

分类号：O61

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220620112

题 目 MOFs 及其衍生硫族化合物的合成与电化
学性能的研究

题 目 SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES OF MOFs AND THEIR DERIVED
SULFUR FAMILY COMPOUNDS

学生姓名：	曹富怀
指导教师：	刘荣梅（教授）
专 业：	化学
研究方向：	洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期： 2025 年 05 月 10 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：曹富怀

日期：2025 年 5 月 10 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：曹富怀

日期：2025 年 5 月 10 日

指导教师签名：刘萃梅

日期：2025 年 5 月 10 日

MOFs 及其衍生硫族化合物的合成与电化学性能的研究

摘要

随着社会科技的飞速发展，电子设备已成为了人们日常生活中不可或缺的元素。而电子设备的正常运行需要电能的支持，因此为电子设备提供持续稳定高效的电能供应显得尤为重要。一般电子设备的供能装置分为电容器、电池和超级电容器。超级电容器因其具有较长的循环使用寿命、较大的功率密度和快速充放电能力等优点，从一众的储能装置中脱颖而出并受到了研究者们青睐。在超级电容器的电极材料中，MOFs 和 MOFs 衍生硫族化合物因其具有孔隙率高、比表面积大和结构可调等优点，在储能方面显示出良好的应用潜力。因此，本文以 MOFs 和 MOFs 衍生硫族化合物作为电极材料，研究了其在超级电容器中的应用。

(1) 过渡金属硒化物具有比容量大、氧化还原位点丰富、导电性能高等特点，将其与 MOFs 结合可以增强 MOFs 结构的稳定性、导电性和比电容，是提高 MOFs 材料性能的有效方法之一。首先通过水热合成的方法让 Fe^{3+} 刻蚀泡沫镍置换出 Ni^{2+} ，随即 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 与配体 1,3,5-均苯三甲酸 (BTC) 发生配位反应，得到了 NiFe-MOF 前驱体。随后，引入硒源进行硒化衍生，成功地构筑了具有纳米珊瑚棒状结构的 NiFeSe@NiFe-MOF-2 电极材料。通过 DFT 理论计算，我们发现对 NiFe-MOF 进行硒化改性后，得到的 NiFeSe@NiFe-MOF-2 金属特性得到了增强，并大大提高了材料的导电性和电子转

移效率。此外，硒的引入还增强了材料对 OH^- 的吸附能力，更有利于材料在电解液中进行快速化学反应。经过硒化处理后的材料结构也变得更加稳定，电极材料的电化学性能得到全面提升。 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的循环稳定性高达 84.0%（在电流密度为 1 A g^{-1} 下，经过 1000 次充放电测试），在不同电流密度（ 1 A g^{-1} - 10 A g^{-1} ）下的电容保持率高达 81.0%。随后，将其与活性炭（AC）电极一起组装成扣式器件 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ ，该器件具有高达 92.7% 的倍率性能（ 6 A g^{-1} - 10 A g^{-1} ）和高达 99.7% 的电化学循环稳定性能（在电流密度为 10 A g^{-1} 下，经过 1000 次充放电测试）。此外，器件 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 在功率密度为 5060.0 W kg^{-1} ，能量密度能够达到 61.0 Wh kg^{-1} 。因此， NiFeSe@NiFe-MOF-2 电极材料在超级电容器中具有良好的应用前景。

（2）过渡金属硫族化合物拥有着多种氧化价态，具有高比电容、高电导率等优点。因此，将 MOFs 进行硫族化衍生处理，得到的 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物，从理论上来说将具备着高效的储能效果和较大的电导率，有望成为性能优异的电极材料。首先通过水热合成的方法让 Fe^{3+} 刻蚀泡沫镍置换出 Ni^{2+} ，随即 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 与配体对苯二甲酸（PTA）发生配位反应，得到了 NiFe-MOF 前驱体。随后，对其进行了硫化、硒化、碲化衍生处理，得到了 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物（ NiFeS@NiFe-MOF 、 NiFeSe@NiFe-MOF 、 NiFeTe@NiFe-MOF ）。所得到的 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物均有着良好的储能效果，在电流密度为 1 A g^{-1} 时，比电容分别为 2172.2 F

g^{-1} 、 2327.4 F g^{-1} 、 1980.1 F g^{-1} ，并且也大大增强了材料的稳定性，在 10 A g^{-1} 的电流密度下充放电循环 1000 次，电容保持率分别为 98.6%、79.8%、87.8%。因此，所得到的一系列 MOFs 衍生硫族化合物均具有优异的电化学性能，是具有较高发展潜力的电极材料。

(3) 锌离子混合超级电容器兼具着超级电容器和电池的优点（功率密度高、能量密度大），是一种储能效果较好的储能器件。但在连续的充放电循环过程中不可避免地会在负极上产生锌枝晶，这严重限制了锌离子混合电容器的循环寿命。因此，开发出一种降低负极锌枝晶生长的负极材料保护层迫在眉睫。MOFs 因其具有较大比表面和大量可调孔隙结构等优点，被认为在锌离子混合超级电容器负极改性方面具有巨大潜力。通过水热合成的方法让 Fe^{3+} 刻蚀锌片置换出 Zn^{2+} ，随后， Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 与配体 1,4,5,8-萘四甲酸（NTC）进行配位，在锌片上原位生成了一层薄薄的 ZnFe-MOF 保护层，得到了 ZnFe-MOF@Zn 电极。ZnFe-MOF 保护层较多的孔隙结构抑制了锌枝晶的生长，提高了材料的循环性能（ZnFe-MOF@Zn 对称电池在电流为 1 mAh cm^{-2} 和 5 mAh cm^{-2} 的情况下，分别能稳定运行 2433 h 和 2252 h）。并且，降低了材料表面析氢反应的进行（析氢电压为 -0.178 V ），降低了其腐蚀电流密度（腐蚀电流密度为 0.54 mA cm^{-2} ）。其次，ZnFe-MOF 保护层具有着较强的亲水性（接触角为 33.9° ），所以得到的 ZnFe-MOF@Zn 电极材料能与电解液充分的接触，增强了材料与电解液之间的化学反应动力学。同时，所组装的扣式器件 ZnFe-MOF@Zn // AC 具备着较大的比电容（在电流密度 1 A g^{-1} 下，

比电容高达 108.4 mAh g^{-1}), 和较好的电化学循环稳定性 (在电流密度 10 A g^{-1} 下经过 5000 次充放电循环, 比电容保持率高达 99.0%)。因此, ZnFe-MOF@Zn 在高效稳定的锌离子混合超级电容器锌负极保护方面提供了一种可行性的方法。

关键词: 超级电容器, 金属有机框架材料, MOFs 衍生硫族化合物, 锌离子混合超级电容器, 锌负极改性

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MOFs AND THEIR DERIVED SULFUR FAMILY COMPOUNDS

ABSTRACT

With the rapid development of social science and technology, electronic equipment has become an indispensable element in people's daily life. The normal operation of electronic equipment requires the support of electrical energy, so it is particularly important to provide a continuous, stable and efficient power supply for electronic equipment. Energy supply devices for general electronic devices are categorized into capacitors, supercapacitors, and batteries. Supercapacitors stand out from the crowd of energy storage devices and are favored by researchers because of their long cycle life, high power density, and fast charging and discharging capabilities. Among the electrode materials for supercapacitors, MOFs and derived chalcogenide of MOFs show good potential for application in energy storage due to their advantages of high porosity, large specific surface area, and tunable structure. Therefore, in this research, the application of MOFs and sulfur family compounds derived from MOFs in supercapacitors was investigated using MOFs and chalcogenide derived from MOFs as electrode materials.

(1) Transition metal selenides have large specific capacity, abundant redox sites, and excellent electrical conductivity, and combining them with MOFs can enhance the stability, electrical conductivity, and specific capacitance of the MOFs structure, which is an effective method to enhance the performance of MOFs materials. The NiFe-MOF precursor was first obtained by hydrothermal synthesis by letting Fe^{3+} etch the nickel foam and displacing Ni^{2+} , followed by the coordination reaction of Ni^{2+} and Fe^{3+} with the ligand 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC). Subsequently, NiFeSe@NiFe-MOF-2 electrode materials with nanocoral rod-like structures were successfully constructed by introducing a selenium source. Through DFT theoretical calculations, we found that the selenization modification of NiFe-MOF resulted in NiFeSe@NiFe-MOF-2 with enhanced metallic properties and greatly improved the electrical conductivity and electron transfer efficiency of the material. In addition, the introduction of selenium enhances the adsorption capacity of the material for OH^- , which is more favorable for the rapid chemical reaction of the material in the electrolyte. The structure of the material after selenization treatment also becomes more stable, and the electrochemical performance of the electrode material is comprehensively improved. NiFeSe@NiFe-MOF-2 has a cycling stability of up to 84.0% (after 1000 charge/discharge tests at a current density of 1 A g^{-1}) and a capacitance retention of up to 81.0% at different current densities (1 A g^{-1} - 10 A g^{-1}).

Subsequently, the button-type NiFeSe@NiFe-MOF-2 // AC is assembled, which has a multiplicative performance of up to 92.7% (6 A g^{-1} - 10 A g^{-1}) and an electrochemical cycling stability performance of up to 99.7% (after 1000 charge/discharge tests at a current density of 10 A g^{-1}). In addition, NiFeSe@NiFe-MOF-2 // AC was able to achieve an energy density of 61.0 Wh kg^{-1} at a power density of 5060.0 W kg^{-1} . Therefore, the coral rod-like NiFeSe@NiFe-MOF-2 composites developed in this chapter have good prospects for application in supercapacitors.

(2) Transition metal sulfur family compounds possess a wide range of oxidation valence states with high specific capacitance and high conductivity. Therefore, the MOFs-derived sulfur family compounds obtained by combining MOFs with sulfur family metal compounds are expected to be excellent electrode materials in terms of high energy storage efficiency and good conductivity. Firstly, the NiFe-MOF precursor was obtained by hydrothermal synthesis by letting Fe^{3+} etch the nickel foam and displacing Ni^{2+} , followed by the coordination reaction of Ni^{2+} and Fe^{3+} with the ligand terephthalic acid (PTA). Subsequently, they were subjected to sulfurization, selenization, and tellurization derivatization to obtain MOFs-derived transition metal family sulfides (NiFeS@NiFe-MOF, NiFeSe@NiFe-MOF, NiFeTe@NiFe-MOF). The obtained MOFs-derived transition metal-sulfur compounds all have high energy storage effects, with specific capacitances of 2172.2 F g^{-1} , 2327.4 F g^{-1} , and 1980.1 F g^{-1} ,

respectively, at a current density of 1 A g^{-1} . And the material stability properties are also greatly enhanced, with capacitance retention of 1000 charge-discharge cycles at a current density of 10 A g^{-1} of 98.6%, 79.8%, and 87.8%, respectively. Therefore, the obtained MOFs-derived sulfur family compounds all have excellent electrochemical properties and are a series of electrode materials with high development potential.

(3) Zinc-ion hybrid supercapacitors have the advantages of both supercapacitors and batteries (high power density and high energy density), and are an energy storage device with a better energy storage effect. However, zinc dendrites are inevitably generated on the negative electrode during continuous charge/discharge cycling, which severely limits the cycle life of zinc ion hybrid capacitors. Therefore, it is urgent to develop a protective layer of negative electrode material that reduces the growth of zinc dendrites on the negative electrode. MOFs are considered to have great potential for zinc-ion hybrid supercapacitor anode modification due to their advantages such as large specific surface and a large number of tunable pore structures. The ZnFe-MOF@Zn electrode was obtained by hydrothermal synthesis by allowing Fe^{3+} to etch the zinc sheet to displace Zn^{2+} , and subsequently, Fe^{3+} and Zn^{2+} were coordinated with the ligand 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid (NTC) to generate a thin protective layer of ZnFe-MOF in situ on the zinc sheet. The more porous structure of the ZnFe-MOF protective layer inhibits the growth of Zn

dendrites and improves the cycling performance of the material (the ZnFe-MOF@Zn pairs of batteries were able to operate stably for 2433 h and 2252 h at currents of 1 mAh cm⁻² and 5 mAh cm⁻², respectively). Moreover, the hydrogen precipitation reaction on the material surface was reduced (hydrogen precipitation voltage of -0.178 V) and its corrosion current density was reduced (corrosion current density of 0.54 mA cm⁻²). Secondly, the ZnFe-MOF protective layer has a strong hydrophilicity (contact angle of 33.9°), so the obtained ZnFe-MOF@Zn electrode material can be fully contacted with the electrolyte, which enhances the chemical reaction kinetics between the material and the electrolyte. The assembled button-type NiFe-NTC@Zn // AC possesses a large specific capacitance (up to 108.4 mAh g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹) and a good electrochemical cycling stability (specific capacitance retention of 99.0% after 5000 charging and discharging cycles at a current density of 10 A g⁻¹). Therefore, ZnFe-MOF@Zn provides a feasible approach in efficient and stable Zn-ion hybrid supercapacitor electrodes.

Fuhuai Cao (Chemistry)

Supervised by Professor Rongmei Liu

KEY WORDS: Supercapacitor, Metal-organic framework materials, MOFs derived sulfur family compounds, Zinc ion hybrid supercapacitors, Zinc anode modification

目录

摘要	1
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器的概述	1
1.2.1 超级电容器的简介	1
1.2.2 超级电容器的储能机理及分类	2
1.2.3 超级电容器的性能测试方法及评价指标	4
1.2.4 超级电容器电极材料的研究现状	6
1.3 MOFs 基材料在超级电容器中的应用	9
1.3.1 金属有机框架材料 (MOFs) 的发展及概述	9
1.3.2 单金属和多金属 MOFs	10
1.3.3 MOFs 衍生硫化物	12
1.3.4 MOFs 衍生硒化物	13
1.3.5 MOFs 衍生碲化物	15
1.4 MOFs 在锌离子混合超级电容器中的应用	16
1.4.1 锌离子混合超级电容器的研究现状	16
1.4.2 MOFs 改性的锌负极在锌离子混合超级电容器中的应用	17
1.5 本论文的选题依据及内容	18
第二章 金属硒化物纳米粒子锚定的 NiFeSe@NiFe-MOF 的构筑及电化学性能的研究	20
2.1 引言	20
2.2 实验部分	21
2.2.1 仪器与药品	21
2.2.2 电极材料的合成与超级电容器的制备	22
2.2.3 样品的表征	24
2.2.4 电化学性能测试	24
2.2.5 DFT 计算	24

2.3 结果与讨论	25
2.3.1 NiFeSe@NiFe-MOF 的结构表征.....	25
2.3.2 NiFeSe@NiFe-MOF 的电化学性能测试.....	30
2.3.3 NiFeSe@NiFe-MOF-2//AC 的电化学性能测试.....	34
2.4 小结	37
第三章 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的合成及 电化学性能研究.....	38
3.1 引言	38
3.2 实验部分	39
3.2.1 仪器与药品	39
3.2.2 电极材料的合成	40
3.2.3 样品的表征	41
3.2.4 电化学性能测试	41
3.3 结果与讨论	42
3.3.1 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的初步表征	42
3.3.2 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的电化学性能 测试.....	46
3.3.3 MOFs 衍生硫化、硒化、碲化材料电化学性的比较.....	48
3.3.4 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的结构表征	50
3.3.5 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的电化学性能研究.....	52
3.3.6 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的电化学性能测试.....	54
3.4 小结	55
第四章 锌负极保护层 ZnFe-MOF 的合成及在锌离子混合超级电容器中的应用	57
4.1 引言	57
4.2 实验部分	58
4.2.1 仪器与药品	58
4.2.2 ZnFe-MOF@Zn 的制备	59
4.2.3 结构表征	59
4.2.4 电化学性能测试	59
4.3 结果与讨论	60
4.3.1 ZnFe-MOF@Zn 复合材料的结构表征	60

4.3.2 ZnFe-MOF@Zn 复合材料的性能测试	62
4.4 小结	68
第五章 结论与展望	69
5.1 结论	69
5.2 展望	70
参考文献	71
攻读学位期间的研究成果	89
致谢	90

第一章 绪论

1.1 引言

科学技术的迅猛发展促使着社会不断的进步，智能设备的出现让人们的生活变得更加便利。随着智能设备的普及，迫使人们追求储能效果更好的供能装置。因此性能优良的电能供应装置成为了人们所关注的对象^[1,2]。通常可充电电池和超级电容器被认为是理想的电能供应装置。锂离子、钠离子和锂硫等可充电电池具有出色能量密度和较大比电容并且已经在生活中得到了实际应用，但其具有的高内阻大大降低了其功率传输能力和循环寿命^[3]。超级电容器是一种介于电池和电容器之间具有高比能量绿色环保电源装置，以其优异的功率密度、出色的循环寿命、快速充放电能力和高安全系数而备受科研人员的青睐。此外，超级电容器作为一种新型的绿色高效储能设备，在许多行业和领域都显示出巨大的潜力，并已应用于一些大功率智能设备中^[4]。然而与电池相比，超级电容器较低的能量密度，阻碍了其大规模应用。虽然超级电容器与可充电电池相比在能量密度方面仍存在一定差距，但通过对电极材料的合理改性可以尽可能缩小差距。因此，合理的设计开发同时具有较高能量密度和功率密度的超级电容器材料显得格外重要^[5,6]。

1.2 超级电容器的概述

1.2.1 超级电容器的简介

超级电容器兼具电容器快速充放电的特性和电池的储能特性，结合了充电电池和电容器的优点，是一种高效稳定的能量存储设备^[7]。超级电容器和传统电容器的区别在于不使用介电材料，传统电容器是由相互靠近的能够存储电荷的导体板和绝缘介质构成，而超级电容器则和电池的构造类似，通常由正极材料、隔膜、负极材料以及电解液构成。与传统电容器相比，超级电容器具有更大的有效表面积，这使得器件存储电荷的能力得到了提升。与可充电电池相

比超级电容器具有更小的内阻、更高的功率密度、快速的充放电能力和长的循环寿命，是一种具有巨大发展潜力的化学储能器件^[8]。

1.2.2 超级电容器的储能机理及分类

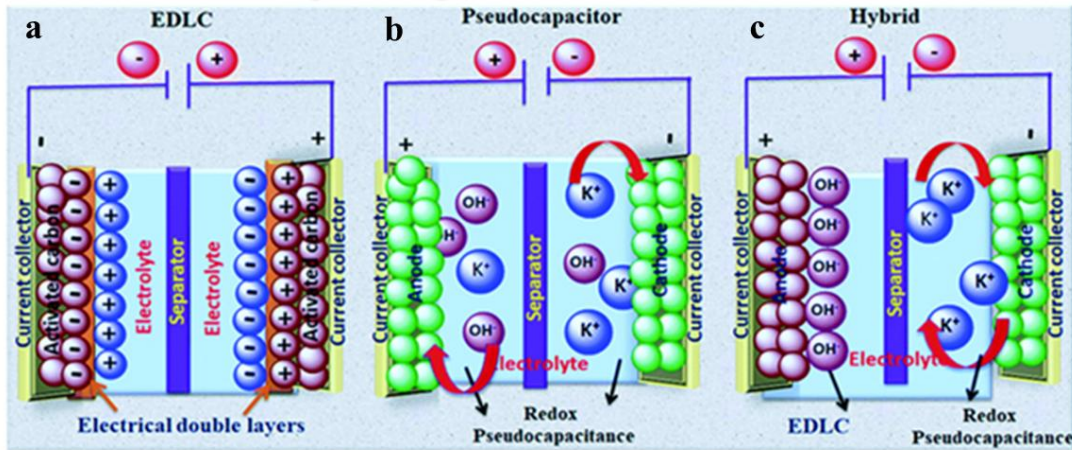


图 1-1 不同类型的超级电容器的示意图^[9]。

Fig 1-1 Schematic diagram of different types of supercapacitors ^[9].

超级电容器（SC）可分为三种类型（图 1-1）：双电层超级电容器（EDLC）、赝电容超级电容器（PSC）和混合超级电容器（HSC）。每种类型的超级电容器都有着不同的电荷存储方式。双电层超级电容器存储电荷原理如图 1-1a 所示，通过物理吸附的方式使电荷分布在电极表面形成双电层结构，让电荷以静电方式得到储存，并不涉及任何化学反应。在充电过程中，电子通过外部电路从负极迁移到正极，伴随着电解质内阴离子向正极会聚，阳离子向负极汇聚，相反在放电过程中电子通过外部电路从正极迁移到负极，伴随着电解质内阴离子向负极会聚，阳离子向正极汇聚，在此过程中电极和电解质之间不会发生电荷转移。因为双电层超级电容器不涉及化学反应和电极与电解质之间不涉及电荷转移，所以具有着快速充放电的能力和优异的循环稳定性，但也因此其存储电荷的能力也遭到了限制。双电层超级电容器的电极材料主要是一些碳基材料^[10]，例如活性炭、石墨烯、碳纳米管等多孔导电材料。

赝电容超级电容器存储电荷的原理如图 1-1b 所示，电荷在被吸附到电极表面形成双电层的同时，电极也可以与电解质之间发生可逆的氧化还原反应来存储电荷，因此赝电容超级电容器相较于双电层超级电容器具有较大的比电容，

但赝电容超级电容器存在着循环寿命较短的缺点，这主要是由于电解质和电极表面频繁进行的电荷的转移会导致电极材料的腐蚀和失活从而影响电容器的使用寿命。因此赝电容超级电容器只适合在需要高能量密度和较短使用寿命的场景中使用。赝电容超级电容器的材料主要是一些金属化合物材料，例如过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物、过渡金属硫族化合物、MOFs 类材料等^[11,12]。

混合超级电容器（图 1-1c）因组成的电极种类不同可分为双电层电容与赝电容型、双电层电容与电池型^[13,14]。双电层电容与赝电容型超级电容器结合了双电层超级电容器和赝电容超级电容器的优点，是一种具有较高电荷存储能力、快速放电能力和优异循环使用寿命的能量存储器件。而双电层电容与电池型超级电容器则具备高比容量和优异的循环稳定性特点，有望缩小电池和超级电容器之间能量密度的差距。

锌离子混合超级电容器（ZHSCs）是典型的电池与电容型混合超级电容器，它是由双电层电容电极和锌离子电池电极组成。其中的锌电池型阳极通过氧化还原反应储存大量能量，而双电层电容器型阴极则是通过静电吸附电荷在其表面来存储能量。在大多数 ZHSCs 中（图 1-2），采用锌片直接作为阳极，碳基材料（如活性炭石墨烯等）用作阴极，玻璃纤维作为电容器隔膜来分离阳极和阴极以防止短路。ZHSCs 中常用的电解质是锌盐溶液，例如硫酸锌、氯化锌、醋酸锌等。锌阳极存储和释放能量是通过表面发生 Zn/Zn^{2+} 之间的互相转化来实现的，在充电过程中， Zn^{2+} 迁移到锌电极与电解质界面处，接收电子并沉积到锌电极上，而在放电过程中，锌片释放电子并变成 Zn^{2+} 回到电解液中。所涉及的可逆化学反应如下列方程式所示：



碳阴极部分是以双电层电容的方式存储能量，通过碳阴极表面上的多孔性和吸附性来存储电荷。在充电的过程中电荷通过静电相互作用吸附在电极表面，在放电的过程中电荷释放回电解液中。因此，锌离子混合超级电容器具备着电池类电极的高比容量和双电层电容电极快速充放电的能力和稳定性。但是在长时间的充放电过程中，所产生的 OH^- 与 Zn^{2+} 和 SO_4^{2-} 相互作用形成的锌沉淀会在锌负极表面无序的沉积形成锌枝晶。产生的锌枝晶并不是可逆的，它的无序生

长可能会导致隔膜破裂致使阳极和阴极接触短路，从而器件短路，影响锌离子混合超级电容器的寿命。产生锌枝晶所涉及到的化学反应如下列方程式所示：

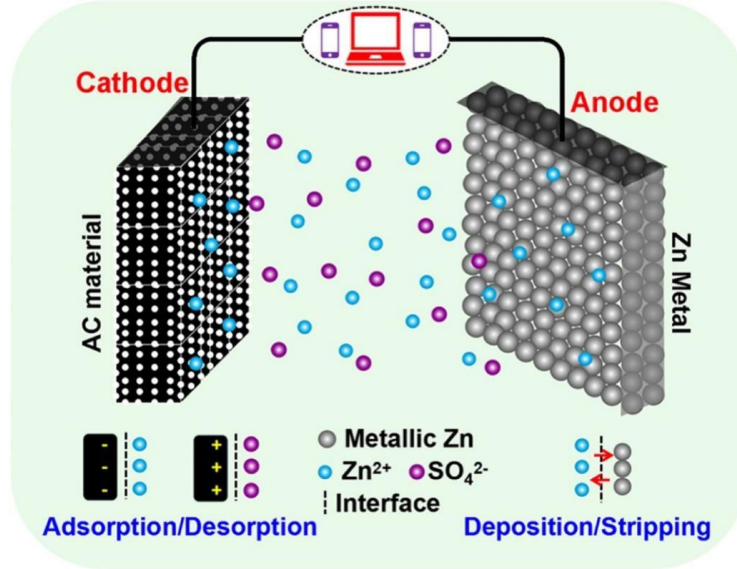
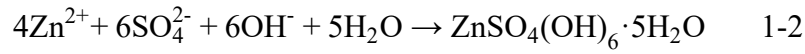


图 1-2 锌离子混合超级电容器的示意图^[15]。

Fig 1-2 Schematic diagram of a zinc-ion hybrid supercapacitor ^[15].

1.2.3 超级电容器的性能测试方法及评价指标

(1) 恒电流充放电法（GCD）

工作原理：在给定的电压窗口下，对待测样品施加恒定的充电与放电电流进行测试，并通过记录充电和放电过程中电位与对应时间变化关系来研究样品的电化学性能。通常情况下，双电层电极材料的 GCD 曲线没有平台期，呈现出等腰三角形的形状，赝电容和电池型电极材料在充电和放电过程中曲线都会出现明显的平台期。样品的比电容（ C_m ）、能量密度（ E ）、功率密度（ P ）可以通过充放电曲线计算获得，具体的计算方法如下所示：

比电容是单位质量、面积、体积的材料存储电荷的能力，单位分别为 F g^{-1} 、 F cm^{-2} 、 F cm^{-3} 。其中质量比电容的计算公式如下：

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad 1-3$$

其中：比电容（ C_m ，单位：F g⁻¹）、工作电流（ I ，单位：A）、放电时长（ Δt ，单位：s）、活性物质质量（ m ，单位：g）以及测试电压范围（ ΔV ，单位：V）。

能量密度和功率密度是评估超级电容器性能的关键指标，计算公式分别如下：

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{2 \times 3.6} \quad 1-4$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad 1-5$$

其中：能量密度（ E ，单位：Wh Kg⁻¹）、测试样品的电压窗口（ ΔV ，单位：V）、放电时间（ Δt ，单位：s）、功率密度（ P ，单位：W kg⁻¹）。

（2）循环伏安法（CV）

工作原理：在给定的电压区间内，采用不同扫描速率对样品进行测试，记录电压和对应电流的变化规律，所得曲线称之为 CV 曲线。通过 CV 曲线可以分析出样品是否能进行可逆反应和样品的电容特性。对于双电层电极材料，因其充放电过程不涉及化学反应只是单纯的吸附与脱附，所以理想情况下其 CV 曲线呈现为矩形。而对于赝电容和电池型材料，因其充放电过程中电极表面与电解质之间发生了氧化还原反应产生了电荷交换，所以 CV 曲线则会出现明显的氧化还原峰对。

电极材料的反应动力学可以通过计算 CV 曲线来研究。其中，CV 曲线峰值电流（ i_{peak} ）与扫描速率（ v ）之间的关系遵循公式 1-6：

$$i_{peak} = av^b \quad 1-6$$

其中 a 和 b 是常数。 b 的值与电荷储存动力学有关，可以用来确定材料存储电荷的方式。 b 的具体数值可以通过计算 $\log(i_{peak}) - \log(v)$ 函数关系的斜率来获得。电荷存储机制与 b 值密切相关： $b=1$ ，电荷存储完全由表面电容控制； $b=0.5$ ，电荷存储完全被扩散控制影响；而 b 值介于 0.5 至 1 之间则表明电荷存储同时受表面电容和扩散过程共同影响。

此外，当样品储存电荷的方式同时存在扩散控制又存在表面电容控制时，可以通过公式 1-7 进一步计算来确定表面电容控制（ k_1v ）和扩散控制（ $k_2v^{1/2}$ ）的电容贡献率：

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

(3) 电化学阻抗谱 (EIS)

工作原理：在电化学系统处于稳定的状态下，对样品施加小幅度的正弦波（电位或电流）信号，并记录电化学阻抗的相位角 φ 与正弦波频率 ω 之间的变化关系，从中可以得到样品的欧姆电阻 (R_s)、电荷传输电阻 (R_{ct}) 和扩散电阻 (R_w) 等信息。Nyquist 图是以实轴 (X 轴) 表示阻抗实部、虚轴 (Y 轴) 表示阻抗虚部，反映不同频率下阻抗变化关系。一般来说在 Nyquist 图中，典型的双电层电容材料在低频区域呈现为垂直 ($\sim 90^\circ$) 的直线；赝电容和电池型电极材料的阻抗特征表现为高频区呈现小半径半圆（反映电荷传输过程），低频区则呈现接近 90° 的直线（反映物质转移过程）；而对于不涉及氧化还原反应和离子扩散的体系，高频区不会出现半圆特征。

(4) 析氢过电位 (η)

锌离子混合超级电容器中锌负极会发生析氢反应产生氢气，产出的氢气会导致器件涨大破裂从而影响器件的使用寿命。因此，析氢过电位是衡量锌离子混合超级电容器是否能长时间运行的重要指标。通过线性扫描伏安法来测量析氢电位，通常在电流密度为 10 mA cm^{-2} 处所对应的电位被认作析氢过电位。析氢电位越负，析氢反应越难以进行，这意味着锌负极抑制产生氢气的效果越好，锌离子混合超级电容器的使用寿命就越长。

(5) 腐蚀电流密度 (j)

腐蚀电流密度的大小是评价锌离子混合超级电容器中锌负极耐腐蚀性的重要指标，腐蚀电流密度越小耐蚀性越好。腐蚀电流密度一般可以从 Tafel 曲线中获得。根据 Tafel 曲线，可以绘制 η 与 $\log j$ 的线性关系图， j 即为腐蚀电流密度，可以根据以下公式计算获得：

$$\eta = a + b \log j \quad 1-8$$

1.2.4 超级电容器电极材料的研究现状

超级电容器的电荷存储是依托电极材料来实现的，因此设计具有高容量、高稳定性的电极材料是获得优异性能超级电容器的基础。超级电容器的材料发展如图 1-3 所示，传统的超级电容器电极材料有（1）碳基材料（例如活性炭、石墨烯、碳纳米管等）；（2）金属基材料（金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫

族化合物等)；(3) 导电聚合物材料（聚苯胺、聚吡咯等）。新型的超级电容器材料包括金属有机框架类（MOFs、MOFs 衍生物等）材料。

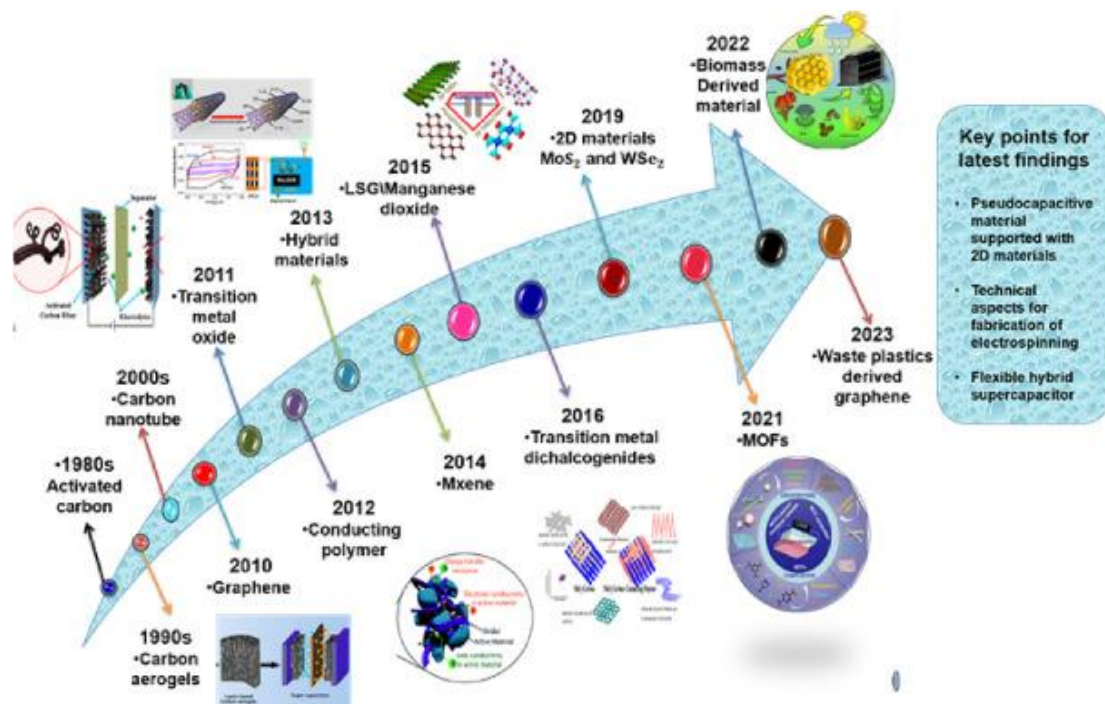


图 1-3 超级电容器的发展历程示意图^[16]。

Fig 1-3 Schematic diagram of the development of supercapacitors ^[16].

