材料表现出良好的线性关系,且从图 2-6 a 中可以看出, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料具有最长的放电时间及更大的电容。图 2-6 b 是前驱体 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及最终产物 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAsn-80}$ 的倍率性能图,相较于前驱体 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 以及其它转化时间的复合材料来说,反应 2 h 具有最高的比电容,且倍率性能高达 89.78%。图 2-6 c 和 d 分别是 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料在不同扫速下的循环伏安曲线和在 $2-10 \text{ A g}^{-1}$ 下的充放电曲线。从图 2-6 c 中可以看出,其 CV 曲线无明显氧化还原峰,且 2-6 d 其 GCD 曲线的时间与电压呈现良好的线性关系,无明显平台期,这表明 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料的双电层电容的特性。为了进一步研究材料的电化学特性,还对它们进行了阻抗 (EIS) 测试。图 2-6 e 显示了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和在不同转化时间下得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 材料的交流阻抗,插图分别显示了它们的局部放大图和等效电路图。EIS 光谱由低频区的倾斜直线和高频区的不完整半圆组成,高频区的不完整半圆与电极-电解质界面的电荷传输电阻 (R_{ct}) 一致,材料本身的固有电阻及溶液中的固有电阻总和为 R_s 。从其局部放大图明显看出, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 具有较小的 R_s , $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs6-80}$ 复合材料和 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs9-80}$ 复合材料较低的 R_s 可能是由于 PBAs 复合增加,而过多的钴离子在一定程度上能够降低材料的 R_s ,但是随着反应时间增加,过多的 PBAs 形成粘连堆积,从而又使得材料的 R_s 增加。随后对 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料做了循环稳定性测试,在 10 A g^{-1} 的电流密度下,经过 10000 圈循环后,该材料的比电容仍然能保持 97.68%。

为了进一步验证 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 复合材料的实际应用价值,组装了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}/\text{AC}$ 混合非对称扣式超级电容器 (ASC),以 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}$ 为正极,以活性炭 (AC) 为负极,以 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 为电解液,通过循环伏安测试、充放电测试、阻抗测试和循环稳定性测试来验证其实际应用价值。在不同的电流密度下测试了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}/\text{AC}$ 的充放电曲线,如图 2-7 a 所示,在 1 A g^{-1} 的电流密度下,比电容可达 966.09 F g^{-1} (1159.31 C g^{-1}),而 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80}/\text{AC}$ 器件的充放电曲线在 0.6 V 处有一个的拐点,这可能是由于器件即将耗尽,内阻较大,所以 IR 降明显。图 2-7 b 显示了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-}$

80//AC 复合材料在不同扫描速率下的 CV 曲线，随着扫描速率的增加，氧化峰的极化现象明显。CV 曲线的积分面积和电流响应较大，这意味着可以存储更多的能量，并表现出更大的比电容。

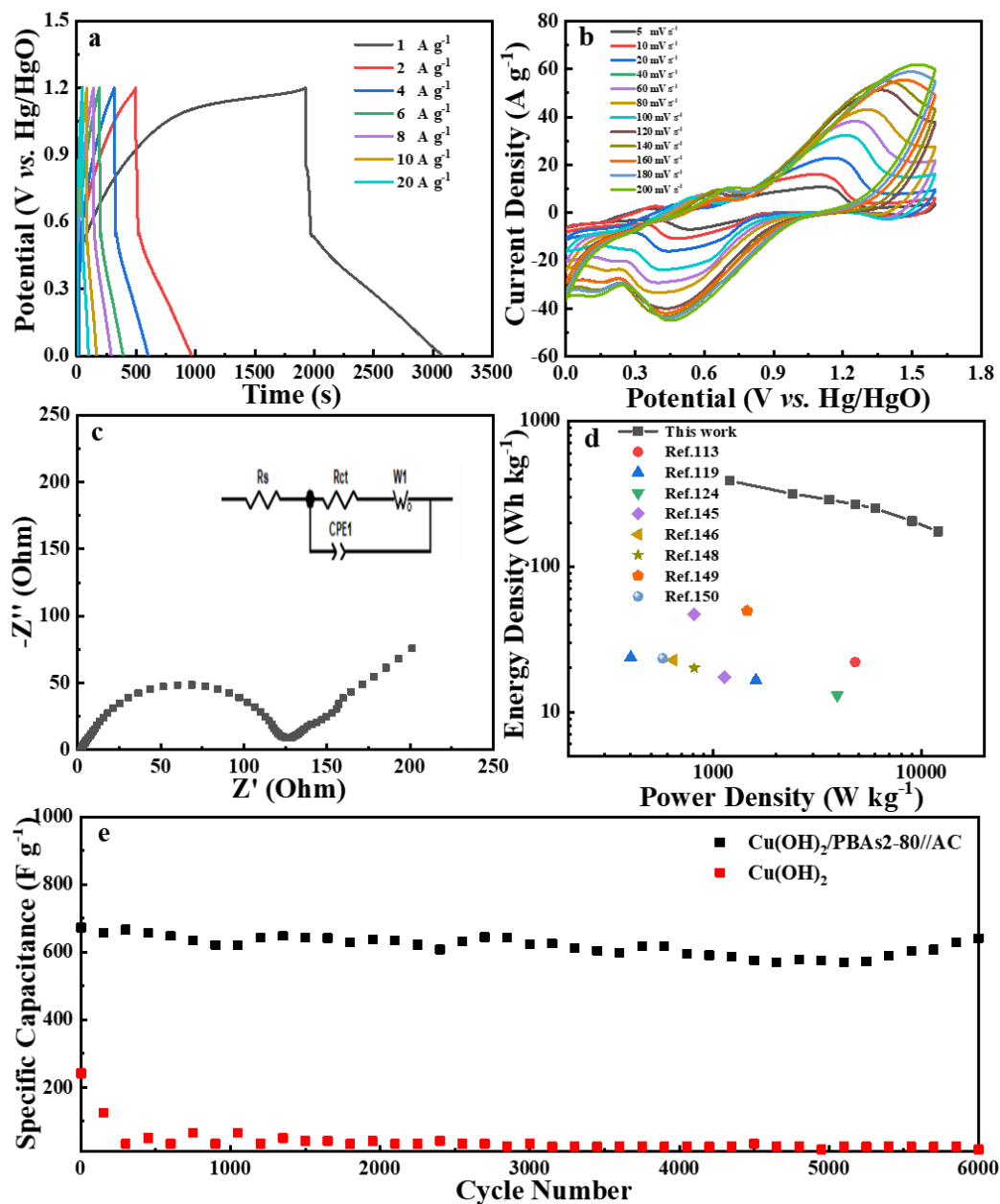


图 2-7 $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80//AC}$ (a) 充放电曲线; (b) 循环伏安曲线; (c) 阻抗图; (d) Ragone 图; (e) $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80}$ 在 10 A g^{-1} 电流密度下的循环图。

Fig. 2-7 $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80//AC}$ (a) Charge-discharge curves; (b) Cyclic voltammetry curves; (c) Impedance plots, (d) Ragone plots; (e) Cyclic plots of $\text{Cu(OH)}_2/\text{PBAs2-80}$ at a current density of 10 A g^{-1} .

图 2-7 c 展示了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80//AC}$ 的阻抗图，图中插图为其模拟等效电路图，EIS 光谱由低频区的倾斜直线和高频区的不完整半圆组成，高频区的不完整半圆与电极-电解质界面 R_{ct} 一致，而材料本身的固有电阻及溶液中的固有电阻总和为 R_s 。根据模拟结果， $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80//AC}$ 的 R_s 为 $2.175\ \Omega$ ， R_{ct} 为 $125.1\ \Omega$ 。能量密度和功率密度也是评估超级电容器储能性能的重要因素。根据公式 (3) 和 (4)，可以计算出 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80//AC}$ 的功率密度和能量密度，如图 2-7 d 是该器件的 Ragone 图，在功率密度为 $599.99\ \text{W kg}^{-1}$ ，能量密度为 $193.21\ \text{Wh kg}^{-1}$ 。与已报道的 PBAs 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 材料相比，本研究中的器件功率密度和能量密度优于已报道的相关材料的性能 [113, 119, 124, 145-150]。然后对 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80//AC}$ 复合材料的循环稳定性进行了评估。经过 6000 次循环后， $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs2-80//AC}$ 材料仍然保持了近 99.67% 的保持率 (如图 2-7 e 所示)。所制备器件的性能优于市场上的大多数材料，具有良好的应用前景。从材料的整体性能来看， $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 可用作超级电容器电极材料。

2.4 小结

总之，采用溶液法，在泡沫铜基底上形成具有反蚀刻剂的氢氧化铜结构，再进一步在水热条件下转换成 PBAs，PBAs 的高比表面积和高孔隙率为电子和离子传输提供了更多的通道，从而弥补了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 活性位点少的缺陷。利用二者之间的协同效应，得到了具有良好电化学性能的异质阵列结构电极材料 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 。该复合材料的比电容在 $1\ \text{A g}^{-1}$ 的条件下达到 $896.69\ \text{F g}^{-1}$ ($564.91\ \text{C g}^{-1}$)，远高于单独的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 材料。由 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的异质结构组装而成的混合非对称扣式超级电容器具有较大的比电容、能量密度和功率密度以及优异的循环性能，在 $1\ \text{A g}^{-1}$ 时的比电容为 $966.09\ \text{F g}^{-1}$ ($1159.31\ \text{C g}^{-1}$)，功率密度为 $599.99\ \text{W kg}^{-1}$ ，能量密度为 $193.21\ \text{Wh kg}^{-1}$ ，经过 6000 次充放电循环后，电容保持率达到 99.67%。

第三章 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 异质结材料的合成及电化学性能研究

3.1 引言

近几十年来, 由于全球变暖、能源材料枯竭以及使用化石燃料造成的环境污染日益严重, 人们开始开发太阳能、风能和生物燃料等可再生能源, 并对超级电容器和一些新型充电电池等电化学储能技术的研究产生了兴趣^[151-153]。超级电容器又称电化学电容器, 因其功率密度高、循环寿命长、充放电速度快、工作温度宽、环境友好等特点, 被广泛应用于交通、航空航天和国防等领域, 是一种高效、安全的储能设备^[154, 155]。一般来说, 超级电容器分为双电层电容器和赝电容器^[156]。双电层电容器通过离子吸附和解吸储存能量, 而赝电容器则通过快速可逆的电化学氧化还原反应储存能量^[157]。与 EDLC 材料(一些碳基材料)相比, 过渡金属氧化物和氢氧化物 (RuO₂^[25]、NiO^[26]、Co₃O₄^[28]、Fe₃O₄^[29, 30]、CoO^[158]、Ni(OH)₂^[32-34]、NiFe-LDHs^[35])等赝电容电极材料因其相对较高的比电容而被广泛研究。

目前, 赝电容器面临的挑战和困难主要是功率密度和能量密度低, 循环稳定性差。为了解决这些问题, 需要设计出具有高功率密度、高能量密度和优异稳定性的电极材料。许多研究表明, 由于不同成分之间的协同作用, 复合材料通常可以改善电化学性能^[159-161]。因此, 通过设计不同组分间具有协同效应的异质结构, 合成具有大比表面积的异质结构, 从而缩短离子和电子的传输路径, 为法拉第反应的发生提供足够的界面, 提高超级电容器器件的性能。例如, Ding 等人^[162]报道了一种全固态氢氧化钴和硫化钴组合的 Cu/Ni-Co(OH)₂/Co₄S₃ 自支撑电极, 利用构建两种材料的异质结构克服了单组分的缺点, 使异质结构具有良好的倍率性能和循环性能。Zhang 等人^[163]报道了一种生长在 NF 上的 NiFe-MOF@NiFeTe 异质结构, 该异质结构得益于 MOF 和金属碲化物不同组分之间的协同效应, 表现出良好的电化学性能, 1 A g⁻¹ 下比电容可达 1245.2 F g⁻¹, 组装后的 NiFe-MOF@NiFeTe//AC 混合超级电容器能量密度为 267.1 W h kg⁻¹,

在 10 A g^{-1} 条件下循环 5000 次后，循环性能达到 82.7%。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有理论比电容高、氧化还原活性高、对碱性电解质的亲和性高和环境友好等优点，因此被广泛用作超级电容器的电极材料。然而，其电子传输能力差，离子传输通道有限^[164-166]。普鲁士蓝类似物，由于其开放的结构，高比表面积和高孔隙率的特点，可以为电子传输和离子传输提供更多的通道^[167, 168]。

综上所述，本章设计用三价铁离子刻蚀泡沫镍并引入铁作为掺杂剂，合成前驱体 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片，作为 PBAs 生长的模板。PBAs 的高比表面积和高孔隙率为电子和离子传输提供了更多的传输通道，弥补了 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 电子传输能力差和传输通道有限的缺陷。利用二者之间的协同效应，得到具有良好电化学性能的一体化异质结构电极 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 。系统研究一体化阵列电极的构筑机制以及结构与超电容性能的构-效关系，为开发具有优异功率密度和能量密度的超级电容器电极材料提供合理的结构配置和理论依据。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器与药品

实验中所用的仪器与设备同第二章表 2-1。

表 3-1 为实验中所用试剂，所有试剂均为分析纯。

表 3-1 实验试剂一览表。

Table 3-1 List of experimental reagents.

实验药品	分子式	产地
六水合氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	麦克林(Macklin)
钴氰酸钾	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	阿拉丁(Aladdin)
氢氧化钾	KOH	阿拉丁(Aladdin)
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司
泡沫镍(PPI:110)	Ni	太原力之源科技有限公司

3.2.2 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 的合成

通过简单的水热法合成了 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 。在聚四氟乙烯内胆中加入 0.3 mL 已配置好的 FeCl_3 (0.1 mol L^{-1}) 溶液和 30 mL 蒸馏水，随后将一块 $2.6 \text{ cm} \times 4.0 \text{ cm}$ 已清洗干净的泡沫镍也放入内胆中，在 120°C 下水热反应 12 h。待反应结束后，

取出泡沫镍，用蒸馏水和乙醇多次洗涤，并在 60 °C 的烘箱中烘干，得到 Fe-Ni(OH)₂ 纳米片阵列。

3.2.3 Fe-Ni(OH)₂/PBA 的合成

将 0.0033 g K₃[Co(CN)₆] 溶解于 20 mL 蒸馏水中，并将上述合成的生长有 Fe-Ni(OH)₂ 的泡沫镍放入聚四氟乙烯内胆中，分别在 160 °C 下反应 2 h、6 h、12 h、16 h 和 24 h。待反应结束后，取出泡沫镍，用蒸馏水和乙醇反复冲洗，然后在 60 °C 的烘箱中烘干，得到不同反应时间的 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 异质结材料。每个样品的活性物质质量平均约为 1 mg cm⁻²。

3.2.4 样品表征

扫描电子显微镜 (SEM, 日立 S-4800) 用于表征材料的形貌和结构；X 射线衍射 (XRD, D8Fous) 用于表征材料的物相结构；能量色散光谱 (EDS, 日立 S-4800, JEOL 的 JEM-2100F) 用于表征材料表面元素的质量和数量分布。透射电子显微镜 (TEM, JEOL 的 JEM-2100F) 用于观察材料的超微结构特征；X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher EscaLab 250Xi) 用于分析材料中元素的原子含量和价态；傅立叶红外光谱 (FT-IR, Nicolet iS10) 用于分析材料的官能团结构。

3.2.5 电化学性能测试

利用 CHI660E 工作站的三电极测试系统测试材料的电化学性能，饱和甘汞电极、铂片电极和制备的材料分别用作参比电极、对电极和工作电极。电解质溶液为 1.0 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。按照负极壳、负极片、隔膜、正极片、正极壳的顺序组装了一个混合非对称纽扣式超级电容器，进行两电极测试。负极壳和正极壳的类型为 LIR 2016，隔膜由 PP/PE、EVOH 和特殊尼龙纤维制成，正极材料为 Fe-Ni(OH)₂/PBAs，负极材料为活性炭，电解质溶液为 6 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。混合非对称扣式超级电容器在武汉蓝电 CT2001A 电化学测试系统上进行测试。

3.3 结果与讨论

3.3.1 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 的结构特征

Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 的制备原理如图 3-1 所示。首先，用三价铁离子在

120 °C下腐蚀泡沫镍 12 h, 得到 Fe-Ni(OH)_2 纳米片阵列前驱体, 然后以 Fe-Ni(OH)_2 纳米片为模板生长 PBAs。 Fe-Ni(OH)_2 中的铁和镍金属离子与 $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$ 在 160 °C下反应 12 h, 部分转化为 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 异质阵列结构。

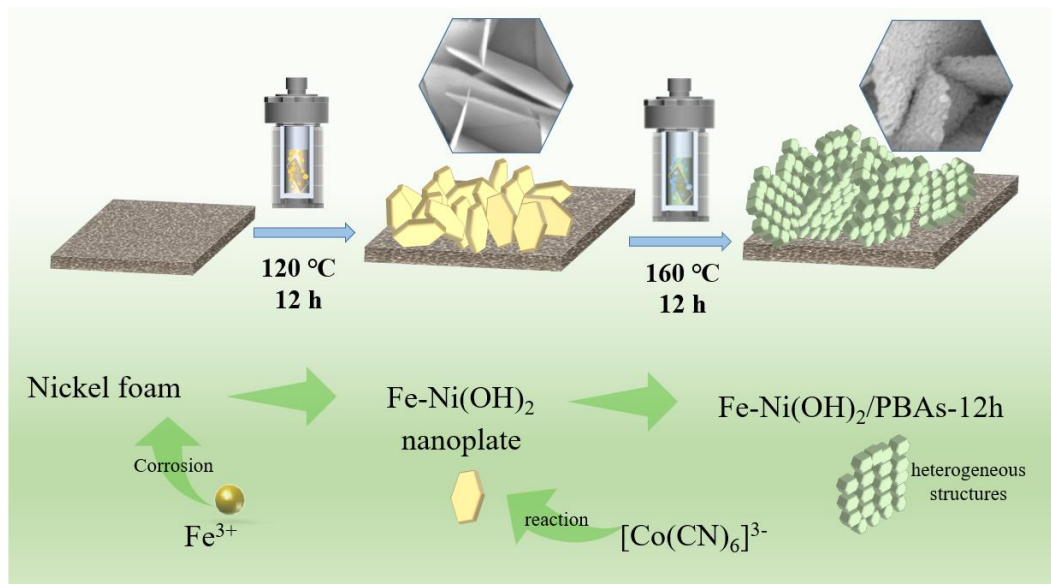


图 3-1 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 的制备过程示意图。

Fig. 3-1 Schematic diagram of the preparation process of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$.

图 3-2 a 为制备样品的 XRD 图谱。通过 Fe^{3+} 离子刻蚀泡沫镍得到的 Fe-Ni(OH)_2 的 XRD 特征峰与 Ni(OH)_2 标准卡片 (PDF#73-1520) 的峰基本一致。通过控制转化时间进一步将 Fe-Ni(OH)_2 原位部分转化为 PBAs。不同条件下得到的 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 异质结构的 XRD 特征峰与 $\text{Co}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PDF#22-0215) 和 Ni(OH)_2 (PDF#73-1520) 的标准卡片基本一致, 表明 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 异质结构的成功制备。但 PBAs 的特征峰较弱, 这可能是由于复合材料中 Fe-Ni(OH)_2 的峰强度较大, 导致 PBAs 的峰不明显。

图 3-2 b 显示了 Fe-Ni(OH)_2 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 材料的红外光谱 (FT-IR)。图中 3641 cm^{-1} 和 $1515\text{-}1168 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带代表 -OH 键, 与 Fe-Ni(OH)_2 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 材料的特征峰一致, 进一步证明了 Fe-Ni(OH)_2 向 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的转化是部分转化。而 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 分别在 2176 cm^{-1} 和 $930\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键和 C-N 键的吸收带, 这表明 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 已经成功合成^[149]。

图 3-2 c 显示了 Fe-Ni(OH)_2 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的 XPS 全谱，图谱中存在成分中的所有元素。此外，根据 XPS 数据， $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 两种材料 Co 原子和 Ni 原子含量比分别为 0.32 和 0.61，而且转化前的材料中 Fe-Ni(OH)_2 的 O 1s 原子含量远高于转化后的材料，这可能是由于部分 -OH 键被 C-N 键取代，以及随着反应时间的延长，PBA 的转化率增加，从而导致 Co 与 Ni 的原子比增加，与 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 异质结构相比， $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 材料的 N 原子含量更高。结合 XRD、FTIR 和 XPS， Fe-Ni(OH)_2 向 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的转化是一个部分转化过程，在保留原有 Fe-Ni(OH)_2 纳米片结构的基础上形成了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的异质结构。

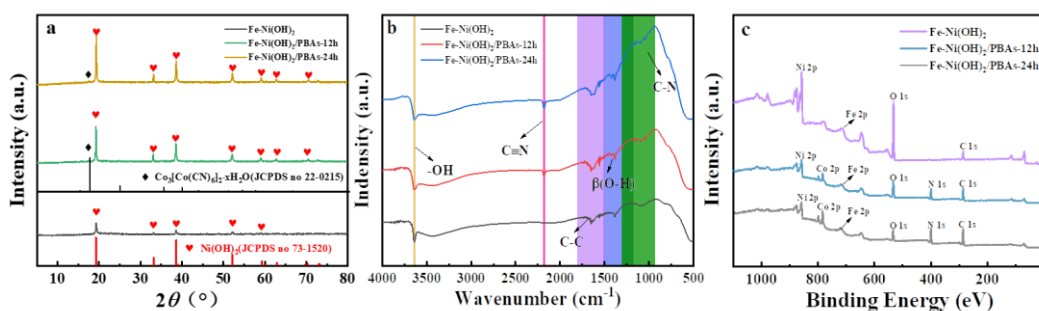


图 3-2 Fe-Ni(OH)_2 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 复合材料的(a) XRD 图谱;
(b) FT-IR 图谱; (c) XPS 全谱。

Fig. 3-2 (a) XRD patterns; (b) FT-IR; (c) XPS survey spectra of Fe-Ni(OH)_2 , $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ and $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$.