(1) 碳基材料

碳基材料是超级电容器的常用电极材料，一般具有着较大的比表面积（SA，通常可达到 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上）、较高的稳定性和导电率^[17]。对于碳基材料来说，电极材料的孔隙率直接影响其存储和释放电荷的能力。一般来说，孔隙率越高活性位点就越多，材料就更容易存储电荷。目前研究人员采用了多种可行的方法对碳材料电极进行了研究，例如 Wang 等人^[18]采用表面活性剂引导空间封闭聚合的策略，合成了 N 掺杂的多腔聚合物（MCPs）和碳化物（MCCs），MCCs 的比容量在 0.2 A g^{-1} 时达到 301 F g^{-1} ，在高电流密度（ 5 A g^{-1} ）下循环 5000 次后，比容量和 GCD 曲线基本保持不变，这些证实了 MCCs 材料具有高比容量和长期循环稳定性。Lu 等人^[19]通过一种超交联聚合的方法，制备出了 N/S 共掺杂微主导分层多孔碳（N, S-MC），这种微多孔碳的比表面积达到了 $1339 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，在电流密度 0.2 A g^{-1} 的条件下可比电容达到了 464 F g^{-1} ，充电放循环测试 10000 次后，比电容的保持率也高达 92%。

（2）金属基材料

金属基的电极材料主要分为金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫族化合物等，他们通常是依靠材料和电解液之间的可逆氧化还原反应和材料表面对电荷的吸附和脱附来共同储存能量，与碳基材料相比具有着更高的比电容和更为优异的导电性^[20-23]。金属氧化物电极材料表面电荷得失效率高，这可以提高材料充电和放电的速率。Wang 等人^[24]以泡沫镍为基底，构建了用于超级电容器的超薄介孔 Co_3O_4 纳米片。该材料在电流密度为 1 mA cm^{-2} 的条件下，比电容达到了 610 mF cm^{-2} ，此外，该材料也具有较好的循环稳定性，在电流密度为 4 mA cm^{-2} 的条件下，经过 3000 次循环后比电容仍能保持初始值的 94.5%。而金属氢氧化物电极一般具有很高的比容量，但是存在着反应动力学缓慢和倍率性能不佳等缺点。Zhu 等人^[25]通过水热合成的方法合成了用于超级电容器的纳米花片状 NiCoMn-LDH 电极，该材料在电流密度为 1 A g^{-1} 和 10 A g^{-1} 的条件下比电容分别为 219 C g^{-1} 和 117 C g^{-1} （倍率性能为 53%）。在 5 A g^{-1} 的电流密度下，充放电循环 12000 次后比电容保持率为初始值的 83%。金属硫族化合物电极一般具有很高的比容量，以金属硫化物电极为例，Ansari 等人^[26]采用一锅法合成了 CuFeS_2 球型纳米电极材料，该材料在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下具有 589 F g^{-1} 的优异比电容，在 2000 次（电流密度为 4 A g^{-1} ）的循环后，循环稳定性达到了 82%。

（3）导电聚合物

导电聚合物（CP）因其具有较高的导电性、价格低廉、易于合成等特点常被用于超级电容器的研究^[27-29]。常见的导电聚合物有聚吡咯（PPY）、聚苯胺（PANI）等，一般合成导电聚合物的方法有化学氧化法、电化学聚合法、分子内聚合法、等离子聚合法和光化学聚合法^[30,31]。Naresh 等人^[32]以聚苯胺作为活性物质在多孔金基底上合成了 P-SMSCs 电极材料。以该材料电极组装的超级电容器，比电容可达 60 mF cm^{-2} ，在提供 5.44 μWh cm^{-2} 的能量密度时，功率密度可以达到为 2778 μW cm^{-2} 。将导电聚合物与碳基材料复合能够显著提升材料性能，Gao 等人^[33]合成了用于超级电容器的 G-PANI（聚苯胺-石墨烯）电极材料，G-PANI 复合材料呈现出平面构型，并具有大量孔隙，从而使该复合材料可实现约 422 F g^{-1} 的比电容，并且在 1000 次的充放电循环后比电容的保持率为初始值的 76%。

新型超级电容器电极材料包括：MXene、共价有机框架（COFs）和金属有机框架（MOFs）等材料。MXene 是一种新型的二维纳米材料，具有着高导电性、高亲水性和良好的机械性能，其蕴含独特的层状结构增强了与电解质离子之间的能量传递有利于电荷的存储，在储能领域中有良好的应用潜力^[34]。共价有机框架（COFs）是一种结晶多孔聚合物材料，其高度有序的多孔结构和优异的化学稳定性使其在不同电解质环境中均能表现出优异的电化学性能，并且其蕴含的多孔结构，为离子传输和电荷存储提供了理想的环境，是一类理想的超级电容器材料^[35]。金属有机框架（MOFs）及其衍生物具有孔隙率高、比表面积大和结构可调等优点，其表面大量的化学反应活性位点有助于氧化还原反应的发生，大大提高了材料存储电荷的能力，在超级电容器中具有广泛的应用前景，因此受到了研究者的高度关注。这些材料各具特色，为开发高性能、长循环寿命的超级电容器提供了新的思路 and 方向。

1.3 MOFs 基材料在超级电容器中的应用

1.3.1 金属有机框架材料（MOFs）的发展及概述

金属有机框架（MOFs）是由无机金属中心（金属离子或金属簇）与有机配体通过配位键、金属键、辅助氢键或范德华力相互作用连接在一起，形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[36]。MOFs 的历史最早可以追溯到 1995 年 Yaghi 等人首次构建并观察出了 MOFs 的结构，随后 MOFs 以其远大于活性炭和沸石等传统多孔材料的比表面积（一般可达 $7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）、结构的可编程性（可以选择不同的金属位点和有机配体来合理设计预想的 MOFs 结构）、结构明确性（MOFs 可以通过单晶 X 射线衍射等测定手段来得到明确的晶体结构，为探究相关化学反应机理和构效关系提供直接证据）受到了广大研究人员的关注。迄今为止，已经有超 20000 种的 MOFs 材料被设计出来，并且每年的 MOFs 研究成果仍在不断增加。与传统的电极材料相比，MOFs 的合成工艺简单，具有着大量结构可调的孔隙结构并存在着丰富的活性位点，有望成为性能优异的超级电容器电极材料。虽然 MOFs 存在着稳定性差（多数 MOF 在酸性环境下容易发生结构坍塌、部分 MOFs 在温度大于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，结构会失效。在经历长期的

充放电测试循环之后, 结构会遭到不同程度的坍塌从而影响材料存储电荷的能力) 和导电率低等问题, 但将 MOFs 材料与其他材料 (例如导电聚合物、金属氧化物、金属硫族化合物) 复合后所得到的 MOFs 复合材料有望解决以上 MOFs 存在的难题。这激发了研究人们的兴趣, 因此 MOFs 及 MOFs 复合材料在超级电容器中的应用仍是目前的热点课题^[37]。

1.3.2 单金属和多金属 MOFs

单金属 MOFs 具有着独特的结构, 在利用双电层方式进行电荷存储的同时, 金属中心还可以通过氧化还原反应提供额外的赝电容, 是一类具有发展潜力的电极材料。Xu 等人^[38]采用简单的水热合成方法制备了具有均匀形貌的 (1D) Ni-MOF 纳米棒 ($[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_{1.48}(\text{OH})_{0.52-1} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}]$), 将其组装成超级电容器后, 表现出了良好的电容性能, 在电流密度为 1 A g^{-1} 的条件下比电容达到了 166 F g^{-1} 。Li 等人^[39]通过水热的方法制备出了六方 Ni-MOF $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 1,3,5\text{-benzenetricarboxylic acid}, 4\text{-}4'\text{-bipyridine}]$, 如图 1-4a 所示, 可以观察到 Ni-MOF 的晶面 (001) 具有交联网状的多孔纳米结构, 这有利于电解质离子的扩散和存储。从扫描电子显微镜图像 (图 1-4b) 来看, 样品 Y3 显示出清晰的网状结构形貌, 将其制作成的超级电容器在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下, 比电容高达 977.04 F g^{-1} , 并且充放电 5000 次后比电容保持率为 92.34% (如图 1-4c)。

但是, 单金属 MOFs 因其构造的单一性, 使其存在导电性差、比电容低、稳定性差等问题难以在超级电容器中发挥较好的储能效果。多金属 MOFs 也称作混合金属有机框架, 将不同的金属离子嵌入到相同的框架结构中, 利用不同金属之间的协同作用来提升 MOFs 的性能。与单金属 MOFs 相比多金属 MOFs 增强了 MOFs 结构的稳定性, 并且使 MOFs 的框架调控方向变得更加多样, 这样更有利于人们对框架结构进行合理调整, 得到性能更为优异的超级电容器电极材料。例如 Bu 等人^[40]通过一步水热合成的方法在泡沫镍基底上制备了 Ni/Co-MOF (Ni/Co-terephthalic acid/NF) 三角形纳米片阵列。这样的形貌构造产生了一个三维 (3D) 网络结构, 从而使电极材料能够更高效、更快速的进行电荷转移和电子传输。Ni/Co-MOF 样品在 电流密度为 1 A g^{-1} 的条件下比电容达到了

1003.5 C g^{-1} 。此外，基于 Ni/Co-MOF 的超级电容器在 6000 次充放电循环后比电容保持率达到了 75.2%。本课题组 Cao 等人^[41]采用简单的一步水热法，在泡沫镍基底上成功构筑了 NiCo-MOF 电极（图 1-5）。NiCo-MOF 中金属元素的协同效应使得材料在比电容和循环稳定性方面的性能都得到了显著提高，在电流密度为 1 A g^{-1} 的条件下，该电极的比电容达到了 1894.3 F g^{-1} ，并且在充放电循环 1000 次后比电容仍能保持初始值的 80.2%。此外，基于 NiCo-MOF 的 NiCo-MOF // AC 器件具有出色的循环性能，在 10000 次循环测试后比电容保持率高达 87.9%。

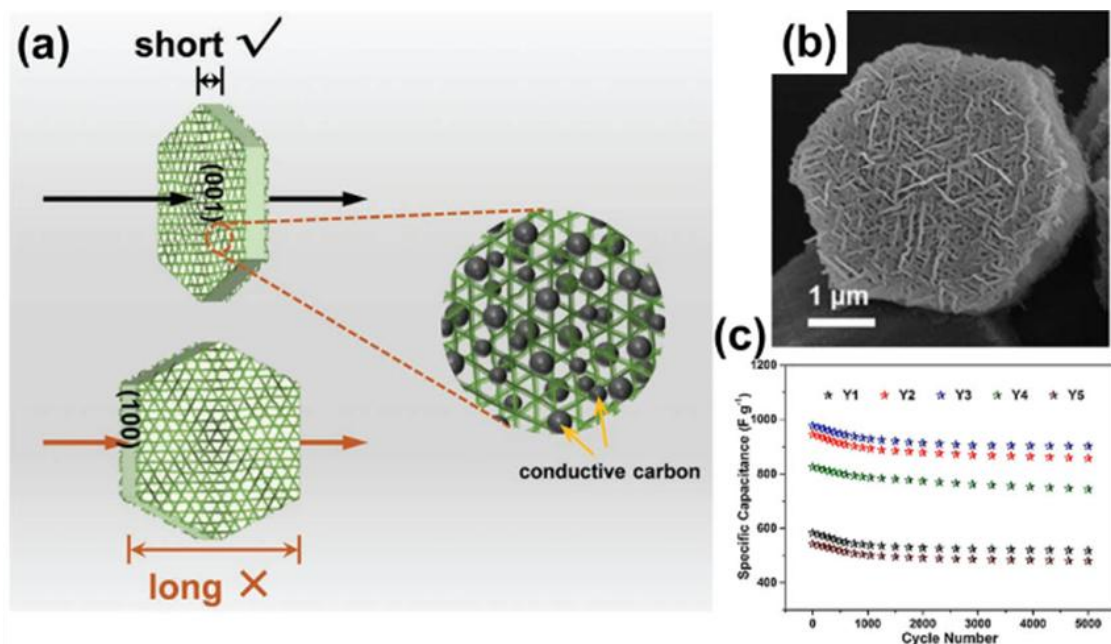


图 1-4 (a) 电荷转移过程分别在 (001) 和矩形晶面上的示意图，(b) 六边形 Ni-MOF Y3 样品的扫描电镜图像，(c) 六方 Ni-MOF Y1-5 样品在 0.5 A g^{-1} 下的循环性能^[39]。

Fig 1-4 (a) Schematic illustration of charge transfer process on (001) and rectangular crystal planes, respectively, (b) SEM image of hexagonal Ni-MOF Y3 sample, (c) Cyclic performance of hexagonal Ni-MOF Y1-5 samples at 0.5 A g^{-1} ^[39].

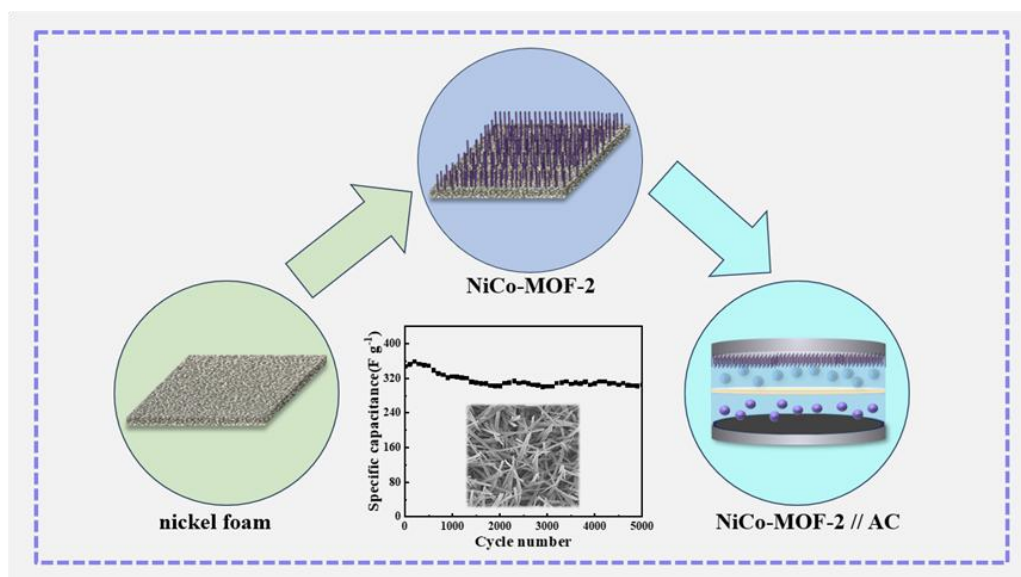


图 1-5 NiCo-MOF-2 的合成及 NiCo-MOF-2 // AC 的器件示意图^[41]。

Fig 1-5 Synthesis of NiCo-MOF-2 and and schematic diagram of the NiCo-MOF-2 // AC ^[41].

1.3.3 MOFs 衍生硫化物

MOFs 的高比表面积，大量可调控的孔隙结构使其成为理想电极材料的前驱体材料。过渡金属硫化物（TMS）具有着理论高容量、高电导率（硫化物较窄的带隙提高了电导率，使得材料能够更快的进行电荷传输），丰富的氧化还原活性位点（硫化物具有多种氧化态，可以提供不同活性位点产生更多的协同效应）。将 MOFs 进行硫化衍生得到的 MOFs 衍生硫化物继承了 MOFs 优异的理化性质和过渡金属硫化物高容量、高电导率等优点，被认为是优异的超级电容器的电极材料之一，受到了研究人员们的高度重视。Zhao 等人^[42]在碳布上制备了超薄空心的 Ni-Co-S/ACC 纳米片阵列。Ni-Co-S 纳米片是通过蚀刻/离子交换方法从金属有机框架衍生而来的，在继承了 MOF 的结构后，Ni-Co-S 纳米片呈现为超薄多孔的纳米片结构，为电荷的存储提供了高比表面积和丰富的活性位点，提升了材料的比电容和结构的稳定性，Ni-Co-S/ACC 电极材料在 1 A g^{-1} 的电流密度下能提供 2392 F g^{-1} 的比电容，并且具有良好的倍率性能（在电流密度为 $1\text{-}20 \text{ A g}^{-1}$ 时，倍率性能为 80.3%），基于 Ni-Co-S/ACC 电极的超级电容器表现出了优异的循环性能，在 10000 次的充放电循环后比电容保持率高达 82%。Chen 等人^[43]设计了一种原位生长的空心球型双金属 MOF 衍生硫化物（HN₂CMS）。空心球型的结构提供了较大的比表面积并且提高了电极材料结构稳定性。球型

表面的无机双金属硫化物提高了电极材料的电导率，并提供了更多的氧化还原反应位点。因此， HN_2CMS 电极表现出了优异的电化学性能，在电流密度为 1 A g^{-1} 时比电容可达 938.1 C g^{-1} ，并且充放电循环 5000 次后比电容的保留量为初始值的 85.0%。此外，非对称超级电容器 ($\text{HN}_2\text{CMS} // \text{AC}$) 在 10 A g^{-1} 的电流密度下，充放电 5000 次后比电容保留量为初始值的 81.1%。本课题组 Liu 等人^[44]以氢氧化镍为牺牲模板，引入了配体 1,4,5,8-萘四甲酸 (NTC) 合成了 Ni-NTC，再进行了硫化衍生得到了 Ni-NTC@NiS 纳米片异质结构。这种方法构建 Ni-NTC@NiS 中各个部分协同作用，让材料获得了较高的比电容（在电流密度 1 A g^{-1} 下，比电容高达 1996.8 F g^{-1} ），并且基于 Ni-NTC@NiS 材料的超级电容器表现出了优异的稳定性能（在 10 A g^{-1} 的电流密度下，经历 20000 次充放电循环后能保持惊人的 119.1% 的初始比电容）。

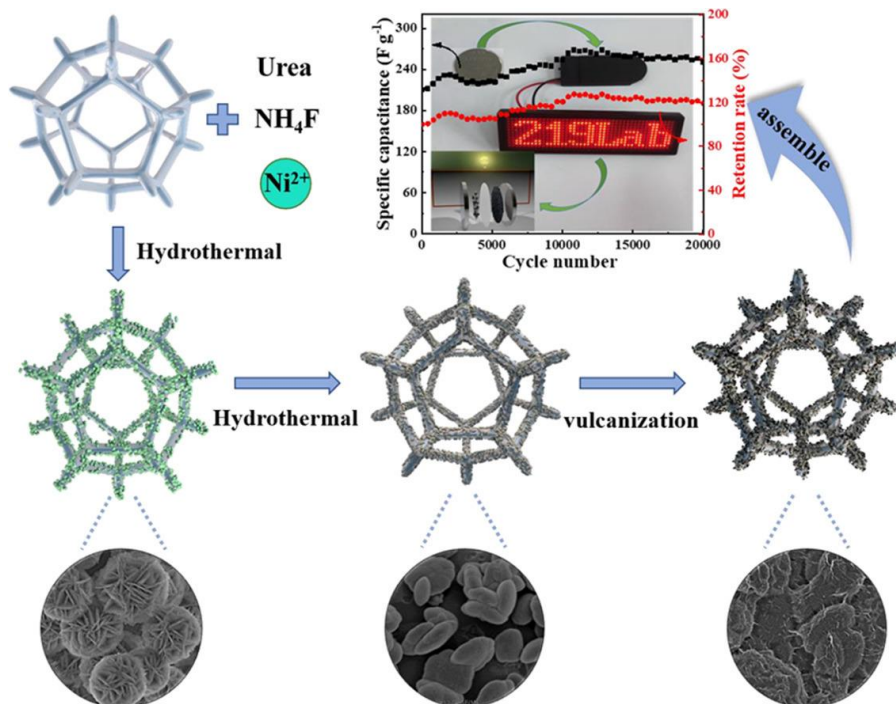


图 1-6 Ni-NTC@NiS 的制备过程及 Ni-NTC@NiS // AC 器件的循环性能图^[44]

Fig 1-6 Preparation process of Ni-NTC@NiS and cycling performance diagram of Ni-NTC@NiS // AC devices ^[44].

1.3.4 MOFs 衍生硒化物

硒和硫位于同一主族，因此理论上它们表现出相似的化学性质，过渡金属硒化物 (TMS₂) 同样具有低电负性和理论高容量，其结构的多样性和众多的氧

化态，有利于电荷转移和储存，并且具有较强的机械稳定性，可以提高材料的循环稳定性和倍率能力。因此，MOFs 部分衍生获得的 MOFs 与过渡金属硒化物（TMS₂Se）复合材料有望成为具有高比电容和优异循环稳定性的超级电容器电极材料。Ding 等人^[45]以 CoFe-PBA 为前驱体材料，在氮气的氛围下硒化 PBA 立方晶体在其表面生长了一层硒化颗粒得到了 (CoFe)Se₂@NC 电极材料。(CoFe)Se₂@NC 具有开放的骨架结构、较大的配位空间间隙、多孔传导网络和大量氧化还原活性位点，因此在很大程度上提高电子和离子传输的动力学性能，促进了氧化还原反应储存电荷的能力，此外，在循环过程中立方体结构还能保持较强的稳定性。(CoFe)Se₂@NC 在 5 A g⁻¹ 的电流密度下比电容可达 640 F g⁻¹，即使在 20000 次循环后，它仍能保持 99% 的比电容保持率。此外基于 (CoFe)Se₂@NC 的超级电容器具有良好的循环稳定性，在电流密度为 2 A g⁻¹ 的条件下循环 6500 次后，电容保持率为 81.1%。Liu 等人^[46]通过微波辅助的方法将合成的 NiCo-MOF 前驱体硒化得到了 NiCoSe₄@NC 电极（图 1-7）。该材料的三维导电网状结构显著的增强了复合材料的导电性和稳定性。并且镍和钴组分之间的协同作用显著提高了电荷存储的性能，使得该复合材料在用作超级电容器的电极材料时表现出优异的电化学性能。NiCoSe₄@NC 在电流密度为 0.5 A g⁻¹ 和 10 A g⁻¹ 下比电容分别为 768 F g⁻¹ 和 611 F g⁻¹，倍率性能高达 80%，明显高于单一金属硒化物的电化学性能。并且将其组装成超级电容器，在 10000 次的充放电循环后比容量保持率达到了 89.73%。

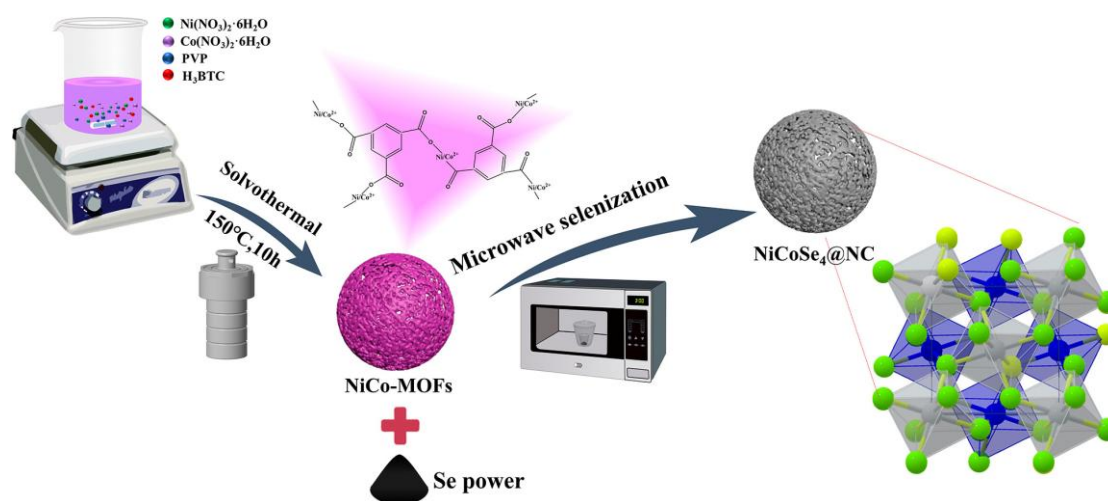
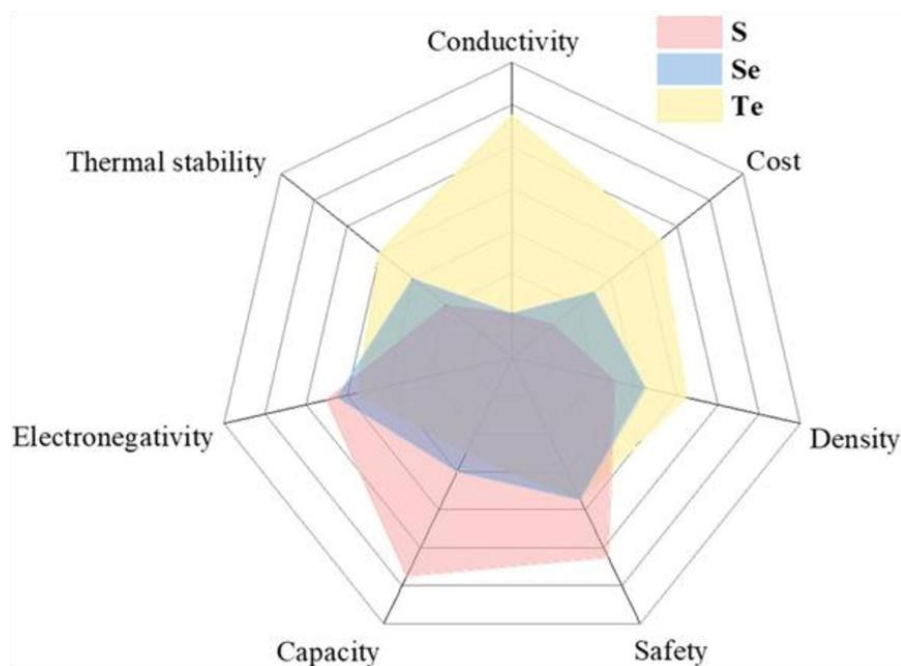


图 1-7 NiCoSe₄@NC 的制备过程示意图^[46]。

Fig 1-7 Schematic diagram of the preparation process of NiCoSe₄@NC ^[46].

1.3.5 MOFs 衍生碲化物

图 1-8 S、Se 和 Te 的性能比较图^[47]。Fig 1-8 Comparative performance graphs for S, Se and Te ^[47].

与硫化物和硒化物类似，碲化物也归属于硫族化合物，在储能领域中的应用具有相似性。与硫和硒元素相比，碲元素表现出明显的优势（图 1-8），与硫元素（ $5 \times 10^{-28} \text{ S m}^{-1}$ ）和硒元素（ $1 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ ）的电导率相比，碲的电导率更高，达到了 $2 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ ，拥有着更强的导电性能，具备着比硫化物和硒化物更稳定化学性能。作为电极材料开发领域的新秀，MOFs 衍生碲化物电极材料引起了研究人员们的极大兴趣。Qiu 等人^[48]以 NiCo-PBA 为前驱体进行碲化处理得到了 NF@NiTe 异质结结构的电极材料，该材料表现出了优异的电化学性能。NF@NiTe 在 1 mA cm^{-2} 的电流密度下，比电容达到了 $2390.7 \text{ mF cm}^{-2}$ ，并且经历 5000 次的循环后仍具有 80.3% 的高电容保持率。Muhammad 等人在 CuO 纳米线上沉积 CoZr-MOF 并进行了碲化处理得到了 Co-Zr-Te@CuO 这一新型电极材料，Co-Zr-Te@CuO 表现出碲化物的快速电子传输特性，同时基于氧化铜纳米线和 MOFs 较高的比表面积的结构，显著提高了材料的比电容、能量密度和稳定性能（图 1-9）。Co-Zr-Te@CuO 在 4 A g^{-1} 的电流密度下，比电容达到了 576 C g^{-1} ，并且在 10 A g^{-1} 的电流密度下充放电循环 10000 圈后，比电容保持率达到了初始值的 88.7%。

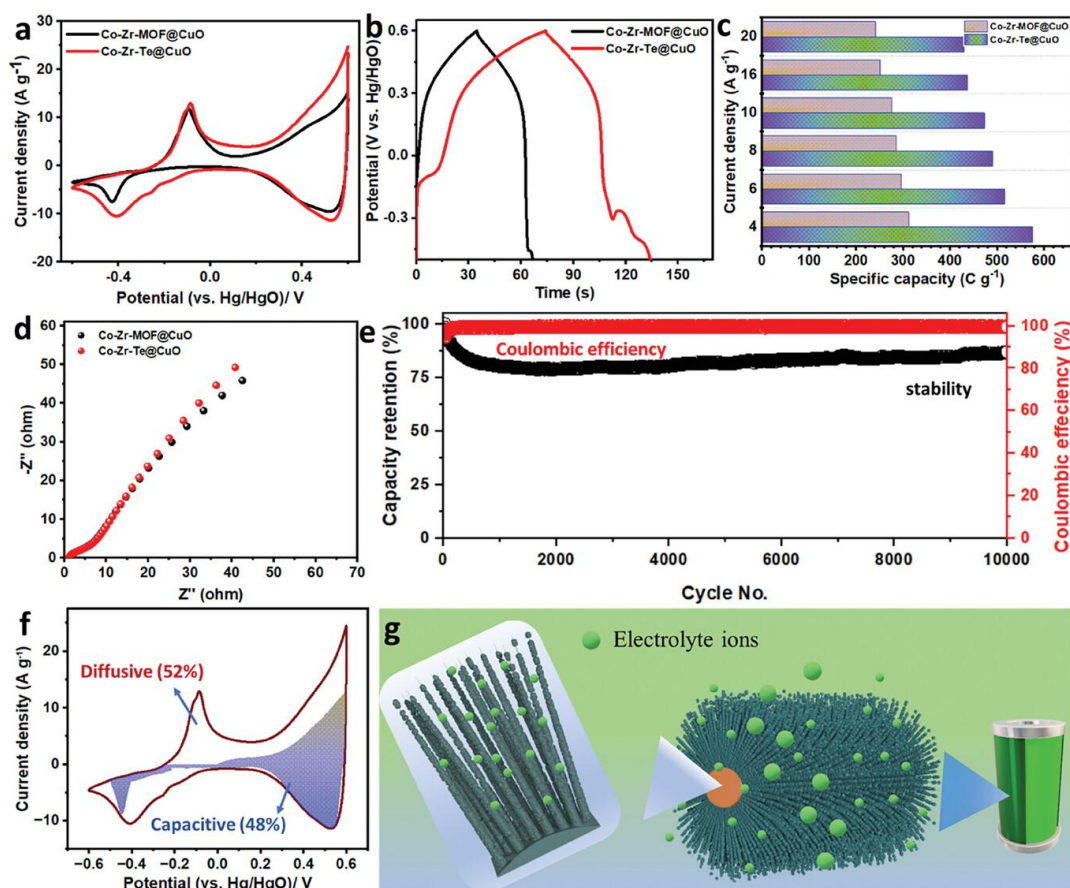


图 1-9 Co-Zr-MOF@CuO 和 Co-Zr-Te@CuO 的 (a) CV 曲线, (b) GCD 曲线, (c) 倍率性能, (d) Nyquist 图, (e) 循环稳定性, (f) 扩散和电容贡献图, (g) 能量存储机制^[49]。

Fig 1-9 Comparison of Co-Zr-MOF@CuO and Co-Zr-Te@CuO of (a) CV curves, b) GCD curves, (c) Nyquist, and (d) magnification performance, (e) Cycling stability, (f) Diffusive and capacitive contribution, (g) energy storage mechanism depiction of Co-Zr-Te@CuO ^[49].

1.4 MOFs 在锌离子混合超级电容器中的应用

1.4.1 锌离子混合超级电容器的研究现状

锌离子混合超级电容器 (ZHSC) 与电池和超级电容器相比 (图 1-10), 它可以同时实现较高的能量密度和功率密度, 并且具有快速的充放电能力、长时间的循环寿命和更低的制造成本。之所以锌离子混合超级电容器的整体能量密度较高, 是锌离子混合超级电容器负极材料的锌片既可以充当活性材料, 也可以充当集流体。与其他金属相比, 金属锌具有多项优势, 例如, 与标准氢电极相比, 金属锌具有 -0.76 V 的低氧化还原电位, 同时具有良好的理论质量容量

(820 mAh g^{-1}) 和体积容量 (5855 mAh cm^{-3}), 与金属锂相比金属锌更加的安全, 并且金属锌在地壳中的元素丰度更高, 因此成本更低。因此有望取代电池和超级电容器成为优异的储能器件。但是在长时间的充放电过程中, 锌负极的表面不可避免地会生长出锌枝晶, 以及所产生的副反应限制了高性能、高寿命的锌离子混合超级电容器的开发。因此, 合理的构建出性能稳定的锌离子超级电容器负极材料是目前研究的热点。

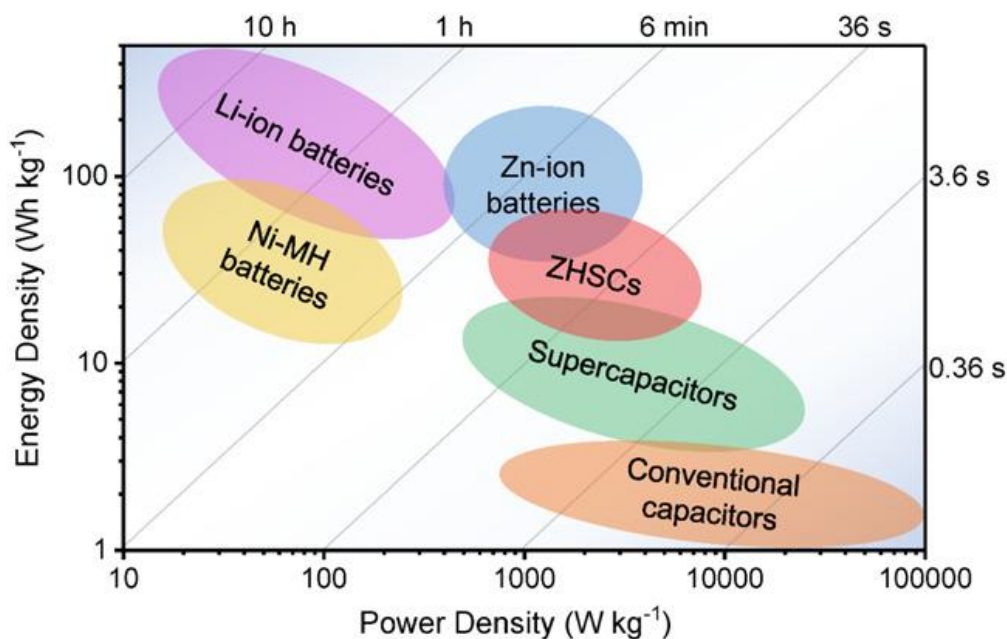


图 1-10 不同类型储能器件的 Ragone 图^[50]。

Fig 1-10 Ragone diagram of different types of energy storage devices ^[50].

1.4.2 MOFs 改性的锌负极在锌离子混合超级电容器中的应用

MOFs 因其具有较大的比表面积和较多的可调控的孔隙结构, 已被证实可以抑制锌负极表面的锌枝晶生长。例如 Wang 等人^[51]在锌负极表面生长了一种基于 ZIF-8 保护层, 得到了 Zn@ZIF-8 电极材料。该材料有效的防止锌枝晶的产生, 基于 Zn@ZIF-8 构建的超级电容器以接近 100%的库仑效率稳定的运行, 并且在循环了 1600 次后均未发现明显锌枝晶的生长。此外 Wu 等人^[52]采用了在锌负极上电沉积上 ZIF-8 并碳化的方法制备了 N、O 双掺杂碳 ZIF-8 衍生碳阴极。以此组装的超级电容器在 1 A g^{-1} 的电流密度下具有 135.5 mAh g^{-1} 的高比电容, 在提供 800 W kg^{-1} 功率密度时, 能量密度可达 108.4 Wh kg^{-1} , 以及优异的循环性能, 在电流密度为 5 A g^{-1} 的条件下历经 6000 次的充放电循环后比电容保持率为

91%。Yang 等人在锌负极表面以 MOF 为基底构建了三元 ZnNiP 纳米片阵列负极材料（图 1-11）。以 ZnNiP 为阴极构建的锌离子混合超级电容器在能量密度为 67.4 Wh kg^{-1} 时，提供了 15.9 kW kg^{-1} 功率密度，并且表现出出色的循环稳定性，在 10000 次的充放电循环后还能保持 88% 的比电容。

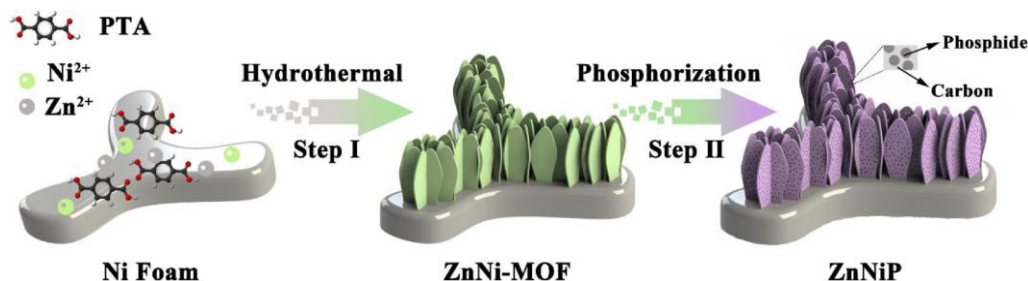


图 1-11 ZnNiP 纳米片阵列的合成示意图^[53]。

Fig 1-11 Schematic of the synthesis of ZnNiP nanosheet arrays ^[53].

1.5 本论文的选题依据及内容

科学技术飞速发展的同时，加速着智能设备的快速普及。因此，对智能设备提供电能的储能器件性能的优劣就显得格外的重要。超级电容器作为介于电容器和电池之间的储能器件，同时拥有着电容器快速的充放电能力、优异的循环寿命和电池的较高的比电容等优点，是具有发展潜力的一种存储供应电能的化学器件。MOFs 作为一种多孔纳米材料，拥有着较大比表面积、孔隙率高、可调控结构等优点是一种具有优异潜能的超级电容器材料，但还存在着导电率低、结构不稳定等缺点。而 MOFs 衍生化合物在拥有着 MOFs 复杂优异结构的同时还能兼具衍生物的优良特性。因此，为了获得具有更好性能的 MOFs 类超级电容器材料，通过引入具有较强电化学性能和稳定性的组分改性单纯 MOFs 使得 MOFs 衍生物同时具有稳定的 MOFs 结构特性和优异的电化学性能是获得优异超级电容器电极材料的一种途径。过渡金属硫族化合物是一类具有高比电容、高电导率并且能进行更丰富的氧化还原反应等优点的材料，因此将 MOFs 与过渡金属硫族化合物相结合所得到的 MOFs 衍生硫族化合物有望继承 MOFs 的结构和过渡金属硫族化合物优异电化学特性的特点，成为具有优异电化学性能的超级电容器材料。

（1）单纯的 NiFe-MOF（配体为 1,3,5-均苯三甲酸）结构在经历长时间的充放电循环后，会导致初始结构遭到破坏从而使 NiFe-MOF 的电化学性能受损影

响材料的使用寿命。为了弥补 NiFe-MOF 结构不稳定使用寿命短等缺点，以 NiFe-MOF 作为前驱体进行了硒化衍生处理，得到了 MOFs 衍生硒化合物 (NiFeSe@NiFe-MOF)。因为表面硒化物的存在，NiFeSe@NiFe-MOF 的稳定性和电化学性能均得到了提升。在水热合成的过程中，通过改变 Na_2SeO_3 的用量，来调控 NiFeSe@NiFe-MOF 的形貌，并对其进行了结构表征，测试了其超电容性能。

(2) 过渡金属硫族化合物具有着比能量高、导电能力强和具有丰富氧化还原反应活性位点等特点，这些特点有助于提升材料的电化学性能。因此，将过渡金属硫族化合物这一组分引入到 MOFs 结构中，有望提高 MOFs 材料的电化学性能。为了探究 MOFs 衍生硫族化合物材料的超电容性能，我们对合成的 NiFe-MOF (配体为对苯二甲酸) 进行了硫化衍生、硒化衍生、碲化衍生得到了 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF。通过改变反应时间来调控对应结构，并对其形貌结构进行了表征，测试了其超电容性能。

(3) MOFs 因其具有较大比表面和大量可调孔隙结构等优点，被认为在锌离子混合超级电容器负极改性方面具有巨大潜力。MOFs 的出色孔径结构有利于锌枝晶的均匀沉积，从而减少由于锌枝晶无序生长导致的刺穿隔膜使锌离子混合超级电容器短路现象的发生。因此，我们通过水热合成的方法在锌片上原位生长了一层 ZnFe-MOF (配体为 1,4,5,8-萘四甲酸) 保护层，研究了其抑制锌负极副反应的发生、抑制锌枝晶的生长和提高锌负极使用寿命的能力，并研究了其组装的扣式锌离子混合超级电容器 ZnFe-MOF@Zn // AC 的超电容性能。

第二章 金属硒化物纳米粒子锚定的 NiFeSe@NiFe-MOF 的构筑及电化学性能的研究

2.1 引言

科学技术的发展加速了智能设备的普及，迫使人们追求储能效果更好的储能装置^[54-57]。日常生活中常见的锂离子电池和蓄电池存在稳定性差、使用寿命短、功率密度低等问题，难以在大功率机器和需要较长使用寿命的机器中发挥作用^[58-61]。超级电容器因其具有出色的稳定性和高功率密度，已被用于大功率机器和便携式智能可穿戴设备中^[62,63]。然而，超级电容器的能量密度较低，阻碍了其大规模应用，因此，设计出可在各种应用场景中使用的高效超级电容器材料仍是一项挑战^[64-66]。

超级电容器中常用的电极材料包括碳基材料、金属氧化物、导电聚合物和 MOFs 类材料^[67]。MOFs 因其高比表面积和高孔隙率等特性，使其可能成为理想的电极材料^[68]。然而，长时间的电化学循环测试可能会破坏这种优良的孔隙结构，导致这种优势退化^[69-71]。为了抑制这种情况的发生，提高 MOFs 结构的稳定性和循环性能，人们开始尝试将 MOFs 部分衍生，得到 MOFs 衍生材料^[72,73]。在继承 MOFs 优异孔隙结构的同时，MOFs 衍生的复合材料还可以嵌入一些其他元素，以弥补单纯 MOFs 电化学性能上的不足^[74-78]。因此，MOFs 衍生的复合材料的研究已成为电极材料研究课题中的一个热门话题。

归功于硒元素的较大的原子半径、较低的电负性和较好的电荷转移能力，金属硒化物具有较大的比容量、丰富的氧化还原位点和出色的导电性^[79-81]。MOFs 是一种由金属中心与配体结合而成的化学结构，对 MOFs 的硒化可以得到 MOFs 的硒化衍生材料^[82,83]。由 MOFs 衍生的金属硒化物材料同时具有 MOFs 的优异孔隙结构^[84,85]、较大的比表面积和金属硒化物快速转移电子的能力，致使 MOFs 衍生金属硒化合物具有良好的稳定性和理想的氧化还原可逆性，因此对其成为优良的电极材料提供了有力的帮助^[86,87]。

受此启发, 通过 Fe^{3+} 刻蚀泡沫镍并与有机配体 BTC (1,3,5-均苯三甲酸) 配位, 成功获得了前驱体 NiFe-MOF, 随后引入亚硒酸钠作为硒源与还原剂水合肼作用对其进行改性, 在 NiFe-MOF 光滑纳米棒上锚定了一层硒化物纳米颗粒, 得到了具有珊瑚棒结构的 NiFeSe@NiFe-MOF-2。合成的复合电极材料不但增加了本身的比表面积, 而且激活了材料表面, 使其表面的化学反应活性位点增多。不仅如此, 硒的引入重新构筑了镍铁的协同效应, 使其在不同的电流密度下具有更高的比容量, 同时也增强了材料的稳定性, 有效防止了电极材料在长时间循环下原有结构的损坏, 从而使材料在长时间循环下仍具有较高的比容量。DFT 理论计算也证明了上述结论, 即与 NiFe-MOF 相比, NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有更强的电化学活性、在费米能级附近具有更大的 DOS 值。这表明 NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有更强的电子传输能力和更好的电化学反应动力学性能。同时, NiFeSe@NiFe-MOF-2 对 OH^- 的吸附能力也得到了增强, 从而使材料与电解质之间的反应更加迅速。NiFeSe@NiFe-MOF-2 材料在电流密度为 1 A g^{-1} 时, 比电容高达 1772.9 F g^{-1} 。在组装成纽扣式超级电容器后, 该器件具有高达 92.7% 的倍率性能 (6 A g^{-1} - 10 A g^{-1}) 和 99.7% 的电化学循环稳定性能 (在 10 A g^{-1} 条件下经历 5000 次循环后, 比电容保持率为初始值的 99.7%)。基于以上分析, 我们构建的 NiFeSe@NiFe-MOF-2 材料有望在储能领域发挥出色的性能。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器与药品

表 2-1 为实验过程中所涉及到的仪器与设备，具体如下。

表 2-1 实验仪器与设备一览表

仪器名称	型号	厂家
电子天平	BS 224S	北京赛多利斯科学仪器有限公司
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
电热鼓风干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
压片机	MSK-HRP-MR100A	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
液压封装机	MSK-10	深圳科晶智达科技有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
蓝电电容测试系统	CT2001A	武汉蓝电电子股份有限公司
纯水机	PSDK1-10-C	北京子涵世纪科技有限公司

表 2-2 为实验中所用试剂，所用试剂均为分析纯。

表 2-2 实验试剂一览表

实验药品	分子式	产地
1,3,5-均苯三甲酸	$C_6H_3O_6$	阿拉丁 (Aladdin)
六水合氯化铁	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	麦克林 (Macklin)
亚硒酸钠	Na_2SeO_3	阿拉丁 (Aladdin)
水合肼	$N_2H_4 \cdot H_2O$	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	KOH	阿拉丁 (Aladdin)
无水乙醇	CH_3CH_2OH	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

2.2.2 电极材料的合成与超级电容器的制备

(1) NiFe-MOF 的合成:

称取 15 mg BTC 和 27 mL 去离子水，加入到 40 mL 聚四氟乙烯内衬中，搅拌溶解 30 min，使 BTC 完全溶解在去离子水中，待搅拌溶解结束后，移取 3 mL 0.001 mol L^{-1} $FeCl_3$ 溶液，然后将预处理后的泡沫镍切割成 $(2.4 \times 3.5 \text{ cm}^2)$ 大小，

加入聚四氟乙烯内衬中，最后将聚四氟乙烯内衬装入不锈钢釜中在 120 °C 的烘箱中反应 12 h。待反应结束降至室温后，用去离子水和乙醇冲洗泡沫镍，并放入烘箱中烘干备用，得到所需负载 NiFe-MOF 的泡沫镍。

(2) NiFeSe@NiFe-MOF 的合成：

将一定量的亚硒酸钠、27 mL 去离子水和 3 mL 水合肼混合并加入 40 mL 聚四氟乙烯内衬中，搅拌溶解 30 min。完全溶解后，将上述负载 NiFe-MOF 的泡沫镍加入到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢釜中，在 180 °C 下反应 12 h。待反应结束冷却至室温后，取出样品用去离子水和乙醇冲洗泡沫镍，并放入烘箱中备用，得到所需的 NiFeSe@NiFe-MOF。

在合成 NiFeSe@NiFe-MOF 的过程中，根据亚硒酸钠的添加量（0.0216 g、0.0433 g、0.0865 g、0.1296 g），将得到的产物分别命名为 NiFeSe@NiFe-MOF-1、NiFeSe@NiFe-MOF-2、NiFeSe@NiFe-MOF-3、NiFeSe@NiFe-MOF-4。活性物质的质量是根据反应前后泡沫镍的质量变化来确定的，控制在大约 1 mg cm⁻²。通过观察这些样品的特性和形态变化，研究了硒元素的引入对材料特性的影响。

(3) NiFe-MOF//AC 和 NiFeSe@NiFe-MOF-2//AC 的制备：

正极片的制备：将合成的负载有 NiFe-MOF 和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的泡沫镍，用切片机分别裁成半径为 6 mm 的圆片，然后用压片机将其压紧（压紧后圆片厚度约为 0.2 mm）。

负极片的制备：首先用切片机将清洗好的泡沫镍裁剪成半径为 8 mm 的圆片备用。接着分别称取 40 mg 活性炭、5 mg PTFE 和 5 mg 乙炔黑，依次加入研钵中，并充分研磨 20 min 使其混合均匀，之后逐渐加入适量的异丙醇进行充分研磨 20 min 后将其涂抹到备用的半径为 8 mm 的泡沫镍圆片上放入烘箱进行烘干。烘干 6 h 之后对其进行压片（厚度约为 0.2 mm），即为负极。

超级电容器的组装：取负载有相近质量活性物质的正极和负极圆片，按照正极壳、弹片、垫片、正极、电解液、纤维素隔膜、电解液、负极、负极壳的顺序组装成扣式超级电容器并用封装机封装，最终得到的即为 NiFe-MOF // AC、NiFeSe@NiFe-MOF-2 // AC 扣式超级电容器（电解液为 6 mol L⁻¹ KOH）。

2.2.3 样品的表征

通过扫描电子显微镜（SEM，日立 S-4800）和透射电子显微镜（TEM，FEI Tecnai G2 F20 S-Twin）对合成样品的形貌和晶格尺寸进行了深入研究。通过能量色散 X 射线光谱（EDS，FEI Tecnai G2 F20 S-Twin）和 X 射线光电子能谱（XPS，Thermo Fisher EscaLab 250Xi）分析样品表面元素的类型和价态。通过 X 射线衍射仪（XRD，SmartLab）表征了合成样品的晶体组成和相结构。

2.2.4 电化学性能测试

采用三电极体系进行电化学性能表征，该体系包含工作电极（合成样品）、对电极（铂片）、参比电极（甘汞电极）以及 1 mol L^{-1} KOH 电解液，测试仪器为 CHI660e 电化学工作站。通过该测试平台，系统开展了循环伏安扫描（CV）、恒电流充放电（GCD）、阻抗谱分析（EIS）及循环稳定性等多项电化学性能评估实验。

两电极（扣式超级电容器）测试系统：由活性炭负极（活性炭、乙炔黑、聚四氟乙烯的质量比为 8:1:1）、 6 mol L^{-1} KOH 电解液、隔膜、正极（NiFeSe@NiFe-MOF-2）和武汉 LanHeCT2001A 测试系统组成。在两电极系统中进行了扣式超级电容器的电化学循环寿命测试，在电化学工作站上进行了扣式超级电容器的循环伏安法（CV）、恒流充放电测试（GCD）、电化学阻抗测试（EIS）。扣式超级电容器的比电容、能量密度和功率密度可分别通过公式 1-3、1-4 和 1-5 计算所得。

2.2.5 DFT 计算

所有 DFT 计算均基于 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)。交换相关电势由 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 广义梯度法 (GGA) 计算获得。电子-离子相互作用由投影增强波（PAW）解释。所有 DFT 计算都是在截止能量为 400 eV 的条件下进行的。对于 $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-Fe}$ ，Brillouin 区采用 $3 \times 3 \times 1 \text{ k}$ 点网格采样。对于 MOF 和 $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-Fe-MOF}$ ，由于板坯尺寸较大，Brillouin 区采用伽马（ Γ ）点为中心的 $1 \times 1 \times 1$ 网格采样。自洽迭代的能量和力收敛标准分别设定为 10^{-4} eV 和 $0.05 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ 。采用 DFT-D3 方法描述范德华（vdW）相互作用。

吸附能 (E_{ads}) 的计算公式为:

$$E_{ads} = E_{*OH} - E_{OH} - E_{sub} \quad \text{公式 2-1}$$

其中 E_{OH} 和 E_{*OH} 分别代表 OH^- 离子在基底上吸附前和吸附后的能量。 E_{sub} 是清洁表面的能量。

2.3 结果与讨论

2.3.1 NiFeSe@NiFe-MOF 的结构表征

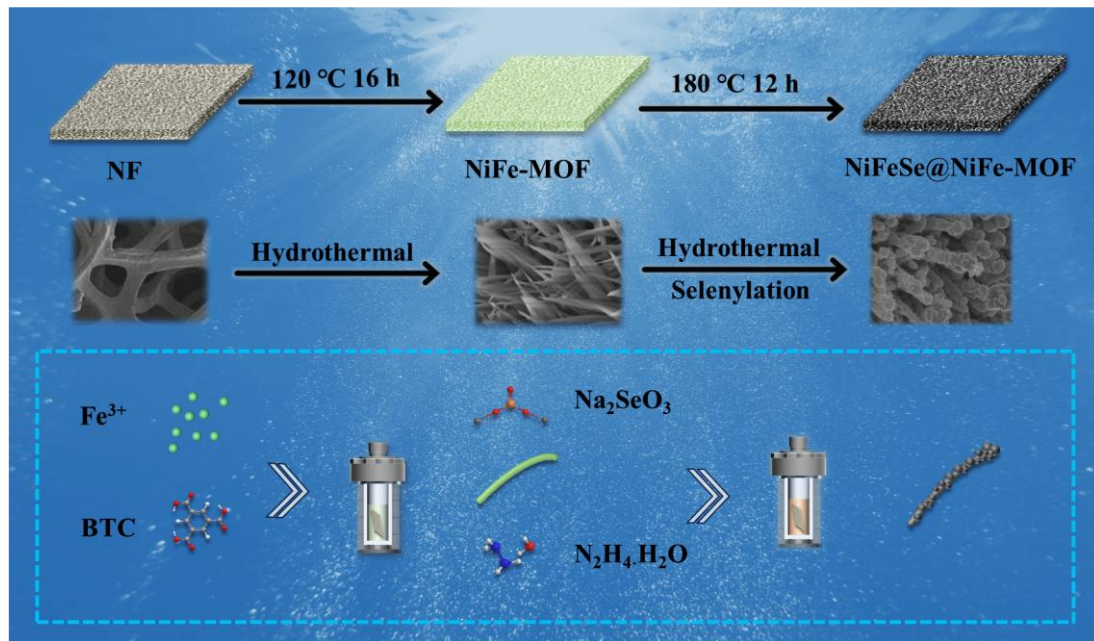


图 2-1 NiFeSe@NiFe-MOF 的合成示意图。

Fig 2-1 Schematic diagram of the synthesis of NiFeSe@NiFe-MOF.

图 2-1 为 NiFeSe@NiFe-MOF 的合成示意图。首先，用 Fe^{3+} 刻蚀泡沫镍，置换出 Ni^{2+} ，随后 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 与配体 (BTC) 发生配位反应，在泡沫镍上原位生长出 NiFe-MOF，再采用亚硒酸钠作为硒源，水合肼作为还原剂对 NiFe-MOF 进行硒化处理，从而将表面光滑的棒状 NiFe-MOF 蚀刻成珊瑚棒状的 NiFeSe@NiFe-MOF。

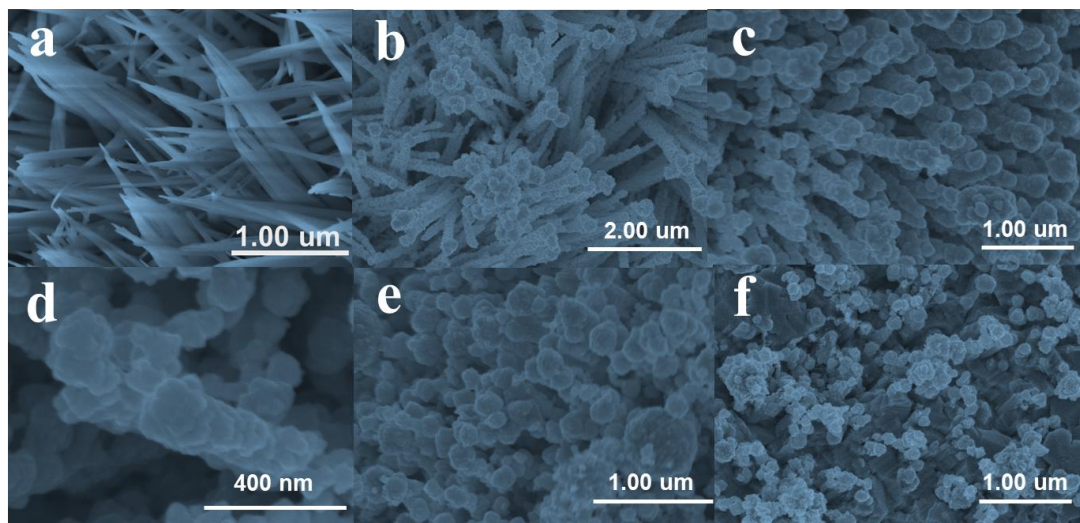


图 2-2 (a) NiFe-MOF, (b) NiFeSe@NiFe-MOF-1, (c,d) NiFeSe@NiFe-MOF-2, (e) NiFeSe@NiFe-MOF-3, (f) NiFeSe@NiFe-MOF-4 的 SEM 图像。

Fig 2-2 SEM images of (a) NiFe-MOF, (b) NiFeSe@NiFe-MOF-1, (c,d) NiFeSe@NiFe-MOF-2, (e) NiFeSe@NiFe-MOF-3, (f) NiFeSe@NiFe-MOF-4.

图 2-2 为 NiFe-MOF 和不同硒化程度 NiFeSe@NiFe-MOF 的 SEM 图像。图 2-2a 为前驱体 NiFe-MOF 的 SEM 图像，从图中可以看出样品形貌呈现出为光滑的棒状结构并均匀的分布在泡沫镍表面。从图 2-2b 中可以观察到，当刚开始添加亚硒酸钠并且用量达到 0.0216 g 时，NiFe-MOF 纳米棒逐渐硒化，表现在原本光滑的纳米棒逐渐变得粗糙并带有一些纳米颗粒。从图 2-2c 和图 2-2d 中反映出，随着亚硒酸钠的添加量逐渐增加并达到 0.0433 g 时，纳米棒相较于之前变得更规则有序，纳米颗粒变得紧实有序地附着在纳米棒上，使其形貌显现为规则有序的珊瑚状结构均匀的生长在泡沫镍上。但随着亚硒酸钠的添加量达到 0.0865 g 时，NiFe-MOF 的棒状结构逐渐被腐蚀，棒状结构几乎被硒华颗粒球所取代，材料的形貌逐渐变得无序（图 2-2e）。继续增加亚硒酸钠的用量使其增加到 0.1296 g 时，MOF 的骨架结构被完全破坏并消失。由此可以得出结论：少量的亚硒酸钠能够加固 MOF 的形貌结构，使形貌看上去变得更加的规则有序。但过多的亚硒酸钠会破坏 MOF 的原有的形貌结构，使形貌看上去变得更加的无序混乱。考虑到当亚硒酸钠的添加量为 0.0433 g（NiFeSe@NiFe-MOF-2）时，材料具有着较为规整有序的形貌结构。因此，我们对其进行了更为详细的结构表征。

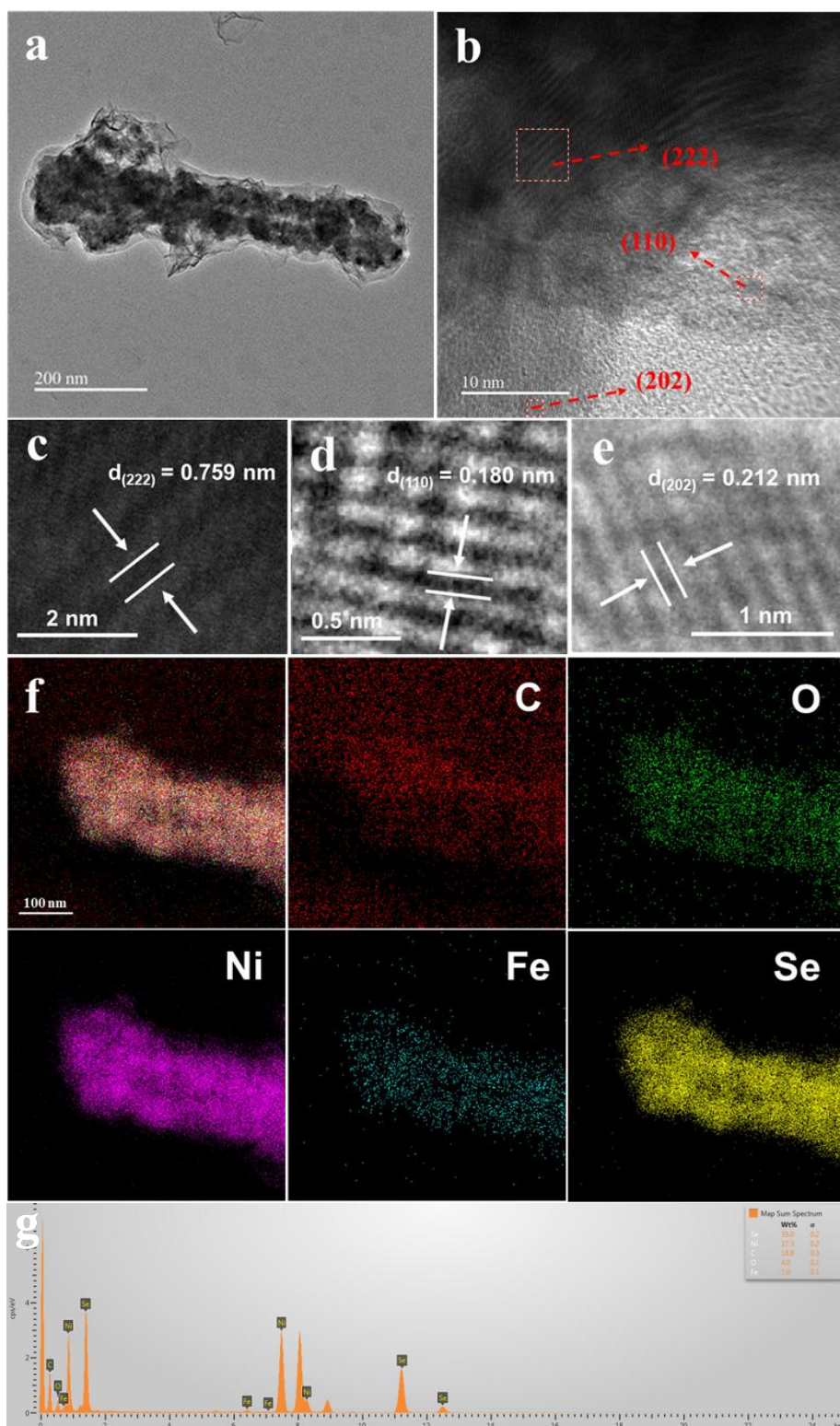


图 2-3 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的 (a-b) TEM 图像, (c-e) HR-TEM 图像, (f) Mapping 图像, (g) TEM-EDS 图像。

Fig 2-3 (a-b) TEM images, (c-e) HR-TEM images, (f) Mapping, (g) TEM-EDS elemental analysis map images of NiFeSe@NiFe-MOF-2.

通过 TEM/HR-TEM 对 NiFeSe@NiFe-MOF-2 样品的微观结构进一步分析。图 2-3a 和图 2-3b 显示了 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的透射电子显微镜图像，从图中可以发现它呈现出与扫描电镜图像（图 2-2c 和图 2-2d）相同的珊瑚棒状结构，并且可以看出具有良好的结晶度。图 2-3c、图 2-3d、图 2-3e 是 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的 HR-TEM 图像，从中可以更为清楚地看到图中所具有的三种大小的晶格条纹，0.759 nm 大小的晶格条纹对应着 NiFe-MOF 的 (222) 晶面，0.212 nm 大小的晶格条纹对应着 Ni₃Se₂ 的 (202) 晶面，0.180 nm 大小的晶格条纹对应着 FeSe 的 (110) 晶面。随后，通过对 NiFeSe@NiFe-MOF-2 表面进行 Mapping 分析，确定了 NiFeSe@NiFe-MOF-2 样品表面的元素分布情况，得到的结果如图 2-3f 所示。碳、氧、镍、铁和硒元素均匀地分布在样品表面。为了分析样品表面各元素的含量，对 NiFeSe@NiFe-MOF-2 进行 TEM-EDS 测试（图 2-3g），由图可知 Se、Ni、C、O、Fe 各元素原子质量百分比，分别为 39.0%、37.3%、18.8%、4.0%、1.0%。

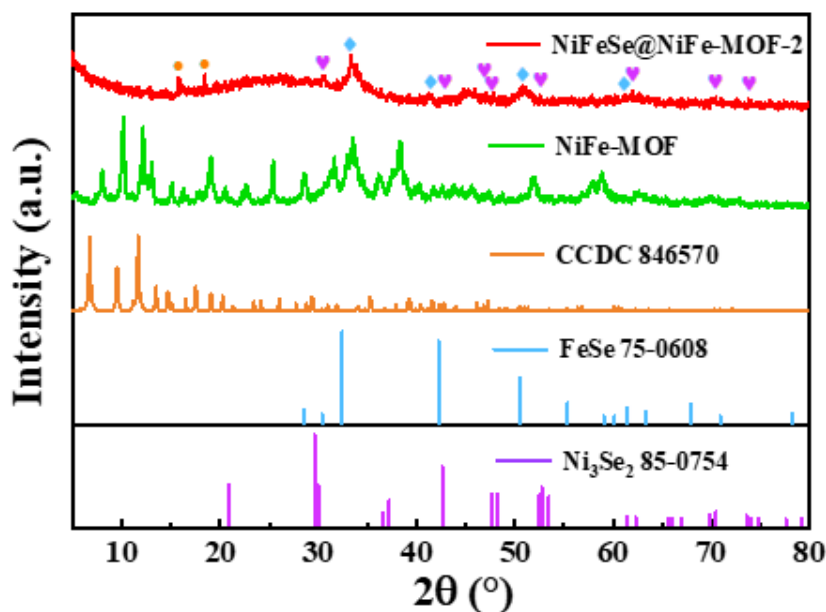


图 2-4 NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 的 XRD 图谱。

Fig 2-4 XRD patterns of NiFeSe@NiFe-MOF-2 and NiFe-MOF.