图 3-3 a 显示了 Fe-Ni(OH)_2 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的高分辨率 Ni 2p 光谱，由于自旋轨道分裂，它们被分为 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 。873.2 eV 和 856.8 eV 处的特征峰归属于 Ni^{2+} ，878.9 eV 和 856.1 eV 处的峰属于 Ni(OH)_2 的两个卫星峰。而 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 峰略微左移，这可能是由于反应时间为 24 h 时，较长的转化时间导致 PBAs 的转化率增加，从而影响了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的结构，导致 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 结合能向左移动。图 3-3 b 显示了 Fe-Ni(OH)_2 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的高分辨率 Fe 2p 光谱。 Fe-Ni(OH)_2 材料的 Fe 2p 光谱与转化后的 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 异质结构的 Fe 2p 光谱相比，由于 Fe-

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构的 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的特征峰分别对应于 722.8 eV 和 713.3 eV，其的 $\text{Ni } 2p$ 和 $\text{Fe } 2p$ 相较于转化之前具有更高的结合能，表明界面电子传输增加了 Ni/Fe 的氧化态，有利于电化学性能的提高。图 3-3 c 显示， $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-12h}$ 的高分辨率 $\text{O } 1s$ 光谱可分为三个峰：吸附水峰 (533.6 eV)、 O-C=O 峰 (532.5 eV) 和 M-O 峰 (531.1 eV)。而 531.1 eV 的明显峰表明材料中存在氢氧化物，这也证明了 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构中存在 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 。

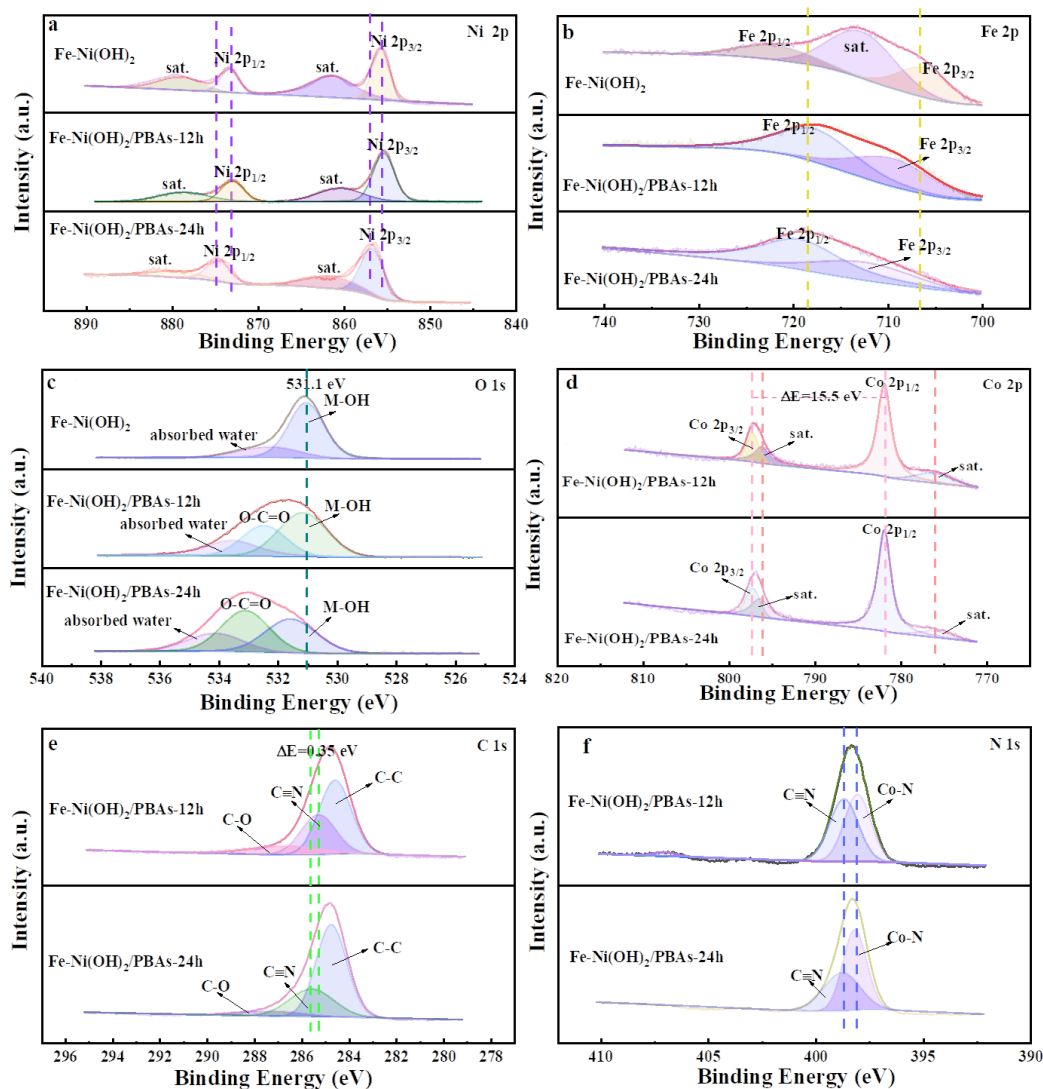


图 3-3 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-24h}$ 的 XPS 光谱(a) $\text{Ni } 2p$; (b) $\text{Fe } 2p$; (c) $\text{O } 1s$; $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-12h}$ 和 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-24h}$ 的 XPS 光谱(d) $\text{Co } 2p$; (e) $\text{C } 1s$ 和 $\text{N } 1s$ 。

Fig. 3-3 (a) $\text{Ni } 2p$; (b) $\text{Fe } 2p$; (c) $\text{O } 1s$ XPS spectra of $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-12h}$ and $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-24h}$; (d) $\text{Co } 2p$; (e) $\text{C } 1s$ and (f) $\text{N } 1s$ XPS spectra of $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-12h}$ and $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-24h}$.

图 3-3 d 显示了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 在 781.8 eV 和 797.3 处的高分辨率 Co 2p 光谱，两个峰分别归属于 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2}，自旋轨道分离能为 15.5 eV，对应于 Co^{2+} 。此外，在 776.1 eV 和 796.1 eV 处的峰归属于 Co^{3+} 的两个卫星峰，表明存在 Co^{3+} 离子。图 3-3 e 显示， $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 的高分辨率 C 1s 光谱可分为三个峰：C-C (284.6 eV)、C≡N (285.3 eV) 和 C-O (287.0 eV)。而 285.3 eV 的明显峰表明材料中存在氰基，这进一步证明了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 材料中存在 PBAs。而 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的 C≡N 峰向左移动了 0.35 eV，这可能是由于材料中 PBAs 含量较高的缘故。图 3-3 f 显示， $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的高分辨率 N 1s 光谱可分为两个峰：C≡N (398.7 eV) 和 Co-N (398.1 eV)，这与图 3-3 e 和图 3-2 b 一致，进一步证明成功合成了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 。

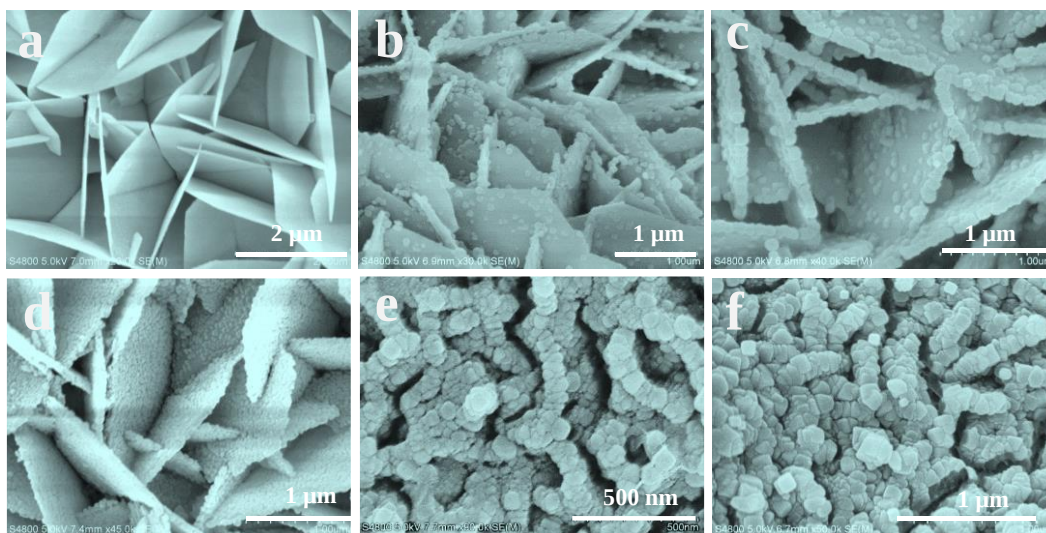


图 3-4 (a) Fe-Ni(OH)_2 ; (b) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-2h}$; (c) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-6h}$; (d) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$; (e) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-16h}$; (f) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的 SEM 图片。

Fig. 3-4 SEM images of (a) Fe-Ni(OH)_2 ; (b) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-2h}$; (c) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-6h}$; (d) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$; (e) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-16h}$; (f) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$.

为了研究 Fe-Ni(OH)_2 纳米片转化为 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBA}$ 的生长机理，图 3-4 显示了在相同温度下经过不同时间转化的 Fe-Ni(OH)_2 的形貌。如图 3-4 a 所示，在泡沫镍上生长的 Fe-Ni(OH)_2 为均匀的纳米片结构。图 3-4 b-f 分别显示了 2-24h 转化时间下相对应的 SEM 照片。由图可以看出，转化时间 12h 是由颗粒堆叠形成的纳米片结构，并且仍然保留了原始的纳米片结构。这种结构可以促进电子/离子传输，并暴露出更多的活性位点。在充放电过程中，这种二维纳米片结构

有利于引导离子/电子向层间传输，提高电活性位点的利用系数，也提高了离子传输速度。 Fe-Ni(OH)_2 向 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的转化是部分转化，当反应时间较短时，可以清楚地看到纳米片上只生长出较少数量的颗粒（如图 3-4 b、c），随着反应时间的延长，转化的 PBAs 越来越多，16 h 后（如图 3-4 e、f）， Fe-Ni(OH)_2 纳米片的结构被覆盖从而不再明显，取而代之的是堆积的 PBA 颗粒群。因此，12 h 的反应时间形成了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的异质复合结构，使 Fe-Ni(OH)_2 的片状结构得以保留并与 PBAs 的颗粒结构相结合，最大限度地发挥了二者的协同效应，从而有望获得优异的超级电容器性能。

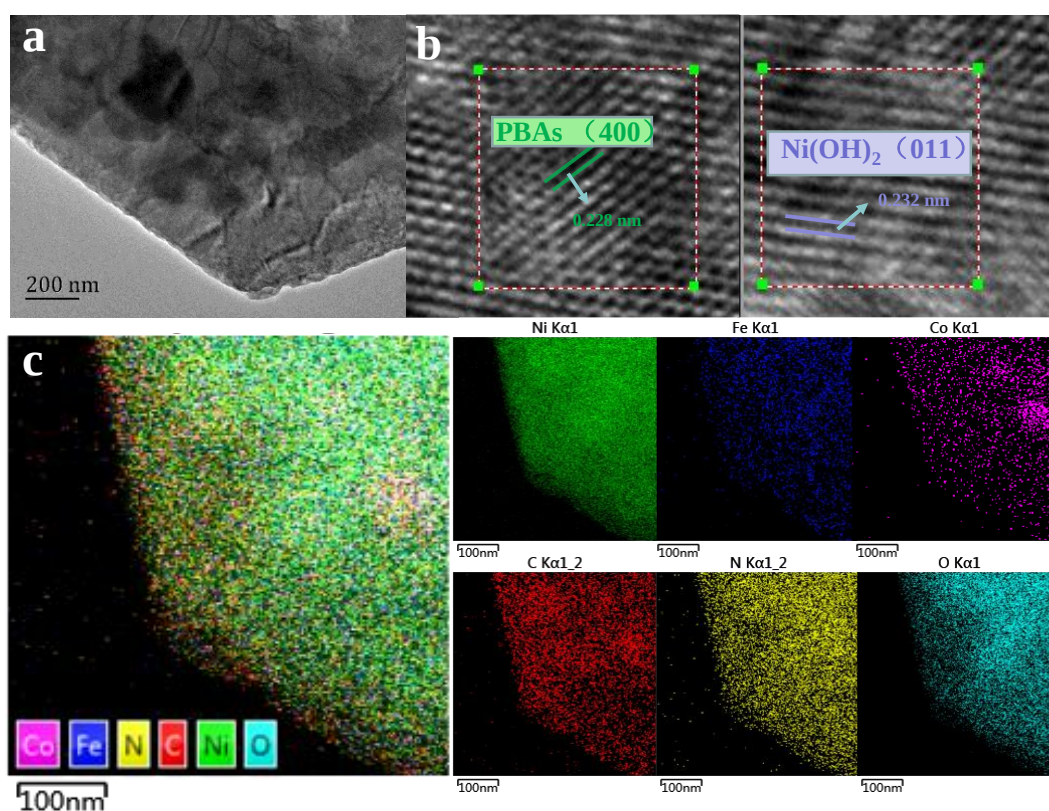


图 3-5 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 的 (a) TEM 图; (b) HRTEM 图; (c) Mapping 图。

Fig. 3-5 (a)TEM image; (b) HRTEM image; (c) Mapping images of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$.

通过 TEM、HRTEM 和 SAED 进一步表征了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 异质材料的结构。该材料具有清晰的晶格条纹，表明样品具有良好的结晶性，晶格间距分别为 0.228 nm 和 0.232 nm，分别与 $\text{Co}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 (400) 晶面 (PDF#22-0215) 和 Fe-Ni(OH)_2 的 (001) 晶面 (PDF#73-1520) 一致。测试了 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 材料的元素分布，从图 3-5 c 中可以看出，Ni、C、N 和 O 在

纳米片上均匀分布，而 Fe 和 Co 元素的分布会略微稀疏，Co 元素会略微集中在纳米片的中间部分，证明 Fe-Ni(OH)₂ 向 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 的转化是部分转化。

3.3.2 电化学性能研究

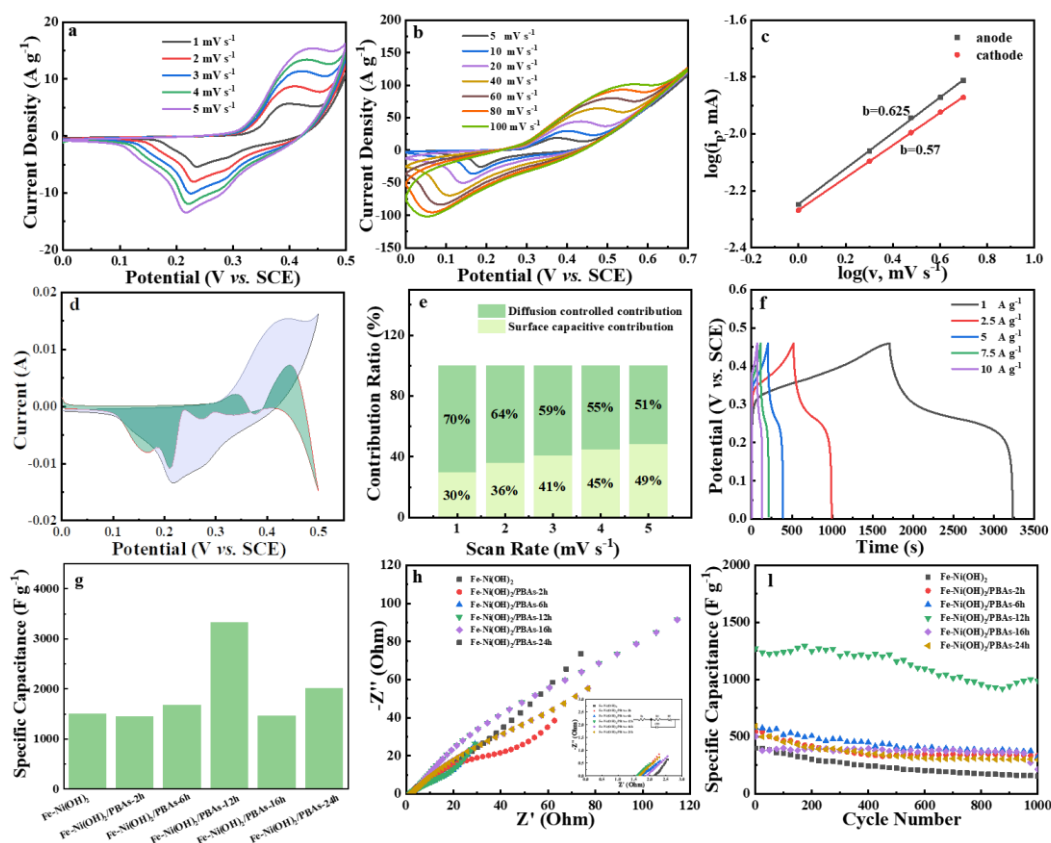


图 3-6 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 的 (a, b) 循环伏安曲线; (c) 峰值电流与扫描速率 ($v^{1/2}$) 的关系; (d) 5 mV s⁻¹ 扫描速率下的表面电容贡献图; (e) 不同扫描速率下 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 的相应赝电容贡献; (f) 不同电流密度下的比电容图; Fe-Ni(OH)₂ 和 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 在不同反应时间 (分别为 2 h、6 h、12 h、16 h 和 24 h) 下的 (g) 1 A g⁻¹ 电流密度下的比电容图; (h) 阻抗图; (i) 10 A g⁻¹ 的循环稳定性图。

Fig. 3-6 (a, b) Cyclic voltammetry curves of Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h; (c) Peak current versus scan rate ($v^{1/2}$); (d) Surface capacitance contribution plots at 5 mV s⁻¹ scan rate; (e) Corresponding pseudocapacitance contributions of Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h at different scan rates; (f) specific capacitance plots at different current densities; (g) specific capacitance plots at 1 A g⁻¹ current densities; (h) impedance plots and (i) cyclic stability plots at 10 A g⁻¹ for Fe-Ni(OH)₂ and Fe-Ni(OH)₂/PBAs at different reaction times (2 h, 6 h, 12 h, 16 h and 24 h, respectively).

通过三电极系统测试 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 的超电容性能。从图 3-6 a 和 b 中可以看出, CV 曲线中存在明显的氧化还原峰, 表明了复合材料的赝电容特性, 但随着扫描速率的增加, CV 曲线中的氧化峰逐渐偏移, 这是由于在高扫描速率下电极更容易极化, 导致氧化峰偏移。图 3-6 c 为通过公式 (6) 对不同扫描速率下相应峰值电流的线性拟合, 从拟合值可以看出, 斜率 b 大于 0.5 且小于 1。这代表 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 电极材料的储能机制是由表面电容控制和扩散控制的混合行为。利用公式 (7) 进一步计算了两种电容的贡献度, 图 3-6 d 是 5 mV s^{-1} 扫速下的表面电容和扩散电容贡献百分比, 图 3-6 e 为不同扫速下, 表面电容控制和扩散控制贡献百分比。从图中可以看出, 随着扫描速率的增大, 表面电容控制的占比也逐渐增大, 这说明了充放电过程中 d 电极快速的氧化还原反应。为了研究由 Fe-Ni(OH)_2 转化为 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 异质结构的材料在不同反应时间下的电化学性能, 我们对材料进行了充放电测试。从图 3-6 f 中的充放电曲线可以看出, 工作电压与放电时间的曲线是非线性的, 并且由于金属中心的法拉第还原或氧化作用, 存在一个平台期, 这也表明这些材料是典型的电池型赝电容器, 具有良好的电化学性能和可逆性。然而, 比电容随着电流密度的增加而减小, 这可能是电极极化强烈造成的。在高电流密度下, 大量电解质离子被吸收到电极/电解质界面, 导致溶液中的游离电解质迅速减少, 从而不可避免地导致浓差极化和在电极表面法拉第反应缓慢。在此比较了 Fe-Ni(OH)_2 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 共六种复合材料 (2-24 h) 的充放电性能, 结合图 3-6 g 可以看出, 在电流密度为 1 A g^{-1} 时, 这六种材料的比电容分别为 1494.9 F g^{-1} (642.81 C g^{-1})、 1441.4 F g^{-1} (634.21 C g^{-1})、 2965.4 F g^{-1} (1334.43 C g^{-1})、 3324.1 F g^{-1} (1529.01 C g^{-1})、 1458.6 F g^{-1} (656.37 C g^{-1})、 2012.5 F g^{-1} (885.5 C g^{-1})。 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 的比电容最高, 可达 3324.1 F g^{-1} (1529.09 C g^{-1})。 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-2h}$ 的比电容略低于 Fe-Ni(OH)_2 , 这可能是由于 Fe-Ni(OH)_2 发生转化的时间较短, 导致 Fe-Ni(OH)_2 的部分活性位点被破坏, 而 6 h 的产物没有完全转化, 使得 Fe-Ni(OH)_2 纳米片仍有部分空位, 但比电容已经很高, 只是循环稳定性仍然较差。当反应时间超过 12 h 时, PBAs 在 Fe-Ni(OH)_2 纳米片上积累并形成包裹, 使 Fe-Ni(OH)_2 和 PBAs 的协同作用无法发挥, 导致比电容下降, 循环稳定性降低。而 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}$ 的比电容高于 16 h 的比电容, 这可能是由于过多的 PBAs

积累使得储能点增加，但过多的 PBAs 又使得协同效应降低，循环稳定性下降。

表 3-2 拟合阻抗数据值。

Table 3-2 Fitted impedance data values.