图 2-4 为 NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 的 XRD 图谱（经超声剥离法，从泡沫镍基底上剥离出来进行测试）。绿色谱线为 NiFe-MOF，与模拟结果（CCDC 846570）一致，证明成功合成了 NiFe-MOF。红色谱线为 NiFeSe@NiFe-MOF-2，NiFe-MOF 对应的标准衍射峰用橙色圆圈进行了标注，

而 29.5° 、 37.1° 、 42.6° 、 52.4° 、 52.7° 、 53.4° 、 65.6° 和 73.6° 处用紫色心形标记的峰，对应着标准卡片 Ni_3Se_2 的衍射峰 (PDF#85-0754)。在 32.4° 、 42.1° 和 50.5° 处用蓝色菱形标记的峰，对应于标准卡片 FeSe 的衍射峰 (PDF#75-0608)。因此，通过对样品的上述分析，可以进一步确定了 NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 的合成。

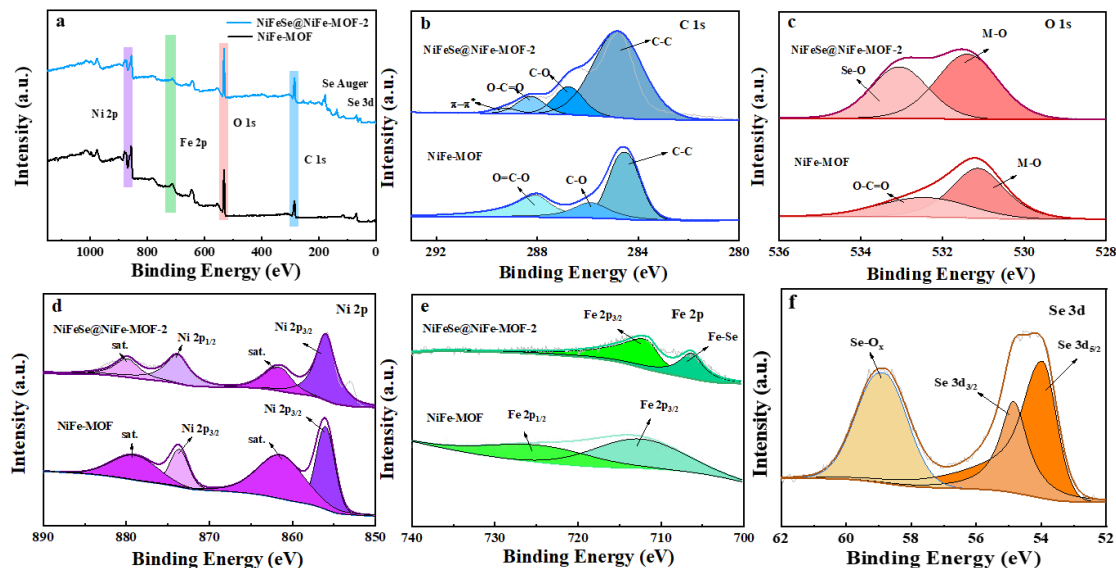


图 2-5 (a) NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 的 XPS 总光谱, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Ni 2p, (e) Fe 2p 和 (f) Se 3d 的高分辨率 XPS 光谱。

Fig 2-5 (a) Survey XPS spectrum of NiFeSe@NiFe-MOF-2 and NiFe-MOF , high-resolution XPS spectra of (b) C 1s, (c) O 1s (d) Ni 2p, (e) Fe 2p, (f) Se 3d.

紧接着，我们利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了 NiFe-MOF 和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 电极表面所含的元素及其价态。从图 2-5a 中的 XPS 总光谱可以看出， NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 表面都含有镍、铁、碳和氧元素，而硒元素仅出现在 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的表面。随后，我们分析了每种元素的具体价态和成键变化。图 2-5b 显示了 C 1s 的高分辨率 XPS 光谱，两种样品中碳的形态没有发生明显变化。284.8 eV 处的衍射峰对应于 C-C 键，286.8 eV 处的衍射峰对应于 C-O 键，288.3 eV 处的衍射峰对应于 O-C=O 键，289.3 eV 处的衍射峰对应于 π - π^* 键，这些结果证明了两种样品中均含有 MOF 结构。O 1s 的高分辨率 XPS 光谱如图 2-5c 所示，其中 531.4 eV 处的衍射峰，代表着金属元素与氧元素之间的成键，即 M-O 键，金属中心与配体结合形成单元结构。在 NiFeSe@NiFe-MOF-2 中引入硒元素后，衍射峰的位置发生了变化，出现在

533.1 eV 处的衍射峰对应于 Se-O 键。图 5d 显示了 Ni 2p 的高分辨率 XPS 光谱, 873.9 eV 和 856.1 eV 处的衍射峰分别对应着 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}, 880.0 eV 和 861.9 eV 处的衍射峰为两个伴生峰, 这些结果证明了 NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 中都含有 Ni²⁺。Fe 2p 的高分辨率 XPS 光谱如图 2-5e 所示, 其中 727.6 eV 处的衍射峰对应于 Fe 2p_{1/2}, 712.5 eV 处的衍射峰对应于 Fe 2p_{3/2}^[88], 而 NiFeSe@NiFe-MOF-2 谱线中 706.5 eV 处的衍射峰则是 Fe 与 Se 结合所产生的。图 2-5f 为 Se 3d 的 XPS 高分辨率光谱, 在 54.0 eV、54.9 eV 处的衍射峰分别对应于 Se 3d_{5/2} 和 Se 3d_{3/2}, 58.9 eV 处的衍射峰可能是硒化物在空气中氧化所致^[89]。对上述结果的分析充分的证实了 NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 的成功合成。

2.3.2 NiFeSe@NiFe-MOF 的电化学性能测试

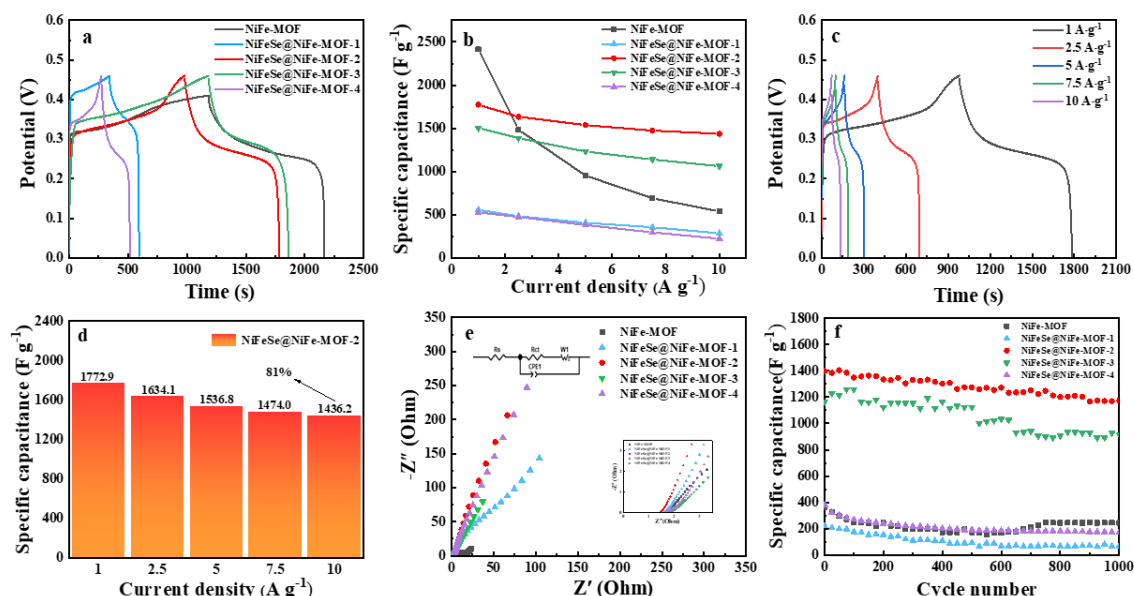


图 2-6 (a) NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF-1、NiFeSe@NiFe-MOF-2、NiFeSe@NiFe-MOF-3、NiFeSe@NiFe-MOF-4 电极的 GCD 曲线 (1 A g⁻¹) 和 (b) 不同电流密度下的比电容图, (c) NiFeSe@NiFe-MOF-2 在不同电流密度下的 GCD 曲线, (d) NiFeSe@NiFe-MOF-2 不同电流密度下的比电容图, (e) Nyquist 图和 (f) 10 A g⁻¹ 下的循环性能图。

Fig 2-6 (a) GCD curves (1 A g⁻¹) and (b) magnification performance diagram of the NiFe-MOF, NiFeSe@NiFe-MOF-1, NiFeSe@NiFe-MOF-2, NiFeSe@NiFe-MOF-3, NiFeSe@NiFe-MOF-4 electrodes, (c) GCD curves of NiFeSe@NiFe-MOF-2, (d) magnification performance of NiFeSe@NiFe-MOF-2, (e) Nyquist plots and (f) cycling performance at 10 A g⁻¹.

三电极系统由 1 mol L^{-1} KOH 作为电解液、铂片作为对电极、合成材料作为工作电极、甘汞电极作为参比电极组成。在三电极体系下，对不同亚硒酸钠添加量的 NiFeSe@NiFe-MOF 的样品进行了超电容性能测试。图 2-6a 和 2-6b 分别显示了不同硒化程度的 NiFeSe@NiFe-MOF 电极和 NiFe-MOF 在 1 A g^{-1} 电流密度下的充放电（GCD 曲线）对比以及在不同电流密度下的比电容对比。我们可以发现，在电流密度逐渐增大的情况下，NiFe-MOF 的比电容呈断崖式下降。相反，NiFeSe@NiFe-MOF-2 在不同电流密度下都具有着高比电容，具有良好的稳定性，这证明该材料在硒化后在不同的电流密度下具有着更稳定的电荷存储能力。图 2-6c 和 2-6d 分别显示了不同电流密度下 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的 GCD 曲线以及不同电流密度下比电容的变化。从图中可以看出，NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有良好的电化学可逆性和较大的比电容，这可能是由于硒的引入重新调节了材料中金属元素的协同效应，构建了较为稳定的电子结构关系，使材料在不同电流密度下均获得了较大的比电容，NiFeSe@NiFe-MOF-2 的倍率性能高达 81.0% (1 A g^{-1} - 10 A g^{-1})。电极材料的性能与电阻的大小也有关，图 2-6e 为 NiFe-MOF 和不同亚硒酸钠添加量修饰的电极的 Nyquist 图，其中高频区域半圆半径的大小能够反映出电极电荷转移电阻的大小，低频区域呈线性能够体现电极材料的离子扩散特性。从图中可以看出，NiFe-MOF 的电荷转移电阻较大，不利于电子在电极材料中的转移。相反，硒化电极材料的电荷转移电阻都有不同程度的降低，这可能是由于硒的引入提高了材料结合与转移电子的效率。电极材料经过长循环后的稳定性也是评价电极材料是否优异的一个标准，因此我们对 NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF-1、NiFeSe@NiFe-MOF-2、NiFeSe@NiFe-MOF-3 和 NiFeSe@NiFe-MOF-4 材料的稳定性进行了评估，如图 2-6f 所示。从图中可以看出，NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有最大的稳定性，在电流密度为 10 A g^{-1} 的条件下，经过 1000 次充放电循环后，比电容值可达到初始值的 84.0% 。相反，在相同条件下，NiFe-MOF 经过 1000 次循环后比电容只能达到初始值的 68.0% 。为了进一步探究 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的稳定性，使用扫描电镜对其循环后电极材料的形态进行了表征。NiFeSe@NiFe-MOF-2 循环前后的扫描电镜图像如图 2-7 所示，可以看出 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的形貌在循环 1000 次后基本保持不变。因此，我们可以更加确定硒的引入强化了 MOF 的结构。

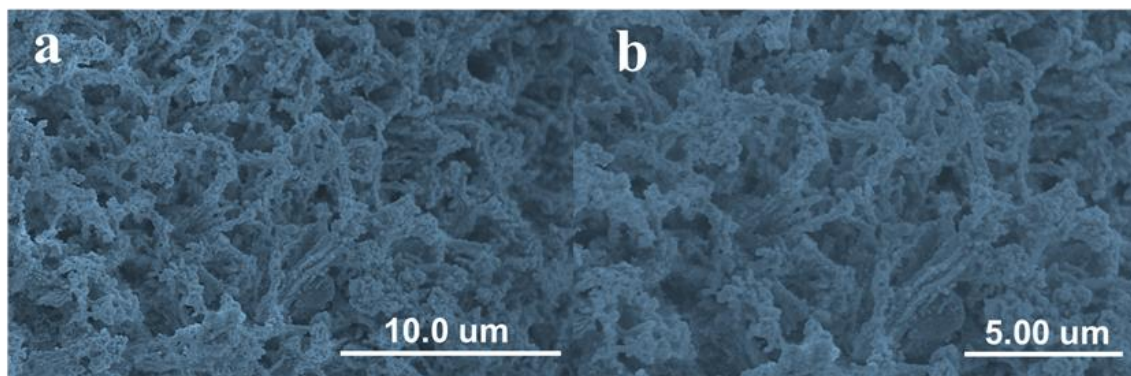


图 2-7 循环后 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的扫描电镜图像。

Fig 2-7 SEM images of NiFeSe@NiFe-MOF-2 after cycling.

随后，我们研究了电极材料储存电荷的方式以及所涉及的氧化还原反应。首先，我们对 NiFeSe@NiFe-MOF-2 进行了循环伏安测试（扫描速度从 5 mV s^{-1} 增加到 30 mV s^{-1} ），测试结果如图 2-8a 所示。从图中可以看出，随着扫速的增加，CV 曲线的形状变化不大，这反映出 NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有良好的稳定性。同时，CV 图中出现了两个明显的氧化还原峰，这可能是由于 FeSe/FeSeOH 和 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{OH}$ 之间发生了氧化还原反应及 OH^- 脱附所产生的^[90]。

NiFeSe@NiFe-MOF-2 电极的峰值电流与扫描速度的关系如图 2-8b 所示（通过公式 1-6 对 CV 曲线计算可得），从图中可以得出阴极的斜率 b 为 0.62，阳极的斜率 b 为 0.65（当 b 值在 0.5-1 范围内时，电荷存储同时受表面电容控制和扩散控制的影响）。由此可见，NiFeSe@NiFe-MOF-2 电极的电荷存储模式受到表面电容控制和扩散控制的双重影响。

同时，我们还分析了电极材料存储电荷时电容贡献百分比，可通过公式 1-7 计算拟合得到，结果如图 2-8c 和图 2-9 所示。在较低的扫描速率下，扩散电容和表面电容之间的差异不大，但随着扫描速率的增加，扩散电容控制的电荷存储比例逐渐降低，而表面电容控制的电荷存储能力逐渐增加，在扫描速率为 30 mV s^{-1} 时，电容控制的比例达到 76%。

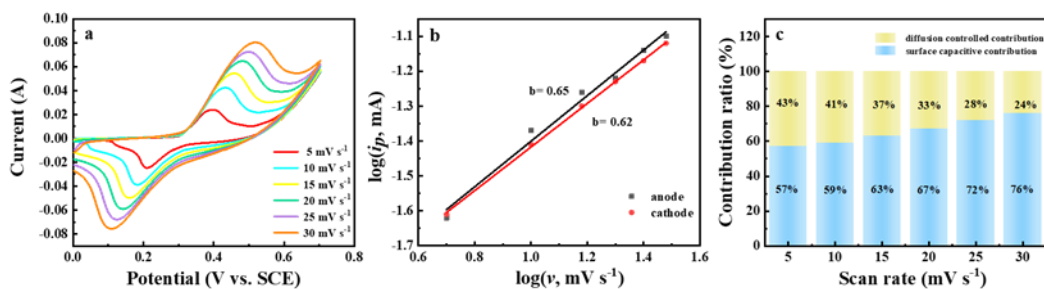


图 2-8 (a) NiFeSe@NiFe-MOF-2 在不同扫描速率下的的循环伏安曲线, (b) $\log(i_p)$ 与 $\log(v)$ 的线性关系, (c) NiFeSe@NiFe-MOF-2 在不同扫描速率下的电容和扩散贡献图。

Fig 2-8 (a) The cyclic voltammetry curve of NiFeSe@NiFe-MOF-2, (b) The linear relationship between $\log(i)$ versus $\log(v)$, (c) Capacitance and diffusion contribution plots of NiFeSe@NiFe-MOF-2 at various scan rates.

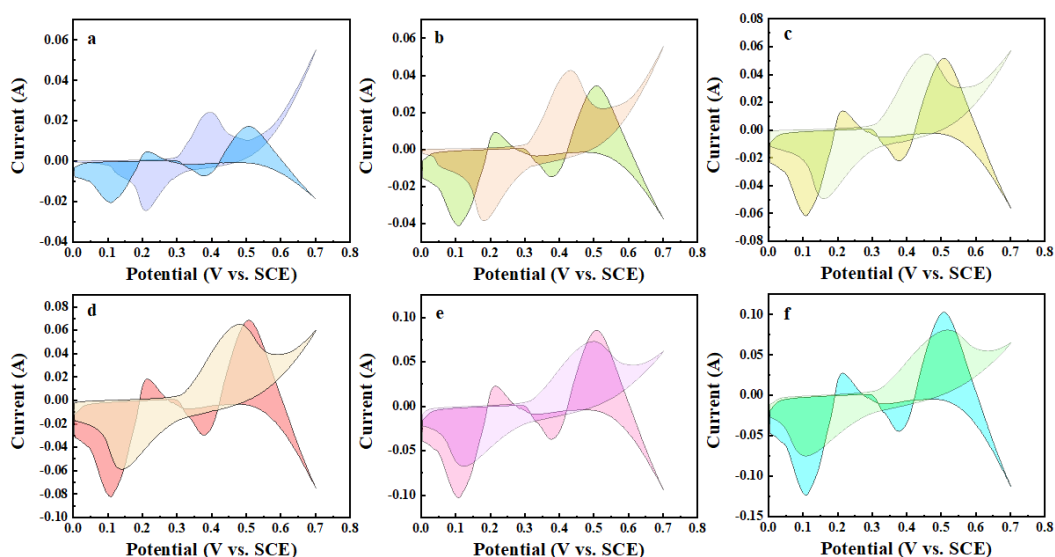


图 2-9 (a-f) 扫描速率为 5, 10, 15, 20, 25, 30 mV s^{-1} 时的表面电容和扩散电容贡献图。

Fig 2-9 (a-f) Surface capacitance and diffusion capacitance contribution plots for scan rates of 5, 10, 15, 20, 25, 30 mV s^{-1} .

为了进一步研究 NiFeSe@NiFe-MOF-2 和 NiFe-MOF 材料存储电荷的能力, 我们进行了密度泛函理论 (DFT) 计算。图 2-10a 分别显示了 NiFe-MOF、NiFe-Se 和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的优化后晶体结构模型, NiFe-MOF、NiFe-Se 和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的 OH^- 吸附位点如图中蓝色标记所示。随后, 我们通过 DFT 计算可以得到材料在碱性电解质环境中对 OH^- 的吸附能, 结果如图 2-10b 所示。NiFe-MOF、NiFe-Se 和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 对 OH^- 的吸附能分别为 -

1.88 eV、-3.22 eV 和 -3.54 eV。与 NiFe-MOF 和 NiFe-Se 相比, NiFeSe@NiFe-MOF-2 对 OH^- 的吸附能更负, 表明 NiFeSe@NiFe-MOF-2 对 OH^- 具有更强的吸附性。通过以上分析可得, 我们合成的 NiFeSe@NiFe-MOF-2 在碱性电解质中具有更强的动力学性能, 在与电解质发生化学反应时更具优势, 从而使材料具有更优越的性能^[91]。我们还研究了材料的态密度 (DOS), 以确定材料的电荷转移效率, NiFe-MOF、NiFe-Se 和 NiFeSe@NiFe-MOF 的态密度计算结果分别如图 2-10c-e 所示。引入硒元素后, NiFeSe@NiFe-MOF 在费米能级附近具有更大的状态密度 (DOS)。因此, 与 NiFe-MOF 相比, NiFeSe@NiFe-MOF 具有更高的电子传递效率。通过上述理论分析, 我们得到的结果与实验结果不谋而合, 共同表明该材料的电化学性能在引入 Se 元素后得到了极大的改善。

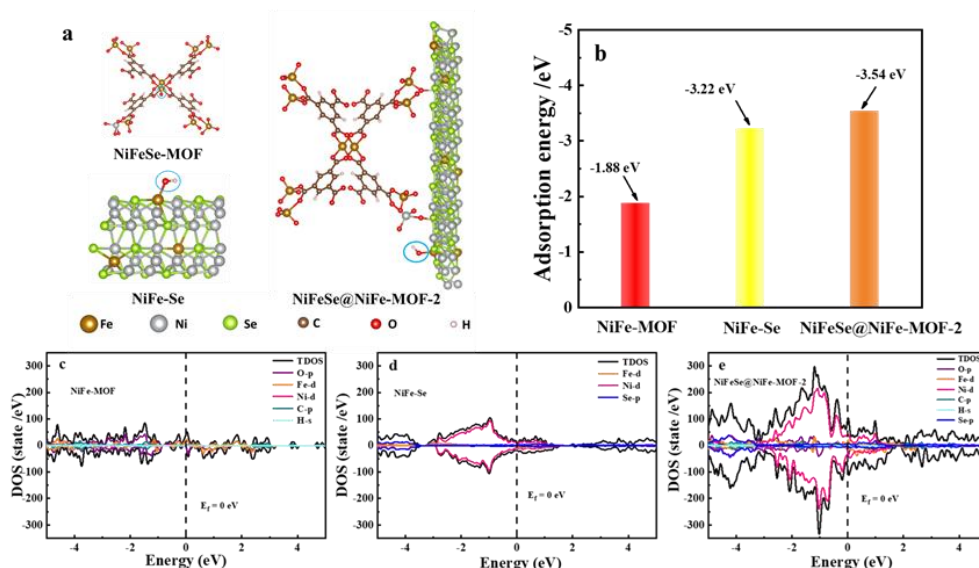


图 2-10 (a) 原子结构模型 (OH^- 吸附位点用蓝色圆圈标出), (b) OH^- 的吸附能, (c) NiFe-MOF 的态密度, (d) NiFe-Se 的态密度, (e) NiFeSe@NiFe-MOF-2 的态密度。

Fig 2-10 (a) model of atomic structures (OH^- adsorption sites are labeled with blue circles), (b) the adsorption energies for OH^- , (c) density of states of NiFe-MOF, (d) density of states of NiFe-Se, (e) density of states of NiFeSe@NiFe-MOF-2.

2.3.3 NiFeSe@NiFe-MOF-2//AC 的电化学性能测试

根据上述对 NiFeSe@NiFe-MOF-2 材料的性能分析, 我们认为其具有良好的超级电容器性能, 因此我们组装了一个以 NiFeSe@NiFe-MOF-2 为正极材料,

负载活性炭的泡沫镍为负极材料， 6 mol L^{-1} 氢氧化钾为电解质，纤维素薄膜为隔膜的纽扣式超级电容器，组装后的 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 器件构造如图 2-11a 所示。图 2-11b 为该器件的测试电压窗口，可以看出组装后的器件具有较大的电位窗口，并且活性炭（AC）和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的电压区间没有重叠，因此组装的器件具有良好的电容性能。

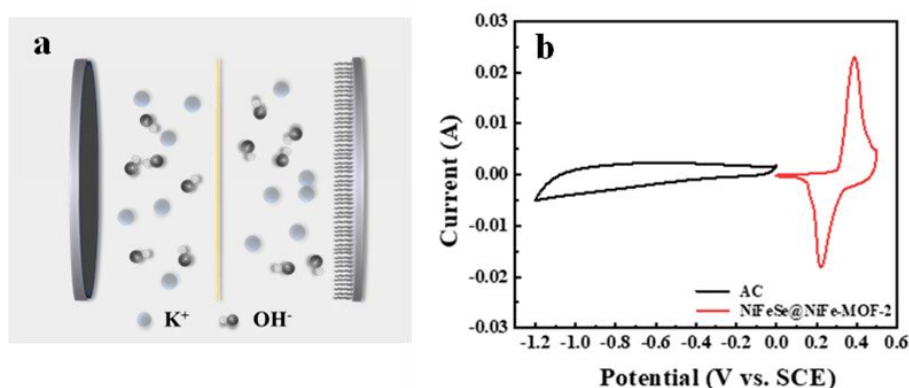


图 2-11 (a) $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 器件图，(b) 5 mV s^{-1} 时活性炭和 NiFeSe@NiFe-MOF-2 的 CV 曲线。

Fig 2-11 (a) $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ device diagram, (b) CV curve of activated carbon and NiFeSe@NiFe-MOF-2 at 5 mV s^{-1} .

随后我们对器件进行了详细的电化学性能分析。图 2-12a 显示了该超级电容器的循环伏安曲线，在不同的扫描速度（ $5\text{--}50 \text{ mV s}^{-1}$ ）下均保持良好的形状，凸显了该超级电容器的稳定性。图 2-12b 和 2-12c 显示了该超级电容器的充放电性能和倍率性能，从中反映出 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 器件具有较好的电化学可逆性和优异的倍率性能（92.7%）。然后我们对器件进行阻抗性能测试，结果如图 2-12d 所示。从放大数据高频部分的插图中可以看出，该器件的 R_s 电阻约为 0.8Ω ， R_{ct} 电阻约为 2.5Ω ，这表明该器件能够有效地进行电荷传输。为了验证我们组装的超级电容器具有更好的性能，我们将其性能与同类型器件的性能进行了比较，结果如图 2-12e 所示。在功率密度为 5060.0、5867.0、6655.6、7428.2 和 8268.3 W kg^{-1} 时，该器件的能量密度分别为 61.0、60.3、59.9、58.6 和 56.5 Wh kg^{-1} ，这样的测试结果与同类型器件相比也具有较大优势。循环性能也是评估超级电容器性能的一个关键指标。因此，我们评估了 $\text{NiFe-MOF} // \text{AC}$ 和 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 的电化学循环性能。从图 2-12f 中可以清楚地看到， $\text{NiFe-MOF} // \text{AC}$ 经过 5000 次充放电测试后，比电容急剧下降（仅为初始值的

28.2%)，电荷存储容量大大降低，而器件 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 经过 5000 次长循环后，比电容与循环前相差不大，稳定性高达 99.7%，这表明经过硒化改性后，材料的循环稳定性得到了大大的提升。紧接着，我们组装了两个钮扣式 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 器件，进行了点亮小灯泡的测试，结果如图 2-12g 所示。两个 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 器件可以点亮小灯泡，并能持续点亮 30 min。因此，我们认为我们组装的器件 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 具有很大的应用潜力。

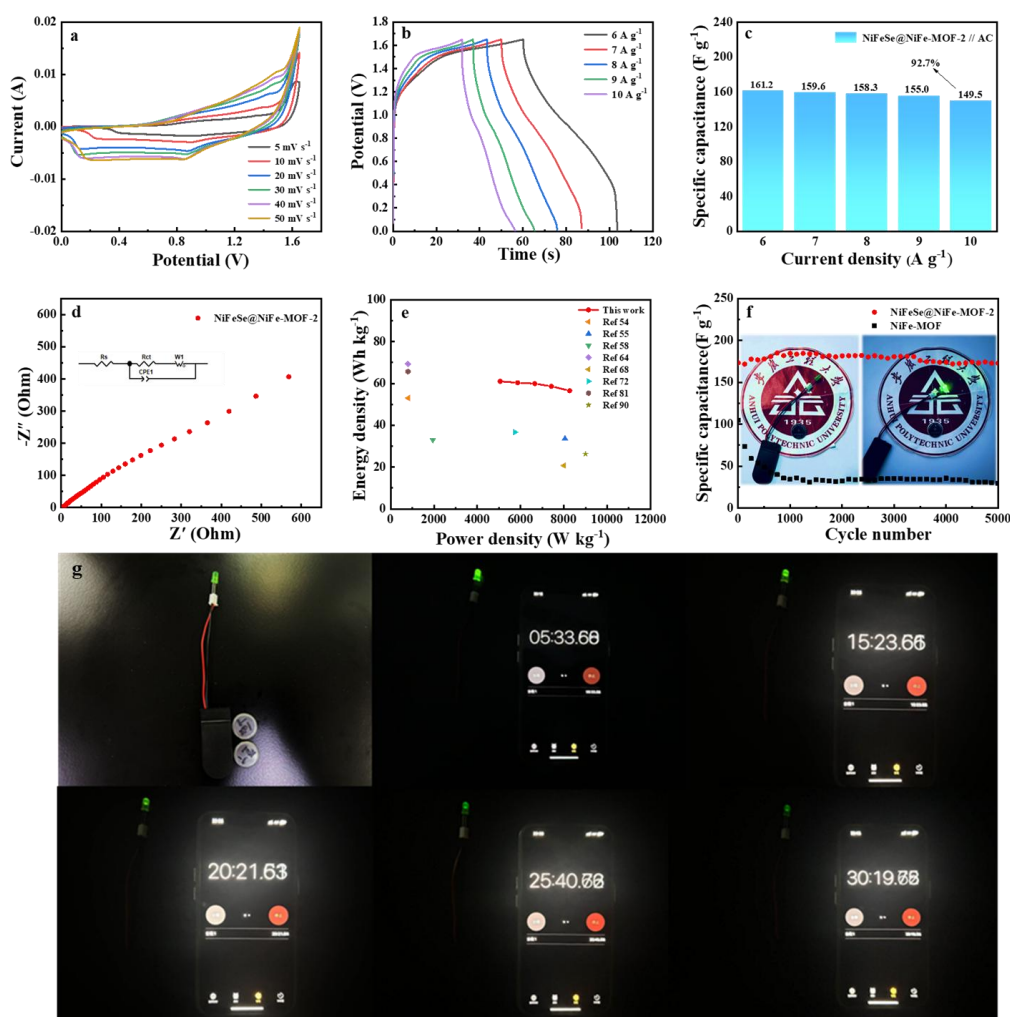


图 2-12 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 的 (a) CV 曲线, (b) 不同电流密度下的充放电曲线, (c) 倍率性能, (d) Nyquist 图, (e) Ragone 图, (f) 循环性能图, (g) $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ 器件点亮小灯泡测试。

Fig 2-12 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ of (a) CV curves, (b) charge/discharge curves at different current densities, (c) multiplicity performance, (d) Nyquist plots, (e) Ragone plots, (f) cycling performance plots, and (g) $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-2} // \text{AC}$ devices lit with small bulbs test.