	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$
Fe-Ni(OH) ₂	2.163	25.66
Fe-Ni(OH) ₂ /PBA-2h	1.682	62.6
Fe-Ni(OH) ₂ /PBA-6h	1.73	21.36
Fe-Ni(OH) ₂ /PBA-12h	1.588	11.66
Fe-Ni(OH) ₂ /PBA-16h	1.931	368.7
Fe-Ni(OH) ₂ /PBA-24h	1.662	122.6

为了进一步研究这些材料的电化学性能，对它们进行了 EIS 测试。图 3-6 h 显示了 Fe-Ni(OH)₂ 和 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 材料在不同转化时间下的交流阻抗，插图分别显示了它们的局部放大图和等效电路图。EIS 光谱由低频区的倾斜直线和高频区的不完整半圆组成。高频区的不完整半圆与电极-电解质界面的 R_{ct} 一致。由表 3-2 可知，与 Fe-Ni(OH)₂ 和其他复合材料相比，Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 在反应时间内的 R_{ct} 和 R_s 较小。这可能是由于 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 反应 12 小时后获得了异质结构，从而最大限度地发挥了 Fe-Ni(OH)₂ 和 PBAs 的协同效应。此外，随着时间的增加，PBAs 形成堆积并包裹在 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 异质结构外侧，导致材料的 R_{ct} 增加，但随着 PBAs 的进一步沉积，Co 元素含量增加，大量的 Co 原子导致电化学活性位点堵塞，降低了 Co 物种的电化学活性，使材料的整体电化学性能降低，但同时过多的 Co 原子又能在一定程度上降低电荷传输电阻。因此，Fe-Ni(OH)₂/PBAs-24h 复合材料的电荷传输电阻很小。同时，为了进一步评估材料的超电容性能，还对这些材料在 10 A g⁻¹ 电流密度下的循环稳定性进行了测试。如图 3-6 I 所示，经过 1000 次循环后，Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 的保持率仍达到 77.8%，优于其它材料。2 h 和 6 h 产物由于转化生长的 PBAs 活性颗粒较少，无法保持良好的比电容；完全转化的 16 h 和 24 h 样品，由于生长的 PBAs 颗粒过多，过度团聚使得原有结构无法保持，导致比电容下降。这些测试结果证实，利用不同成分之间的协同作用可以改善复合材料的电化学性能，因此在 Fe-Ni(OH)₂ 上原位部分转化合成的 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 异构结构具有优异的超级电容器性能。

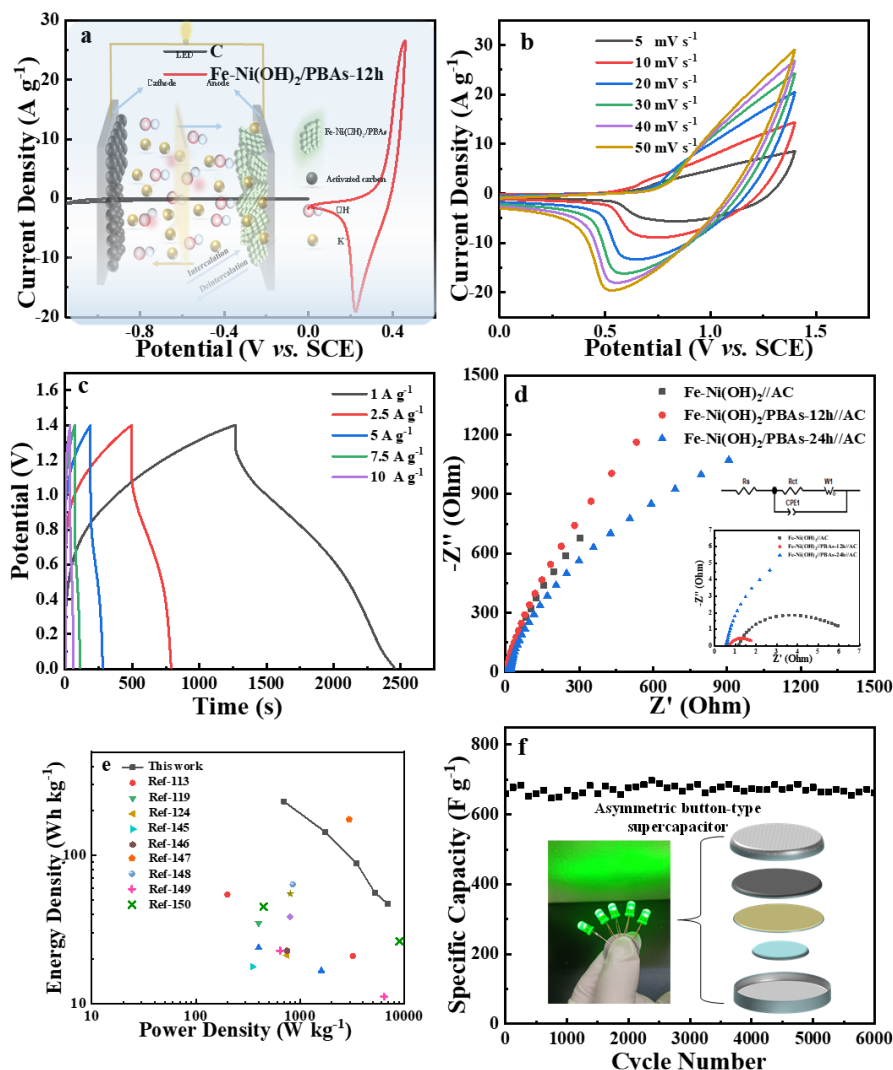


图 3-7 (a) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ 和活性炭在 5 mV s^{-1} 条件下的 CV 曲线; (b) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$ 1 至 10 A g^{-1} 的 CV 曲线和 (c) GCD 曲线; (d) $\text{Fe-Ni(OH)}_2//\text{AC}$ 、 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h} // \text{AC}$ 材料的阻抗图 (两个插图分别为其放大图和模拟电路图); (e) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$ 与之前报道的类似活性材料的 Ragone 图比较; (f) $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$ 在 10 A g^{-1} 时的循环稳定性。

Fig. 3-7 (a) CV curve of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}$ and activated carbon at 5 mV s^{-1} ; (b) CV curves and (c) GCD curves from 1 to 10 A g^{-1} of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$; (d) Impedance diagrams of $\text{Fe-Ni(OH)}_2//\text{AC}$, $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$ and $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h} // \text{AC}$ materials (two insets are their enlargements and simulated circuit diagrams, respectively); (e) Comparison of Ragone diagrams of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$ and previous reported similar active materials; (f) cycle stability at 10 A g^{-1} of $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h} // \text{AC}$.

为了进一步评估 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 复合材料的实际应用价值, 组装了 Fe-Ni(OH)₂/PBAs//AC 混合非对称扣式超级电容器 (ASC), 以 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 为正极, 以活性炭(AC)为负极, 以 6 mol L⁻¹ KOH 为电解液, 通过循环稳定性测试、循环伏安测试、充放电测试和阻抗测试来评估其超电容性能。首先, 在 5 mV s⁻¹ 的扫速下测试了活性炭(AC)和 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 的 CV 曲线, 它们的 CV 曲线并不重合, 将它们组装在一起可以改善器件的电位窗口。从图中可以看出, 该装置的充放电过程包括 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 阴极材料的氧化还原和负极活性炭材料电荷的积累过程, Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h 作为电极的正极材料, 充电时, 由于外部电压的存在, OH⁻ 离子向阴极移动, 吸附在 Fe-Ni(OH)₂/PBAs 阴极表面, 发生氧化还原反应; 放电时, OH⁻ 离子扩散到电解质中, 使电解质的 pH 值升高, 同时释放能量。图 3-7 b 显示了 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h//AC 复合材料在不同扫速下的 CV 曲线, 随着扫描频率的增加, 氧化峰的极化现象明显。CV 曲线的积分面积和电流响应较大, 这意味着可以存储更多的能量, 并表现出更大的比电容。图 3-7 c 展示了 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h//AC 在不同电流密度 (1-10 A g⁻¹) 下的 GCD 曲线, 该材料的比电容在 1 A g⁻¹ 时可达到 851.1 F g⁻¹ (1191.54 C g⁻¹), 而 Fe-Ni(OH)₂/AC 和 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h//AC 分别只能达到 147.8 F g⁻¹ (206.92 C g⁻¹) 和 432.0 F g⁻¹ (604.8 C g⁻¹)。

图 3-7 d 为样品的 EIS 图, 高频区的半圆曲线与超级电容器的双电层行为相对应。24 h 装置的 R_{ct} 较小, 可能是由于材料沉积了更多的 PBAs, 因此 Co 原子含量增加, 而过多的 Co 原子能够在一定程度上降低电荷传输电阻。能量密度和功率密度也是评估超级电容器装置的重要因素。根据公式 (3) 和 (4), 可以计算 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h//AC 的能量密度和功率密度。如图 3-7 e 所示, 该器件在功率密度为 699.9 W kg⁻¹ 时提供 231.7 W h kg⁻¹ 的能量密度, 甚至可以在功率密度为 6971.6 W kg⁻¹ 时提供 47.1 W h kg⁻¹ 的能量密度。与已报道的 PBAs 或 Fe-Ni(OH)₂//AC 材料相比, 本研究中的 Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h//AC 器件显示出优于已报道的 PBAs 或 Fe-Ni(OH)₂//AC 材料的超电容性能 [113, 119, 124, 145-150]。例如, CoFePBA@PAC (34.8 W h kg⁻¹, 400.0 W kg⁻¹) [146], CeO₂@NiFe-LDH (21.2 W h kg⁻¹, 750.0 W kg⁻¹) [147], NiFe-LDH/rGO/NF (17.7 W h kg⁻¹)。然后对三种材料的循环稳定性进行了评估, 经过 6000 次循环后, Fe-Ni(OH)₂/PBAs-12h//AC 材料

保留率仍然有 100.2% (如图 3-7 f 所示), 相比之下, $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{AC}$ 和 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-24h}/\text{AC}$ 材料在 5000 次循环后的保持率仅为 52.26% 和 44.97%, 远低于 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs-12h}/\text{AC}$ 异质结构的保持率。从材料的整体性能来看, $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 作为超级电容器电极材料展现了一定的应用前景。

3.4 小结

总之, 利用 Fe^{3+} 离子蚀刻泡沫镍得到 Fe-Ni(OH)_2 纳米片阵列, 再进一步转化成 PBAs, 合成的 $\text{Fe-Ni(OH)}_2/\text{PBAs}$ 异质阵列结构由于两种成分的协同作用, 具有更高的比电容、更高的能量密度和功率密度以及更长的循环稳定性。在 1 A g^{-1} 时比电容达到 3324.1 F g^{-1} (1529.09 C g^{-1})。组装成扣式超级电容器器件后, 1 A g^{-1} 时的比电容为 851.1 F g^{-1} (1191.54 C g^{-1}), 在功率密度为 699.9 W kg^{-1} 时, 能量密度为 $231.7 \text{ W h kg}^{-1}$, 在 6000 次循环后保持了 100.2% 的稳定性。该研究从协同效应的角度出发, 构建了高性能电极材料的异质结构, 为超级电容器电极的研究提供了一种解决方案。

第四章 双金属双 MOF 材料 NiFe-MOF/PBA_s 的合成及电化学性能研究

4.1 引言

由于低碳经济的实施和全球能源消耗的降低导致对新能源材料的需求不断增加, 具有高性能和功能性的储能器件已成为近年来的研究热点之一。目前, 电池和超级电容器是研究和应用最广泛的两种储能器件^[168-172]。电池具有较高的能量密度, 但其低功率密度阻碍了其在大功率器件领域的进一步应用。相比之下, 超级电容器具有比电池更高的功率密度和比传统电容器更大的能量密度, 是一种具有吸引力和可持续性的储能设备, 具有充电和放电速度快、功率密度高、循环寿命长、环境友好等特点^[173-179]。然而, 尽管一些超级电容器在生产 and 生活的许多地方都有实际应用, 但仍存在一些问题如相对较低的循环稳定性和较低的能量密度^[180,181]。这就迫使人们开发具有良好循环性能和高能量密度的超级电容器来解决这些问题。

金属有机框架 (MOFs) 是通过金属离子或团簇与有机配体交联的配位键形成无机-有机杂化的结晶聚合物^[182-184]。由于其孔径可调, 以及由金属离子和有机配体组成的多孔结构, MOFs 已被报道用于化学传感、可再生能源和分离等多种应用领域^[185-189]。最近, 具有高比表面积和大孔隙率的 MOFs 在环境和能源领域的超级电容器应用中引起了越来越多的关注。大多数 MOF 材料因其低成本、均匀的纳米结构、高孔隙率和优异的电容特性而成为超级电容器的优良电极材料^[190-194]。为了提高 MOF 的电化学性能, 人们探索了许多优化策略, 如与导电材料结合、掺杂多种金属、构建核壳结构等^[195-197]。然而, MOF-to-MOF 结构能依次整合不同 MOF 的特性, 这种双 MOF 复合材料能有效整合两种 MOF, 从而提供优于单一 MOF 的性能^[198, 199]。这种集成通常是通过在预合成的宿主 MOF 上生长客体 MOF 或通过各种化学相互作用来制备, 包括配体/金属离子交换、外延生长和表面活性剂辅助生长^[200-202]。迄今为止, 异质结构的种类繁多, 如不对称结构、板壳结构和空心多壳结构等, 它们都是由具有不同功能的材料

组成的^[203]。与简单的 MOF 材料相比，双 MOF 复合材料的复杂结构不仅表现出结构的多样性，而且由于多种结构之间相互协同，使得其具有优异的性能，特别是在储能方面，具有巨大的实际应用潜力^[204-206]。

PBA_s 作为一种金属有机框架材料，具有高比表面积、三维开放框架、成分可调及结构可控等特点，被应用于多个领域，尤其是储能领域^[207-209]。因此本研究通过三价铁离子刻蚀导电基底泡沫镍并与有机配体均苯三甲酸 (BTC) 配位得到棒状结构的双金属 MOF 骨架 (NiFe-MOF)，然后以 NiFe-MOF 为主体转化生长客体 MOF (PBA)，得到复合双 MOF 结构 NiFe-MOF/PBA。通过控制温度、反应时间以及 MOF 的生长方向，最终得到性能优异的 NiFe-MOF/PBA。这种复合材料在电流密度为 1 A g^{-1} 时的比容量为 7625.34 F g^{-1} (4270.19 C g^{-1})，并且在组装成混合非对称扣式超级电容器器件时能够保持良好的循环稳定性。

4.2 实验部分

4.2.1 仪器与药品

实验中所用的仪器与设备同第二章表 2-1。

表 4-1 为实验中所用试剂，所有试剂均为分析纯。

表 4-1 实验试剂一览表。

Table 4-1 List of experimental reagents.

实验药品	分子式	产地
六水合氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	麦克林(Macklin)
1, 3, 5-苯三甲酸	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$	阿拉丁(Aladdin)
钴氰酸钾	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	阿拉丁(Aladdin)
氢氧化钾	KOH	阿拉丁(Aladdin)
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	纯水机
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司
泡沫镍 (PPI:110)	Ni	太原力之源科技有限公司

4.2.2 NiFe-MOF 的合成

前驱体 NiFe-MOF 是在课题组前期工作的基础上合成的^[160]。简而言之，将 15 mg 的 1, 3, 5-苯三甲酸溶于 27 mL 去离子水中，然后向上述混合物中加入 3 mL 预配的 $0.001 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ ，将上述溶液和预处理后的 NF ($2.6 \times 4 \text{ cm}$) 传

输到 40 mL 的反应釜中，并在 120 °C 的烘箱中反应 16 h。反应后，用去离子水和乙醇交替冲洗产物，在 60 °C 的烘箱中干燥。得到反应产物 NiFe-MOF。

4.2.3 NiFe-MOF/PBAs 的合成

将 10 mg 钴氰化钾溶于 20 mL 去离子水中，加入上述反应干燥的泡沫镍 (2.6×2 cm)，在反应器中进行水热反应。为研究 NiFe-MOF 作为前驱体制备 NiFe-MOF/PBAs 复合材料的最佳条件，以及温度和反应时间对复合材料形貌的影响。水热反应温度分别为 80 °C、120 °C、160 °C 和 200 °C，时间为 1-24 h，样品命名为 NiFe-MOF/PBAs-n-X，“n”表示反应时间 (h)，“X”表示反应温度 (°C)。最终得到 NiFe-MOF/PBAs-n-X 复合材料。

4.2.4 样品表征

采用日立 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 在 5 kV 下对样品的表面形貌进行了表征，采用 200 kV 的 JEOL 的 JEM-2100F 透射电子显微镜 (TEM) 对样品的超微结构进行了表征；采用 XRD-6100 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相结构进行了表征，测试条件为在 40 kV、30 mA 下连续扫描，扫描速率为 5 °/min，扫描范围为 $2\theta = 5^\circ\text{-}80^\circ$ ；采用 Thermo Fisher EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS) 以 Al-K α ($h\nu=1486.6$ eV) 微聚集单色器为 X 射线源，对样品中化合物中元素的价态进行了表征。

4.2.5 电化学测试

利用 CHI660E 工作站的三电极测试系统测试材料的电化学性能，汞/氧化汞电极、铂片电极和制备的材料分别用作参比电极、对电极和工作电极。电解质溶液为 1.0 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。按照负极壳、弹片、负极片、隔膜、正极片、垫片、正极壳的顺序组装混合非对称扣式超级电容器，进行两电极测试。扣式超级电容器的型号为 LIR2032，弹片尺寸为 15.4 × 1.1 mm，垫片尺寸为 15.8 × 0.5 mm，采用 PP/PE、EVOH 和特种尼龙纤维制成的水性隔膜，采用 NiFe-MOF/NiFe-MOF/PBAs 和活性炭作为扣式超级电容器的正负极材料，电解质溶液分别为 6.0 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。扣式电容器在武汉蓝电 CT2001A 电化学测试系统上进行测试。通过电荷守恒计算正负极活性材料的负载质量比。

4.3 结果与讨论

4.3.1 NiFe-MOF/PBA_s 的结构表征

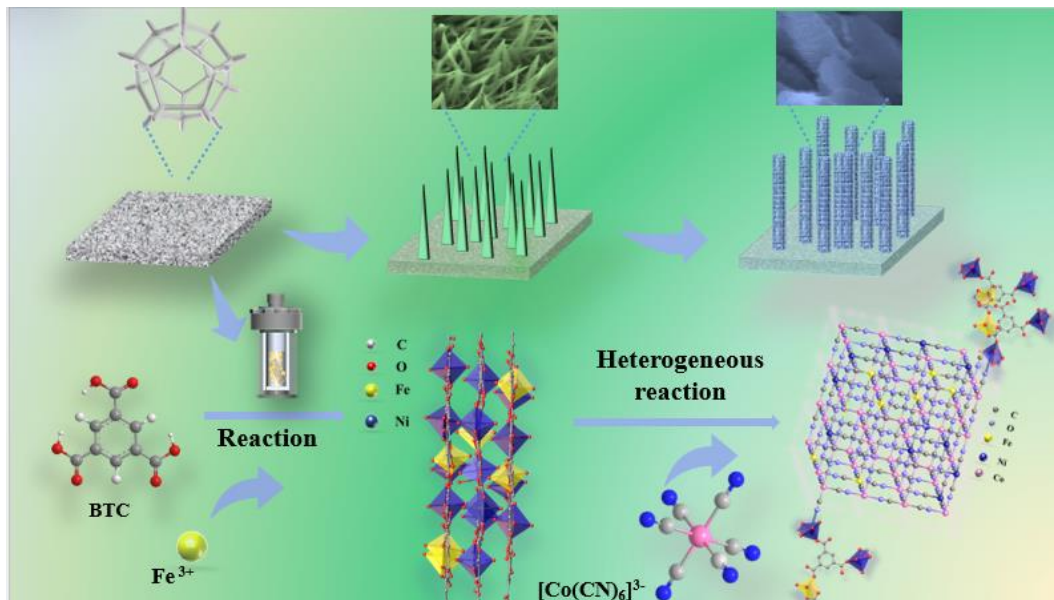


图 4-1 NiFe-MOF/PBA_s 复合材料的生长示意图和简单的合成途径。

Fig. 4-1 Schematic growth diagram of NiFe-MOF/PBA_s composites and a simple synthesis pathway.

如图 4-1 生长示意图所示，1,3,5-苯三甲酸 (BTC) 被用作水热反应的有机配体，利用三价铁离子与基底泡沫镍反应，然后与苯环上的羧基配位，得到长圆锥形的双金属 NiFe-MOF。然后加入 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子与 NiFe-MOF 反应，通过调节反应温度和反应时间，最终得到如图 4-1 所示的颗粒棒状 NiFe-MOF/PBA_s-n-x 异质结构。

图 4-2 a 显示了三价铁离子与基体泡沫镍发生氧化还原反应，然后与苯环上的羧基形成配位，得到具有棒状结构的 NiFe-MOF 材料。NiFe-MOF 与 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子进一步转化后得到 NiFe-MOF/PBA 颗粒棒状结构。由于形貌与材料的超级电容器性能有着密不可分的关系，因此规则均匀的形貌是复合材料获得良好电化学性能的前提条件之一。因此，首先在 160 °C 下进行了不同反应时间的水热反应，以研究样品的形貌 (如图 4-2 b-f 所示)。图 4-2 b-f 分别显示了在 160 °C 下反应 1-24 h 的 NiFe-MOF 的 SEM 照片。随着反应时间的延长，由于 PBA_s 颗粒的积累，复合材料的骨架开始塌陷。因此，将反应时间控制在 6 h 和

12 h。

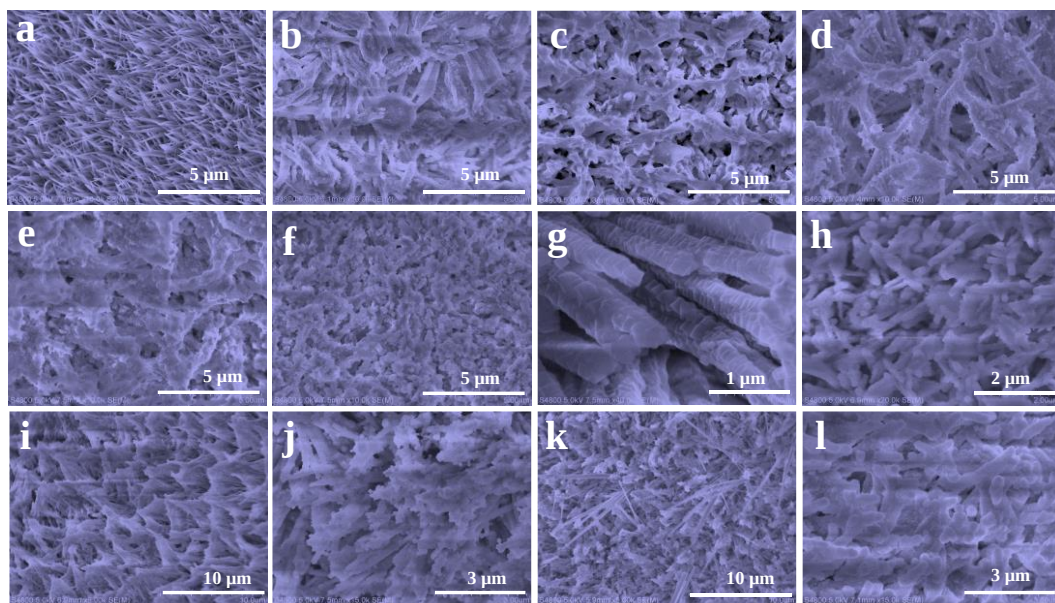


图 4-2 (a) NiFe-MOF; (b) NiFe-MOF/PBAs-1-160; (c) NiFe-MOF/PBAs-2-160; (d) NiFe-MOF/PBAs-6-160; (e) NiFe-MOF/PBAs-12-160; (f) NiFe-MOF/PBAs-24-160; (g) NiFe-MOF/PBAs-6-80; (h) NiFe-MOF/PBAs-12-80; (i) NiFe-MOF/PBAs-6-120; (j) NiFe-MOF/PBAs-12-120; (k) NiFe-MOF/PBAs-6-200; (l) NiFe-MOF/PBAs-12-200 的 SEM 电镜图。

Fig. 4-2 SEM images of (a) NiFe-MOF; (b) NiFe-MOF/PBAs-1-160; (c) NiFe-MOF/PBAs-2-160; (d) NiFe-MOF/PBAs-6-160; (e) NiFe-MOF/PBAs-12-160; (f) NiFe-MOF/PBAs-24-160; (g) NiFe-MOF/PBAs-6-80; (h) NiFe-MOF/PBAs-12-80; (i) NiFe-MOF/PBAs-6-120; (j) NiFe-MOF/PBAs-12-120; (k) NiFe-MOF/PBAs-6-200; (l) NiFe-MOF/PBAs-12-200.

然后，分别在 80 °C、120 °C 和 200 °C 下进行 6 h 和 12 h 的水热反应，并研究材料的形貌和电化学性能。如图 4-2 g 所示是 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的扫描电镜图，图 4-2 h-l 分别是 NiFe-MOF/PBAs-12-80、NiFe-MOF/PBAs-6-120、NiFe-MOF/PBAs-12-120、NiFe-MOF/PBAs-6-200 和 NiFe-MOF/PBAs-12-200 的扫描电镜图。从图中可以看出，在 80 °C 下反应 6 h 后，NiFe-MOF 材料由细长的锥形结构转变为粒状棒状结构，且粒状棒状结构均匀规整。调节反应时间和温度后，形态变得无序和破碎。图 4-2 g 显示了复合 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的扫描电镜图像，从中可以看出， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子与 NiFe-MOF 骨架发生反应，为 PBAs 的生长提供了支撑骨架，因此 PBA 生长在 NiFe-MOF 骨架上，并部分转化形成了异

质结构。为了进一步表征 NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料的结构特征，对其进行了如下表征。

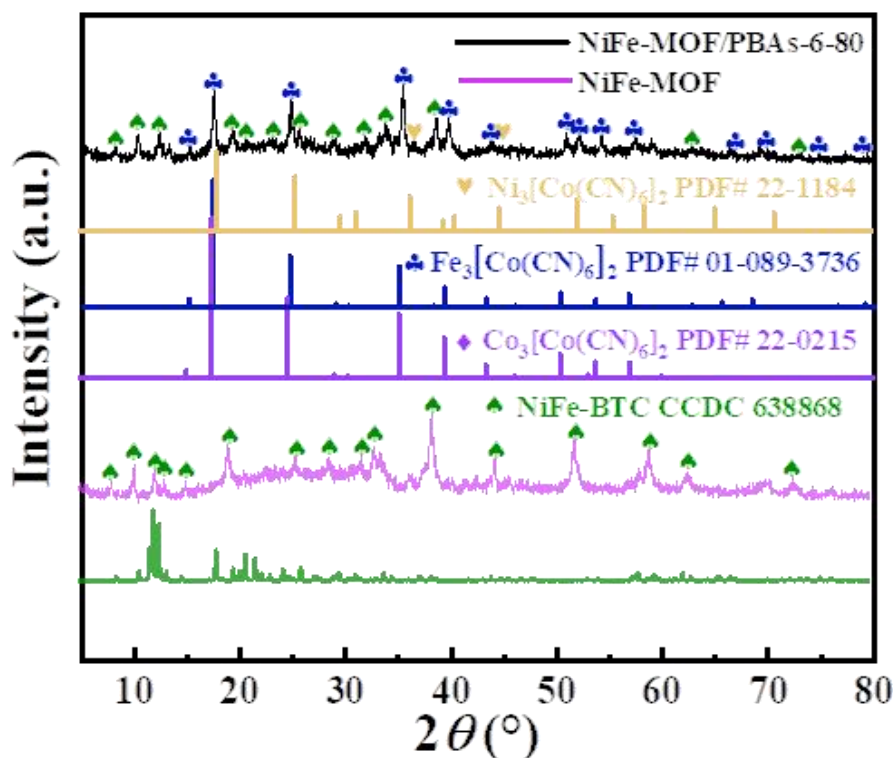


图 4-3 NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的 XRD 图谱。

Fig. 4-3 XRD patterns of NiFe-MOF and NiFe-MOF/PBAs-6-80.

NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的物相结构如图 4-3 的 XRD 图谱。NiFe-MOF 材料的 XRD 特征峰与 NiFe-MOF (CCDC 638868) 基本相同，但在 38.62° 的衍射峰更强，这可能是由于 (204) 晶面的结晶取向更强，为此，对 NiFe-MOF 进行了高分辨率透射和选区电子衍射测试，如图 4-4 所示。从图 4-4 b 和图 4-4 c 可以看出，它具有明显的晶格条纹，经过软件分析，得到与 NiFe-MOF (CCDC 638868) 的 (204) 晶面对应的晶格间距为 0.233 nm，与 38.62° 处的特征峰一致，这表明 NiFe-MOF 的生长有一定的取向。从图 4-3 中可以发现，NiFe-MOF/PBAs-6-80 的 XRD 图谱中的大部分峰与 NiFe-MOF 的 CCDC 638868 峰、 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PDF# 22-0215^[209]、 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PDF# 01-89-3836^[210, 211] 和 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ PDF# 22-1184^[212] 的特征峰一致，表明合成的 PBA 是 NiFeCo-PBA，并且复合材料 NiFe-MOF/PBAs-6-80 成功合成。这也证明了 NiFe-MOF 与 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在反应器中的水热反应是一个部分转化过程，原始的 NiFe-MOF 仍

然保留，转化后得到了 NiFe-MOF/NiFeCo-PBAs，TEM 中的结构特征进一步说明了这一点。

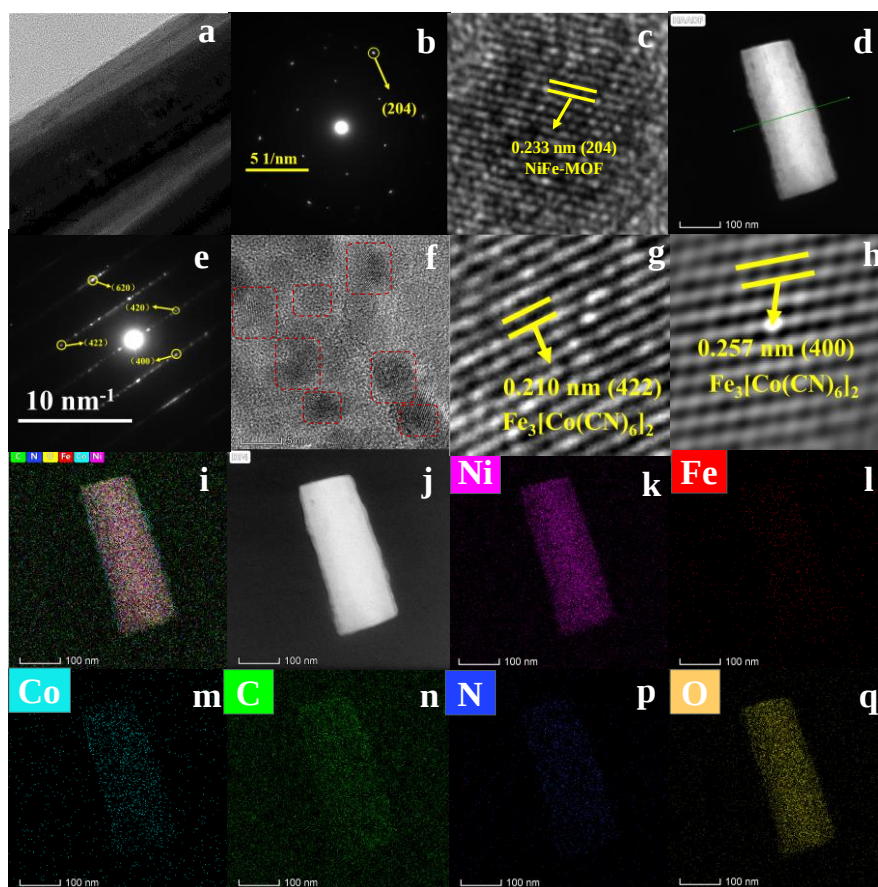


图 4-4 NiFe-MOF 的 (a) TEM 图; (b) 选区电子衍射 (SAED) 图样; (c) 高分辨率 TEM 图像; NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料的 (d) TEM 图像; (e) 选区电子衍射 (SAED) 图样; (f-h) 高分辨率透射电镜; (i-q) Ni、Fe、Co、C、N 和 O 的 HRTEM-EDX 元素图谱。

Fig. 4-4 (a) TEM image; (b) selected area electron diffraction (SAED) pattern; (c) high-resolution TEM image of NiFe-MOF; (d) TEM image; (e) selected area electron diffraction (SAED) pattern; (f-h) high-resolution transmission electron micrographs of Ni, Fe, Co, C, N and O.

利用 TEM、HRTEM、SAED 和元素映射图谱进一步分析了复合材料的结构特征。如图 4-4 d NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料的 TEM 图像所示，可以看出其结构为颗粒棒状结构，与 SEM 图像中的结构一致。通过图 4.4 e 的选区电子衍射图，可以发现衍射环分别对应 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的 (620)、(420)、(400) 和 (422) 晶面，这与图 4-3 中 XRD 标准卡片的对应晶面一致。从图 4-4 f 可以看出，将 NiFe-MOF 转化为 NiFe-MOF/PBAs 后，结构表面出现了许多深色晶格条纹。分

别对应于 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的 (400) 和 (422) 晶面 (图 4-4 g, h)。由于 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的 K_{sp} 为 2.4×10^{-40} , 而 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 和 $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 的 K_{sp} 分别只有 1.4×10^{-32} 和 1.6×10^{-13} , 因此表面上更倾向于生成 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 。NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料中 Ni、Fe、Co、C、N 和 O 的 HRTEM-EDX 元素图谱如图 4-4 i-q 所示, 而图 4-4 l 中 Fe 的元素图谱也证明了 Fe 元素基本浮在材料表面。复合材料 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的内部为 NiFe-MOF, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 经过水热反应后转化为 NiFeCo-PBAs, 这与 XRD 的表征结果一致。

利用 XPS 表征研究了 NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料的化学元素组成和化合价变化。NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料的 XPS 全谱 (如图 4-5 a 所示), NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料除了含有 Ni 2p、Fe 2p、O 1s 和 C 1s 峰外, 还有 Co 2p 和 N 1s 峰。在图 4-5 b 中, NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的高分辨率 Ni 2p 光谱被分为 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 两部分, 分别对应于 873.7 eV 和 856.1 eV 处的两个强烈特征峰, 并伴有二个卫星峰^[213, 214]。图 4-5 c 中 NiFe-MOF XPS 高分辨率的 Fe 2p 光谱被分为 Fe 2p_{3/2} (707.6 eV) 和 Fe 2p_{1/2} (720.7 eV), 以及在 714.2 eV 处的一个伴随的卫星峰。NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料的高分辨率 Fe 2p 光谱被分为 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 两部分, Fe 2p_{1/2} 分别对应于 724.8 eV 和 719.0 eV 处的两个强烈特征峰, Fe 2p_{3/2} 分别对应于 708.3 eV 和 711.4 eV 处的两个强烈特征峰, 而 708.3 eV 和 719.0 eV 两处的特征峰归属于 Fe^{3+} , 而在 714.2 eV 的特征峰则是其的卫星峰^[213, 215]。在图 4-5 d 中, NiFe-MOF/PBAs-6-80 在 781.8 eV 和 797.0 eV 的特征峰分别归属于 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2}, 分别代表 Co^{2+} 和 Co^{3+} , 此外还有二个卫星峰, 分别位于 794.8 eV 和 797.5 eV^[216]。图 4-5 e 显示了 N 1s 的高分辨率光谱, 其中 398.3 eV 处的特征峰代表 Co-N 键, 而 399.3 eV 处的特征峰则属于 C-N 键, 表明存在 PBA, 这也与 XRD 表征的结构一致。图 4-5 f 显示了 NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的 C 1s 高分辨率光谱。C 1s 特征峰可分为三个部分: 284.8 eV 处的特征峰对应于 C-C 键, 286.5 eV 处的特征峰对应于 C-O 键, 288.2 eV 处的特征峰对应于 O=C-O 键。图 4-5 g 中 531.9 eV 处的 O 1s 高分辨率光谱对应于材料的 M-O 键, 533.0 eV 处的特征峰对应于 O=C-O 键。O=C-O 键仍然存在, 这表明复合材料 NiFe-MOF/PBAs-6-80 中存在 NiFe-MOF, 这也证实了 NiFe-MOF/PBAs-6-80 在保留

NiFe-MOF 骨架的基础上发生了部分转化, 获得了异质结构, 这与 XRD 图谱表征的结果一致。

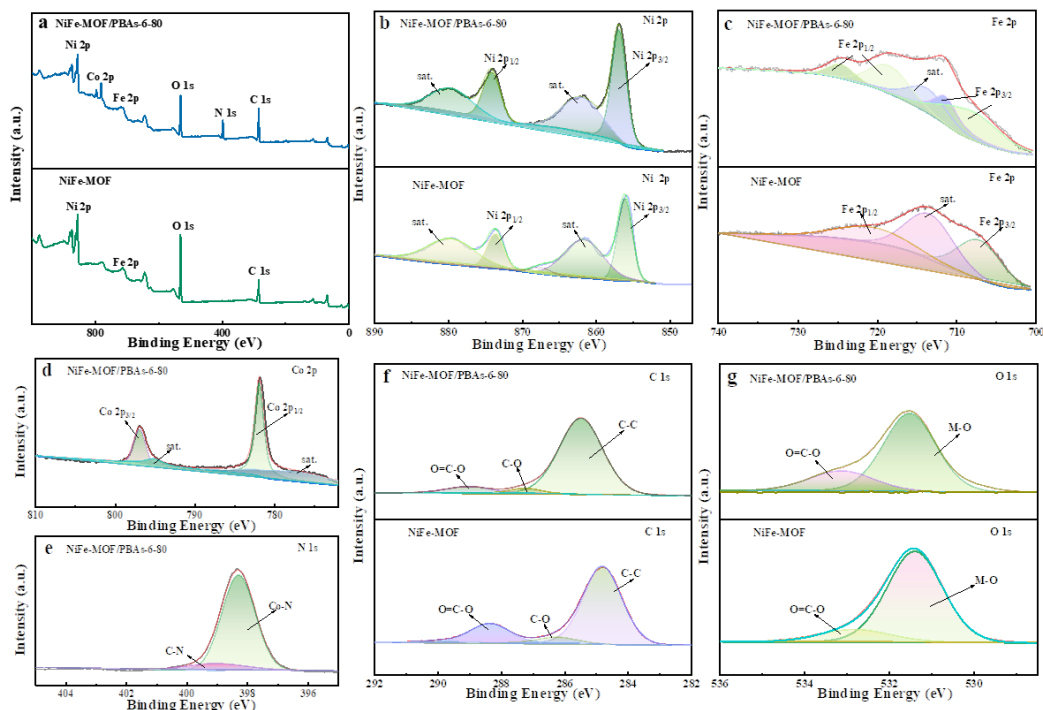


图 4-5 (a) NiFe-MOF 和复合 NiFe-MOF/PBA-6-80 的 XPS 谱图; (b-g) Ni 2p、Fe 2p、Co 2p、C 1s、N 1s 和 O 1s 的高分辨率 XPS 谱图。

Fig. 4-5 (a) survey XPS spectra; (b-g) High-resolution XPS spectra of Ni 2p, Fe 2p, Co 2p, C 1s, N 1s and O 1s for NiFe-MOF and composite NiFe-MOF/PBA-6-80.