2.4 小结

本章我们通过水热合成的方法，让 Fe^{3+} 刻蚀泡沫镍，置换出 Ni^{2+} ，随即 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 与配体 1,3,5-均苯三甲酸（BTC）发生配位反应，得到了 NiFe-MOF 前驱体。随后，引入硒源进行硒化衍生，成功地构筑了具有纳米珊瑚棒状结构的 NiFeSe@NiFe-MOF-2 电极材料，有效地增强了材料的稳定性，防止了结构的坍塌。制备的珊瑚棒电极材料 NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有优异的倍率性能和稳定的循环性能，在电流密度为 1 A g^{-1} 时，比电容高达 1772.9 F g^{-1} 。在组装成纽扣式超级电容器后，它具有很高的稳定性。在 10 A g^{-1} 条件下循环使用 5000 次后，比电容仍保持在初始值的 99.7%。超级电容器的功率密度为 5060.0 W kg^{-1} 时，能量密度可达 61.0 Wh kg^{-1} 。通过 DFT 计算分析，与 NiFe-MOF 相比，NiFeSe@NiFe-MOF-2 在费米能级附近表现出更强的 DOS 和更强的 OH^- 吸附能力，这为 NiFeSe@NiFe-MOF-2 复合材料的优异电化学性能提供了合理的理论支持。因此，上述结果表明我们所合成的 NiFeSe@NiFe-MOF-2 具有广阔的应用前景。

第三章 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、 NiFeTe@NiFe-MOF 的合成及电化学性能研究

3.1 引言

超级电容器作为介于电池和电容器之间的优异储能器件因其具有快速的充放电能力、稳定的循环性能、较高的功率密度，已成为未来最具发展潜力的储能设备之一^[92-95]。传统的电极材料包括碳基材料、过渡金属氧化物、金属氢氧化物、过渡金属硫族化合物等，都已在超级电容器中得到了应用^[96,97]。过渡金属硫族化合物与碳基材料相比，具有更高的导电能力和更大的电荷存储能力^[98,99]。与过渡金属氢氧化物相比，过渡金属硫族化合物具有更低的电负性、更高的电化学活性和更为丰富的氧化还原价态，可以加速电子传输，并促氧化还原反应的进行来最大限度的存储电荷^[100-103]。通常，过渡金属硫族化合物具有的高导电性、高比容量和强大的导电性能，但其比表面积低（化学反应活性位点少）、倍率性能较差（难以在不同大小的电流密度下，均保持较大的比容量），并且在长时间的充放电过程后比容量衰减较大（电化学循环稳定性差）阻碍了其在超级电容器中的应用^[104-107]。

金属有机框架（MOFs）具有的优异骨架结构，其高孔隙率且可调节的孔隙尺寸、高比表面积、可编码的结构被认为是超级电容器的理想电极材料^[108,109]。然而，MOFs 材料拥有着高孔隙率的同时伴有着较差的电导率，这严重限制了 MOFs 材料作为电极材料在超级电容器中的应用^[110-113]。为此，研究人员们以 MOFs 为模板进行部分衍生，得到了高性能的 MOFs 衍生材料。MOFs 衍生材料在继承 MOFs 复杂孔结构的同时，还能结合复合物优异的电化学性质，来弥补 MOFs 导电性和稳定性能的不足^[114-118]。因此，MOFs 衍生复合材料在超级电容器中的应用具有广阔的前景受到了研究者们广泛关注^[119-122]。

硫、硒和碲元素同属于一个主族（硫族元素），具有丰富的价态变化和相似的化学性质，并在自然界中广泛的存在^[123-126]。因此，基于过渡金属硫族化合物的优异特性和 MOFs 独特的结构构型，研究人员们以 MOFs 为牺牲模板衍生出的 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物拥有着过渡金属硫族化合物的理论高容量、

高导电性等优异电化学性质的同时，也通过 MOFs 出色的骨架结构性性质弥补了过渡金属硫族化合物低比表面面积、活性位点少等缺点，使得电极材料的性能变得更加优异且稳定，因此有望能够成为优异的超级电容器电极材料^[127-131]。

综上所述，本章首先以对苯二甲酸（PTA）作为配体，通过水热合成的方法在泡沫镍基底上得到了 NiFe-MOF 前驱体。随后，对其进行了硫化、硒化、碲化衍生处理，得到了 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物（NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF）。通过引入过渡金属硫族化合物，加强了 MOFs 电子传输的效率使其导电性得到了显著增强、重新构建了金属元素之间的协同作用提高了 MOFs 存储电荷的能力、对 MOFs 骨架进行了强化增强了 MOFs 结构的稳定性。所制备的 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物均具有较大比容量和较强的稳定性能，在电流密度 1 A g^{-1} 时，NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的比电容分别达到了 2172.2 F g^{-1} 、 2327.4 F g^{-1} 、 1980.1 F g^{-1} ，并且在 10 A g^{-1} 的电流密度下充放电循环 1000 次，电容保持率分别为 98.6%、79.8%、87.8%。这些结果表明，我们所合成的一系列 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物在超级电容器电极材料方面具有较大的应用潜力。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器与药品

本实验所用仪器与设备与表 2-1 相同。

表 3-1 为实验中所用试剂，所用试剂均为分析纯。

表 3-1 实验试剂一览表

实验药品	分子式	产地
对苯二甲酸	$C_9H_6O_6$	阿拉丁 (Aladdin)
六水合氯化铁	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	麦克林 (Macklin)
硫脲	CH_4N_2S	麦克林 (Macklin)
亚硒酸钠	Na_2SeO_3	阿拉丁 (Aladdin)
亚碲酸钠	Na_2TeO_3	阿拉丁 (Aladdin)
水合肼	$N_2H_4 \cdot H_2O$	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
氢氧化钾	KOH	阿拉丁 (Aladdin)
无水乙醇	CH_3CH_2OH	国药集团化学试剂有限公司

3.2.2 电极材料的合成

(1) NiFe-MOF 的合成:

将 10 mg 的对苯二甲酸 (PTA) 和 27 mL 去离子水加入到 40 mL 的聚四氟乙烯内衬中，搅拌溶解 30 min。待完全溶解后，加入 3 mL 0.001 mol L^{-1} $FeCl_3$ 溶液 (移液枪量取)。随即将清洗过后的 NF ($2.4 \times 3.5 \text{ cm}^2$) 一并转移到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 120°C 的鼓风干燥箱中反应 16 h。反应结束后，等待反应釜冷却至室温，取出 NF，用去离子水和乙醇冲洗干净，冲洗完毕后放在 60°C 的烘箱中干燥备用。

(2) NiFeS@NiFe-MOF 的合成:

分别称取 10 mg 的硫脲和 30 mL 的去离子水混合加入到 40 mL 的聚四氟乙烯内衬中，搅拌溶解 30 min。待完全溶解后，将上述负载有 NiFe-MOF 的泡沫镍加入到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜。随即放入到 160°C 的烘箱中反应 12 h。等待反应结束后，反应釜冷却至室温，取出 NF，用去离子水和乙醇冲洗干净，冲洗完毕后放入到 60°C 的烘箱中干燥备用。根据反应的时间的不同 (6 h、12 h、24 h)，将得到的材料分别命名为 NiFeS@NiFe-MOF-6h、NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeS@NiFe-MOF-24h。活性物质的质量是通过反应前后泡沫镍的质量差计算获得，活性物的质量控制在 1 mg cm^{-2} 。

(3) NiFeSe@NiFe-MOF 的合成:

称取 40 mg 的 Na_2SeO_3 和 2 mL $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加入到含有 28 mL 去离子水的聚四氟乙烯内衬中, 搅拌溶解 30 min。待完全溶解后, 将上述负载有 NiFe-MOF 的泡沫镍添加到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中。随即放入到 180 °C 的烘箱中反应 12 h。等待反应结束后, 反应釜冷却至室温, 取出 NF, 用去离子水和乙醇冲洗干净, 冲洗完毕后放入到 60 °C 的烘箱中干燥备用。根据反应的时间的不同 (6 h、12 h、24 h), 将得到的材料分别命名为 NiFeSe@NiFe-MOF-6h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-24h。活性物质的质量是通过反应前后泡沫镍的质量差计算获得, 活性物的质量控制在 1 mg cm^{-2} 。

(4) NiFeTe@NiFe-MOF 的合成:

称取 15 mg 的 Na_2TeO_3 和 2 mL $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加入到含有 28 mL 去离子水的 40 mL 聚四氟乙烯内衬中, 搅拌溶解 30 min。待完全溶解后, 将上述负载有 NiFe-MOF 的泡沫镍添加到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中。随即放入到 180 °C 的烘箱中反应 12 h。等待反应结束后, 反应釜冷却至室温, 取出 NF, 用去离子水和乙醇冲洗干净, 冲洗完毕后放入到 60 °C 的烘箱中干燥备用。根据反应的时间的不同 (6 h、12 h、24 h), 将得到的材料分别命名为 NiFeTe@NiFe-MOF-6h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-24h。活性物质的质量是通过反应前后泡沫镍的质量差计算获得, 活性物的质量控制在 1 mg cm^{-2} 。

3.2.3 样品的表征

本实验的表征过程同 2.2.3。

3.2.4 电化学性能测试

合成样品的电化学测试同 2.2.4。

3.3 结果与讨论

3.3.1 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的初步表征

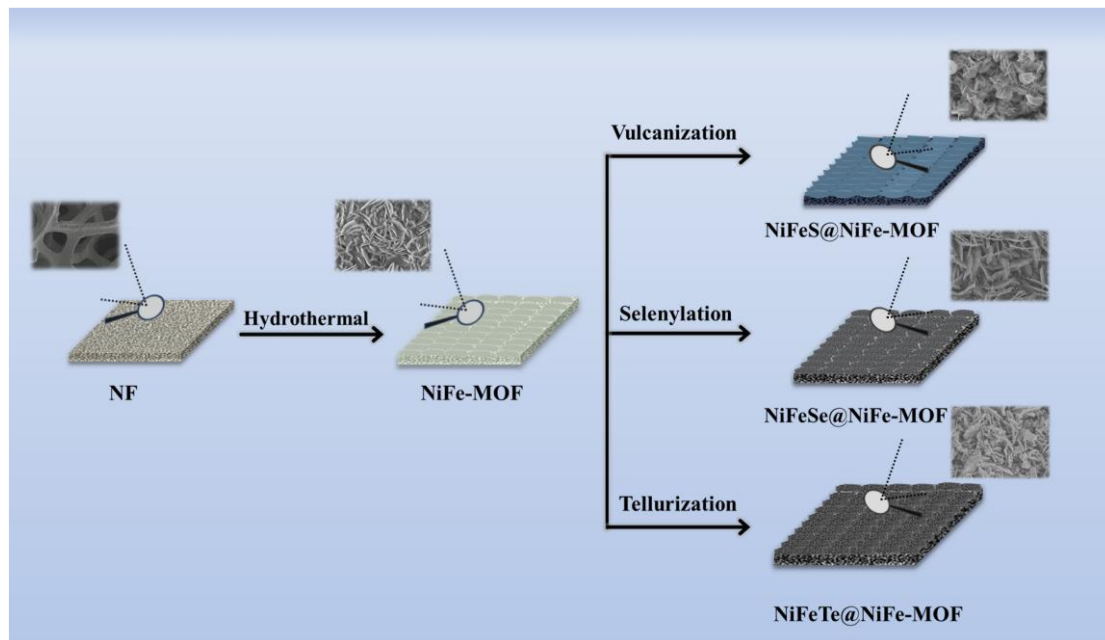


图 3-1 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 纳米材料的合成流程示意图。

Fig 3-1 Schematic flow diagram of the synthesis of NiFeS@NiFe-MOF, NiFeSe@NiFe-MOF, and NiFeTe@NiFe-MOF nanomaterials.

图 3-1 为 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的合成过程示意图。首先，将泡沫镍放入含有对苯二甲酸（PTA）和氯化铁的溶液中并在反应釜中进行水热反应。在水热过程中，溶液中的 Fe^{3+} 与泡沫镍发生置换反应得到了 Ni^{2+} ，然后两种金属离子 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 与 PTA 进行配位，在泡沫镍上合成了片层结构的 NiFe-MOF。然后，我们分别对前驱体 NiFe-MOF 进行了硫化衍生、硒化衍生、碲化衍生得到了 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF。在硫化衍生的过程中，因为硫元素的引入使得 NiFe-MOF 的片层结构逐渐变得规整，并且片层之间又相互堆叠形成了纳米花状结构的 NiFeS@NiFe-MOF。在硒化衍生的过程中，因为硒元素的引入使得 NiFe-MOF 的片层结构得到了强化，在原本光滑片层结构上锚定了硒化纳米颗粒变成了表面粗糙的 NiFeSe@NiFe-MOF 片层结构。在碲化衍生的过程中同硒化衍生类似，

因为碲元素的引入使得 NiFe-MOF 的片层结构得到了强化，在原本光滑片层结构上生长了较多的碲化纳米颗粒得到了表面粗糙的 NiFeTe@NiFe-MOF 片层结构。

随后采用扫描电子显微镜对合成的 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的微观形貌进行了表征。图 3-2 为 NiFe-MOF 和不同硫化衍生 NiFeS@NiFe-MOF 的 SEM 图像。图 3-2a 为前驱 NiFe-MOF 的 SEM 图像，可以看出 NiFe-MOF 呈现出片层结构均与的分布在泡沫镍上，当开始加入硫脲并反应 6 h 后（图 3-2b）原本的大片层杂乱结构逐渐变成小片层结构并规整有序起来。当反应 12 h 后（图 3-2c）小片状结构开始相互结合起来，逐渐结合行成纳米花状的结构，这显现出了良好的形貌状态。当再继续反应至 24 h 后（图 3-2d）小片层逐渐的聚集，又结合成较大的片层结构并再次开始变得无序起来。

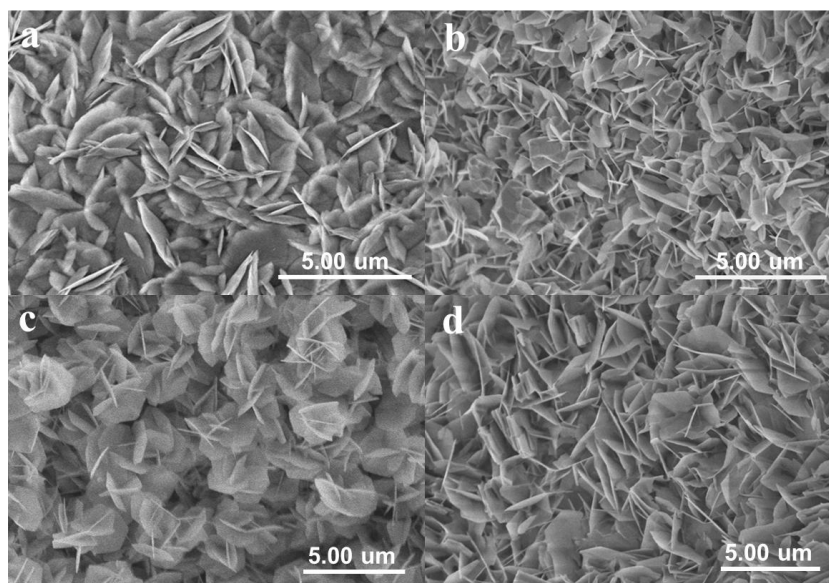


图 3-2 (a) NiFe-MOF, (b) NiFeS@NiFe-MOF-6h, (c) NiFeS@NiFe-MOF-12h, (d) NiFeS@NiFe-MOF-24h 的 SEM 图像。

Fig 3-2 SEM images of (a) NiFe-MOF, (b) NiFeS@NiFe-MOF-6h, (c) NiFeS@NiFe-MOF-12h, (d) NiFeS@NiFe-MOF-24h.

图 3-3 为 NiFe-MOF 和不同硒化衍生 NiFeSe@NiFe-MOF 的 SEM 图像。从图中可以看出，当开始加入亚硒酸钠并反应 6 h 后（图 3-3b）原本的大片层杂乱结构开始变得规整，从片状结构的表面可以看见颗粒状物质。当反应 12 h 后（图 3-3c）片状结构开始变得更为清晰并且表面的颗粒状物质均匀的附着在纳

米片上，显现出了良好的形貌状态。随后，当反应 24 h（图 3-3d）后原本的 NiFe-MOF 片层形貌遭到了崩塌，样品表面被颗粒状物质覆盖，表面变得杂乱无序。

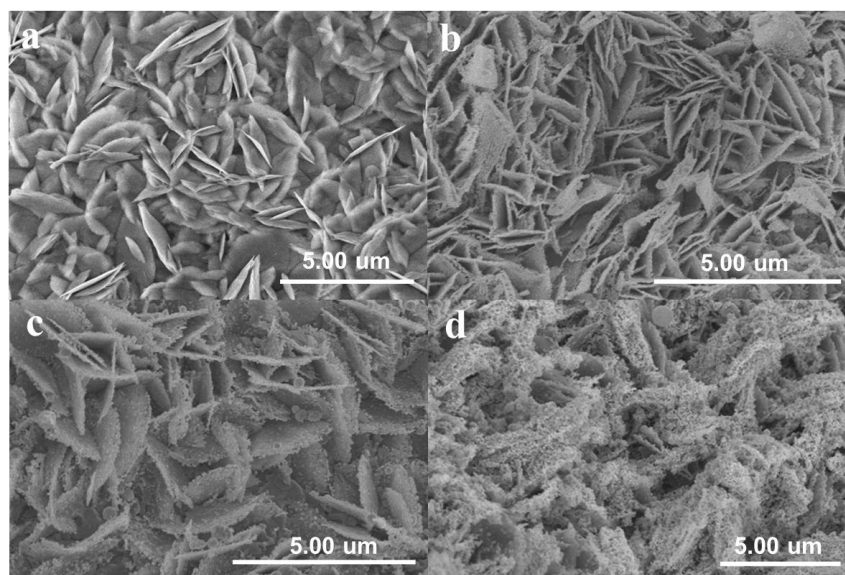


图 3-3 (a) NiFe-MOF, (b) NiFeSe@NiFe-MOF-6h, (c) NiFeSe@NiFe-MOF-12h, (d) NiFeSe@NiFe-MOF-24h 的 SEM 图像。

Fig 3-3 SEM images of (a) NiFe-MOF, (b) NiFeSe@NiFe-MOF-6h, (c) NiFeSe@NiFe-MOF-12h, (d) NiFeSe@NiFe-MOF-24h.

图 3-4 为 NiFe-MOF 和不同碲化衍生 NiFeTe@NiFe-MOF 的 SEM 图像。从图中可以看出碲化衍生和硒化衍生的形貌相似，当开始引入亚碲酸钠反应 6 h 后（图 3-4b）可以看见 NiFe-MOF 片层上出现了颗粒状的附着物。当反应 12 h 后（图 3-4c）片状结构上的颗粒物更加均匀的附着在 NiFe-MOF 片层上，显现出了良好的形貌状态。当反应 24 h（图 3-4d）后，片层结构开始变得不清晰表面的颗粒状物质开始粘结。

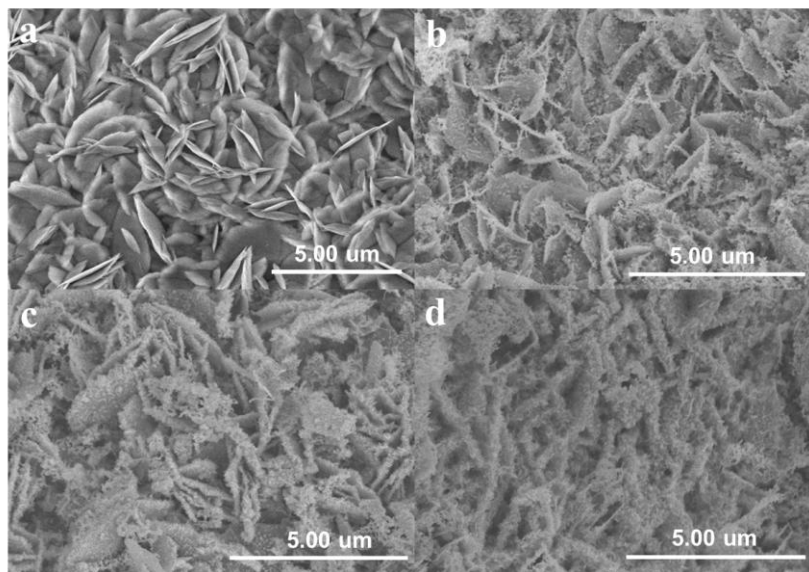


图 3-4 (a) NiFe-MOF, (b) NiFeTe@NiFe-MOF-6h, (c) NiFeTe@NiFe-MOF-12h, (d) NiFeTe@NiFe-MOF-24h 的 SEM 图像。

Fig 3-4 SEM images of (a) NiFe-MOF, (b) NiFeTe@NiFe-MOF-6h, (c) NiFeTe@NiFe-MOF-12h, (d) NiFeTe@NiFe-MOF-24h.

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对 NiFe-MOF、NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h 的结构进行了细致的研究。如图 3-5a 所示, 绿的曲线为合成的 NiFe-MOF 的 XRD 谱图, 它与模拟出的结果 (CCDC: 638866) 基本一致, 这证实了 NiFe-MOF 的合成。红色曲线为 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的 XRD 谱图, 在 9.3° 、 11.8° 、 12.3° 和 15.6° 处绿色圆形标注的衍射峰, 对应着 NiFe-MOF 晶型的特征峰。在 18.8° 、 22.9° 、 26.6° 、 32.7° 、 37.9° 、 40.3° 和 50.9° 处橙色米花标注的衍射峰, 对应着标准卡片 FeS 晶型的特征峰 (PDF#76-0964)。在 29.6° 、 49.4° 和 58.7° 处紫色三角形标注的衍射峰, 对应着标准卡片 Ni_3S_2 晶型的特征峰 (PDF#74-1336)。图 3-5b 中黄色谱线为 NiFeSe@NiFe-MOF-12h, 其中在 15.6° 和 18.3° 处绿色圆形标注的衍射峰, 对应着 NiFe-MOF 晶型的特征峰。在 30.4° 、 32.4° 、 42.1° 和 50.5° 处深蓝色心形标注的衍射峰, 对应于标准卡片 FeSe 的特征峰 (PDF#75-0608)。在 29.5° 、 37.1° 、 42.6° 、 52.4° 和 52.7° 处青色三角形标注的衍射峰, 对应着标准卡片 Ni_3Se_2 的特征峰 (PDF#85-0754)。图 3-5c 中黑色谱线为 NiFeTe@NiFe-MOF-12h, 其中在 9.3° 和 12.3° 处绿色圆形标注的衍射峰, 对应着 NiFe-MOF 晶型的特征峰。在 30.1° 、

30.9°、36.9°、41.5°和45.7°处粉色梅花标注的衍射峰，对应着标准卡片 Fe_3Te_2 的特征峰（PDF#41-0795）。在 31.7°、47.4°和 59.6°处棕色菱形标注的衍射峰，对应着标准卡片 Ni_3Te_2 的特征峰（PDF#08-0004）。通过以上结果过分析，证实了 NiFe-MOF 、 $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$ 、 $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-12h}$ 、 $\text{NiFeTe@NiFe-MOF-12h}$ 的合成。

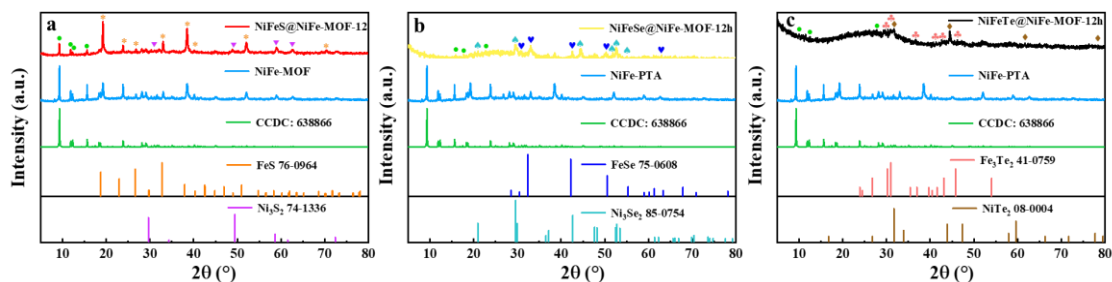


图 3-5 (a) $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$, (b) $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-12h}$, (c) $\text{NiFeTe@NiFe-MOF-12h}$ 的 XRD 图谱。

Fig 3-5 XRD patterns of (a) $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$, (b) $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-12h}$, and (c) $\text{NiFeTe@NiFe-MOF-12h}$.

3.3.2 NiFeS@NiFe-MOF 、 NiFeSe@NiFe-MOF 、 NiFeTe@NiFe-MOF 的电化学性能测试

在三电极测试系统中，对不同程度硫化衍生、硒化衍生、碲化衍生的 NiFe-MOF 进行了测试。图 3-6(a-c) 是不同硫化时间 NiFeS@NiFe-MOF 的相关性能，从图中可以了解到 NiFe-MOF 在硫化了 12 h 后 ($\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$) 得到了相对最好的性能。与 NiFe-MOF 相比， $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$ 在不同电流密度下的比电容均得到了提高，并且倍率性能也得到加强 (NiFe-MOF 的倍率性能为 38.2%， $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$ 的倍率性能为 62.3%)，电子传输的效率也得到了提高（从图 3-6b 可看出， $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$ 具有着较小的阻抗），在 10 A g^{-1} 下充放电循环了 1000 圈后 $\text{NiFeS@NiFe-MOF-12h}$ 展现出了高稳定性，比电容保持率达到了 98.6% (NiFe-MOF 的循环稳定性仅为 13.7%)。图 3-6(d-f) 是不同硒化时间 NiFeSe@NiFe-MOF 的相关性能。从图中可以了解到 NiFeSe@NiFe-MOF 的倍率性能都得到了稳定的提升， $\text{NiFeSe@NiFe-MOF-12h}$ 的性能相对最好，在 1 A g^{-1} 的电流密度下比电容达到了 2327.4 F g^{-1} ，并且倍率

性能达到了 72.3%，同时较小的阻抗值也表明了该材料具有的较强的电荷转移效率，并且在 10 A g^{-1} 下充放电循环了 1000 圈后循环稳定性达到了 79.8%。NiFeTe@NiFe-MOF 的相关性能如图 3-6(g-i) 所示，NiFeTe@NiFe-MOF-12h 展现出了优异的电化学性能，在 1 A g^{-1} 的电流密度下比电容达到了 1980.1 F g^{-1} ，并且倍率性能达到了 83.6%，循环稳定性也得到了显出提升 10 A g^{-1} 下充放电循环了 1000 圈后循环稳定性达到了 87.8%。其他硫化衍生、硒化衍生、碲化衍生材料的具体相关性能如表所示。

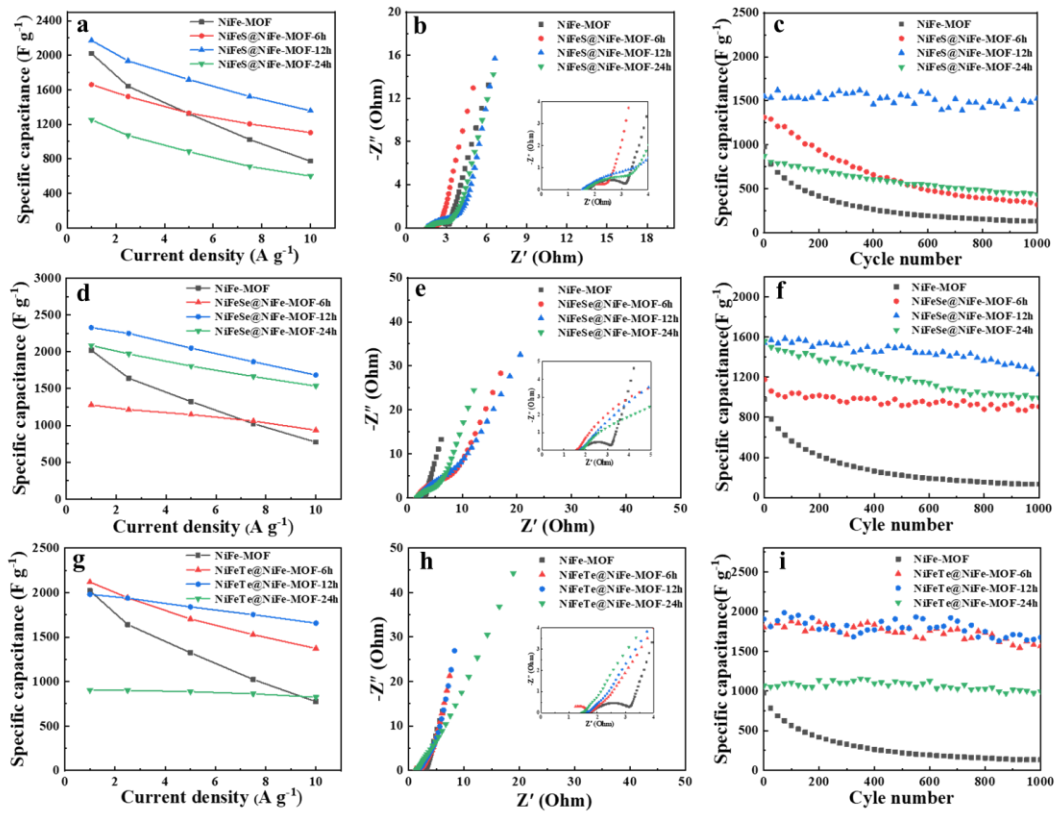


图 3-6 不同反应时间 NiFeS@NiFe-MOF 电极的 (a) 倍率性能图, (b) Nyquist 图和 (c) 10 A g^{-1} 的循环性能图, 不同反应时间 NiFeSe@NiFe-MOF 电极的 (d) 倍率性能图, (e) Nyquist 图和 (f) 10 A g^{-1} 的循环性能图, 不同反应时间 NiFeTe@NiFe-MOF 电极的 (g) 倍率性能图, (h) Nyquist 图和 (i) 10 A g^{-1} 的循环性能图。

Fig 3-6 (a) multiplicity performance plots, (b) Nyquist plots and (c) cycling performance plots of NiFeS@NiFe-MOF electrode at different reaction times for 10 A g^{-1} , (d) multiplicity performance plots, (e) Nyquist plots and (f) cycling performance plots of NiFeSe@NiFe-MOF electrode at different reaction times for 10 A g^{-1} , (g) multiplicity performance plots, (h) Nyquist plots and (i) cycling performance plots of NiFeTe@NiFe-MOF electrode at different reaction times for 10 A g^{-1} .

表 3-2 不同电极材料的电化学性能

电极材料名称	比电容 (F g^{-1})	倍率性能%	循环稳定性能%
NiFe-MOF	2020.8	38.2	13.7
NiFeS@NiFe-MOF-6h	1660.3	66.5	24.3
NiFeS@NiFe-MOF-12h	2172.2	62.3	98.6
NiFeS@NiFe-MOF-24h	1252.1	48.0	50.8
NiFeSe@NiFe-MOF-6h	1279.3	73.0	76.9
NiFeSe@NiFe-MOF-12h	2327.4	72.3	79.8
NiFeSe@NiFe-MOF-24h	2085.8	73.5	63.8
NiFeTe@NiFe-MOF-6h	2118.3	64.7	87.0
NiFeTe@NiFe-MOF-12h	1980.1	83.6	87.8
NiFeTe@NiFe-MOF-24h	903.4	91.3	93.5

3.3.3 MOFs 衍生硫化、硒化、碲化材料电化学性的比较

随后我们对 NiFe-MOF 及其相对性能较好的 NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h 进行了电化学性能的比较。1 A g^{-1} 的 GCD 曲线如图 3-7a 所示,从图中我们可以了解到,经过我们的硫化衍生、硒化衍生和碲化衍生后电极的比电容都得到了显著的增强(这是由于过渡金属硫族化合物的引入强化了 MOFs 存储电荷的能力),其中硒化衍生的 NiFeSe@NiFe-MOF-12h 具有着相对最长的充放电时间。倍率性能的比较如图 3-7b 所示,改性后的电极在不同的电流密度下均表现出了较大的比电容,并且相对于 NiFe-MOF 较低的倍率性能(38.2%)改性后的电极的倍率性能都得到了提升(过渡金属硫族化合物的引入强化了 MOFs 在不同电流密度下的存储电荷的稳定性),其中 NiFeTe@NiFe-MOF-12h 的倍率性能相对最大达到了 83.6%。随后,阻抗的性能测试结果过如图 3-7c 所示,从图中可以看出 NiFe-MOF 的电荷转移电阻(高频区半圆半径较大),而改性之后的电极阻抗都明显的减小(过渡金属硫化物加强了 MOFs 的电子传输效率),阻抗越小有越有利于减少不必要的电能损耗,提升电极材料的储能效果。最后, NiFe-MOF、NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h 电极的循环稳定性能比较如图 3-7d 所示,可以看出未改性的 NiFe-MOF 的循环稳定性较差,在 10 A g^{-1} 下充放电循环 1000 次后比电容保持率仅达到初始值的 13.7%(这主要是因为 MOFs 结构在长时间的循环过程后,结构坍塌导致了比容量出现较大的衰减),

改性后得到的 NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h 均表现出较好的循环稳定性，其比电容保持率分别达到了优异的 98.6%、79.8%和 87.8%，得到的优异循环性能归因于引入的硫族元素强化了 MOFs 结构的稳定性，使得在长时间的电化学循环中能保持优异的电荷存储能力。通过以上分析可知，NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h 均具有优异的电化学性能并有成为良好超级电容器材料的潜力，但考虑到 NiFeS@NiFe-MOF-12h 具有相对最为优异的循环稳定性能，我们对其进行了更加详细的表征和电化学性能的测试。

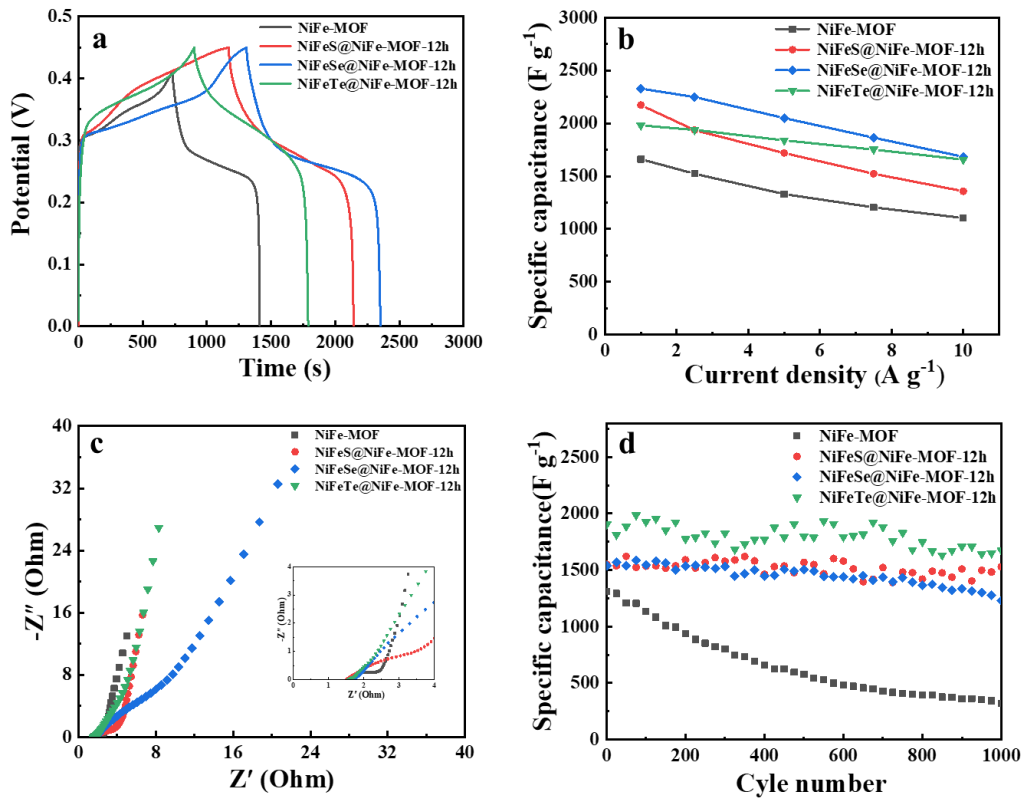


图 3-7 NiFe-MOF、NiFeS@NiFe-MOF-12h、NiFeSe@NiFe-MOF-12h、NiFeTe@NiFe-MOF-12h 的 (a) GCD 曲线, (b) 倍率性能, (c) Nyquist 图, (d) 循环稳定性能。

Fig 3-7 (a) GCD curves, (b) multiplicity performance, (c) Nyquist plots, and (d) cyclic stability performance of NiFe-MOF, NiFeS@NiFe-MOF-12h, NiFeSe@NiFe-MOF-12h, and NiFeTe@NiFe-MOF-12h.