4.3.2 电化学性能研究

NiFe-MOF/PBA-6-80 复合材料的 GCD 曲线如图 4.6 a 所示, 根据公式(2) 和 (3) 计算出 NiFe-MOF/PBA-6-80 在电流密度为 $1-10 \text{ A g}^{-1}$ 时的比电容分别为 7625.34 F g^{-1} (4270.19 C g^{-1})、 5961.62 F g^{-1} (3338.51 C g^{-1})、 4894.6 F g^{-1} (2692.03 C g^{-1})、 4238.88 F g^{-1} (2289.26 C g^{-1}) 和 3585.11 F g^{-1} (1971.81 C g^{-1})。而且远高于 NiFe-MOF 本身的比电容, 后者在 1 A g^{-1} 时的比电容仅为 1787.85 F g^{-1} (983.32 C g^{-1})。图 4-6 b 和 c 显示了 NiFe-MOF/PBA-6-80 材料在 $1-50 \text{ mV s}^{-1}$ 时的 CV 曲线, 从图中可以看出, 复合材料的氧化还原电流随着扫描速率的增加而增加, 但极化现象随着扫描速率的增加而越来越明显, 氧化峰和还原峰分别向更高和更低的电位移动。从图 4-6 b 可以发现, 在 0.46 V 和 0.56 V 左右出现了两个明

显的氧化峰。这些峰是 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的价态变化过程所致。

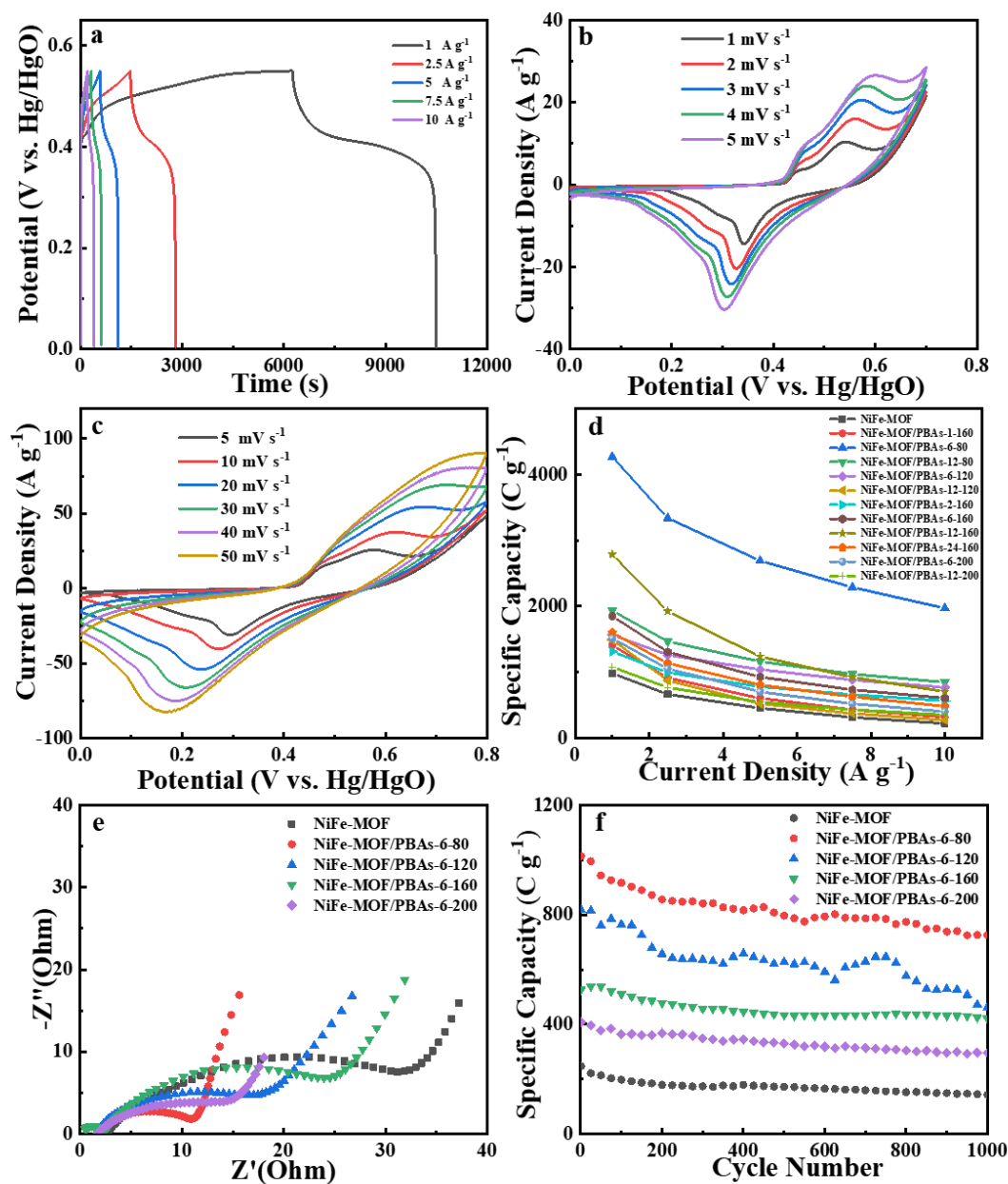


图 4-6 (a) NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合材料在不同电流密度下的 GCD 曲线; (b, c) 不同扫描速度下的 CV 曲线; (d) NiFe-MOF 和 NiFe-MOF/PBAs-6-X 在 10 A g^{-1} 下的倍率性能图; (e) EIS 图和 (f) 循环稳定性曲线。

Fig. 4-6 (a) GCD curves at different current densities; (b, c) CV curves at different sweep speeds of composite NiFe-MOF/PBAs-6-80; (d) Plot of multiplicity performance; (e) EIS plots and (f) cycling plots at 10 A g^{-1} for NiFe-MOF and NiFe-MOF/PBAs-6-X, respectively.

图 4-6 d 显示了不同反应时间和温度下各种复合材料的电容特性，从中可以

看出 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的比电容远高于其他条件下制备的复合材料，这也与其规则的结构有关。图 4-6 e 展示了不同材料在 $0.01-10^5$ Hz 频率下的 EIS 图，当电极测试过程同时受电荷传输和扩散过程控制时，整个测试频域由高频区的半圆和低频区的倾斜直线组成，其中高频区的不完整半圆与电极-电解质界面的电荷传输电阻有关。从图中可以看出，NiFe-MOF/PBAs-6-80 的半圆相对较小， R_{ct} 值较低，因此电荷传输速率较快，比容量较高。随后，使用电化学工作站对该材料进行了 1000 圈 GCD 测试，以测量其循环稳定性。经过 1000 次循环后，NiFe-MOF 的保留率仅为 57.42%，而在与 PBA 复合后，由于双 MOF 之间的协同效应，该材料的稳定性得到了一定程度的提高，达到了 76.93% 的较高稳定性。因此在开发和研究具有良好超级电容器性能的电极材料时，应结合材料的优势，考虑双 MOF 材料的组合，利用两种甚至多种 MOF 结构的协同效应，获得具有良好超级电容器性能的电极材料。

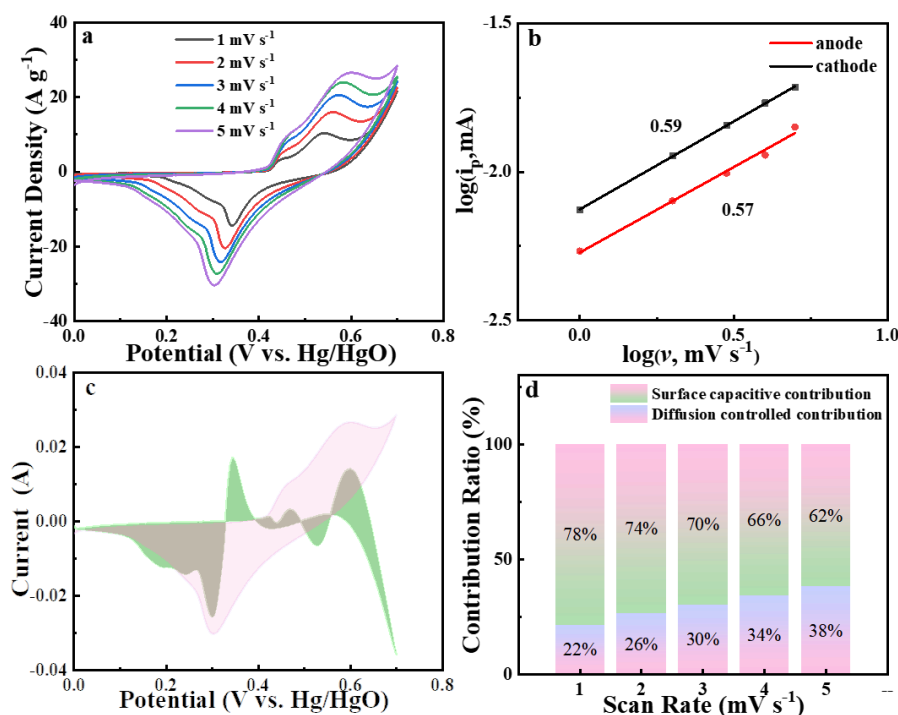


图 4-7 NiFe-MOF/PBAs-6-80 (a) 在 $0.2-1 \text{ mV s}^{-1}$ 时的 CV 曲线; (b) 峰值电流 (i_p) 与扫描速率 (v) 的关系; (c) 1 mV s^{-1} 时的 CV 曲线和 (d) 相应的赝电容贡献。

Fig. 4-7 (a) CV curves; (b) peak current (i_p) versus sweep rate (v); (c) CV curves at 1 mV s^{-1} and (d) the corresponding pseudocapacitive contributions at $0.2-1 \text{ mV s}^{-1}$ of NiFe-MOF/PBAs-6-

为了更深入地分析复合双 MOF 材料的电化学反应，在低扫描速度下进行了 CV 测试。如图 4-7 a 所示，由于极化的影响，随着扫描速度的增加，其氧化峰会逐渐向右移动，而还原峰会逐渐向左移动，而在理想状态下，可逆电极的电位几乎不会随着扫速的改变而改变。在这里，由于测试扫描速度较低，在扫描速度为 $0.2-1 \text{ mV s}^{-1}$ 的区间内基本处于理想状态。利用公式 (6) 进行计算拟合得到图 4-7 b，其拟合斜率分别为 0.54 和 0.59，这是表面控制响应 (法拉第响应) 和双电层电容 (非法拉第响应) 叠加的结果。而赝电容控制实际上是一个快速法拉第过程，即表面控制的本质是电子传输的法拉第过程，而双电层电容的本质是电极表面离子吸附和解吸的非法拉第过程。根据公式 (7) 进行计算拟合，可以得到表面电容控制随扫描速度增加而逐渐增大的柱状，如图 4-7 d 所示。这表明法拉第响应随着扫描速度的增加而加快。

表 4-2 拟合阻抗数据值。

Table 4-2 Fitted impedance data values.

	NiFe-MOF	NiFe-MOF/PBAs-6-80
$R_s (\Omega)$	1.417	1.018
$R_{ct} (\Omega)$	5.375	0.887
$W_{I-R} (\Omega)$	12.13	24.87
$W_{I-T} (\Omega)$	4.98	0.011136
$W_{I-P} (\Omega)$	0.41051	0.49416
$CPE_{I-T} (\Omega)$	0.01065	0.0049672
$CPE_{I-P} (\Omega)$	0.66825	0.77061

图 4-8 a 的示意图显示了 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 器件在 6.0 mol L^{-1} KOH 电解液中的工作机制。在充电过程中，阴离子 (OH^-) 迁移到带相反电荷的正极 NiFe-MOF/PBAs-6-80 上，而阳离子 (K^+) 则迁移到带相反电荷的负极 AC 上。负极上的电荷分离是由于正极表面的氧化反应造成的。由于 NiFe-MOF/PBAs-6-80 电极的异质结构，电极表面可以容纳更多的电子和离子被氧化/分离。在放电过程中，正极表面的氧化离子被还原并分离出来，与负极表面的分离离子一起返回电解液。电子从负极移动到正极，使灯泡发光。如图 4-8 b 所示，NiFe-MOF/PBAs-6-80 复合电极和活性炭电极在 5 mV s^{-1} 时的 CV 曲线是三电极系统的 CV 曲线。从图中可以看出，活性炭和 NiFe-MOF/PBAs-6-80 的 CV 曲线没有重叠，它们的电位窗口分别为 $-1.2-0 \text{ V}$ 和 $0-0.53 \text{ V}$ ，将它们组装在一起可以改善

扣式超级电容器的电位窗口。其次，为了使超级电容器达到最佳性能，应根据实验部分的公式 (3) 平衡正负电极上的电荷。

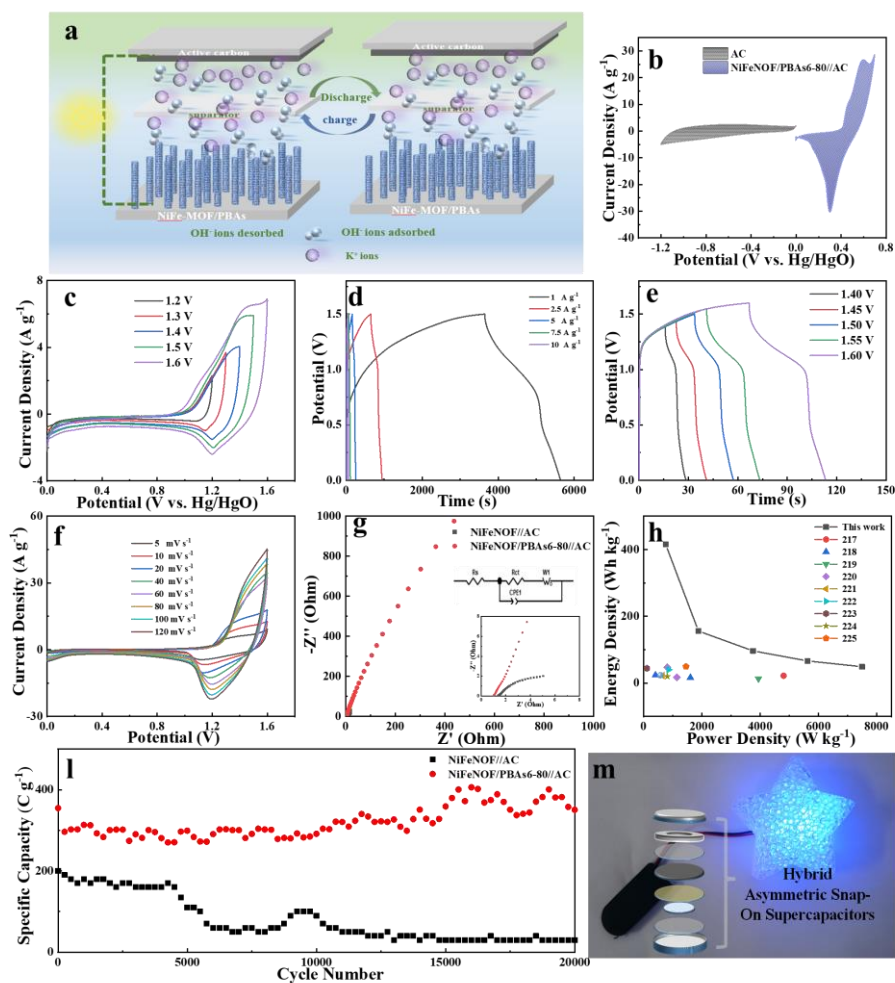


图 4-8 NiFe-MOF/PBA6-80//AC 的 (a)充放电机理示意图; (b) CV 曲线; (c-f) 5 mV s^{-1} 时不同电位下的 CV 曲线, GCD 曲线, 10 A g^{-1} 下的 GCD 曲线; (g) NiFe-MOF //AC 和 NiFe-MOF/PBA6-80//AC 的阻抗曲线 (部分放大图和等效电路图); (h) Ragone 图; (i) NiFe-MOF//AC 和 NiFe-MOF/PBA6-80//AC 在 10 A g^{-1} 下的循环图; (m) 组装和照明示意图。

Fig. 4-8 NiFe-MOF/PBA6-80//AC (a) Charge-discharge mechanism and schematic diagram of the device; (b) CV curves at 5 mV s^{-1} ; (c-f) CV curves at different potentials at 5 mV s^{-1} ; GCD curves, and GCD curves at 10 A g^{-1} ; (g) NiFe-MOF //AC and NiFe-MOF/PBA6-80//AC impedance curves (and their partial magnification and equivalent circuit diagrams); (h) Ragone plots; (i) Cycling diagrams of NiFe-MOF//AC and NiFe-MOF/PBA6-80//AC at 10 A g^{-1} ; (m) Schematic diagrams of assembly and illumination.

为了进一步确定外加电位差,我们以 5 mV s^{-1} 的扫描速率测试了材料在不同外加电位差下的 CV 曲线,如图 4-8 c 所示。当外加电位差从 0.0-1.2 V 变化到 0.0-1.6 V 时, CV 曲线在 1.6 V 时保持稳定。不同电流密度下 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 的 GCD 曲线如图 4.8 d 所示。根据公式 (4) 可以计算出, NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 在 1 A g^{-1} 时的比容量高达 1330.67 F g^{-1} (1996.01 C g^{-1}), 远高于单一 MOF 结构的 NiFe-MOF 材料, 后者在 1 A g^{-1} 时的比容量仅为 547.69 F g^{-1} (876.3 C g^{-1})。然后测试了不同输出电位下的 GCD 曲线, 图 4-8 e (10 A g^{-1}) 所示。当输出电位差从 0.0-1.3 V 变化到 0.0-1.5 V 时, 电流密度、放电时间和比容量呈线性增长。图 4.8 f 显示了 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 在不同扫描速度 ($5-120 \text{ mV s}^{-1}$) 下的 CV 曲线, 随着扫描速度的增加, CV 曲线的面积变大, 阳极峰的极化也越来越明显。

图 4-8 g 显示了 NiFe-MOF//AC 和 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 材料的阻抗图, 图中的缩小图分别是软件模拟的器件等效电路图和 EIS 的局部放大图、从 EIS 的局部放大图可以看出, NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 的 R_s 小于 NiFe-MOF//AC。如表 4-2 所示, NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 的 R_s 和 R_{ct} 分别为 1.018Ω 和 0.887Ω , 小于 NiFe-MOF//AC 的 R_s 和 R_{ct} (1.417Ω 和 5.375Ω)。因此, NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 具有更高的电荷传输能力和更好的超级电容器性能。图 4-8 h 显示了 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 和 Ref. 118, Ref. 217-Ref. 225 中其他类似材料的能量密度与功率密度的对比示意图。相比之下, 该装置的能量密度更高, 达到 $749.99 \text{ Wh kg}^{-1}$, 功率密度为 415.85 W kg^{-1} 。然后对该装置进行了长期循环稳定性测试 (如图 4-8 i 所示), 在 20000 次循环后, NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 只衰减了 1.14%, 而 NiFe-MOF//AC 的比容量在 20000 次循环后几乎为零。但 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 在 15000 - 20000 圈循环之间, 比容量有较大的浮动, 这可能是由于器件即将耗尽, 活性物质上的电荷自消耗, 导致其比容量发生浮动, 且在 20000 圈后, 由于活性物质的失活, 器件的循环性能发生了较大的下降。图 4-8 m 是该装置的装配示意图, 以及点亮星形灯的示意图。这表明 NiFe-MOF/PBAs-6-80//AC 具有良好的应用前景, 双 MOF 或多 MOF 的组合有助于解决单一 MOF 缺陷的问题, 并利用各组分间的协同效应制备出能量密度高、功率密度大和稳定性好的超级电容器电极材料。

4.4 小结

总之，利用三价铁离子蚀刻泡沫镍，并与有机配体 BTC 反应得到长锥形双金属 MOF 骨架 NiFe-MOF，然后引入 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子将其进一步转化为 PBA，得到了双 MOFs 结构 NiFe-MOF/PBA。由于 MOF-to-MOF 结构可以依次集成不同的 MOF 的特性，从而具有比单一的 NiFe-MOF 具有更好的性能。由于 NiFe-MOF 和 PBAs 结构之间的协同效应，NiFe-MOF/PBAs 具有优异的电化学性能。在 1 A g^{-1} 的条件下，比容量为 7625.34 F g^{-1} (4270.19 C g^{-1})。将这些复合材料组装成混合非对称扣式超级电容器装置时，在电流密度为 1 A g^{-1} 时，比电容为 1330.67 F g^{-1} (1996.01 C g^{-1})；在能量密度为 $749.99 \text{ Wh kg}^{-1}$ 时，功率密度为 415.85 W kg^{-1} ；在 10 A g^{-1} 下循环 20000 次后，衰减率仅为 1.14%。这些结果表明，与简单的 MOF 材料相比，双 MOF 复合材料的复杂结构不仅在结构上具有多功能性，而且由于多种结构之间的协同效应，在实际应用中具有很大的潜力，尤其是在储能方面。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文以类普鲁士蓝为主体，制备了不同基底上生长的类普鲁士蓝复合材料，并且探究电极材料的超电容性能。在泡沫铜上生长氢氧化铜，然后进一步原位转化合成 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料；在泡沫镍上引入铁离子合成铁掺杂的氢氧化镍，然后进一步原位转化合成 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料；在泡沫镍上合成双金属 MOF，然后进一步原位转化合成 $\text{NiFe-MOF}/\text{PBAs}$ 复合材料。以上的合成策略制备的类普鲁士蓝及复合材料均显示出了较好的超电容性能。主要结论如下：