3.3.4 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的结构表征

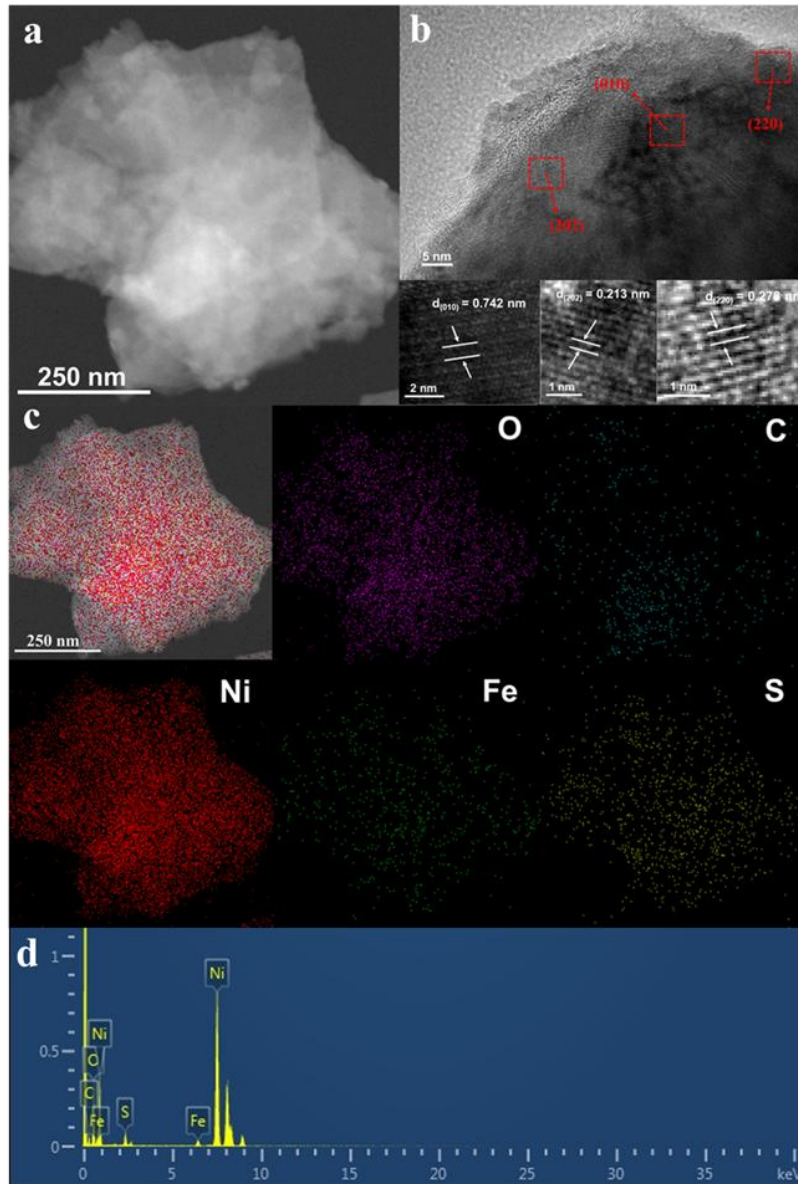


图 3-8 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的 (a) TEM 图像, (b) HR-TEM 图像, (c) Mapping 图像, (d) TEM-EDS 图。

Fig 3-8 (a) TEM images, (b) HR-TEM images, (c) Mapping, (d) TEM-EDS elemental analysis map images of NiFeS@NiFe-MOF-12h.

首先, 对 NiFeS@NiFe-MOF-12h 进行了 TEM 的表征, 以此来观察其微观的形貌结构。可以看出 NiFeS@NiFe-MOF-12h 与 SEM 表征的结果相同, 呈现为片层结构 (图 3-8a)。随后, 高分辨的透射电镜表征结果如图 3-8b 所示, 可以看见明显的晶格条纹, 显示出了其结晶性良好, 此外 0.742 nm 的晶格间距应归属于

NiFe-MOF 的 (010) 晶面、0.213 nm 的晶格间距归属于 FeS 的 (202) 晶面而 0.278 nm 的晶格间距则归属于 Ni_3S_2 的 (220) 晶面。NiFeSe@NiFe-MOF-2 Mapping 的分析结果如图 3-8c 所示, 氧、碳、镍、铁和硫元素均匀的分布在样品表面。TEM-EDS 元素分析 (图 3-8d) 也表明片层表面具有氧、碳、镍、铁和硫元素。

随后, 我们利用了 XPS 分析了 NiFe-MOF 和 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的表面元素组成和价态变化。图 3-9a 为 NiFe-MOF 和 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的 XPS 全谱图, 可以看出镍、铁、氧和碳元素均存在于 NiFe-MOF 和 NiFeS@NiFe-MOF-12h 中, 而硫元素仅存在于 NiFeS@NiFe-MOF-12h。C 1s 高分辨率光谱如图 3-9b 所示, 在 284.8 eV 和 288.4 eV 处的衍射峰分别对应着 C-C 键和 O=C-O 键, 此外, O 1s (图 3-9c) 在 531.8 eV 和 533.5 eV 处的衍射峰分别对应着 M-O 和 O=C-O 键。因此, 通过 C 1s 和 O 1s 高分辨率光谱可知 NiFe-MOF 和 NiFeS@NiFe-MOF-12h 里存在着 MOF 结构。图 3-9d 为 Ni 2p 的高分辨率光谱, 在 856.4 eV 和 874.1 eV 处的衍射峰, 分别对应着镍元素的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}, 并且伴有俩个卫星峰, 而铁的高分辨率光谱 Fe 2p 如图 3-9e 所示, 在 709.9 eV、713.2 eV 和 715.3 eV 处的衍射峰, 分别对应着 Fe 2p_{3/2}、伴峰 (Sat.)、和 Fe 2p_{1/2}。因此, 通过 Ni 2p 和 Fe 2p 证明了镍元素和铁元素存在于 NiFe-MOF 和 NiFeS@NiFe-MOF-12h 中。图 3-9f 为 S 2p 的高分辨率光谱, 在 164.1 eV、161.8 eV 和 169.0 eV 处出现的衍射峰分别对应着 S 2p_{1/2}、S 2p_{3/2}、和一个伴峰 (Sat.)^[132]。因此通过以上分析可知, NiFeS@NiFe-MOF-12h 中存在着 NiFe-MOF, 并且也印证了 NiFeS@NiFe-MOF-12h 是在 NiFe-MOF 结构的基础上通过硫化衍生获得的。

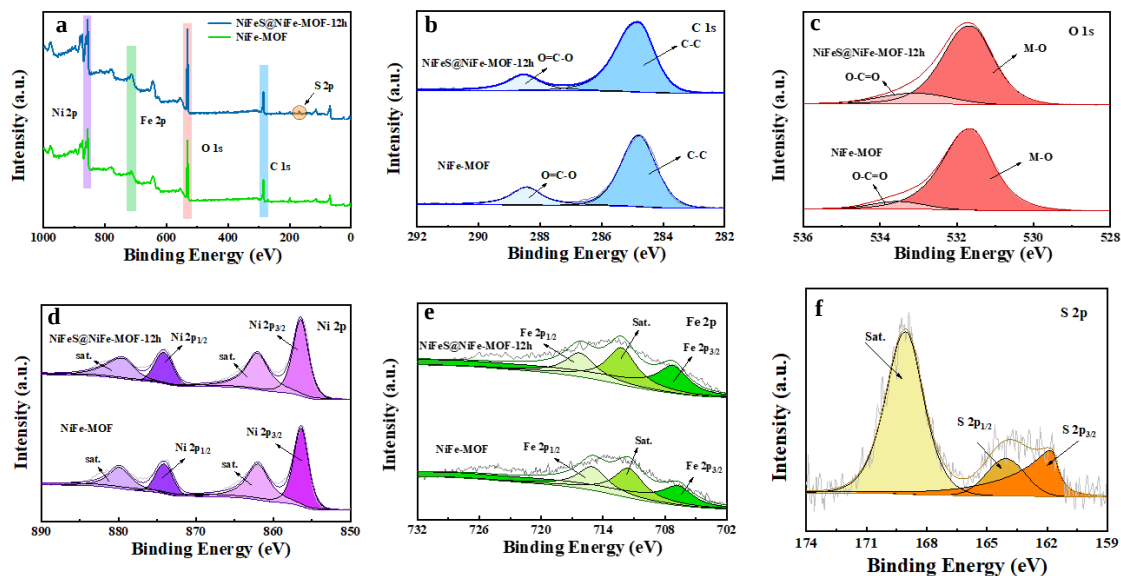


图 3-9 (a) NiFeS@NiFe-MOF-12h 和 NiFe-MOF 的 XPS 全光谱, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Ni 2p, (e) Fe 2p 和 (f) S 2p 的高分辨率 XPS 光谱。

Fig 3-9 (a) Survey XPS spectrum of NiFeS@NiFe-MOF-2 and NiFe-MOF, high-resolution XPS spectra of (b) C 1s, (c) O 1s (d) Ni 2p, (e) Fe 2p, (f) S 2p.

3.3.5 NiFeS@NiFe-MOF-12h 的电化学性能研究

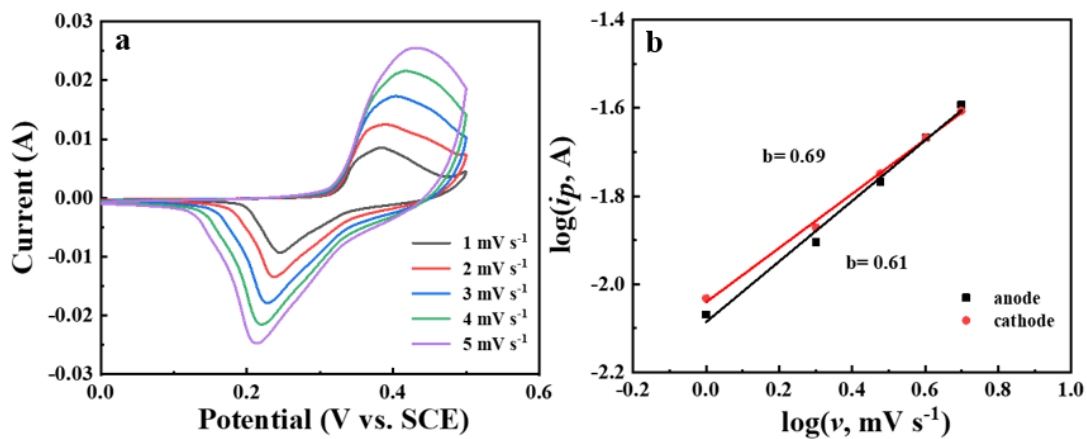


图 3-10 (a) NiFeS@NiFe-MOF-12h 在不同扫描速率下的的循环伏安曲线, (b) $\log(i)$ 与 $\log(v)$ 的线性关系。

Fig 3-10 (a) The cyclic voltammetry curve of NiFeS@NiFe-MOF-12h, (b) The linear relationship between $\log(i)$ versus $\log(v)$.

为了更深入的了解 NiFeS@NiFe-MOF-12h 材料存储电荷的方式, 首先我们对其进行了低扫描速率下的循环伏安测试, 测试结果如图 3-10a 所示。可以看出 CV 曲线具有一对明显的氧化还原峰, 并且随着扫描速率的增长, CV 曲线包裹的面积逐渐增大。随后利用公式 1-6 对 CV 曲线进行计算得到了图 3-10b, 可以看出阳极的 b 值为 0.61、阴极 b 值为 0.69, 这表明了 NiFeS@NiFe-MOF-12h 同时受到了扩散电容和表面电容共同控制着电荷的存储。

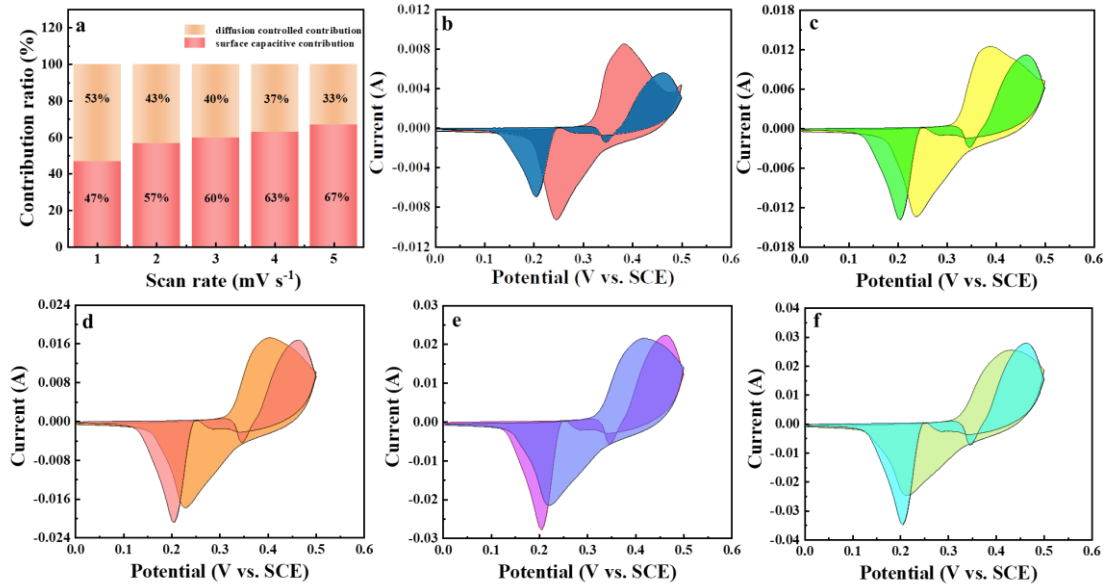


图 3-11 (a) NiFeS@NiFe-MOF-12h 在不同扫描速率下的电容和扩散贡献图, (b-f) 扫描速率为 1, 2, 3, 4, 5 mV s^{-1} 时的表面电容和扩散电容贡献图。

Fig 3-11 (a) Capacitance and diffusion contribution plots of NiFeS@NiFe-MOF-12h at various scan rates, (b-f) Surface capacitance and diffusion capacitance contribution plots for scan rates of 1, 2, 3, 4, 5 mV s^{-1} .

通过公式 1-7 对 CV 曲线的计算模拟, 得到了 NiFeS@NiFe-MOF-12h 电极材料存储电荷时具体的电容贡献百分比, 结果如图 3-11 所示。在 1 mV s^{-1} 的扫描速率下, 扩散电容和表面电容之间的贡献值差异不大, 但随着扫描速率的增加, 扩散电容控制的贡献比例逐渐降低, 而表面电容控制的比例逐渐增加, 在扫描速率为 5 mV s^{-1} 时, 表面电容控制的比例达到 67% 扩散电容控制的比例仅为 33%。这些结果表明电极表面通过氧化还原存储电荷的方式随着扫速的增加而增大。

3.3.6 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的电化学性能测试

为了验证 NiFeS@NiFe-MOF-12h 材料在实际应用的可能，我们以 NiFeS@NiFe-MOF-12h 作为正极、活性炭（AC）作为负极，成功的组装了扣式超级电容器（NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC）。首先我们对该器件在 $5 \text{ mV s}^{-1} - 50 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫描速率区间内进行了循环伏安法的测试，测试结果如图 3-12a 所示。可以看到随着扫描速率的增加，CV 曲线包裹的面积逐渐增大且形状未发生明显变化，这说明了 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 在不同扫描速率下均具有较高的稳定性能。图 3-12b 为器件的充放电测试曲线图，图中 GCD 曲线充电放电时间相差不大，体现出了器件良好的电化学可逆性。图 3-12c 显示出了 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 在不同电流密度下的比电容值，可以看出在电流密度在 5 A g^{-1} 、 6 A g^{-1} 、 7 A g^{-1} 、 8 A g^{-1} 、 9 A g^{-1} 和 10 A g^{-1} 下，器件的比电容分别达到了 221.0 F g^{-1} 、 206.3 F g^{-1} 、 $194.2.0 \text{ F g}^{-1}$ 、 181.9 F g^{-1} 、 172.4 F g^{-1} 和 166.1 F g^{-1} ，同时器件的倍率性能也达到了 75.2%，这展现出 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 在不同电流密度下均具有优异且稳定的存储电荷的能力。图 3-12d 为 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的阻抗测试结果，从图中可得 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的 R_s 电阻约为 1.5Ω ， R_{ct} 电阻约为 1.3Ω ，这说明了器件具有较低电阻，因此 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 才能够展现出优异的电荷存储能力和电容性能。图 3-12e 显示出了器件提供的功率密度与能量密度之间的关系，可以看到当器件提供 78.6 Wh kg^{-1} 、 73.4 Wh kg^{-1} 、 69.1 Wh kg^{-1} 、 64.7 Wh kg^{-1} 、 61.3 Wh kg^{-1} 和 59.1 Wh kg^{-1} 的功率密度时，其能量密度分别达到了 4007.9 W kg^{-1} 、 4857.4 W kg^{-1} 、 5679.5 W kg^{-1} 、 6416.5 W kg^{-1} 、 7211.8 W kg^{-1} 和 8151.7 W kg^{-1} 。最后，NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的循环稳定测试结果如图 3-12f 所示。在 5 A g^{-1} 的电流密度下，历经 6000 次的充放电循环 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的比电容保持率仍达到了初始值的 85.0%，这展现出了该器件优异的电化学循环稳定性。并且从图中也可以了解到在 6000 圈的充放电循环中 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的库伦效率保持在 98% 左右，这显示出了改器件的优异的电化学可逆性。图 3-12g 为 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 点亮的实物装置图，两个 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 器件可以点亮不同颜色的精灵灯并发出明亮的灯光。通过以上对 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 性能的详细分析，我们可以了解到经过对 NiFe-MOF 进行硫化衍生操作得

到的 NiFeS@NiFe-MOF-12h 具有优异的电容性能，所组装的 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 具有着高能量密度和功率密度和优异的循环稳定性。因此，我们所构建的 NiFeS@NiFe-MOF-12h 具有着良好的应用前景。

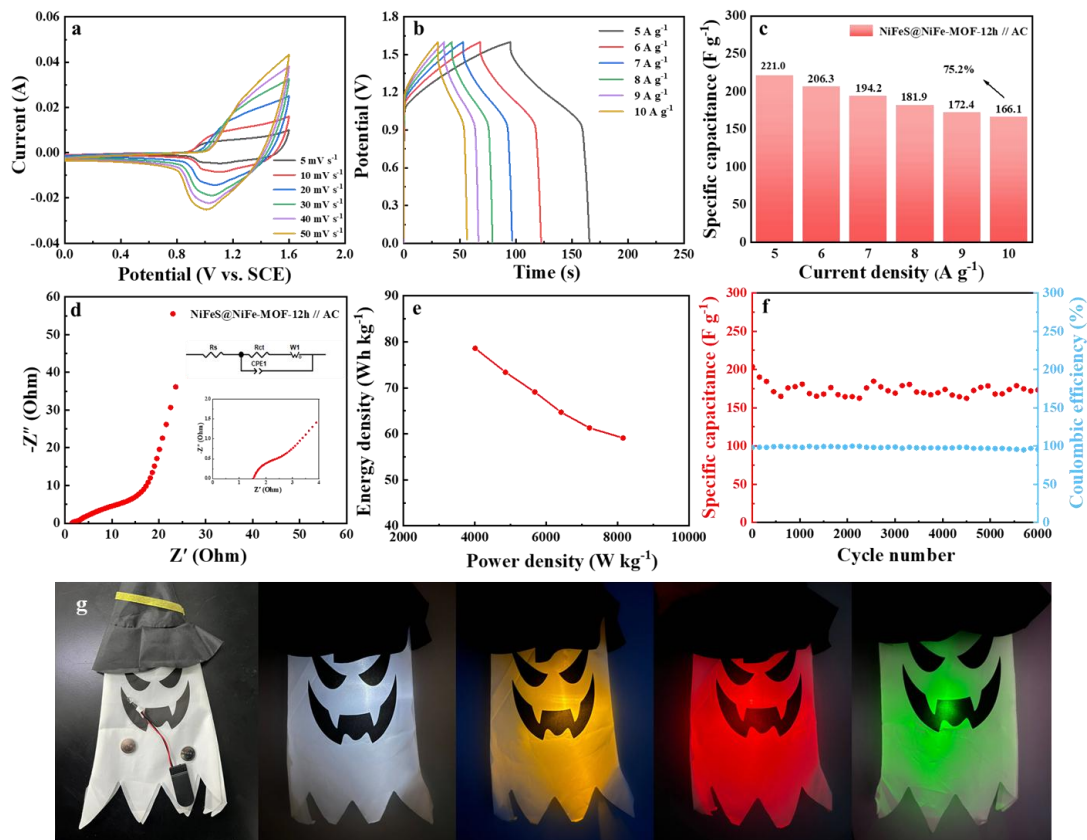


图 3-12 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 的 (a) CV 曲线, (b) 不同电流密度下的充放电曲线, (c) 倍率性能, (d) Nyquist 图, (e) Ragone 图, (f) 循环性能图, (g) NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC 器件点亮装置图测试。

Fig 3-12 NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC of (a) CV curves, (b) charge/discharge curves at different current densities, (c) multiplicity performance, (d) Nyquist plots, (e) Ragone plots, (f) cycling performance plots, and (g) NiFeS@NiFe-MOF-12h // AC device light-up device plot test.

3.4 小结

MOFs 衍生硫族金属化合物在具有 MOFs 优异结构特性的同时还兼具着过度金属硫族化合物比电容大、导电率高等优点。因此，我们通过简单的水热合成方法，在泡沫镍上以对苯二甲酸（PTA）为配体合成了 NiFe-MOF，然后再以 NiFe-MOF 为牺牲模板经过硫化衍生、硒化衍生、碲化衍生得到了 NiFeS@NiFe-

MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF，所得到的 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物均具有良好的电化学性能，在电流密度为 1 A g^{-1} 下，NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的比电容分别为 2172.2 F g^{-1} 、 2327.4 F g^{-1} 、 1980.1 F g^{-1} 。并且也大大加强了材料稳定性能，在 10 A g^{-1} 的电流密度下进行了 1000 次的充放电循环测试，NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 的电容保持率分别为 98.6%、79.8%、87.8%。随后将循环性能较好的 NiFeS@NiFe-MOF 组装成 NiFeS@NiFe-MOF // AC 超级电容器，也获得了较好的性能其功率密度为 4007.9 W kg^{-1} 时，能量密度可达到 78.6 Wh kg^{-1} 。并且，该器件也具有很高的稳定性，在电流密度 5 A g^{-1} 条件下比电容为 203.8 F g^{-1} ，充放电循环 6000 次后，比电容保持率为初始值的 85.0%。这些结果表明，与单一的 MOFs 材料相比 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物具备着高效的储能效果、高电导率和优异的循环稳定性，在超级电容器电极材料中具有较强的应用潜力。

第四章 锌负极保护层 ZnFe-MOF 的合成及在锌离子混合超级电容器中的应用

4.1 引言

随着科学技术的不断进步，化石能源的消耗也在加速。不可再生的化石能源造成的能源短缺已成为最严重的全球危机之一^[133-137]。为了缓解化石能源短缺带来的能源危机人们通过能量转换系统将新能源（海洋能、地热能、太阳能等可再生能源）转化为可储存的电能进行储存。因此，开发高效的电能存储设备受到研究人员的高度关注^[138-142]。

电能存储设备主要分为三大类，包括电池、电容器和超级电容器^[143,144]。锂电池是目前应用最广泛的电能存储设备，具有电压高、自放电小、比能量大等优点，但锂电池中锂化合物和有机电解质的引入增加了其安全风险和成本，并且其较低的功率密度难以在大功率器件中进行应用^[145-148]。超级电容器具有着快速充放电效率、较长的循环寿命和较大的功率密度等优点，但其较低的能量密度难以使其广泛应用。而锌离子混合超容器兼具着超级电容器和电池的优点，是一种具有着较高功率密度和能量密度的安全绿色的电能存储装置^[149-151]。究其原因是因为金属锌是一种很有应用前景的负极材料，具有着高比容量（823 mAh g⁻¹）、较低的氧化还原电位（与标准氢电极相比为 0.76 V）、和较强的化学稳定性。但在经历长时间的充放电循环过程中，锌负极的表面不可避免地会生长出锌枝晶同时所产生的副反应限制了高性能、高寿命的锌离子混合超级电容器的开发。因此开发出一种有效抑制锌枝晶和副反应产生的锌负极格外重要^[152-154]。

对锌负极进行表面改性的方法主要分三大类^[155-162]：第一类，采用电沉积的方法在锌片表面沉积上保护层来减少和抑制锌枝晶和副反应产生，该方法的优点在于能够快速得到改性电极，但电沉积的方法难以对沉积材料进行精细的控制可能会导致材料的电化学性能良莠不齐。第二类，采用表面涂层的方法在锌负极表面涂上一层保护材料，该方法的优点在于可以人为的控制涂层的厚度和精度来获得一种合适的保护层最大限度地提升锌负极的电化学性能，但由

于涂层和锌片之间的结合性较弱的关系致使电极在长时间的工作下涂层可能脱落从而导致电极材料电化学性能的降低。第三类，是通过溶液法在锌片表面原位生长出保护层，该方法经济高效可以精细调控保护层的厚度与锌片表面的结合程度也较大是一种较为优异的获得锌片保护层的方法。

MOFs 具有较大的比表面积和较多的可调控的孔隙结构，已被证明能够有效的抑制锌枝晶和副反应产生^[163-166]。而且，MOFs 本身作为一种优良的电极材料，让它作为保护层生长在锌负极的表面也可以同时达到提升锌负极电化学性能的效果。因此，在锌负极上水热原位生长出一层 MOFs 保护层是一种较为合理的对锌负极改性的方法，具有较大的应用潜力^[167-169]。

受此启发，本章节利用水热合成的方法在锌片上原位的生长了一层 MOFs 结构（ZnFe-MOF）得到了 ZnFe-MOF@Zn 电极。基于 ZnFe-MOF 上较多的孔隙结构使得锌枝晶的无序生长得到了良好的抑制增加了电极的使用寿命（ZnFe-MOF@Zn 对电池在电流为 1 mAh cm^{-2} 和 5 mAh cm^{-2} 的情况下，分别能稳定运行 2433 h 和 2252 h），并且由于 ZnFe-MOF 保护层的存在使得所构建的锌离子混合超级电容器的比电容也得到了较大的提升。所组装的锌离子混合超级电容器 ZnFe-MOF@Zn // AC 在电流密度为 1 A g^{-1} 的条件下比电容达到了 108.4 mAh g^{-1} 。在 10 A g^{-1} 的电流密度下进 5000 圈的充放电循环，循环后的比电容保持率高达 99.0%。因此，本实验所合成的 ZnFe-MOF 保护层不仅有效的延长了锌离子混合超级电容器的使用寿命还提升了其存储电能的性能，是一种具有发展潜力的锌负极保护材料。

4.2 实验部分

4.2.1 仪器与药品

本实验所用仪器与设备与表 2-1 相同。

表 4-1 为实验中所用试剂，所用试剂均为分析纯。

表 4-1 实验试剂一览表

实验药品	分子式	产地
1,4,5,8-萘四甲酸	$C_{14}H_8O_8$	麦克林 (Macklin)
七水合硫酸锌	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	国药集团化学试剂有限公司
六水合氯化铁	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	麦克林 (Macklin)
无水乙醇	CH_3CH_2OH	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	产自纯水机
锌片 (厚度 0.1 mm)	Zn	安徽正影科技有限公司

4.2.2 ZnFe-MOF@Zn 的制备

在 40 mL 的聚四氟乙烯内衬中分别加入 15 mL 的去离子水和 15 mL 的乙醇后，随即将称取的 10 mg 的 1,4,5,8-萘四甲酸 (NTC) 加入并搅拌溶解 30 min。待充分溶解后，加入 3 mL 0.001 mol L^{-1} 的氯化铁溶液并将打磨裁剪好的锌片 ($2.4 \times 3.5 \text{ cm}^2$) 一并转移至 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应 12 h。等待反应结束后，反应釜冷却至室温，取出 Zn 片，用去离子水和乙醇冲洗干净，冲洗完毕后放入到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥备用。

4.2.3 结构表征

采用多种表征手段对合成样品进行系统分析：利用日立 S-6800 扫描电镜 (SEM) 观察微观形貌及元素分布特征；借助 SmartLab X 射线衍射仪 (XRD) 解析晶体结构信息；使用 SL250 光学接触角仪测定表面润湿特性；并采用 WMS-1030 生物显微镜监测锌枝晶生长行为。

4.2.4 电化学性能测试

CV、GCD 和 EIS 测试同 2.2.4。对电池系统由相同的正负极 (半径 8mm 的锌或 ZnFe-MOF@Zn 圆片)、 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 电解液、玻璃纤维隔膜及武汉 LanHeCT2001A 测试系统组成，主要进行析氢、耐腐蚀和稳定性测试。

4.3 结果与讨论

4.3.1 ZnFe-MOF@Zn 复合材料的结构表征

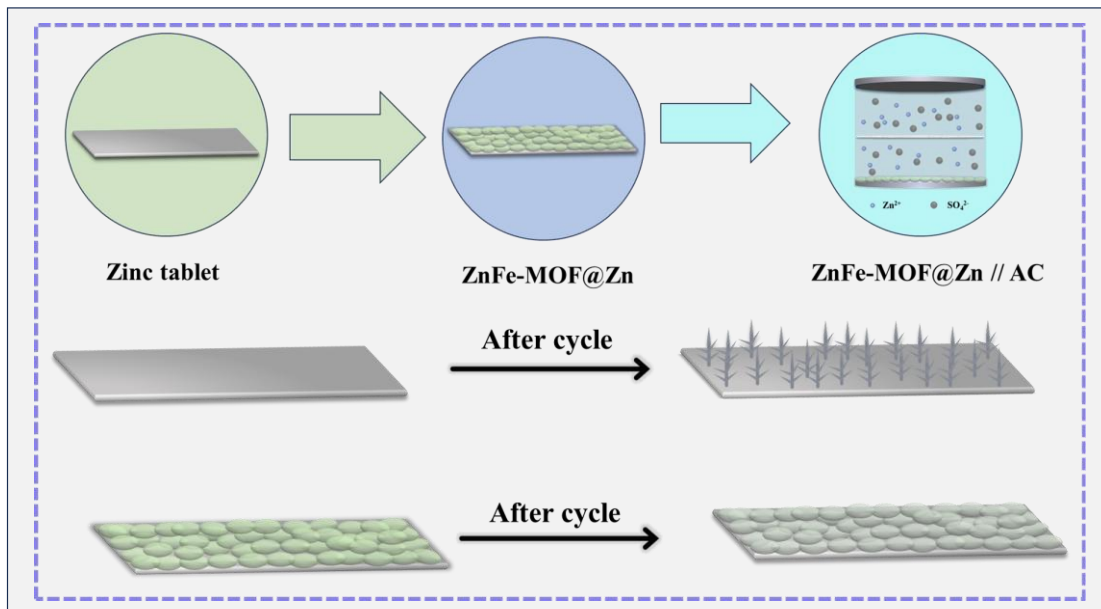


图 4-1 ZnFe-MOF 的合成、抑制锌枝晶生长及器件 ZnFe-MOF@Zn // AC 的示意图。

Fig 4-1 Synthesis of ZnFe-MOF, inhibition of zinc dendrite growth, and schematic diagram of the device ZnFe-MOF@Zn // AC.

如图 4-1 所示，以锌片为基底，加入三氯化铁溶液刻蚀锌片，随即，锌离子、铁离子和配体 NTC 一起发生配位反应在锌片上原位生长出一层薄薄的 ZnFe-MOF 薄膜，这样就得到了我们所需的 ZnFe-MOF@Zn 电极。我们以所合成的 ZnFe-MOF@Zn 作为负极、活性炭电极作为正极、 2 mol L^{-1} 的 $ZnSO_4$ 作为电解液、玻璃纤维片作为隔膜成功组装锌离子混合超级电容器 ZnFe-MOF@Zn // AC。从图中我们也可以了解到，经过长时间的充放电循环后，锌片上生长出了锌枝晶，如果不对锌枝晶的生长加以抑制，其可能穿透玻璃纤维隔膜，导致锌离子混合超级电容器发生内部短路从而使锌离子混合超级电容器不能继续的工作下去。而我们所合成的 ZnFe-MOF@Zn 电极因其表面 ZnFe-MOF 保护层的存在，减少了锌枝晶的生长使其均匀的沉积在电极表面避免了玻璃纤维隔膜被锌枝晶戳破的可能，使得锌离子混合超级电容器更能安全稳定的运行下去，提高了锌离子混合超级电容器的使用寿命。

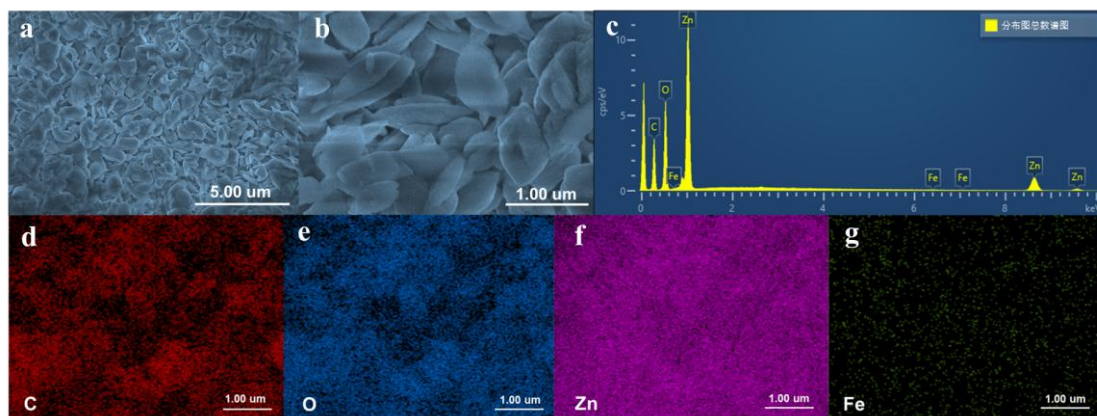


图 4-2 (a-b) ZnFe-MOF 的 SEM 图像, (c) ZnFe-MOF 的 SEM-EDS 元素分析图, (d-g) C, O, Zn, Fe 的元素分布图。

Fig 4-2 SEM images of (a-b) ZnFe-MOF, (c) SEM-EDS elemental analysis of ZnFe-MOF, (d-g) Elemental distribution diagram of C, O, Zn, Fe.

通过 SEM 初步表征了 ZnFe-MOF 的微观形貌。从图 4-2(a-b) 可以看出 ZnFe-MOF 保护层均匀的生长在锌片的表面, 单个的 ZnFe-MOF 呈现为椭圆形状的片层结构。对 ZnFe-MOF 保护层表面的元素进行 EDS 分析 (图 4-2c), 确定了 ZnFe-MOF 保护层含有碳、氧、锌、铁元素。随即对这些元素在 ZnFe-MOF 保护层的分布状况进行了 Mapping 表征结果如图 4-2(d-g) 所示, 碳、氧、锌、铁元素均匀地分布在样品表面。

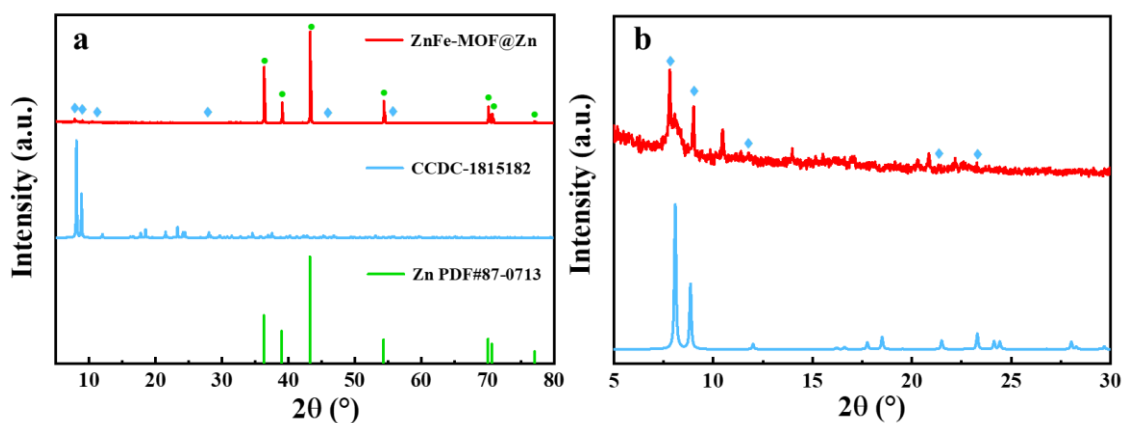


图 4-3 (a) ZnFe-MOF@Zn, (b) 放大后 ZnFe-MOF@Zn 的 XRD 图谱。

Fig 4-3 (a) ZnFe-MOF@Zn, (b) XRD pattern of ZnFe-MOF@Zn after magnification.

通过 XRD 对 ZnFe-MOF@Zn 进行了进一步表征。图 4-3(a-b) 是 ZnFe-MOF 的 XRD 图谱。在 36.3° 、 39.0° 、 43.2° 、 54.3° 、 70.1° 和 77.0° 处绿色圆圈标注的衍射峰, 对应着锌片 (PDF#87-0713) 基底的特征峰, 在 8.1° 、 8.8° 、 12.0° 、

21.5°和 22.7°处蓝色菱形标注的衍射峰，对应着模拟的 ZnFe-MOF (CCDC 1815182) 晶体的特征峰。这些结果说明了在锌片基底上成功的生长出了 ZnFe-MOF 保护层。

4.3.2 ZnFe-MOF@Zn 复合材料的性能测试

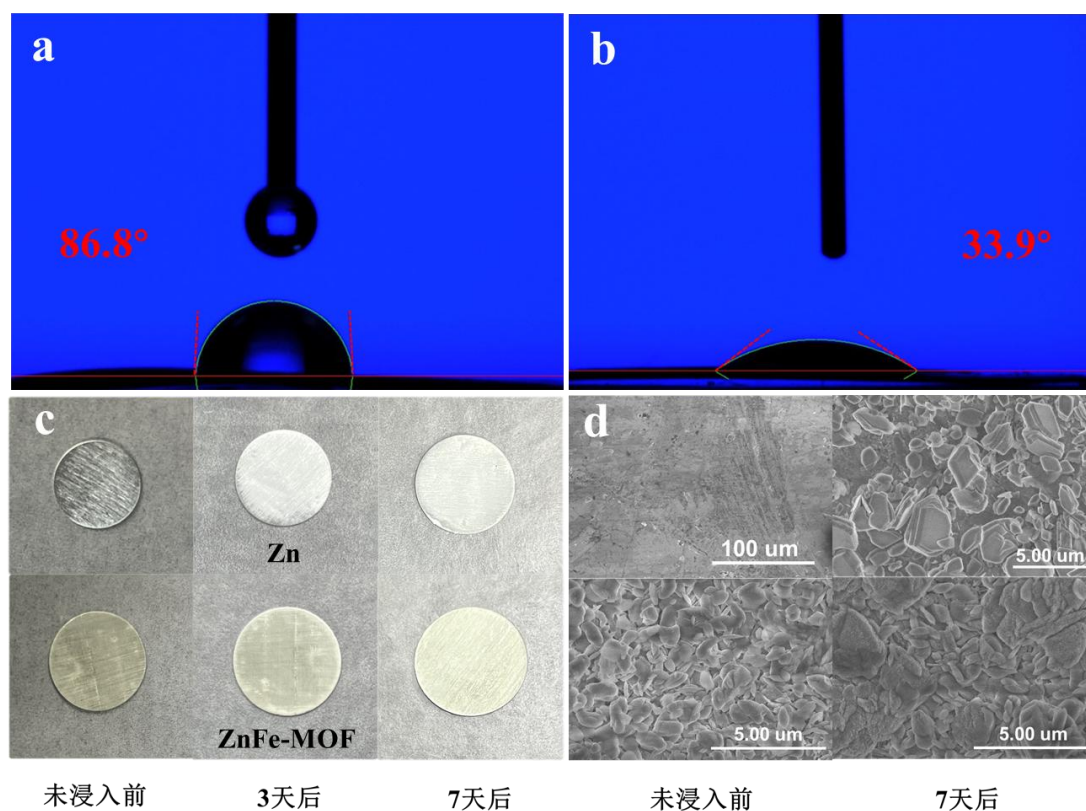


图 4-4 (a) ZnFe-MOF@Zn 的接触角图像, (b) 锌片的接触角图像, (c) 锌片和 ZnFe-MOF@Zn 浸泡在 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 电解液中 0、3、7 天前后的图像, (d) 锌片和 ZnFe-MOF@Zn 浸泡在 2 mol L^{-1} 电解液中 0、7 天后的 SEM 图像。

Fig 4-4 (a) Contact angle image of ZnFe-MOF@Zn, (b) Contact angle image of Zn, (c) Images of Zn and ZnFe-MOF@Zn before and after immersion in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ electrolyte for 0, 3, and 7 days, (d) SEM images of Zn and ZnFe-MOF@Zn after immersion in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ electrolyte for 0, 7 days.

为了探究改性后的锌片和硫酸锌电解液之间的润湿程度，我们分别对锌片和 ZnFe-MOF@Zn 进行了接触角的表征，表征结果分别如图 4-4a 和 4-4b 所示。锌片的接触角为 86.8° 表现出既不亲水也不疏水的性质，而 ZnFe-MOF@Zn 的接

触角为 33.9° 表现出较强的亲水性，这点有利于 ZnFe-MOF@Zn 和硫酸锌电解液的充分接触，让改性后的锌负极更容易地与电解液之间进行快速的氧化还原反应，有利于提升电极的电化学性能。随后我们将锌片和 ZnFe-MOF@Zn 放入进 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 电解液中进行了浸泡实验，以此来探究电极对电解液的耐受程度结果如图 4-4c 所示。刚开始未将锌片放入到硫酸锌中，锌片呈现光亮的金属光泽，浸泡三天后锌片的金属光泽开始消失表面开始出现一些颗粒这可能是由于锌片表面开始生成锌枝晶，浸泡七天后锌片的金属光泽彻底消失表面被颗粒状物体彻底覆盖这可能是由于锌枝晶完全覆盖锌片所导致。反观 ZnFe-MOF@Zn 刚开始未浸入到电解液中， ZnFe-MOF@Zn 呈现出淡绿色，浸泡三天后 ZnFe-MOF@Zn 呈现淡绿色且表面光泽未发现明显变化，浸泡七天后 ZnFe-MOF@Zn 表面光滑大致与初始的样貌相同。随后，通过电镜的表征了锌片和 ZnFe-MOF@Zn 在为放入到硫酸锌之前和浸泡七天后的电镜图像，所得到的结果如图 4-4d 所示。通过结果可以清晰地看到锌片浸泡七天后表面生长出了一层无序的晶体结构（锌枝晶），这会影响电极的性能甚至导致超级电容器的短路。而， ZnFe-MOF@Zn 浸泡七天后表面形貌未发生明显的变化，这表明 ZnFe-MOF@Zn 在 ZnSO_4 溶液中的耐受度高且较为稳定，这有利于电极与电解液之间进行稳定的化学反应。

我们以铂片为对电极、锌片和 ZnFe-MOF@Zn 为工作电极、甘汞电极为参比电极、 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 为电解液组装成了三电极系统对锌片和 ZnFe-MOF@Zn 进行了析氢腐蚀和锌树晶沉积的测试。锌片和 ZnFe-MOF@Zn 的 LSV 曲线如图 4-5a 所示，可以看出锌片的析氢电压为 -0.093 V 而 ZnFe-MOF@Zn 增加到 -0.178 V ， ZnFe-MOF@Zn 的析氢电位增大说明析氢反应变得更难进行进而反映出了 ZnFe-MOF 保护层抑制副反应（析氢反应）的发生。锌片和 ZnFe-MOF@Zn 的 Tafel 曲线如图 4-5b 所示，由 Tafel 曲线可以计算出锌片和 ZnFe-MOF@Zn 的腐蚀电流密度分别为 1.57 mA cm^{-2} 、 0.54 mA cm^{-2} ， ZnFe-MOF@Zn 较低的腐蚀电流密度说明腐蚀反应得到了抑制，这进一步的证实了 ZnFe-MOF 保护层的保护作用。随后我们在 5 mA cm^{-2} 的电流密度下对锌片和 ZnFe-MOF@Zn 进行了锌枝晶的沉积实验并用光学显微镜进行了拍照表征，实验的结果分别如图 4-5c、图 4-5d 所示。可以看出在沉积之前锌片表面光滑无颗粒状物质，但随着沉积开始 5

min 后光滑的锌片表面上开始生长出颗粒状物质（锌枝晶），随着沉积时间的增长锌片表面上变得越来越凹凸不平，锌枝晶随着沉积时间增长而变得越来越无序生长。反观 ZnFe-MOF@Zn，在沉积之前 ZnFe-MOF@Zn 表面光滑无颗粒状物质，随着沉积时间的增长，并未在 ZnFe-MOF@Zn 的表面上发现不均匀颗粒状物质（锌枝晶），这说明了 ZnFe-MOF 保护层抑制了锌枝晶的沉积体现了其对锌片优良的保护作用。

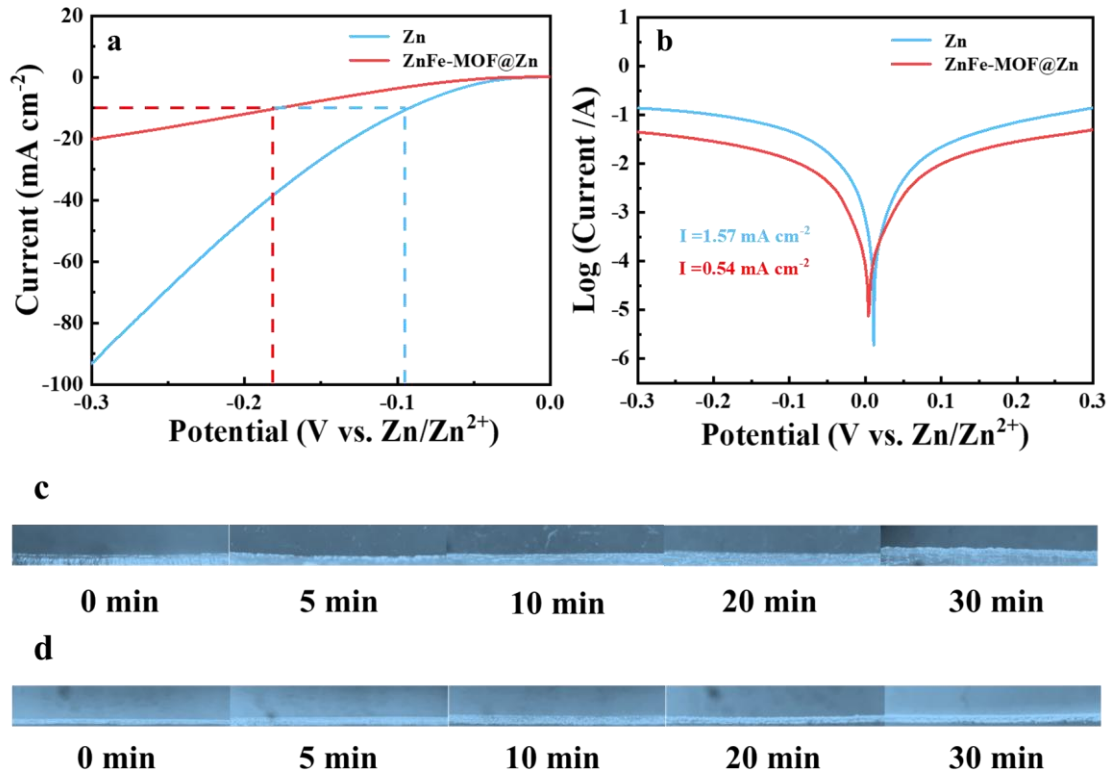


图 4-5 锌片和 ZnFe-MOF@Zn 的 (a) LSV 曲线, (b) Tafel 曲线, (c) 锌片和 (d) ZnFe-MOF@Zn 在 2 mol L⁻¹ ZnSO₄ 电解液中锌沉积过程的原位光学显微镜图像。

Fig 4-5 (a) LSV curves, (b) Tafel curves for Zn flakes and ZnFe-MOF@Zn, (c) Zn and (d) In situ optical microscopy image of ZnFe-MOF@Zn during zinc deposition in 2 mol L⁻¹ electrolyte.

我们分别组装了 Zn 和 ZnFe-MOF@Zn 的对称电池，用来测定电极在长时间循环中的稳定情况。在附加电流为 1 mAh cm⁻² 的条件下进行测试的结果如图 4-6a 所示，Zn 对称电池的极化电压比较杂乱不平稳，ZnFe-MOF@Zn 对称电池的极化电压较为稳定，Zn 对称电池在稳定运行 193 h 后停止了运行，这可能是由于锌枝晶刺穿隔膜所导致。而 ZnFe-MOF@Zn 对称电池具有高稳定性能够以较低的极化电压运行 2433 h。紧接着，让其在高电流 5 mAh cm⁻² 的条件下进行测试。

试, 测试的结果如图 4-6b 所示。同样 Zn 对称电池在运行了 163 h 后停止了运行, 而 ZnFe-MOF@Zn 对称电池稳定运行了 2252 h。以上结果说明了, Zn 在长时间充放电过程中会出现短路现象致使器件无法正常运行, ZnFe-MOF@Zn 则是在不同的电流密度下均具有较好的电化学稳定性。

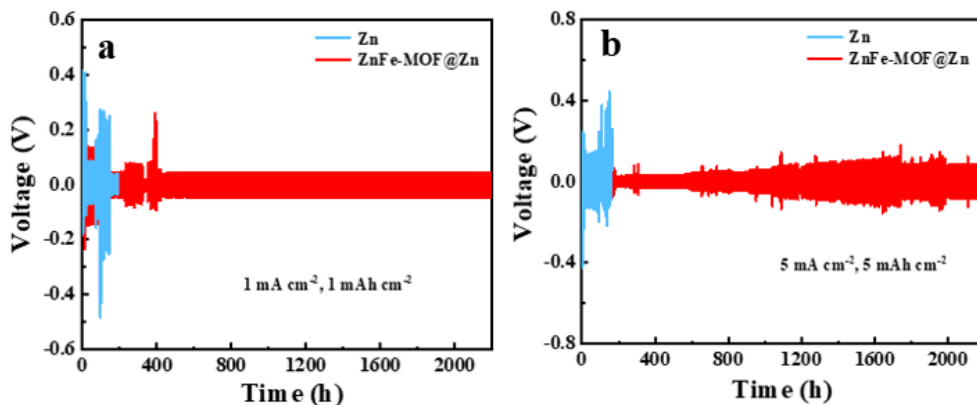


图 4-6 (a-b) Zn 和 ZnFe-MOF@Zn 对电池在不同电流密度下的稳定性能图。

Fig 4-6 (a-b) Stability performance plots of Zn and ZnFe-MOF@Zn for symmetric cells at different current densities.

我们以 ZnFe-MOF@Zn 作为负极、活性炭 (AC) 作为正极、玻璃纤维作为隔膜、 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 作为电解液, 并按照负极壳、弹片、垫片、负极、电解液、隔膜、正极、正极壳的组装方式成功的组装了锌离子混合超级电容器。对 Zn // AC 和 ZnFe-MOF@Zn // AC 进行了俩电极测试测试结果如图 4-7 所示。首先, ZnFe-MOF@Zn // AC 在不同扫速下 (5 、 10 、 20 、 30 、 40 、 50 mV s^{-1}) 的 CV 曲线图如图 4-7a 所示, 从图中可以看出随着扫速的逐渐增大 ZnFe-MOF@Zn // AC 的 CV 曲线形状并未发生明显变化, 这说明了 ZnFe-MOF@Zn // AC 在不同的扫速下都具有较强的稳定性和较高的电化学可逆性。图 4-7b 在 10 mV s^{-1} 的扫速下对 Zn // AC 和 ZnFe-MOF@Zn // AC 进行了循环伏安测试, 从图中可以看出两种器件的 CV 曲线形状相同, 这说明 ZnFe-MOF 保护层的存在并未改变锌离子混合超级电容器原本的化学反应, 并且改性后 CV 曲线图包裹的面积与未改性前相比得到了增大, 这说明了改性后 ZnFe-MOF@Zn 能够进行更多的氧化还原反应, 这有望提高该电极的存储电荷的能力。随后我们在不同电流密度下 (2 、 4 、 6 、 8 、 10 A g^{-1}), 以每个电流密度下充放电循环十次的方式对 Zn // AC 和 ZnFe-MOF@Zn // AC 进行了充放电性能测试, 测试的结果如图 4-7c 所示。从图中可以看出 ZnFe-MOF@Zn // AC 和 Zn // AC 的稳定性能都较为良好, 在相同的

电流密度下 ZnFe-MOF@Zn // AC 的比电容都高于 Zn // AC，这说明了 ZnFe-MOF 保护层的存在提高了 ZnFe-MOF@Zn 存储电荷的能力使得 ZnFe-MOF@Zn // AC 的比电容得到了提高。ZnFe-MOF@Zn // AC 的不同电流密度的充放电曲线如图 4-7d 所示，在电压窗口（0.3V-1.8V）的条件下 ZnFe-MOF@Zn // AC 的充电和放电时间大致相同，这体现出了 ZnFe-MOF@Zn // AC 较高的电化学可逆性。随后我们对 Zn // AC 和 ZnFe-MOF@Zn // AC 的阻抗性能进行了测试，结果如图 4-7e 所示。Zn // AC 的 R_s 电阻约为 8.4Ω ， R_{ct} 电阻约为 150Ω ，而 ZnFe-MOF@Zn // AC 的 R_s 电阻约为 8.4Ω ， R_{ct} 电阻约为 25Ω 。ZnFe-MOF@Zn // AC 拥有着比 Zn // AC 更小的电荷转移电阻（ R_{ct} ），说明 ZnFe-MOF 能够更好的与电解液之间进行化学反应这可以加速电荷转移使 ZnFe-MOF@Zn 电极的电化学性能得到提升。ZnFe-MOF@Zn // AC 具有优良的功率密度和能量密度，从图 4-7f 可知，ZnFe-MOF@Zn // AC 功率密度为 1500.2 W kg^{-1} 、 3001.1 W kg^{-1} 、 4501.0 W kg^{-1} 、 6005.5 W kg^{-1} 、 7499.4 W kg^{-1} 时、能量密度分别达到了 79.9 Wh kg^{-1} 、 66.5 Wh kg^{-1} 、 59.2 Wh kg^{-1} 、 54.8 Wh kg^{-1} 、 50.6 Wh kg^{-1} 。

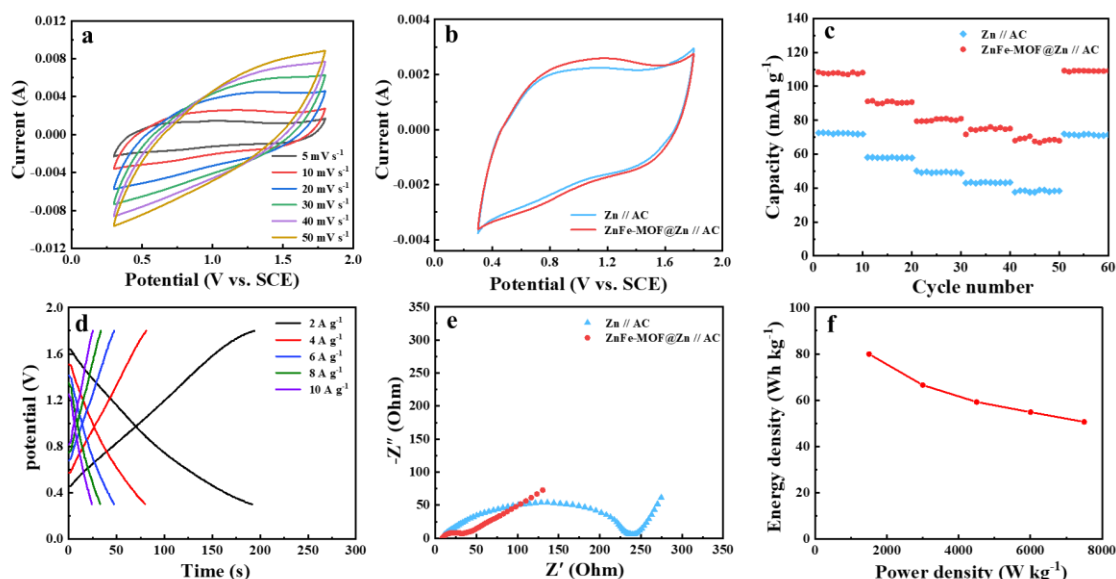


图 4-7 (a) ZnFe-MOF@Zn // AC 的 CV 曲线，Zn // AC 和 ZnFe-MOF@Zn // AC 的 (b) 扫速为 10 mV s^{-1} 下的 CV 对比图，(c) 倍率性能，(d) ZnFe-MOF@Zn // AC 的 GCD 曲线，(e) Zn // AC 和 ZnFe-MOF@Zn // AC 的 Nyquist 图，(f) Ragone 图。

Fig 4-7 (a) CV curve of ZnFe-MOF@Zn // AC, Zn // AC and ZnFe-MOF@Zn // AC (b) CV comparison plots at a sweep rate of 10 mV s^{-1} , (c) magnification performance, (d) GCD of ZnFe-MOF@Zn // AC, (e) Nyquist plots of Zn // AC and ZnFe-MOF@Zn // AC, (f) Ragone diagram.

随后，我们在 10 A g^{-1} 的电流密度下对 $\text{Zn} // \text{AC}$ 和 $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 进行了 5000 圈的循环稳定性能测试，测试结果分别如图 4-8a 和图 4-8b 所示。从图中可以看出 $\text{Zn} // \text{AC}$ 的比电容为 40.8 mAh g^{-1} 并且在运行了 1400 个循环后发生了断路现象器件停止了运行，该器件的库伦效率保持在 95% 左右。 $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 初始的比电容为 60.6 mAh g^{-1} 并且成功了运行了 5000 个循环，循环后的比电容保持率为 99% 同时也具有优异的库伦效率（98%）。这表明了通过在 Zn 电极表面原位生长 ZnFe-MOF 保护层获得的 ZnFe-MOF@Zn 电极，不但可以锌离子混合超级电容器的比电容而且还能增强其稳定性能和循环寿命。为了验证所组装的 $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 的实际应用性能，我们将两个 $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 串联点亮了小熊灯罩如图 4-8c 所示，小熊灯罩发光强度良好。因此，我们认为我们组装的器件 $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 具有很大的应用潜力。

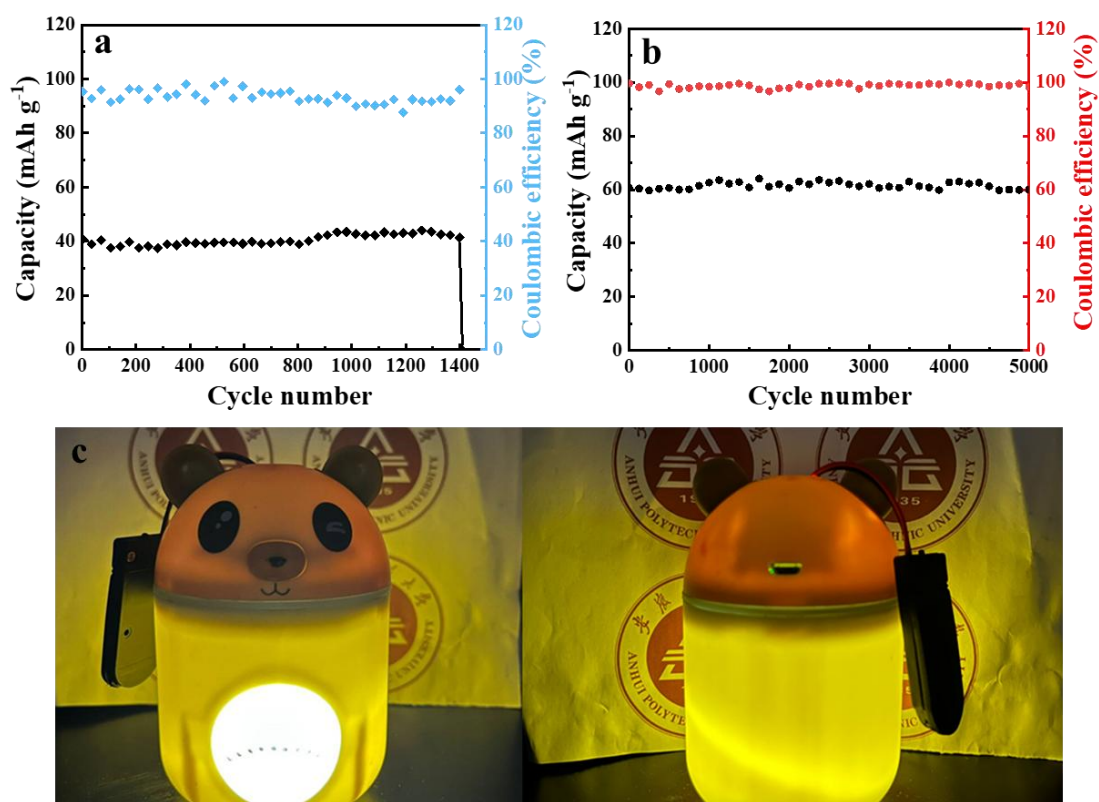


图 4-8 (a) $\text{Zn} // \text{AC}$, (b) $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 的稳定性能和库伦效率图像, (c) 器件 $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ 点亮装置图像。

Fig 4-8 (a) $\text{Zn} // \text{AC}$, (b) Stability performance and Coulomb efficiency images of $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$, and (c) digital images of $\text{ZnFe-MOF@Zn} // \text{AC}$ lit device.

4.4 小结

本章通过水热的合成方法，在锌负极表面原位生长了一层 ZnFe-MOF 保护层得到了 ZnFe-MOF@Zn 电极。ZnFe-MOF@Zn 具有较好的亲水性（接触角为 33.9° ）并且能抑制锌枝晶的生长和副反应的发生（析氢电压为 -0.178 V ，腐蚀电流密度为 0.54 mA cm^{-2} ）。而且具有优异的电化学稳定性，ZnFe-MOF@Zn 对电池在电流为 1 mAh cm^{-2} 和 5 mAh cm^{-2} 的情况下，分别能稳定运行 2433 h 和 2252 h。将其组装成锌离子混合超级电容器 ZnFe-MOF@Zn // AC 也具有优异的性能。ZnFe-MOF@Zn // AC 功率密度为 1500.2 W kg^{-1} 时，能量密度达到了 79.9 Wh kg^{-1} 。在高电流密度下（ 10 A g^{-1} ）比电容高达 60.6 mAh g^{-1} ，并且稳定充放电 5000 次后比电容保持率仍高达 99.0%。这些结果合成的 ZnFe-MOF@Zn 在锌离子混合超级电容器中具有良好的应用潜力。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文开始以 MOFs 衍生硒化物作为切点，以 BTC 为配体合成了 NiFeSe@NiFe-MOF，探究其电化学性能后，将其运用在超级电容器中。随后，为了系统性地探究 MOFs 衍生硫族化合物在超级电容器中的应用，以 PTA 为配体分别合成了 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF 并对其形貌结构电化学性能进行了详细的研究。最后，考虑到 MOFs 的多孔性质，以 NTC 为配体在锌负极的表面上原位生长出了一层 ZnFe-MOF 保护层，并将改性后的具有 ZnFe-MOF 保护层锌负极运用在锌离子混合超级电容器中，对其超电容性能进行了研究。以上合成的 MOFs 类材料在超级电容器中均显示出了较好的电化学性能。主要结论如下：

(1) 过渡金属硒化物具有较大的比容量、丰富的氧化还原位点和出色的导电性，将其与 MOFs 相结合能够提升 MOFs 的结构稳定性、电导率和比电容是一种有效的提升 MOFs 材料性能的方法。因此，在水热的条件下，让 Fe^{3+} 腐蚀泡沫镍并与 BTC 配位，得到了 NiFe-MOF，接着引入硒源 (Na_2SeO_3) 对其硒化衍生得到了 NiFeSe@NiFe-MOF。该材料在电流密度为 1 A g^{-1} 时，比电容高达 1772.9 F g^{-1} 。将其组装成扣式超级电容器后，其功率密度为 5060.0 W kg^{-1} 时，能量密度可达到 61.0 Wh kg^{-1} 。并且，该器件也具有很高的稳定性，在电流密度 10 A g^{-1} 条件下比电容为 173.4 F g^{-1} ，随即充放电循环 5000 次后，比电容保持率为初始值的 99.7%。

(2) MOFs 衍生硫族金属化合物在具有 MOF 优异结构特性的同时还兼具着硫族金属化合物比电容大、导电率高等优点。因此，通过水和合成的方法得到了 NiFeS@NiFe-MOF、NiFeSe@NiFe-MOF、NiFeTe@NiFe-MOF，所得到的 MOFs 衍生过渡金属硫族化合物均有着较好的电化学性能，在电流密度为 1 A g^{-1} 下，比电容分别为 2172.2 F g^{-1} 、 2327.4 F g^{-1} 、 1980.1 F g^{-1} 。并且也增强了材料的稳定性能，在 10 A g^{-1} 的电流密度下进行了 1000 次的充放电循环测试，比电容的保持率分别为 98.6%、79.8%、87.8%。随后将循环性能较好的 NiFeS@NiFe-

MOF 组装成 $\text{NiFeS}@\text{NiFe-MOF} // \text{AC}$ 超级电容器，也获得了较好的性能其功率密度为 4007.9 W kg^{-1} 时，能量密度可达到 78.6 Wh kg^{-1} 。并且，该器件也具有很高的稳定性，在电流密度 5 A g^{-1} 条件下比电容为 203.8 F g^{-1} ，充放电循环 6000 次后，比电容保持率为初始值的 85.0%。

(3) MOFs 的高孔隙结构有利于锌枝晶均匀沉积并减少锌负极上副反应的产生。因此，在锌负极表面上原位生成了—层薄薄的 ZnFe-MOF 保护层，得到了 $\text{ZnFe-MOF}@\text{Zn}$ 负极电极材料。该材料具有着较强的亲水性（接触角为 33.9° ），所以得到的 $\text{ZnFe-MOF}@\text{Zn}$ 电极材料能与电解液充分的接触，增强了材料与电解液之间的化学反应动力学。 ZnFe-MOF 保护层较多的孔隙结构抑制了锌枝晶的生长，提高了材料的循环性能。并且降低了材料表面析氢反应的进行（析氢电压为 -0.178 V ），降低了其腐蚀电流密度（腐蚀电流密度为 0.54 mA cm^{-2} ）。同时，所组装的扣式 $\text{NiFe-MOF}@\text{Zn} // \text{AC}$ 在电流密度 1 A g^{-1} 下，比电容高达 108.4 mAh g^{-1} ，在电流密度 10 A g^{-1} 下经过 5000 次充放电循环，比电容保持率为初始值的 99.0%。

5.2 展望

本文以合成 MOFs 和 MOFs 衍生硫族化合物为基础，制备了一系列的超级电容器材料，表现出了较好的电化学性能。但上述研究工作可以继续进行深入探究讨论。

(1) 本文虽然研究了 MOFs 衍生硫族化合物材料在超级电容器中的应用，但未深度的研究 S、Se、Te 和金属离子之间相互作用的机理，因此在后续工作中可以深度的研究 S、Se、Te 和金属离子之间的协同作用。