(1) 采用溶液法，在泡沫铜基底上形成氢氧化铜纳米线阵列结构，再进一步在水热条件下转换成 PBAs，PBAs 的高比表面积和高孔隙率为电子和离子传输提供了更多的传输通道，从而弥补了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 活性位点少的缺陷。利用二者之间的协同效应，得到了具有良好电化学性能的异质结构电极材料 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 。该复合材料的比电容达到 896.69 F g^{-1} (564.91 C g^{-1}) 在 1 A g^{-1} 的条件下，远高于单独的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 材料在 1 A g^{-1} 的条件下仅为 285.62 F g^{-1} (179.94 C g^{-1}) 的比电容。由 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 的异质结构组装而成的混合非对称扣式超级电容器具有较大的能量密度和功率密度以及优异的循环性能，在 1 A g^{-1} 时的比电容为 966.09 F g^{-1} (1159.31 C g^{-1})，功率密度为 599.99 W kg^{-1} ，能量密度为 $193.21 \text{ W h kg}^{-1}$ 。此外，经过 6000 次充放电循环后，电容保持率达到 99.67%。

(2) 利用 Fe^{3+} 离子蚀刻泡沫镍得到的 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2$ 阵列，再进一步转化成 PBAs，合成的 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构由于两种成分的优势协同作用，得到了具有丰富活性位点、高比电容和良好循环稳定性的 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构。该异质结构在 1 A g^{-1} 时达到 3324.1 F g^{-1} (1529.09 C g^{-1})。此外，在组装成 ASC 器件后， 1 A g^{-1} 时的比电容为 851.1 F g^{-1} (1191.54 C g^{-1})，在功率密度为 699.9 W kg^{-1} 时，能量密度为 $231.7 \text{ W h kg}^{-1}$ ， $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs-12h}/\text{AC}$ 在 6000 次循环后保持了 100.2% 的稳定性。

(3) 利用 Fe^{3+} 离子蚀刻泡沫镍，并与有机配体 BTC 反应得到长锥形双金属 MOF 骨架 NiFe-MOF ，然后引入 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子将其进一步转化为 PBA，得到

了双 MOFs 结构 NiFe-MOF/PBA。由于 MOF-to-MOF 结构可以依次集成不同的 MOF，因此这种双 MOF 复合材料 NiFe-MOF/PBA 可以有效地集成双 MOF，从而比单一的 NiFe-MOF 具有更好的性能。由于 NiFe-MOF 和 PBAs 结构之间的协同效应，NiFe-MOF/PBAs 具有优异的电化学性能。在 1 A g^{-1} 的条件下，比容量为 7625.34 F g^{-1} (4270.19 C g^{-1})。将这些复合材料组装成混合非对称扣式超级电容器装置时，在电流密度为 1 A g^{-1} 时，比电容为 1330.67 F g^{-1} (1996.01 C g^{-1})；在能量密度为 $749.99 \text{ Wh kg}^{-1}$ 时，功率密度为 415.85 W kg^{-1} ；在 10 A g^{-1} 下循环 20000 次后，衰减率仅为 1.14%。

5.2 展望

本论文以类普鲁士蓝为主体材料，制备了不同基底上生长的类普鲁士蓝复合材料，所制备的材料直接作为超级电容器正极材料，表现出了较好的超电容性能。但上述研究工作仍可以深入探究讨论。

(1) 本文以泡沫铜为基底合成了 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料，铜基材料组装成器件过后会存在电压窗口过低的情况。本文转化合成 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 复合材料后，也并未完全改善这个问题，可以在后续工作中探究其电压窗口低的机理以及改善条件。

(2) 本文以泡沫镍为基底，引入铁离子作为掺杂剂，合成 $\text{Fe-Ni}(\text{OH})_2/\text{PBAs}$ 异质结构和 NiFe-MOF/PBAs 复合材料，未对其产物的 Ni、Fe 和 Co 的掺杂比进行更加精细的定量分析，可以在后续工作中探究不同掺杂比例的铁元素和镍元素比例对其超电容性能的影响。

(3) 可以通过原位表征以及理论计算，研究金属离子之间的协同作用、PBA 形成过程以及电化学反应机理，为合成高效稳定的电极材料提供深层的理论基础。

参考文献

- [1] S. Chakraborty, K. Battioui, T. Beke-Somfai, Peptide-Based Assemblies for Supercapacitor Applications[J]. *Small Science*, 2024, 2300217.
- [2] A. Kazemi, F. Manteghi, Z. Tehrani, Metal Electrocatalysts for Hydrogen Production in Water Splitting[J]. *ACS Omega*, 2024, 9, 7, 7310–7335.
- [3] B. Tawiah, R. K. Seidu, B. K. Asinyo, B. Fei, A Review of Fiber-Based Supercapacitors and Sensors for Energy-Autonomous Systems[J]. *Journal Of Power Sources*, 2024, 595, 234069.
- [4] Y. Zhu, F. Xu, L. Sun, J. Lao, Q. Shao, Y. Luo, S. Fang, Y. Chen, C. Yu, H. Chu, H. Pan, Z. Cao, J. Zeng, 3d Nanocubes Nico-PBA Sulfide for High-Performance Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 478, 143866.
- [5] P. O. Anikpa, A. U. Mee, A. C. Nwanya, A. C. Nkele, D. B. Malavekar, R. U. Osuji, N. Nwulu, C. D. Lokhande, F. I. Ezema, Asymmetric Supercapacitor Performance of Hydrothermally-Synthesized MWCNT-Wo₃ Composite Electrode[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81, 11043.
- [6] G. N. T. Garland, R. Kaveti, A. J. Bandodkar, Biofluid-Activated Biofuel Cells, Batteries and Supercapacitors: A Comprehensive Review[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35, 14386.
- [7] I. Marriam, Y. Wang, M. Tebyetekerwa, Polyindole, Batteries and Supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33, 336-359.
- [8] A. Amiri, A. Bruno And A. A. Polycarpou, Configuration-Dependent Stretchable All-Solid-State Supercapacitors, Hybrid Supercapacitors[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5, e30.
- [9] K. Rajendran, K. Lolupiman, M. Okhawilai, T. Helen Annal, S. Kheawhom, P. Tan and J. Qin, Synthesis, Formation Mechanism and Supercapacitor Performance of MoS₂/Mo₂C/C Nanofibers[J]. *Journal Of Alloys and Compounds*, 2024, 980, 173549.
- [10] X. Cui, X. Yang, Z. Liu, W. Jiang, J. Wan, Y. Liu and F. Ma, Construction of CoNi₂S₄/Co₉S₈@Co₄S₃ Nanocubes Derived from Ni-Co Prussian Blue Analogues@Cobalt Carbonate Hydroxide Core–Shell Heterostructure for Asymmetric Supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 661, 614-628.
- [11] Z. Zhang, C. Liu, S. Fan, Power Generation by Thermal Evaporation Based on A Button Supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16, 8, 9980–9988.
- [12] H. Kolavada, P. N. Gajjar and S. K. Gupta, Unraveling Quantum Capacitance in Supercapacitors: Energy Storage Applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 8, 11035.
- [13] A. Shukla and T. Prem Kumar, Electrochemistry: Retrospect and Prospects Israel[J]. *Journal of Chemistry*, 2020, 61, 20-151.
- [14] A. Eftekhari, Surface Diffusion and Adsorption in Supercapacitors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7, 3692-3701.
- [15] Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn and R. B. Kaner, Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118, 9233-

9280.

- [16] S. Kondrat, A. Kornyshev and R. Qiao, Two Tributaries of the Electrical Double Layer[J]. *Journal of Physics; Condensed Matter*, 2016, 28, 460301.
- [17] D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, Ruthenium Dioxide: A New Electrode Material. I. Behaviour in Acid Solutions of Inert Electrolytes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1974, 4, 57-67.
- [18] S. Hadzi-Jordanov, Angerstein-Kozłowska, M. Vukovič, B. E. Conway, Reversibility and Growth Behavior of Surface Oxide Films at Ruthenium Electrodes[J]. *J. Electrochem. Soc: Electrochemical Science and Technology*, 1978, 125, 9, 1471-1480.
- [19] A. Afif, S. M. Rahman, A. T. Azad, Advanced Materials and Technologies for Hybrid Supercapacitors for Energy Storage-A Review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 25, 100852.
- [20] A. Burke, Ultracapacitors: Why, How, And Where Is the Technology[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 91, 37-50.
- [21] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7, 5.
- [22] B. E. Conway, Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1982, 11, 3.
- [23] B. E. Conway, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138, 1539.
- [24] I-C. Liu, W. G. Pell, And B. E. Conway, Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145, 6, 1883.
- [25] O. Karatum, E. Yildiz, H. N. Kaleli, A. Sahin, B. Ulgut and S. Nizamoglu, RuO₂ Supercapacitor Enables Flexible, Safe, And Efficient Optoelectronic Neural Interface[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32, 31.
- [26] F. Yang, K. Zhang, W. Li and K. Xu, Structure-Designed Synthesis of Hierarchical NiCo₂O₄@NiO Composites for High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556, 386-391.
- [27] S. Q. Zheng, S. S. Lim, C. Y. Foo, C. Y. Haw, W. S. Chiu, C. H. Chia and P. S. Khiew, Fabrication of Sodium and MoS₂ Incorporated NiO and Carbon Nanostructures for Advanced Supercapacitor Application[J]. *Journal Of Energy Storage*, 2023, 63, 106980.
- [28] S. Adhikari, S. Selvaraj, S. H. Ji and D. H. Kim, Encapsulation of Co₃O₄ Nancone Arrays Via Ultrathin NiO for Superior Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. *Small*, 2020, 16, 2005414.
- [29] J. Lee, T. S. Lim, S. G. Jo, S. Jeong, H.-J. Paik, I. W. Ock, S. Lee, K. J. Yu and J. W. Lee, Phase Controlled Fe₂N@Fe₃O₄ Core-Shell Nanoparticles Hybridized with Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide for Boosted Charge Transfer in Asymmetric Supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476, 146515.
- [30] L. Ojeda, A. Encinas, A. Zakhidov, A. I. Oliva, G. Gonzalez-Contreras, S. Diaz and J. Oliva, Recycled Magnetic Materials (BaFe₁₂O₁₉ and Fe₃O₄) for the Enhancement of Capacitance/Energy-

- Density in Graphene Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72, 108733.
- [31] S. Sahoo, G. Dhakal, W. K. Kim, Y. R. Lee and J.-J. Shim, Unidirectional Growth of Polyaniline on 3D CoO Nanowires for Aqueous Asymmetric Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73, 109061.
- [32] J. Qian, J. Xu, Z. Lu and Y. Wang, Preparation of Nanosphere-Interspersed Flower-Like Heterostructure of $\text{ZnS/ZnCo}_2\text{S}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Its Application for Asymmetric Solid-State Supercapacitor[J]. *Journal Of Energy Storage*, 2023, 69, 107945.
- [33] L. Ma, C. Kang, L. Fu, S. Cao, H. Zhu and Q. Liu, Core-Shell $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanoflowers as Battery-Type Supercapacitor Electrodes with High Rate and Capacitance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613, 244-255.
- [34] X. Wu, F. Zeng, X. Song, X. Sha, H. Zhou, X. Zhang, Z. Liu, M. Yu and C. Jiang, In-Situ Growth of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanoplates on Highly Oxidized Graphene for All-Solid-State Flexible Supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456, 140947.
- [35] Q. Ding, J. Yin, J. Li, S. Li, C. Chen, S. Sun, Y. Xu and H. Li, Construction of Flower/Polyhedron Hierarchical $\text{BiVO}_4/\text{Mo-NiFe-LDH}$ Nanocomposite Electrode for Advanced Asymmetric Supercapacitors[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 36, 101935.
- [36] L. Ma, C. Kang, L. Fu, S. Cao, H. Zhu and Q. Liu, Green Supercapacitors: Latest Developments and Perspectives in the Pursuit of Sustainability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613, 244-255.
- [37] P. Tang, W. Tan, G. Deng, Y. Zhang, S. Xu, Q. Wang, G. Li, J. Zhu, Q. Dou and X. Yan, Understanding Pseudocapacitance Mechanisms by Synchrotron X-Ray Analytical Techniques[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6, e12619.
- [38] X. Wu, H. Yang, M. Yu, J. Liu and S. Li, Design Principles of High-Voltage Aqueous Supercapacitors[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21, 100739.
- [39] B. E. Conway, H. A. Kozłowska, The Electrochemical Study of Multiple-State Adsorption in Monolayers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1981, 14, 2, 49-56.
- [40] X. Wang, Y. Wang, J. Hao, Y. Liu, H. Xiao, Y. Ma, L. Chen, Y. Huang and G. Yuan, Pseudocapacitive Zinc Cation Intercalation with Superior Kinetics Enabled by Atomically Thin V_2O_5 Nanobelts for Quasi-Solid-State Microbatteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50, 454-463.
- [41] B. E. Conway, In Proc. Symp. On Electrochemical Capacitors[J]. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 1996, 15, 95-29.
- [42] A. Khojastehnezhad, K. Rhili, M. K. Shehab, H. Gamraoui, Z. Peng, A. Samih Eldouhaibi, R. Touzani, B. Hammouti, H. M. El-Kaderi and M. Sijaj, Rapid, Mild, and Catalytic Synthesis of 2D and 3D COFs with Promising Supercapacitor Applications[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6, 12216-12225.
- [43] N. An, Z. Guo, C. Guo, M. Wei, D. Sun, Y. He, W. Li, L. Zhou, Z. Hu and X. Dong, A Novel COF/MXene Film Electrode with Fast Redox Kinetics for High-Performance Flexible

- Supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458, 141434.
- [44] J. Li, X. Jing, Q. Li, S. Li, X. Gao, X. Feng and B. Wang, Bulk COFs and COF Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49, 3565-3604.
- [45] M. Hu, H. Zhang, T. Hu, B. Fan, X. Wang and Z. Li, Emerging 2D Mxenes for Supercapacitors: Status, Challenges and Prospects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49, 6666-6693.
- [46] D. Sheberla, J. C. Bachman, J. S. Elias, C.-J. Sun, Y. Shao-Horn and M. Dincă, Conductive MOF Electrodes for Stable Supercapacitors with High Areal Capacitance[J]. *Nature Materials*, 2016, 16, 220-224.
- [47] M. I. Anwar, M. Asad, L. Ma, W. Zhang, A. Abbas, M. Y. Khan, M. Zeeshan, A. Khatoon, R. Gao, S. Manzoor, M. Naeem Ashiq, S. Hussain, M. Shahid and G. Yang, Nitrogenous MOFs and Their Composites as High-Performance Electrode Material for Supercapacitors: Recent Advances and Perspectives[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 478, 214967.
- [48] L. Winkless, Roll-to-Roll Synthesis of CNT Supercapacitor Electrodes[J]. *Materials Today*, 2014, 17, 7.
- [49] L. Liu, Z. Niu and J. Chen, Unconventional Supercapacitors from Nanocarbon-Based Electrode Materials to Device Configurations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45, 4340-4363.
- [50] E. Lizundia, D. Puglia, T.-D. Nguyen and I. Armentano, Cellulose Nanocrystal Based Multifunctional Nanohybrids[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 112, 100668.
- [51] S. Shi, G. Wan, L. Wu, Z. He, K. Wang, Y. Tang, X. Xu and G. Wang, Ultrathin Manganese Oxide Nanosheets Uniformly Coating on Carbon Nanocoils as High-Performance Asymmetric Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537, 142-150.
- [52] J. W. Kim, H. Park, G. Lee, Y. R. Jeong, S. Y. Hong, K. Keum, J. Yoon, M. S. Kim and J. S. Ha, Paper-Like, Thin, Foldable, And Self-Healable Electronics Based on PVA/CNC Nanocomposite Film[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29, 1905968.
- [53] S. Haldar, D. Rase, P. Shekhar, C. Jain, C. P. Vinod, E. Zhang, L. Shupletsov, S. Kaskel and R. Vaidhyanathan, Incorporating Conducting Polypyrrole into a Polyimide COF for Carbon-Free Ultra-High Energy Supercapacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12, 2200754.
- [54] X. Wang, Q. Li, L. Zhang, Z. Hu, L. Yu, T. Jiang, C. Lu, C. Yan, J. Sun and Z. Liu, Caging Nb₂O₅ Nanowires in Pecvd-Derived Graphene Capsules Toward Bendable Sodium-Ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30, 1800963.
- [55] X. Su, C. Ye, X. Li, M. Guo, R. Cao, K. Ni and Y. Zhu, Heterogeneous Stacking Carbon Films for Optimized Supercapacitor Performance[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50, 365-372.
- [56] H. Huang, Y. Zhao, T. Cong, C. Li, N. Wen, X. Zuo, Y. Guo, H. Zhang, Z. Fan and L. Pan, Flexible and Alternately Layered High-Loading Film Electrode Based on 3D Carbon Nanocoils and Pedot: Pss aor High-Energy-Density Supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32, 2110777.
- [57] Z. Zhao, K. Xia, Y. Hou, Q. Zhang, Z. Ye and J. Lu, Designing Flexible, Smart and Self-

- Sustainable Supercapacitors for Portable/Wearable Electronics: from Conductive Polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50, 12702-12743.
- [58] Z. Xiong, Y. Cao, W.-J. Jiang, L. Zu, Q. Liang and D. Li, Shearing Induced Ordered Structures in Two-Dimensional Nanomaterials-Based Electrodes for Boosted Pseudocapacitive Kinetics[J]. Energy Storage Materials, 2022, 53, 444-452.
- [59] X. Luo, Y. Liang, W. Weng, Z. Hu, Y. Zhang, J. Yang, L. Yang and M. Zhu, Polypyrrole-Coated Carbon Nanotube/Cotton Hybrid Fabric with High Areal Capacitance for Flexible Quasi-Solid-State Supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2020, 33, 11-17.
- [60] Y. Lu, Z. Gao, Q. Yang, C. Xiong and G.-H. Hu, 3.6 V High-Voltage Symmetrical Supercapacitor Based on Reduced Graphene Oxide/Polythiophene Aerogels with Uniform Dispersion[J]. Journal Of Energy Storage, 2023, 72, 100224.
- [61] R. Liu, A. Zhou, X. Zhang, J. Mu, H. Che, Y. Wang, T.-T. Wang, Z. Zhang and Z. Kou, Fundamentals, Advances and Challenges of Transition Metal Compounds-Based Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412, 120611.
- [62] B. E. Conway, Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138, 1539.
- [63] H. Huang and M. Niederberger, Towards Fast-Charging Technologies in Li^+/Na^+ Storage: from the Perspectives of Pseudocapacitive Materials and Non-Aqueous Hybrid Capacitors[J]. Nanoscale, 2019, 11, 19225-19240.
- [64] S. Zheng, X. Li, B. Yan, Q. Hu, Y. Xu, X. Xiao, H. Xue and H. Pang, Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1602733.
- [65] Y. Zhang, W. He, J. Li, Y. Zhang, J. Yang, T. Zeng and N. Yang, Role of Anion on the Electrochemical Performance of Mnco Chalcogenides[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72, 100118.
- [66] W. J. Liu, X. Hu, H. C. Li and H. Q. Yu, Pseudocapacitive Ni-Co-Fe Hydroxides/N-Doped Carbon Nanoplates-Based Electrocatalyst for Efficient Oxygen Evolution[J]. Small, 2018, 14, 1801878.
- [67] H. Li, Y. Gao, C. Wang and G. Yang, A Simple Electrochemical Route to Access Amorphous Mixed-Metal Hydroxides for Supercapacitor Electrode Materials[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 5, 1401767.
- [68] Z. Cao, R. Momen, S. Tao, D. Xiong, Z. Song, X. Xiao, W. Deng, H. Hou, S. Yasar, S. Altin, F. Bulut, G. Zou and X. Ji, Metal–Organic Framework Materials for Electrochemical Supercapacitors[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14, 181.
- [69] P. E. Lokhande, S. Kulkarni, S. Chakrabarti, H. M. Pathan, M. Sindhu, D. Kumar, J. Singh, A. Kumar, Y. Kumar Mishra, D.-C. Toncu, M. Syväjärvi, A. Sharma And A. Tiwari, The Progress and Roadmap of Metal–Organic Frameworks for High-Performance Supercapacitors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 473, 214771.

- [70] A. Ma, H. Cong, H. Deng, Multivariate MOF for Optimizing Atmospheric Water Harvesting[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7, 575-577.
- [71] G. Li, K. Zhang and T. Tsuru, Two-Dimensional Covalent Organic Framework (COF) Membranes Fabricated Via the Assembly of Exfoliated COF Nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 8433-8436.
- [72] Y. Gogotsi and B. Anasori, The Rise of Mxenes[J]. *ACS Nano*, 2019, 13, 8491-8494.
- [73] M. Seredych, C. E. Shuck, D. Pinto, M. Alhabeb, E. Precetti, G. Deysher, B. Anasori, N. Kurra and Y. Gogotsi, High-Temperature Behavior and Surface Chemistry of Carbide Mxenes Studied by Thermal Analysis[J]. *Chemistry Of Materials*, 2019, 31, 3324-3332.
- [74] X. Li, X. Ma, Y. Hou, Z. Zhang, Y. Lu, Z. Huang, G. Liang, M. Li, Q. Yang, J. Ma, N. Li, B. Dong, Q. Huang, F. Chen, J. Fan and C. Zhi, Intrinsic Voltage Plateau of a Nb₂CT_x MXene Cathode in an Aqueous Electrolyte Induced by High-Voltage Scanning[J]. *Joule*, 2021, 5, 2993-3005.
- [75] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, Metal–Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307, 361-381.
- [76] Z. Qin, Y. Li and N. Gu, Progress in Applications of Prussian Blue Nanoparticles in Biomedicine[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7, 1800347.
- [77] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, Ib W. Petter, A. Ludi, The Crystal Structure of Prussian Blue: Fe₄[Fe(CN)₆]₃·H₂O[J]. *Inorganic Chemistry*, 1977, 16, 2705.
- [78] G. Dacarro, A. Taglietti And P. Pallavicini, Prussian Blue Nanoparticles as a Versatile Photothermal Tool[J]. *Molecules*, 2018, 23, 1414.
- [79] M. B. Zakaria and T. Chikyow, Recent Advances in Prussian Blue and Prussian Blue Analogues: Synthesis and Thermal Treatments[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 352, 328-345.
- [80] C. M. Kareis, S. H. Lapidus, J.-H. Her, P. W. Stephens and J. S. Miller, Non-Prussian Blue Structures and Magnetic Ordering of Na₂Mn^{II}[Mn^{II}(CN)₆] And Na₂Mn^{II}[Mn^{II}(CN)₆]·2H₂O[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 2246-2254.
- [81] H. W. Lee, R. Y. Wang, M. Pasta, S. Woo Lee, N. Liu and Y. Cui, Manganese Hexacyanomanganate Open Framework as a High-Capacity Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5, 1-5.
- [82] P. Xiong, G. Zeng, L. Zeng and M. Wei, Prussian Blue Analogues Mn[Fe(CN)₆]_{0.6667}·N₂O Cubes as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44, 16746-16751.
- [83] K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone and M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials, Pasta[J]. *Joule*, 2018, 2, 1950-1960.
- [84] J. Cattermull, N. Roth, S. J. Cassidy, M. Pasta and A. L. Goodwin, K-Ion Slides in Prussian Blue Analogues[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145, 24249-24259.
- [85] T. N. Vo, J. E. Kang, H. Lee, S. W. Lee, S. K. Ahn, J. Hur and I. T. Kim, Ultra-Stable Calcium Ion Batteries with Prussian Blue Nanodisks[J]. *Ecomat*, 2022, 5, 1-12.

- [86] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena And R. Mysyk, Review on Supercapacitors: Technologies and Materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58, 1189-1206.
- [87] F. Ma, Q. Li, T. Wang, H. Zhang and G. Wu, Energy Storage Materials Derived from Prussian Blue Analogues[J]. Science Bulletin, 2017, 62, 358-368.
- [88] M. Fayaz, W. Lai, J. Li, W. Chen, X. Luo, Z. Wang, Y. Chen, D. Li, S. M. Abbas and Y. Chen, Prussian Blue Analogues and Their Derived Materials for Electrochemical Energy Storage: Promises and Challenges[J]. Materials Research Bulletin, 2024, 170, 112593.
- [89] J. Chen, L. Wei, A. Mahmood, Z. Pei, Z. Zhou, X. Chen and Y. Chen, Prussian Blue, Its Analogues and Their Derived Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25, 585-612.
- [90] N. Kitchamsetti, A Review on Recent Advances in Prussian Blue, Its Analogues, and Their Derived Materials as Electrodes for High Performance Supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 73, 108958.
- [91] M. A. Lumley, D.-H. Nam and K.-S. Choi, Elucidating Structure–Composition–Property Relationships of Ni-Based Prussian Blue Analogues for Electrochemical Seawater Desalination[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12, 36014-36025.
- [92] P. Padigi, J. Thiebes, M. Swan, G. Goncher, D. Evans and R. Solanki, Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 166, 32-39.
- [93] S. Adak, L. L. Daemen, M. Hartl, D. Williams, J. Summerhill and H. Nakotte, Thermal Expansion in 3d-Metal Prussian Blue Analogs—a Survey Study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184, 2854-2861.
- [94] H. Ming, N. L. K. Torad, Y.-D. Chiang, K. C. W. Wu and Y. Yamauchi, Size-and Shape-Controlled Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles by a Polyvinylpyrrolidone-Assisted Crystallization Process[J]. Crystengcomm, 2012, 14, 3387-3396.
- [95] R. Mchale, N. Ghasdian, Y. Liu, H. Wang, Y. Miao and X. Wang, Synthesis of Prussian Blue Coordination Polymer Nanocubes Via Confinement of The Polymerization Field Using Miniemulsion Periphery Polymerization (MEPP) [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 31, 856-860.
- [96] M. Cao, X. Wu, X. He And C. Hu, Shape-Controlled Synthesis of Prussian Blue Analogue $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ Nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2005, 17, 2241-2243.
- [97] R. Mchale, Y. Liu, N. Ghasdian, N. S. Hondow, S. Ye, Y. Lu, R. Brydson and X. Wang, Dual Lanthanide Role in The Designed Synthesis of Hollow Metal Coordination (Prussian Blue Analogue) Nanocages with Large Internal Cavity and Mesoporous Cage[J]. Nanoscale, 2011, 3, 3685-3694.
- [98] G. D. Liang, J. T. Xu, X. S. Wang, Synthesis and Characterization of Organometallic Coordination Polymer Nanoshells of Prussian Blue Using Miniemulsion Periphery Polymerization (MEPP) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 5378–5379
- [99] A. Aslani, A. Morsali, V. T. Yilmaz and C. Kazak, Hydrothermal and Sonochemical Synthesis of a Nano-Sized 2D Lead (II) Coordination Polymer: a Precursor for Nano-Structured PbO and

- PbBr₂[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 929, 187-192.
- [100] Y. Jiang, X. Zhang, C. Shan, S. Hua, Q. Zhang, X. Bai, L. Dan and L. Niu, Functionalization of Graphene with Electrodeposited Prussian Blue Towards Amperometric Sensing Application[J]. *Talanta*, 2011, 85, 76-81.
- [101] P. H. Zhou, D. S. Xue, H. Q. Luo, X. G. Chen, Fabrication, Structure, and Magnetic Properties of Highly Ordered Prussian Blue Nanowire Arrays[J]. *Nano Letters*, 2002, 2, 845-847.
- [102] H. Ju, H. Lang, T. Yi, K. Tian, J. Yue, L. Hu, L. Zhao, S. Liu and D. Kong, Solid-State Synthesis of Diminutively Granular and Highly Crystalline Manganese Hexacyanoferrate for a Supercapacitor Electrode[J]. *Crystengcomm*, 2024, 26, 1133-1140.
- [103] J. G. Wang, Z. Zhang, X. Zhang, X. Yin, X. Li, X. Liu, F. Kang and B. Wei, Cation Exchange Formation of Prussian Blue Analogue Submicroboxes for High-Performance Na-Ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 39, 647-653.
- [104] E. S. Goda, S. Lee, M. Sohail and K. R. Yoon, Prussian Blue and Its Analogues as Advanced Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50, 206-229.
- [105] J. Sun, Y. Chang, J. Zhang, S. Tian, X. Liu, Z. Zhang and X. Zhang, Epitaxial Growth of Ni_xCo₃-XS₄ Nanoflakes from Co-Based Prussian Blue Analog for High-Performance Pseudocapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473, 145-175.
- [106] P. A. Shinde, N. R. Chodankar, H.-J. Kim, M. A. Abdelkareem, A. A. Ghaferi, Y.-K. Han, A. G. Olabi and K. Ariga, Ultrastable 1t-2h WS₂ Heterostructures by Nanoarchitectonics of Phosphorus-Triggered Phase Transition for Hybrid Supercapacitors[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8, 4474-4487.
- [107] K. Jiang, S. Yang, W. Chen, K. Wang, M. Gao, L. Ning, R. Lv, H. Yu and M. Fu, Free-Standing Co(OH)₂/Prussian Blue Analogue Nanostructured Electrodes for Flexible Na-Ion Supercapacitors with an Ultrawide Potential Window[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 25, 585-612.
- [108] S. S. A. Shah, T. Najam, M. K. Aslam, M. Ashfaq, M. M. Rahman, K. Wang, P. Tsiakaras, S. Song and Y. Wang, Recent Advances on Oxygen Reduction Electrocatalysis: Correlating the Characteristic Properties of Metal Organic Frameworks and the Derived Nanomaterials[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268, 118570.
- [109] T. Kar, M. Casales-DíAz, J. J. Ramos-Hernández, O. Sotelo-MazÓN, J. Henao, S. Valdez Rodríguez, S. Godavarthi, S. Liu, Y. Yamauchi and M. K. Kesarla, CeO₂-X Quantum Dots Decorated Nitrogen-Doped Hollow Porous Carbon for Supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622, 147-155.
- [110] J.-S. Gao, Z. Liu, Y. Lin, Y. Tang, T. Lian and Y. He, NiCo₂O₄ Nanofeathers Derived from Prussian Blue Analogues with Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388, 124368.
- [111] M. Zhao, H. Zhang, S. Zhai, L. Sun, Z. Huang, M. Guo, Y. Liu, D. Zhang, M. Terrones and Y. Wang, Coaxial Fabrication of Ni-Co Layered Double Hydroxide into 3d Carbon Nanotube

- Networks for High-Performance Flexible Fiber Supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 909, 164664.
- [112] J. Nai and X. W. Lou, Hollow Structures Based on Prussian Blue and Its Analogs for Electrochemical Energy Storage and Conversion[J]. *Advanced Materials*, 2018, 31, 1706825.
- [113] Z.-H. Huang, Y. Song, D.-Y. Feng, Z. Sun, X. Sun and X.-X. Liu, High Mass Loading MnO_2 with Hierarchical Nanostructures for Supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2018, 12, 3557-3567.
- [114] Q. Li, M. Liu, F. Huang, X. Zuo, X. Wei, S. Li and H. Zhang, $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{MnO}_2$ Core-Shell Defective Heterostructure for High-Voltage Flexible Supercapacitor and Zn-Ion Hybrid Supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437, 135494.
- [115] P. Chang, H. Mei, Y. Zhao, W. Huang, S. Zhou and L. Cheng, 3d Structural Strengthening Urchin-Like $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Based Symmetric Supercapacitors with Adjustable Capacitance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29, 1903588.
- [116] D. Zhu, M. Yan, R. Chen, Q. Liu, J. Liu, J. Yu, H. Zhang, M. Zhang, P. Liu, J. Li and J. Wang, 3D $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Nanowires/Carbon Cloth for Flexible Supercapacitors with Outstanding Cycle Stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371, 348-355.
- [117] D. Gao, R. Liu, D. Han, P. Xu, P. Wang and Y. Wei, Constructing Ni-Co PBA Derived 3D/1D/2D $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiMn-LDH}$ Hierarchical Heterostructures for Ultrahigh Rate Capability in Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11, 9546-9554.
- [118] J. Song, H. Fan, L. Bai, Y. Wang, Y. Jin, S. Liu, X. Xie, W. Zheng and W. Liu, Small Methods, Achieving Ultrahigh Energy-Density Aqueous Supercapacitors Via a Novel Acidic Radical Adsorption Capacity-Activation Mechanism in $\text{Ni}(\text{SeO}_3)/\text{Metal Sulfide}$ Heterostructure[J]. *Small Methods*, 2023, 7, 2201353.
- [119] S. Mohapatra, H. T. Das, B. C. Tripathy and N. Das, Recent Developments in Electrodeposition of Transition Metal Chalcogenides-Based Electrode Materials for Advance Supercapacitor Applications: A Review[J]. *The Chemical Record*, 2023, 24, e202300220.
- [120] H. Li, S. Ma, H. Cai, H. Zhou, Z. Huang, Z. Hou, J. Wu, W. Yang, H. Yi, C. Fu and Y. Kuang, Ultra-Thin Fe_3C Nanosheets Promote the Adsorption and Conversion of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18, 338-348.
- [121] J. Gao, Y. Zhou, Z. Liu, H. Wang and Y. He, NiCo-Se Nanoparticles Encapsulated N-Doped CNTs Derived from Prussian Blue Analogues for High Performance Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 411, 140064.
- [122] S.-C. Wang, D. Xiong, C. Chen, M. Gu and F.-Y. Yi, The Controlled Fabrication of Hierarchical $\text{CoS}_2@\text{NiS}_2$ Core-Shell Nanocubes by Utilizing Prussian Blue Analogue for Enhanced Capacitive Energy Storage Performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450, 221712.
- [123] C. Zhang, Q. Sui, L. Lu, Y. Zou, F. Xu, L. Sun and C. Xiang, Supercapacitor Performance of MOF-Derived Double-Shell Hollow Ni-Fe-Mn-Se Nanocubes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68, 107711.
- [124] H. Xie, L. Mao and J. Mao, Structural Evolution of $\text{Ce}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and Derived Porous Fe- CeO_2

- with High Performance for Supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421, 127826.
- [125] M. Zhang, J. Zhou, J. Yu, L. Shi, M. Ji, H. Liu, D. Li, C. Zhu and J. Xu, Mixed Analogous Heterostructure Based on MXene and Prussian Blue Analog Derivative for High-Performance Flexible Energy Storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387, 123170.
- [126] S. N. Ansari, M. Saraf, Z. Abbas and S. M. Mobin, Heterostructures of MXenes and Transition Metal Oxides for Supercapacitors: An Overview[J]. Nanoscale, 2023, 15, 13546-13560.
- [127] L. Zhang, D. Shi, T. Liu, M. Jaroniec and J. Yu, Nickel-Based Materials for Supercapacitors[J]. Materials Today, 2019, 25, 35-65.
- [128] H. Gao, S. Xin and J. B. Goodenough, The Origin of Superior Performance of $\text{Co}(\text{OH})_2$ In Hybrid Supercapacitors[J]. Chem, 2017, 3, 26-28.
- [129] G. Nagaraju, S. C. Sekhar and J. S. Yu, Utilizing Waste Cable Wires for High-Performance Fiber-Based Hybrid Supercapacitors: An Effective Approach to Electronic-Waste Management[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 8, 1702201.
- [130] C. Cheng, F. Chen, H. Yi and G. Lai, CeO_2 Mesoporous Microspheres for High Performance Supercapacitors and Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 35, 102305.
- [131] S. Liu, C. Xu, H. Yang, G. Qian, S. Hua, J. Liu, X. Zheng and X. Lu, Atomic Modulation Triggering Improved Performance of MoO_3 Nanobelts for Fiber-Shaped Supercapacitors[J]. Small, 2020, 16, 1905778.
- [132] X. Wang, Y. Xu, M. Zhou, F. Li, H. Luo, W. Zhang, L. Ma and Y. Huang, Metal-Heteroatom-Doped CoS/MXene Nanohybrid for Efficient Supercapacitor Electrode Materials[J]. Electrochimica Acta, 2024, 483, 143955.
- [133] D. Wu, X. Xie, J. Zhang, Y. Ma, C. Hou, X. Sun, X. Yang, Y. Zhang, H. Kimura and W. Du, Embedding Nis Nanoflakes in Electrospun Carbon Fibers Containing Nis Nanoparticles for Hybrid Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446, 137262.
- [134] L. Qiu, W. Yang, Q. Zhao, S. Lu, X. Wang, M. Zhou, B. Tao, Q. Xie and Y. Ruan, Nis Nanoflake-Coated Carbon Nanofiber Electrodes for Supercapacitors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5, 6192-6200.
- [135] R. Ramachandran, Y. Wang, S. Chandrasekaran, M. Li, A. Luo, Z.-X. Xu and F. Wang, Construction of MoS_2 Intercalated Siloxene Heterostructure for All-Solid-State Symmetric Supercapacitors[J]. Applied Materials Today, 2022, 29, 101578.
- [136] J. Dai, C. Yang, Y. Xu, X. Wang, S. Yang, D. Li, L. Luo, L. Xia, J. Li, X. Qi, A. Cabot and L. Dai, MoS_2 @Polyaniline for Aqueous Ammonium-ion Supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2023, 35, 2303732.
- [137] C. Hao, C. Ni, X. Wang, Y. Pan, Q. Wu, J. Wu and X. Wang, Fabrication of Three-Dimensional CuS_2 @ CoNi_2S_4 Core-Shell Rod-Like Structures as Cathode and Thistle-Derived Carbon as Anode for Hybrid Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465, 143024.
- [138] I. Shaheen, I. Hussain, T. Zahra, R. Memon, A. A. Alothman, M. Ouladsmene, A. Qureshi And J. H. Niazi, Electrophoretic Fabrication of ZnO/CuO and $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{RgO}$ Heterostructures-

- Based Thin Films as Environmental Benign Flexible Electrode for Supercapacitor[J]. *Chemosphere*, 2023, 322, 138149.
- [139] H. Heydari, S. E. Moosavifard, M. Shahraki and S. Elyasi, Facile Synthesis of Nanoporous CuS Nanospheres for High-Performance Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26, 762-767.
- [140] R. Li, J. Tian, W. Wu, Q. Wang, C. Zhang, C. Zhou and L. Yang, CuS/Polyaniline Nanoarray Electrodes for Application in High-Performance Flexible Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55, 105385.
- [141] S. Y. Attia and S. G. Mohamed, Detergent-Free Micelle-Assisted Synthesis of Carbon-Containing Hexagonal CuS Nanostructures for Efficient Supercapacitor Electrode Materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 407, 139918.
- [142] Y. Zhou, S. Zhao, X. Yu, Y. Li, H. Chen and L. Han, Metal–Organic Framework Templated Fabrication of $\text{Cu}_7\text{S}_4@\text{Ni}(\text{OH})_2$ Core–Shell Nanoarrays for High-Performance Supercapacitors[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7, 427-436.
- [143] M. Sun, Y. Sun, Q. Fang, X. Ren and Z. Li, Binder-Free Cobalt-Doped Cu_7S_4 Nanorods as Electrode for Hybrid Supercapacitor with High Power Density and Stable Cyclability[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 78, 110168.
- [144] Y. Liu, X. Cao, L. Cui, Y. Zhong, R. Zheng, D. Wei, C. Barrow, J. M. Razal, W. Yang and J. Liu, Zn-Ni-Co Trimetallic Carbonate Hydroxide Nanothorns Branched on $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Nanorods Array Based on Cu Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437, 226897.
- [145] E. S. Goda, S. E. Hong and K. R. Yoon, Facile Synthesis of Cu-PBA Nanocubes/Graphene Oxide Composite as Binder-Free Electrodes for Supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 859, 157868.
- [146] M. Li, R. Jijie, A. Barras, P. Roussel, S. Szunerits and R. Boukherroub, NiFe Layered Double Hydroxide Electrodeposited on Ni Foam Coated with Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 302, 1-9.
- [147] Q. Sun, K. Yao and Y. Zhang, MnO_2 -Directed Synthesis of $\text{NiFe-LDH}@\text{FeOOH}$ Nanosheet Arrays for Supercapacitor Negative Electrode[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31, 2343-2346.
- [148] T. Zhou, W. Zhang, H. Fu, J. Fang, C. Chen and Z. Wang, Simple Fabrication of Homogeneous $\text{Co/Co}_9\text{S}_8/\text{Ni}$ Trogen Doped Carbon Nanospheres Derived from Prussian Blue Analogues for High Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55, 105789.
- [149] A. Mohammadi Zardkhoshoui, B. Ameri and S. Saeed Hosseiny Davarani, Fabrication of Hollow MnFe_2O_4 Nanocubes Assembled by CoS_2 Nanosheets for Hybrid Supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435, 135170.
- [150] Q. Zong, Y. Zhu, Q. Wang, H. Yang, Q. Zhang, J. Zhan and W. Du, Prussian Blue Analogues Anchored P-(Ni, Co) Se_2 Nanoarrays for High Performance All-Solid-State Supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392, 123664.

- [151] K. Song, W. Li, J. Xin, Y. Zheng, X. Chen, R. Yang, W. Lv and Q. Li, Hierarchical Porous Heterostructured $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoSe}_2$ Nanoarray: A Controllable Design Electrode for Advanced Asymmetrical Supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419, 129435.
- [152] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du, B. Ren, Y. Xu, S. Wang, J. Miao and Z. Liu, A Review of Carbon Materials for Supercapacitors[J]. *Materials & Design*, 2022, 221, 111017.
- [153] H. Li, H. Yang, J. Yan, K. Cen, K. Ostrikov and Z. Bo, Energy and Entropy Generation Analysis in a Supercapacitor for Different Operating Conditions[J]. *Energy*, 2022, 260, 124932.
- [154] X. Lv, Y. Zhang, X. Li, Z. Fan, G. Liu, W. Zhang, J. Zhou, E. Xie and Z. Zhang, High-Performance Magnesium Ion Asymmetric PPy@FeOOH/ Mn_3O_4 Micro-Supercapacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 72, 352-360.
- [155] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen and L. Chen, Research Progress on Conducting Polymer Based Supercapacitor Electrode Materials[J]. *Nano Energy*, 2017, 36, 268-285.
- [156] Y. Lu, J. Liang, S. Deng, Q. He, S. Deng, Y. Hu and D. Wang, Hypercrosslinked Polymers Enabled Micropore-Dominant N, S Co-Doped Porous Carbon for Ultrafast Electron/Ion Transport Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2019, 65, 103993.
- [157] G. Zhang, J. Zhang, H. Yang and X. Li, In-Situ Redox Reaction Derived Porous Nanosheets of MnO_2 for Supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2022, 306, 130858.
- [158] W. Lu, J. Shen, P. Zhang, Y. Zhong, Y. Hu and X. W. Lou, Construction of $\text{CoO}/\text{Co-Cu-S}$ Hierarchical Tubular Heterostructures for Hybrid Supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58, 15441-15447.
- [159] R. Liu, X.-R. Shi, Y. Wen, X. Shao, C. Su, J. Hu and S. Xu, Trimetallic Synergistic Optimization of 0D NiCoFe-P QDs Anchoring on 2D Porous Carbon for Efficient Electrocatalysis and High-Energy Supercapacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 74, 149-158.
- [160] Lichchhavi, A. Kanwade And P. M. Shirage, A Review on Synergy of Transition Metal Oxide Nanostructured Materials: Effective and Coherent Choice for Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55, 105692.
- [161] Y. Cui, J. Sun, L. Zhao, Y. Wang, J. Wang, Y. Wu, W. Zhang, Y. Tang, Z. Fan and Z. Su, ZIF-Derived Sulfides with Tremella-Like Core-Shell Structure for High Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 660, 1010-1020.
- [162] S. Ding, J. An, Y. Gao, D. Ding, X. Lu and L. Zhao, Electrochemical Performance of All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on $\text{Cu}/\text{Ni-Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_4\text{S}_3$ Self-Supported Electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453, 139714.
- [163] X. Zhang, Q. Yin, F. Cao, Y. Wang, N. Liu, J. Liu and R. Liu, Synthesis of NiFe-MOF@NiFeTe Nanoparticle-Rod Heterostructure on Nickel Foam for High-Performance Hybrid Supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 616, 156533.
- [164] M. Tang, X. Liu, A. Ali, Y. He, P. Shen and Y. Ouyang, Operando Spectroscopies Capturing Surface Reconstruction and Interfacial Electronic Regulation by $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ Heterostructures for Robust Oxygen Evolution Reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface*, 2023,

636, 501-511.

- [165] P. Zhang, X. Deng, W. Li, Z. Ma and X. Wang, Electrochemical-Induced Surface Reconstruction to NiFe-LDHs-Based Heterostructure as Novel Positive Electrode for Supercapacitors with Enhanced Performance in Neutral Electrolyte[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449, 137886.
- [166] J. Wang, M. Sun, F. Wang, X. Zhang, J. Song, W. Zhang and M. Li, Essential Role of the Interfacial Interaction in the Core-Shell Electrode for Its Enhanced Electrochemical Performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426, 130895.
- [167] W. Guo, C. Yu, S. Li, X. Song, H. Huang, X. Han, Z. Wang, Z. Liu, J. Yu, X. Tan and J. Qiu, A Universal Converse Voltage Process for Triggering Transition Metal Hybrids in Situ Phase Restruction Toward Ultrahigh-Rate Supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31, E1901241.
- [168] Z. Ding, Z. Cheng, N. Shi, Z. Guo, Y. Ren, M. Han, M. Chen, L. Xie and W. Huang, Dual-Electroactive Metal–Organic Framework Nanosheets as Negative Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450, 137193.
- [169] F. Saleki, A. Mohammadi, S. E. Moosavifard, A. Hafizi and M. R. Rahimpour, MOF Assistance Synthesis of Nanoporous Double-Shelled CuCo_2O_4 Hollow Spheres for Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556, 83-91.
- [170] H. Niu, Y. Zhang, Y. Liu, N. Xin and W. Shi, Nico-Layered Double-Hydroxide and Carbon Nanosheets Microarray Derived from MOFs for High Performance Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539, 545-52.
- [171] Q. Sui, J. Li, C. Xiang, F. Xu, J. Zhang, L. Sun and Y. Zou, Nickel Metal-Organic Framework Microspheres Loaded with Nickel-Cobalt Sulfides for Supercapacitor Electrode Materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55, 105525.
- [172] Y. Cao, W. Yang, M. Wang, N. Wu, L. Zhang, Q. Guan and H. Guo, Metal-Organic Frameworks as Highly Efficient Electrodes for Long Cycling Stability Supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 18179-18206.
- [173] J. W. Choi, I. W. Ock, K.-H. Kim, H. M. Jeong and J. K. Kang, Synthesis of Pseudocapacitive Porous Metal Oxide Nanoclusters Anchored on Graphene for Aqueous Energy Storage Devices with High Energy Density and Long Cycling Stability Along with Ultrafast Charging Capability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28, 1096-1111.
- [174] C. Chen, Y. Zhang, Y. Li, J. Dai, J. Song, Y. Yao, Y. Gong, I. Kierzewski, J. Xie and L. Hu, All-Wood, Low Tortuosity, Aqueous, Biodegradable Supercapacitors with Ultra-High Capacitance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10, 538-545.
- [175] H. Ren and C. Huang, Progress in Electrode Modification of Fibrous Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56, 1803695.
- [176] C. Liang, S. Wang, S. Sha, S. Lv, G. Wang, B. Wang, Q. Li, J. Yu, X. Xu and L. Zhang, Novel Semiconductor Materials for Advanced Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11, 4288-4317.

- [177] R. Sharma, H. Kumar, G. Kumar, S. Sharma, R. Aneja, A. K. Sharma, R. Kumar and P. Kumar, Progress and Challenges in Electrochemical Energy Storage Devices: Fabrication, Electrode Material, and Economic Aspects[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468, 106032.
- [178] J. Sun, C. Xu and H. Chen, A Review on The Synthesis of CuCo_2O_4 -Based Electrode Materials and Their Applications in Supercapacitors[J]. Journal of Materiomics, 2021, 7, 98-126.
- [179] C. Mevada and M. Mukhopadhyay, Limitations and Recent Advances in High Mass Loading Asymmetric Supercapacitors Based on Pseudocapacitive Materials[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60, 1096-1111.
- [180] I. E. Khalil, J. Fonseca, M. R. Reithofer, T. Eder and J. M. Chin, Tackling Orientation of Metal-Organic Frameworks (MOFs): the Quest to Enhance MOF Performance[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 481, 215043.
- [181] N. Raza, T. Kumar, V. Singh and K.-H. Kim, Recent Advances in Bimetallic Metal-Organic Framework as a Potential Candidate for Supercapacitor Electrode Material[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 430, 213660.
- [182] X. Shi, Y. Shan, M. Du and H. Pang, Synthesis and Application of Metal-Organic Framework Films[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 444, 214060.
- [183] B. Li, H. M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials[J]. Advanced Materials, 2016, 28, 8819-8860.
- [184] W. Du, Y. L. Bai, J. Xu, H. Zhao, L. Zhang, X. Li and J. Zhang, Advanced Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Their Derived Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Journal Of Power Sources, 2018, 402, 281-295.
- [185] N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks[J]. Chemical Reviews, 2014, 114, 10575-10612.
- [186] X. Luo, Y. Cao, T. Wang, G. Li, J. Li, Y. Yang, Z. Xu, J. Zhang, Q. Huo, Y. Liu, M. Eddaoudi, Host-Guest Chirality Interplay: A Mutually Induced Formation of a Chiral MOFs and Its Double-Helix Polymer Guests[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138, 786-789.
- [187] Q. Yang, Q. Xu and H. L. Jiang, Metal–Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for Enhanced Catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46, 4774-4808.
- [188] C. Qu, B. Zhao, Y. Jiao, D. Chen, S. Dai, B. M. Deglee, Y. Chen, K. S. Walton, R. Zou and M. Liu, Functionalized Bimetallic Hydroxides Derived from Metal–Organic Frameworks for Highperformance Hybrid Supercapacitor with Exceptional Cycling Stability[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2, 1263-1269.
- [189] A. Mohanty, D. Jaihindh, Y.-P. Fu, S. P. Senanayak, L. S. Mende and A. Ramadoss, An Extensive Review on Three Dimension Architectural Metal-Organic Frameworks Towards Supercapacitor Application[J]. Journal of Power Sources, 2021, 488, 229444.
- [190] X. Xu, J. Tang, H. Qian, S. Hou, Y. Bando, M. S. A. Hossain, L. Pan and Y. Yamauchi, Three-Dimensional Networked Metal–Organic Frameworks with Conductive Polypyrrole Tubes for Flexible Supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9, 38737-3874.

- [191] L. Chen, X. Xu, L. Wan, G. Zhu, Y. Li, T. Lu, M. D. Albaqami, L. Pan and Y. Yamauchi, Carbon-Incorporated Fe_3O_4 Nanoflakes: High-Performance Faradaic Materials for Hybrid Capacitive Deionization and Supercapacitors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5, 3480-348.
- [192] K. Wang, Y. Liu, Z. Ding, Z. Chen, G. Zhu, X. Xu, T. Lu and L. Pan, Controlled Synthesis of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ /Carbon Composite Derived from Metal-Organic-Frameworks as Highly-Efficient Electrodes for Hybrid Capacitive Deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278, 11956.
- [193] A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, Post-Synthesis Modification of a Metalorganic Framework to form Metallosalen-Containing MOF Materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, 13252-1325.
- [194] F. Li, D. Wang, Q.-J. Xing, G. Zhou, S.-S. Liu, Y. Li, L.-L. Zheng, P. Ye and J.-P. Zou, Design and Syntheses of MOF/COF Hybrid Materials Via Postsynthetic Covalent Modification: an Efficient Strategy to Boost the Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243, 621-628.
- [195] A. Taghipour, A. Rahimpour, M. Rastgar and M. Sadrzadeh, Ultrasonically Synthesized MOFs for Modification of Polymeric Membranes: A Critical Review[J]. *Ultrason Sonochem*, 2022, 90, 10620.
- [196] R. Zhuang, G. Miao, Z. Huang, Q. Zhang, J.-C. Wu and J. Yang, Non-Stoichiometric $\text{CoS}_{1.097}$ Nanoparticles Prepared from Coal-Layered Double Hydroxide and MOF Template as Cathode Materials for Aluminum-Ion Batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54, 639-64.
- [197] M. L. Yue, C. Y. Yu, H. H. Duan, B. L. Yang, X. X. Meng and Z. X. Li, Six Isomorphous Window-Beam MOFs: Explore the Effects of Metal Ions on MOF-Derived Carbon for Supercapacitors[J]. *Chemistry*, 2018, 24, 16160-1616.
- [198] G. Yilmaz, K. M. Yam, C. Zhang, H. J. Fan and G. W. Ho, in Situ Transformation of MOFs into Layered Double Hydroxide Embedded Metal Sulfides for Improved Electrocatalytic and Supercapacitive Performance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29, 1606814.
- [199] Q. Li, Z. Dai, J. Wu, W. Liu, T. Di, R. Jiang, X. Zheng, W. Wang, X. Ji, P. Li, Z. Xu, X. Qu, Z. Xu and J. Zhou, Fabrication of Ordered Macro-Microporous Single-Crystalline MOF and Its Derivative Carbon Material for Supercapacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10, 190375.
- [200] B. Wang, J. Shang, C. Guo, J. Zhang, F. Zhu, A. Han And J. Liu, General Method to Ultrathin Bimetal-MOF Nanosheets Arrays Via in Situ Transformation of Layered Double Hydroxides Arrays[J]. *Small*, 2019, 15, e1804761.
- [201] X. Y. Wu, Q. L. Jing, F. C. Sun and H. Pang, The Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework/Prussian Blue Analogue Heterostructure Composites and Their Application in Supercapacitors[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 10, 78-84.
- [202] H. Cheng, G. Xu, C. Zhu, Z. Alhalili, X. Du and G. Gao, Porous MOF Derived $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{C}@\text{CNTs}$ Composites for Enhancing Lithium Storage Performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454, 14045.

- [203] Q. Li, H. Guo, L. Yue, L. Li, R. Xue, H. Liu, W. Yao, M. Xu, W. Yang and W. Yang, A High-Performance Battery-Supercapacitor Hybrid Device Based on Bimetallic Hydroxides Nanoflowers Derived from Metal-Organic Frameworks[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600, 12496.
- [204] G. Wang, D. Huang, M. Cheng, S. Chen, G. Zhang, L. Lei, Y. Chen, L. Du, R. Li and Y. Liu, Metal-Organic Frameworks Template-Directed Growth of Layered Double Hydroxides: A Fantastic Conversion of Functional Materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 460, 214467.
- [205] H. Zhang, J. Diao, M. Ouyang, H. Yadegari, M. Mao, M. Wang, G. Henkelman, F. Xie and D. J. Riley, Heterostructured Core-Shell Ni-Co@Fe-Co Nanoboxes of Prussian Blue Analogues for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution from Alkaline Seawater[J]. *American Chemical Society*, 2023, 13, 1349-1358.
- [206] A. Indra, T. Song and U. Paik, Metal Organic Framework Derived Materials: Progress and Prospects for the Energy Conversion and Storage[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30, E1705146.
- [207] B. Bornamehr, V. Presser, A. J. G. Zarbin, Y. Yamauchi and S. Husmann, Prussian Blue and Its Analogues as Functional Template Materials: Control of Derived Structure Compositions and Morphologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11, 10473-10492.
- [208] H. Tong, Y. Wu, L. Li, Y. Zhou, X. Chen, C. Wu, Z. Xu and X. Zhang, $\text{CoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_4\text{-N-C}$ Heterostructured Electrode Materials Derived from Prussian-Blue Analogs for Supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 85, 111078.
- [209] Q. Yin, F. Cao, T. Xu, B. Han, R. Liu, K. Zeng and R. Liu, Prussian Blue Analogues Derived from NiFe-Hydroxide Nanoplates with Synergistic Effect and as High Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960, 17080.
- [210] J. Liu, X. Li, A. I. Rykov, Q. Fan, W. Xu, W. Cong, C. Jin, H. Tang, K. Zhu, A. S. Ganeshraja, R. Ge, X. Wang and J. Wang, Zinc-Modulated Fe-Co Prussian Blue Analogues with Wellcontrolled Morphology for Efficient Cesium Sorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 3284-3292.
- [211] S. Cheng, C. Shen, H. Zheng, F. Liu and A. Li, Ocnts Encapsulating Fe-Co PBA as Efficient Chainmail-like Electrocatalyst for Enhanced Heterogeneous Electro-Fenton Reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269, 11878.
- [212] H. T. Le, J. E. Lee, S. Y. Yun, O. Kwon, J. K. Park and Y. K. Jeong, Plasma-Induced Oxygen Vacancies in N-Doped Hollow NiCoPBA Nanocages Derived from Prussian Blue Analogue for Efficient OER in Alkaline Media[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24, 9246.
- [213] J. Li, S. Ma, Z. Qi, J. Ding, M. Yin, B. Zhao, Z. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, L. Wang and D. D. Dionysiou, Insights into the Removal of Chloramphenicol by Electrochemical Reduction on Pd/NiFe-MOF/Foam-Ni Electrode: Performance and Mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322, 122076.
- [214] H. An, Y. Hu, N. Song, T. Mu, S. Bai, Y. Peng, L. Liu and Y. Tang, Two-Dimensional Heterostructures Built from Ultrathin CeO_2 Nanosheet Surface-Coordinated and Confined Metal-

- Organic Frameworks with Enhanced Stability and Catalytic Performance[J]. *Chemical Science*, 2022, 13, 3035-3044.
- [215] E. Li, Q. Mou, Z. Xu, J. Ma, X. Liu, G. Cheng, P. Zhao and H. Li, A $\text{Cu}_3\text{P}@\text{NiFe-MOF}$ Hybrid as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152, 3825-3832.
- [216] X. Gu, Z. Liu, H. Liu, C. Pei and L. Feng, Fluorination of ZIF-67 Framework Templated Prussian Blue Analogue Nanobox for Efficient Electrochemical Oxygen Evolution Reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403, 126371.
- [217] H. Rong, P. Song, G. Gao, Q. Jiang, X. Chen, L. Su, W. L. Liu and Q. Liu, A Three-Dimensional Mn-Based MOF as a Highperformance Supercapacitor Electrode[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52, 1962-1969.
- [218] X. Liu, H. Xie and J. Mao, Morphology-Controlled Synthesis of $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and the Porous Erythrocyte-Like Derivant Applied for High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 911, 116228.
- [219] S. Chandra Reddy Niragatti, S. Thupakula Venkata Madhukar, J. Kim and K. Yoo, In-Situ-Grown Co-Doped Ni-Hexacyanoferrate/Ni-Foam Composites as Battery-Type Electrode Materials for Aqueous Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918, 165638.
- [220] Y. Shi, P. Chen, J. Chen, D. Chen, H. Shu, H. Jiang and X. Luo, Hollow Prussian Blue Analogue/ $\text{G-C}_3\text{N}_4$ Nanobox for All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404, 126284.
- [221] T. Li, S. Fu, L. Ma, Y. Yang, T. Wu, S. Wei, Q. Fu, F. Xie and W. Zhan, Homogeneous Nanocube $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$ Electrode Material from Fe-Ni PBA for High-Performance Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33, 22319-22331.
- [222] D. Gao, R. Liu, D. Han, P. Xu, P. Wang and Y. Wei, Constructing Ni-Co PBA Derived 3D/1D/2D $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiMnLDH}$ Hierarchical Heterostructure for Ultrahigh Rate Capability in Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11, 9546-955.
- [223] P. Mukherjee, V. R. S, A. Borenstein and T. Zidki, Compositing Redox-Rich Co-Co@Ni-Fe PBA Nanocubes into Cauliflower-Like Conducting Polypyrrole as an Electrode Material in Supercapacitors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7, 1110-1119.
- [224] Y. Jiao, J. Pei, D. Chen, C. Yan, Y. Hu, Q. Zhang and G. Chen, Mixed-Metallic MOF Based Electrode Materials for High Performance Hybrid Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 1094-1102.
- [225] D. Xiong, C. Lu, C. Chen, J. Wang, J. Chen, F.-Y. Yi and X. Ma, The Design and Fabrication of Ultrahigh-Performance Supercapacitor Electrodes from Bimetallic $\text{PBA}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ Quaternary Hybrid Nanocomposites[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5, 1388-1397.

攻读学位期间的研究成果

- (1) **Qingyang Yin**, Fuhuai Cao, Tong Xu, Bo Han, Ranhao Liu, Keliang Zeng, Rongmei Liu*, Prussian Blue Analogues Derived from NiFe-Hydroxide Nanoplates with Synergistic Effect and as High Performance Supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960, 170806.
- (2) **Qingyang Yin**, Tong Xu, Fuhuai Cao, Yaya Wang, Chao Yang, Na Liu, Jing Liu, Rongmei Liu*, Heterostructures of NiFe-MOF/PBAs with High-Performance Supercapacitors Obtained by Compounding Prussian Blue Analogues on Bimetallic Organic Frames[J]. Electrochimica Acta, 2024, 476, 143749.
- (3) Xinlong Zhang, **Qingyang Yin**, Fuhuai Cao, Yijun Wang, Na Liu, Jing Liu, Rongmei Liu*, Synthesis of NiFe-MOF@NiFeTe Nanoparticle-Rod Heterostructure on Nickel Foam for High-Performance Hybrid Supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2023, 616, 156533.
- (4) Xinjie Liu¹, Xinlong Zhang¹, **Qingyang Yin**, Chao Yang, Jiwen Hu, Ning Liu, Shouchi Ji, Rongmei Liu*, Designing Metal-Organic Frameworks@Nickel Sulfide to Obtain Long Cycle Life Asymmetric Supercapacitors[J]. Materials Research Bulletin, 2023, 165, 112335.
- (5) 刘荣梅, 殷庆阳, 曹富怀, 张新隆, 复合材料 MnCo-PBA/MnO₂ 及其制备方法[P]. 中国专利: 202310621336.9, (发明专利, 实审)
- (6) 刘荣梅, 殷庆阳, 许童, 张宏远, 曹富怀, 汪娅娅, 一种铁-氢氧化镍/PBAs 复合材料及其制备方法和应用[P]. 中国专利: 202410351233X, (发明专利, 受理)

致谢

转眼间，校园生活即将结束。此篇论文完稿之际，要感谢众多师长和亲友，谢谢你们期望与鼓励。

感谢我的导师刘荣梅教授在我读研期间的教导，在写论文上更是悉心指导，同时科研上也提供很大支持和帮助。所谓传道、授业、解惑，良师也。人生浮萍，终无不散之筵席，唯有将老师的教诲深深刻进心底，愿老师身体康健，桃李春秋，岁月静好。同时也非常感谢曾经教导和帮助过我的老师们。

很荣幸能在219实验室遇见大师兄孙秀伦，二师兄刘心杰，三师兄张新隆，师弟曹富怀，师妹汪娅娅，陪我在这读研的三年里，一同欢笑一同前进，互相鼓舞。

还有我好朋友以及家人们，感谢你们在我低谷时的陪伴与鼓励。

感谢评阅论文的老师们在百忙之中给予我的宝贵意见，我在此表达诚挚的感谢！

最后，这漫漫长长的求学之路，即将结束，感谢一路坚持的自己。

殷庆阳

二零二四年 四月 于安徽工程大学