(2) MOFs 保护层在锌负极改性方面有较好的效果，因此可以采用一些 MOFs 衍生硫族化合物对锌负极进行改性，来探究 MOFs 衍生硫族化合物保护层在锌离子混合超级电容器中的应用。

(3) 锌离子混合超级电容器部分可以加入一些原位表征和理论计算，来深度的研究 MOFs 保护层抑制锌枝晶的机理，为合成高效锌负极保护层提供理论依据。

参考文献

- [1] Muralee G, Alzahmi S, Narayanaswamy V, et al. Supercapacitors: A promising solution for sustainable energy storage and diverse applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 114, 115729.
- [2] Xu Z H, Li X L, Li Q W, et al. Mechanism research progress on transition metal compound electrode materials for supercapacitors[J]. *Rare Metals*, 2024, 43 (9), 4076-4098.
- [3] Dar M A, Majid S R, Satgunam M, et al. Advancements in Supercapacitor electrodes and perspectives for future energy storage technologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 70, 10-28.
- [4] Zhou Y J, Mao Z M, Wang W, et al. In-Situ Fabrication of Graphene Oxide Hybrid Ni-Based Metal–Organic Framework (Ni–MOFs@GO) with Ultrahigh Capacitance as Electrochemical Pseudocapacitor Materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42), 28904-28916.
- [5] Chettiannan B, Dhandapani E, Arumugam G, et al. Metal-organic frameworks: A comprehensive review on common approaches to enhance the energy storage capacity in supercapacitor[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 518, 216048.
- [6] Muzaffar A, Ahamed M B, Hussain C M. Green supercapacitors: Latest developments and perspectives in the pursuit of sustainability[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 195, 114324.
- [7] Hong X D, He J H, Duan C X, et al. Recent advance in electrochemically activated supercapacitors: Activation mechanisms, electrode materials and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 209, 115134.
- [8] Sadavar S V, Lee S Y, Park S J. Advancements in Asymmetric Supercapacitors: From Historical Milestones to Challenges and Future Directions[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(34), e2403172.
- [9] Pal B, Yang S, Ramesh S, et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a

- critical review[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(10), 3807-3835.
- [10] Adeel M, Lee H S, Asif K, et al. Micro-Supercapacitors for Self-Powered Biosensors[J]. *Small Science*, 2024, 4(8), 1.
- [11] Ali A, Ahmed S, Jiang W, et al. Harnessing MOF intrinsic properties for enhanced supercapacitor performance[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2025, 50, 101640.
- [12] Abro K A, Khan I, Nisar K S, et al. Super-criticism of electrochemical double layer capacitor for diffusion phenomenon: A fractional application of ultracapacitor[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2021, 60(3), 3361-3368.
- [13] Hou J L, Ning Y, Guo K N, et al. Application of metal-organic framework materials in supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 113, 115535.
- [14] Gopi C, Ramesh R. Review of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems for electric vehicles[J]. *Results in Engineering*, 2024, 24, 103598.
- [15] Loh K H, Liew J, Liu L, et al. A comprehensive review on fundamentals and components of zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81, 110370.
- [16] Sahani S, Mahajan H, Han S S. Unveiling the hybrid era: Advancement in electrode materials for the high-performance supercapacitor: A comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 90, 111808.
- [17] Islam M, Hossain M S, Adak B, et al. Recent advancements in carbon-based composite materials as electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage* 2025, 107, 114838.
- [18] Wang T, Sun Y, Zhang L L, et al. Space-Confined Polymerization: Controlled Fabrication of Nitrogen-Doped Polymer and Carbon Microspheres with Refined Hierarchical Architectures[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16), e1807876.
- [19] Lu Y, Liang J N, Deng S F, et al. Hypercrosslinked polymers enabled micropore-dominant N, S Co-Doped porous carbon for ultrafast electron/ion transport supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2019, 65, 103993.
- [20] Meena J, Sivasubramaniam S, David E, et al. Green supercapacitors: review and perspectives on sustainable template-free synthesis of metal and metal oxide

- nanoparticles[J]. RSC Sustainability, 2024, 2 (5), 1224-1245.
- [21] Sankar B D, Sekar S, Sathish S, et al. Recent advancements in MXene with two-dimensional transition metal chalcogenides/oxides nanocomposites for supercapacitor application – A topical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 978, 173481.
- [22] Gopi C, Alzahmi S, Al-Haik M Y, et al. Recent advances in pseudocapacitive electrode materials for high energy density aqueous supercapacitors: Combining transition metal oxides with carbon nanomaterials[J]. Materials Today Sustainability, 2024, 28, 100981.
- [23] Joysi M G, Senthil S, Jennifer J S, et al. Exploring ternary metal oxides $\text{MnO}_2/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ composites for supercapacitor applications[J]. Results in Chemistry, 2024, 10, 101682.
- [24] Wang X H, Xia H Y, Wang X Q, et al. Facile synthesis ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheets for high-energy asymmetric supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 686, 969-975.
- [25] Zhu Y Y, Huang C G, Li C, et al. Strong synergetic electrochemistry between transition metals of α phase Ni–Co–Mn hydroxide contributed superior performance for hybrid supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2019, 412, 559-567.
- [26] Ansari A, Badhe R A, Babar D G, et al. One pot solvothermal synthesis of bimetallic copper iron sulfide (CuFeS_2) and its use as electrode material in supercapacitor applications[J]. Applied Surface Science Advances, 2022, 9, 100231.
- [27] Ensafi A A, Ahmadi N, Rezaei B. Electrochemical preparation and characterization of a polypyrrole/nickel-cobalt hexacyanoferrate nanocomposite for supercapacitor applications[J]. RSC Advances, 2015, 5(111), 91448-91456.
- [28] Vipu V, Deshmukh K, Murthy V R, et al. Conducting polymer based nanocomposites for supercapacitor applications: A review of recent advances, challenges and future prospects[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 100, 113551.
- [29] Dědek I, Kupka V, Jakubec P, et al. Metal-organic framework/conductive polymer hybrid materials for supercapacitors[J]. Applied Materials Today, 2022, 26, 101387.
- [30] Zhang R, Pang H. Application of graphene-metal/conductive polymer based

- composites in supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33, 102037.
- [31] Khaleque M A, Aly M, Khan M. Chemical and electrochemical synthesis of doped conducting polymers and their application in supercapacitors: An overview[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507, 160444.
- [32] Naresh N, Zhu Y, Fan Y, et al. Advanced Porous Gold-PANI Micro-Electrodes for High-Performance On-Chip Micro-Supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(35), 11059-11066.
- [33] Gao Z Y, Wang F, Chang J L, et al. Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133, 325-334.
- [34] Chen Y C, Yang H C, Han Z J, et al. MXene-Based Electrodes for Supercapacitor Energy Storage[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(5), 2390-2406.
- [35] Xu S, Wu J H, Wang X, et al. Recent advances in the utilization of covalent organic frameworks (COFs) as electrode materials for supercapacitors[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(47), 13601-13628.
- [36] Noor L, Roman M, Shah Z A, et al. Designing of Ag-MOF micro-rods decorated with AgNPs as a productive electrode material for hybrid-supercapacitors[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2025, 314, 118054.
- [37] Hang X X, Liu B, Yuan G Q, et al. Facile synthesis of 2D bimetallic MOF micro/nanostructures for enhanced supercapacitor[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 34, 101754.
- [38] Xu J, Yang C, Xue Y F, et al. Facile synthesis of novel metal-organic nickel hydroxide nanorods for high performance supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211, 595-602.
- [39] Li Y, Xu Y X, Liu Y, et al. Exposing {001} Crystal Plane on Hexagonal Ni-MOF with Surface-Grown Cross-Linked Mesh-Structures for Electrochemical Energy Storage[J]. *Small*, 2019, 15(36), e1902463.
- [40] Wang J, Zhong Q, Zeng Y Q, et al. Rational construction of triangle-like nickel-cobalt bimetallic metal-organic framework nanosheets arrays as battery-type electrodes

for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555, 42-52.

[41] Cao F H, Zhang X L, Yin Q Y, et al. Synergistic effect of bimetallic NiCo-MOF on foamed nickel for application in high-performance supercapacitors[J]. *CrystEngComm*, 2024, 26(4), 484-493.

[42] Zhao W, Zheng Y W, Cui L, et al. MOF derived Ni-Co-S nanosheets on electrochemically activated carbon cloth via an etching/ion exchange method for wearable hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371, 461-469.

[43] Chen J S, Sun X Y, Kong W Q, et al. N-doped bimetallic sulfides hollow spheres derived from MOF as battery-type electrode for asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73, 109164.

[44] Liu X J, Zhang X L, Yin Q Y, et al. Designing metal-organic frameworks@nickel sulfide to obtain long cycle life asymmetric supercapacitors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 165, 112335.

[45] Ding H, Zhao S H, Wang X J, et al. Simple fabrication of (CoFe)Se₂ @NC electrode materials derived from MOF materials and the electrochemical properties for supercapacitor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 668, 131462.

[46] Liu C, Zhao G H, Wei Y, et al. Microwave-assisted synthesis of NiCoSe₄@NC nanocomposites for high-performance supercapacitor[J]. *Diamond and Related Materials*, 2025, 152, 111913.

[47] Lamiel C, Hussain I, Rabiee H, et al. Metal-organic framework-derived transition metal chalcogenides (S, Se, and Te): Challenges, recent progress, and future directions in electrochemical energy storage and conversion systems[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 480, 215030.

[48] Qiu Y P, Wu X Y, Tang D H, et al. Heterostructured and multi-dimensional Ni-Co tellurides/NiTe with enhanced reaction kinetics for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86, 111158.

[49] Ahmad M, Nawaz T, Hussain I, et al. Expanding the Potential Window through Synergistic Design and Oriented Heterostructure for Supercapacitor[J]. *Small Methods*,

2024, e2401239.

- [50] Liu Q Y, Zhang H Z, Xie J H, et al. Recent progress and challenges of carbon materials for Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. Carbon Energy, 2020, 2(4), 521-539.
- [51] Wang Z, Huang J H, Guo Z W, et al. A Metal-Organic Framework Host for Highly Reversible Dendrite-free Zinc Metal Anodes[J]. Joule, 2019, 3(5), 1289-1300.
- [52] Lei L L, Zheng Y W, Zhang X C, et al. A ZIF-8 Host for Dendrite-Free Zinc Anodes and N,O Dual-doped Carbon Cathodes for High-Performance Zinc-Ion Hybrid Capacitors[J]. Chemistry – An Asian Journal, 2021, 16(15), 2146-2153.
- [53] Yang Y, Li S, Huang W, et al. Rational construction of ternary ZnNiP arrayed structures derived from 2D MOFs for advanced hybrid supercapacitors and Zn batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 387, 138548.
- [54] Sui Q L, Li J, Xiang C L, et al. Nickel metal-organic framework microspheres loaded with nickel-cobalt sulfides for supercapacitor electrode materials[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55, 105525.
- [55] Zhang C H, Sui Q L, Lu L, et al. Supercapacitor performance of MOF-derived double-shell hollow Ni-Fe-Mn-Se nanocubes[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 68, 107711.
- [56] Bhat S A, Kumar V, Kumar S, et al. Supercapacitors production from waste: A new window for sustainable energy and waste management[J]. Fuel, 2023, 337, 127125.
- [57] Ding Z, Cheng Z, Shi N E, et al. Dual-electroactive metal–organic framework nanosheets as negative electrode materials for supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450, 137193.
- [58] Ojha G P, Pant B, Acharya J, et al. Solvothermal-localized selenylation transformation of cobalt nickel MOFs templated heterointerfaces enriched monoclinic Co₃Se₄/CoNi₂Se₄@activated knitted carbon cloth for flexible and bi-axial stretchable supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464, 142621.
- [59] Zhang X, Wang J, Ji X, et al. Nickel/cobalt bimetallic metal-organic frameworks ultrathin nanosheets with enhanced performance for supercapacitors[J]. Journal of

Alloys and Compounds, 2020, 825, 154069.

[60] Ramasubramanian B, Reddy V S, Zhen Y, et al. Metal Organic Framework Derived Zirconia–Carbon Nanoporous Mat for Integrated Strain Sensor Powered by Solid-State Supercapacitor[J]. Advanced Fiber Materials, 2023, 5(4), 1404-1416.

[61] Hao Y R, Guo H, Yang F, et al. Hydrothermal synthesis of MWCNT/Ni-Mn-S composite derived from bimetallic MOF for high-performance electrochemical energy storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 911, 164726.

[62] Yang F, Guo H, Zhang J Y, et al. Heterostructure of MnCo_2O_4 intercalated graphene oxide coated with Ni-V-Se nanoparticles for supercapacitors with high rate capability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 926, 166762.

[63] Wang Q F, Qu Z T, Chen S H, et al. Metal organic framework derived P-doping $\text{CoS}@C$ with sulfide defect to boost high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 624, 385-393.

[64] Li S, Luo J H, Wang J, et al. Hybrid supercapacitors using metal-organic framework derived nickel-sulfur compounds[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 669, 265-274.

[65] Sahoo B B, Pandey V S, Dogonchi A S, et al. Synthesis, characterization and electrochemical aspects of graphene based advanced supercapacitor electrodes[J]. Fuel, 2023, 345, 128174.

[66] Shahzad A, Ahmad F, Atiq S, et al. Harnessing the potential of MOF-derived metal oxide composites to optimize energy efficiency in batteries and supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 87, 111447.

[67] Zhang X L, Yin Q Y, Cao F H, et al. Synthesis of $\text{NiFe-MOF}@ \text{NiFeTe}$ nanoparticle-rod heterostructure on nickel foam for high-performance hybrid supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2023, 616, 156533.

[68] Sun L J, Zhang X Y, Bai C, et al. Cobalt/nickel 2D MOF nanosheets with a bithiophene-tetraterpyridyl derivative ligand for high-performance supercapacitors through boosting pseudocapacitance[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 92, 112197.

[69] Zong H W, Zhang A T, Dong J J, et al. Flexible asymmetric supercapacitor based

- on Open-Hollow Nickel-MOFs/Reduced graphene oxide aerogel electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475, 146088.
- [70] Guo J W, Zhao H B, Yang Z W, et al. Hierarchical porous 3D Ni₃N-CoN/NC heterojunction nanosheets with nitrogen vacancies for high-performance flexible supercapacitor[J]. Nano Energy, 2023, 116, 108763.
- [71] Ji D W, Yang H, Zhang Q, et al. Iron series metal-organic frameworks and their composite nanomaterials: Controllable synthesis and clean energy applications[J]. Nano Energy, 2024, 125, 109559.
- [72] Chhetri K, Kim T, Acharya D, et al. Hollow Carbon Nanofibers with Inside-outside Decoration of Bi-metallic MOF Derived Ni-Fe Phosphides as Electrode Materials for Asymmetric Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450, 138363.
- [73] Raissa, Wulan S, Wustoni S, et al. Revealing the effect of cobalt content and ligand exchange in the bimetallic Ni-Co MOF for stable supercapacitors with high energy density[J]. Journal of Power Sources, 2024, 603, 234423.
- [74] Amirabad T N, Ensafi A A, Rezaei B. Boosting supercapacitor performance by in-situ modification of binder-free electrodes with green synthesized Zn-doped Fe₂O₃ nanoparticles on 2D-MoS₂@rGO nanosheets[J]. Fuel, 2022, 330, 125645.
- [75] Huang Z Y, Zhang M M, Wang A, et al. Bimetallic organic framework in situ fabrication nanoflower-like cobalt nickel sulfide and ultrathin layered double hydroxide arrays for high-efficient asymmetric hybrid supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 938, 168565.
- [76] Andikaey Z, Ensafi A A, Rezaei B, et al. Nickel/cobalt/copper sulfide dodecahedral hollow multi-shelled structures, characterization, and application as a suitable nanomaterial for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2022, 420, 140437.
- [77] Feng W H, Liu C L, Liu Z, et al. In-situ growth of N-doped graphene-like carbon/MOF nanocomposites for high-performance supercapacitor[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(12), 109552.
- [78] Hang X X, Zhao J W, Xue Y D, et al. Synergistic effect of Co/Ni bimetallic metal-

organic nanostructures for enhanced electrochemical energy storage[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 628, 389-396.

[79] Du M, Xia W M, Zhang Y, et al. Construction of hierarchical (NiCo)Se₂/CoFe₂Se₄ composites with improved performance for hybrid supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84, 110842.

[80] Hao Y R, Guo H, Wang M Y, et al. Heterogeneous nanocomposite of MOF-derived (NiCo)Se₂ nanospheres decorated with rare earth oxide nanorods for high-performance electrochemical energy storage[J]. Journal of Energy Storage 2024, 91, 112168.

[81] Liu W J, Zhu F F, Ge B X, et al. MOF derived ZnO/C@ (Ni,Co)Se₂ core-shell nanostructure on carbon cloth for high-performance supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427, 130788.

[82] Abdelkareem M A, Abbas Q, Sayed E T, et al. Recent advances on metal-organic frameworks (MOFs) and their applications in energy conversion devices: Comprehensive review[J]. Energy, 2024, 299, 131127.

[83] Yang Y, Huang X Y, Sheng C Y, et al. In-situ formation of MOFs derivatives CoSe₂/Ni₃Se₄ nanosheets on MXene nanosheets for hybrid supercapacitor with enhanced electrochemical performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 920, 165908.

[84] Zhu Y Y, Wang Z, Zhu X Y, et al. Optimizing Performance in Supercapacitors through Surface Decoration of Bismuth Nanosheets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(13), 16927-16935.

[85] Zhao X Y, Li X L, Zhao Y J, et al. Facile synthesis of Tremelliform Co_{0.85}Se nanosheets for supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 697, 124-131.

[86] Zhao L C, Zhang P, Zhang Y N, et al. Facile synthesis of hierarchical Ni₃Se₂ nanodendrite arrays for supercapacitors[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 54, 69-76.

[87] Liu G, Li S, Baikeri R, et al. Modificationally doped Se element and in-situ doped V element to elevate the supercapacitor performance of Co-MOF[J]. Journal of

Electroanalytical Chemistry, 2023, 945, 117674.

[88] Sun X F, Yang P, Wang S H, et al. Fabrication of Nanoflower-like MCoP (M = Fe and Ni) Composites for High-Performance Supercapacitors[J]. Langmuir, 2021, 37(35), 10403-10412.

[89] Sun P H, Zhang J, Huang J J, et al. Bimetallic MOF-derived (CuCo)Se nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon framework with boosted electrochemical performance for hybrid supercapacitor[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 137, 111196.

[90] Luo R M, Yang Q J, Liu Y, et al. Cactus-like NiCoFe-LDH-Se/NiCo-O-Se nanoarrays with the controllable tuning of active sites and structures for high-performance hybrid supercapacitors[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 283, 119438.

[91] Zhang L L, Lei Y T, Zhou D N, et al. Interfacial engineering of 3D hollow CoSe₂@ultrathin MoSe₂ core@shell heterostructure for efficient pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. Nano Research, 2021, 15(4), 2895-2904.

[92] Javed M S, Zhang X, Ali S, et al. Heterostructured bimetallic-sulfide@layered Ti₃C₂T_x-MXene as a synergistic electrode to realize high-energy-density aqueous hybrid-supercapacitor[J]. Nano Energy, 2022, 101, 107624.

[93] Melkiyur I, Rathinam Y, Kumar P S, et al. A comprehensive review on novel quaternary metal oxide and sulphide electrode materials for supercapacitor: Origin, fundamentals, present perspectives and future aspects[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 173, 113106.

[94] Ahmed B, Khalafallah D, Zhi M, et al. Porous nanoframes of sulfurized NiAl layered double hydroxides and ternary bismuth cerium sulfide for supercapacitor electrodes[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(3), 2500-2514.

[95] Shi Y X, Zhu B B, Guo X T, et al. MOF-derived metal sulfides for electrochemical energy applications[J]. Energy Storage Materials, 2022, 51, 840-872.

[96] Wu W R, Yan Y, Yu Y S, et al. A self-sacrificing template strategy: In-situ construction of bimetallic MOF-derived self-supported CuCoSe nanosheet arrays for

- high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650, 358-368.
- [97] Wang J, Zhan P M, Zhang D, et al. Nickel cobalt sulfide composite nanosheet anchored on rGO as effective electrode for quasi-solid supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 70, 107938.
- [98] Bhattarai R M, Chhetri K, Le N, et al. Oxygen functionalization-assisted anionic exchange toward unique construction of flower-like transition metal chalcogenide embedded carbon fabric for ultra-long life flexible energy storage and conversion[J]. *Carbon Energy*, 2023, 6(1), P72-93.
- [99] Wu Z X, Fan L Q, Chen J J, et al. Amorphous Co-Mo-S nanospheres fabricated via room-temperature vulcanization for asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 649, 880-889.
- [100] Zhou Y, Fu Y S, Zhang T T, et al. Synthesis of size-controllable, yolk-shell metal sulfide spheres for hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476, 146377.
- [101] Fawad K, Ali M, Abdullah S, et al. Novel MoS₂-sputtered NiCoMg MOFs for high-performance hybrid supercapacitor applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310, 123101.
- [102] Ramesh S, Yadav H M, Afsar N, et al. Porous metal-organic frameworks derived carbon and nickel sulfides composite electrode for energy storage materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73, 109104.
- [103] Zhang K, Gao X, Yao F, et al. Construction of hierarchical MOF-derived CoS₂ microsheet arrays@NiMo₂S₄ nanoflakes on Ni foam as a high-performance supercapacitor electrode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650, 105-111.
- [104] Naderi L, Shahrokhian S. Wire-type flexible micro-supercapacitor based on MOF-assisted sulfide nano-arrays on dendritic CuCoP and V₂O₅-polypyrrole/nanocellulose hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476, 146764.

- [105] Ma L N, Li F, Zhou M, et al. Phase reconfiguration of heterogeneous CoFeS/CoNiS nanoparticles for superior battery-type supercapacitors[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 96, 217-225.
- [106] Gittins J W, Ge K, Balhatchet C J, et al. Understanding Electrolyte Ion Size Effects on the Performance of Conducting Metal–Organic Framework Supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(18), 12473-12484.
- [107] Kang L, Liu S D, Zhang Q, et al. Hierarchical Spatial Confinement Unlocking the Storage Limit of MoS₂ for Flexible High-Energy Supercapacitors[J]. *ACS Nano* 2024, 18(3), 2149-2161.
- [108] Sun X, Wu S, Wang J J, et al. Hierarchical structural design of cobalt sulphide nanoparticles/nickel sulphide for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500, 157393.
- [109] Zhao Y Z, Luo Y, Sun B, et al. Rational construction of reduced NiCo₂S₄@CuCo₂S₄ composites with sulfur vacancies as high-performance supercapacitor electrode for enhancing electrochemical energy storage[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 243, 110088.
- [110] Gao X C, Bi J Q, Gao J, et al. Partial sulfur doping induced lattice expansion of NiFe₂O₄ with enhanced electrochemical capacity for supercapacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 426, 140739.
- [111] Moradi M, Afkhami A, Madrakian T, et al. Electrosynthesis of Co Mn layered-double-hydroxide as a precursor for Co-Mn-MOFs and subsequent electrochemical sulfurization for supercapacitor application[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71, 108177.
- [112] Song H X, Wu M K, Tang X J, et al. Synthesis of Fe₃O₄/FeS₂ composites via MOF-templated sulfurization for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010, 177658.
- [113] Saha S, Kandasamy M, Potphode D, et al. Zeolitic imidazolate framework derived stellate shaped cobalt-molybdenum hybrid sulfide microflower for enhanced

- supercapacitor properties[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 99, 113294.
- [114] Adel M, Salama R S, Adly M S, et al. Enhanced electrochemical performance of the electrodeposited nickel sulfide on ZIF-67@RGO composite for supercapacitor applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2024, 991, 174539.
- [115] Shariq M, Alhashmialameer D, Adawi H, et al. Advancements in transition metal sulfide supercapacitors: A focused review on high-performance energy storage[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, 144, 269-291.
- [116] Tamang T L, Hussain I, Kashtoh H, et al. Recent advances and prospects of metal-organic framework-derived transition metal sulfide nanostructures of various dimensionalities for supercapacitor applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 99, 113359.
- [117] Cao Y J, Tian Z W, Xiang C L, et al. Se-doped cobalt-nickel sulfide hollow nanospheres with heterostructure and engineered defects as high-performance electrode for supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100, 113755.
- [118] Xiong X K, Jin J, Xie M J, et al. Cobalt-nickel sulfide hierarchical hollow microspheres to boost electrochemical activity for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010, 177730.
- [119] Liao M C, Zhang K, Yan W, et al. Constructing amorphous/crystalline heterointerface in cobalt sulfide for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 625, 235663.
- [120] Yu D H, Li N N, Ding H Y, et al. Nano ZIF-67/PBA derived core-shell sulfides or phosphides for enhanced electrochemical performance of supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 95, 112608.
- [121] Niu H T, Liu Y, Mao B D, et al. In-situ embedding MOFs-derived copper sulfide polyhedrons in carbon nanotube networks for hybrid supercapacitor with superior energy density[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 329, 135130.
- [122] Wu S, Cai D B, Wang Y Z. One-step synthesis of oxygen-vacancy-rich nickel cobalt sulfides quantum dots@metal-organic framework/Ni₃S₂ heterostructures for supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 103, 64-74.

- [123] Fu S N, Ma L, Gan M Y, et al. Co-doped nickel sulfide (NiS_2) derived from bimetallic MOF for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2022, 283, 116972.
- [124] Ni C H, Chen R M, Hao C, et al. High-performance asymmetric supercapacitor constructed by MOF-derived Mn-Ni-Co sulfide hollow cages and Typha pollen-derived carbon[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960, 170807.
- [125] Luo D P, Zou J P, Ma B W, et al. In-situ construction of NiCo-LDH@NiCoS@NiMnS core-shell multiple heterojunctions array electrode by MOF self-sacrificing template and controllable sulfidation for high energy density supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1004, 175798.
- [126] Feng G Q, Zhao T W, Zhou L L, et al. Nanocubic transition metal sulfides (FeMn) S_2 @NC synthesized by MOFs facily for supercapacitors[J]. *Vacuum*, 2025, 231, 113819.
- [127] Moradi M, Zolfaghari S, Pooriraj M, et al. One-step synthesis of Zn-doped nickel sulfide/graphene derived from Ni-MOF for supercapacitor application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, 329, 130068.
- [128] Meghanathan K L, Parthibavarman M, Sharmila V, et al. Metal-organic framework-derived Nickle Tellurideporous structured composites electrode materials for asymmetric supercapacitor application[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72, 108665.
- [129] Ran F T, Hu M J, Deng S L, et al. Designing transition metal-based porous architectures for supercapacitor electrodes: a review[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(16), 11482-11512.
- [130] Li H N, Liu Y Z, Zhu X R, et al. Exploring new fields of supercapacitors by regulating metal ions in MOFs[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73, 103859.
- [131] Ahmad K S, Jaffri S B, Makawana B, et al. Developing sustainable chalcogenide for energy storage: Investigating the semiconducting MnS_2 : CuS : CoS_2 : Ni_2S_3 quaternary complexes as supercapacitor electrode material[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 207, 112218.
- [132] Naveenkumar P, Maniyazagan M, Kang N, et al. MoF-derived CuCo_2S_4 @ FeS_2

nanohybrids for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 513, 145546.

[133] Liu L Y, Jiang X H, Wang X C, et al. Inhibiting the zinc anodes corrosion to achieve ultra-stable high temperature aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 622, 235368.

[134] Long Y J, Huang X M, Li Y X, et al. In-situ regulation of zinc metal surface for Dendrite-Free Zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614, 205-213.

[135] Zhang L, Wu D D, Wang G W, et al. An aqueous zinc-ion hybrid super-capacitor for achieving ultrahigh-volumetric energy density[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32 (2), 926-931.

[136] Lv Y H, Zhang L L, Wei X, et al. The emerging of zinc-ion hybrid supercapacitors: Advances, challenges, and future perspectives[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 35, e00536.

[137] Fan W J, Wang F X, Xiong X S, et al. Recent advances in functional materials and devices for Zn-Ion hybrid supercapacitors[J]. *NPG Asia Materials*, 2024, 16(1), 1-20.

[138] Hou Z L, Chang L J, Yang W, et al. Zinc-ion hybrid capacitors are classified according to energy storage mechanism, including summary and prospect[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100, 113550.

[139] Gan X R, Zhang C R, Ye X S, et al. Unveiling the potential of redox electrolyte additives in enhancing interfacial stability for Zn-ion hybrid capacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65, 103175.

[140] Mohamed M M, Aziz M A, Hussain A, et al. Dendrite-free zinc-ion hybrid supercapacitor with jute-derived carbon and nanostructured zinc on steel mesh for EVs[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100, 113635.

[141] Li Y X, Zhang D Y, Wang B, et al. In-situ Self-Assembled organic anion interfacial layer on Zn anode surface for boosting the stability of aqueous zinc ion energy storage devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502, 158147.

[142] Ji F Q, Gou S Y, Tang J H, et al. High-performance Zn-ion hybrid supercapacitor

enabled by a lightweight polyimide-based anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474, 145786.

[143] Zhang X R, Chen C, Gao S, et al. Graphene as regulating zinc deposition layer for long-life zinc ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42, 103037.

[144] Dong L B, Yang W, Yang W, et al. Flexible and conductive scaffold-stabilized zinc metal anodes for ultralong-life zinc-ion batteries and zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384, 123355.

[145] Wei B Y, Wen M C, Zhao Y Q, et al. Highly flexible Zn-ion hybrid supercapacitors based on carbon fibers covalently combined with polypyrrole[J]. *Ionics*, 2022, 29(1), 429-438.

[146] Zhang J J, Wang J J, Zuo D Y, et al. Rationally designed anode and gel polymer electrolyte for high-performance zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 581, 233491.

[147] Amiri A, Swart E N, Polycarpou A A. Recent advances in electrochemically-efficient materials for zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 148, 111288.

[148] Liu Y K, Li B, Wang J, et al. Asymmetric Zn-N₄ atomic sites embedded hollow fibers as stable Zn anode for high-performance Zn-ion hybrid capacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 97, 460-469.

[149] Sun B L, Wang N, Xie X C, et al. Symmetrical porous graphitized carbon fabric electrodes for ultra-cryogenic and dendrite-free Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 209, 251-261.

[150] Batool S, Idrees M, Xu J. Direct ink writing of engineered MOF-based hybrid composite empowering dendrite free zinc ion battery anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 624, 235570.

[151] Niu B, Li Z G, Cai S W, et al. Robust Zn anode enabled by a hydrophilic adhesive coating for long-life zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442, 136217.

[152] Leng C Y, Fedoseeva Y V, Zhao Z B, et al. Rational-design heteroatom-doped

cathode and ion modulation layer modified Zn anode for ultrafast zinc-ion hybrid capacitors with simultaneous high power and energy densities[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 536, 231484.

[153] Li Y, Guo Y F, Li Z X, et al. Carbon-based nanomaterials for stabilizing zinc metal anodes towards high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67, 103300.

[154] Yang S N, Du H X, Li Y T, et al. Advances in the structure design of substrate materials for zinc anode of aqueous zinc ion batteries[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8 (6), 1531-1552.

[155] Catarineu N R, Lin D, Zhu C, et al. High-performance aqueous zinc-ion hybrid capacitors based on 3D printed metal-organic framework cathodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465, 142544.

[156] Zhang Z W, Liu Y D, Wang L Y, et al. High load, long cycle and flexible zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 79, 110241.

[157] Liu M C, Tian C Y, Zhang D T, et al. Design on modified-zinc anode with dendrite- and side reactions-free by hydrophobic organic-inorganic hybrids for ultra-stable zinc ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 103, 107805.

[158] Yun K, An G H. Surface protection and nucleation enhancement of zinc anode with graphene and doped carbon nanotubes for high-performance energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479, 147303.

[159] Chen J H, He M, Hu A J, et al. Artificial bi-functional layers promoting Zn^{2+} desolvation and homogeneous deposition for reversible zinc metal anodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652, 727-736.

[160] Li Y, Xu H, Zhao H Y, et al. Multiple perspectives of advanced design strategies and mechanism insights on enhancing the performance of zinc-ion supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 518, 216097.

[161] Amiri A, Naraghi M, Polycarpou A A. Zinc-ion hybrid supercapacitors with ultrahigh areal and gravimetric energy densities and long cycling life[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 70, 480-491.

[162] Yu H, Chen D, Zhang L, et al. Electrolyte engineering for optimizing

anode/electrolyte interface towards superior aqueous zinc-ion batteries: A review[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(10), 3118-3150.

[163] Li X H, Qiu D, Zhou Q C, et al. Construction of an anti-anionic-depletion layer to mitigate the tip deposition effect for dendrite-free zinc anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495, 153855.

[164] Li H H, Yu Y R, Wang T T, et al. Zinc-ion hybrid capacitors: Electrode material design and electrochemical storage mechanism[J]. Journal of Power Sources, 2024, 610, 234638.

[165] Wang S G, Li T Y, Yin Y B, et al. High-energy-density aqueous zinc-based hybrid supercapacitor-battery with uniform zinc deposition achieved by multifunctional decoupled additive[J]. Nano Energy, 2022, 96, 107120.

[166] Yu H M, Li Q Y, Liu W, et al. Fast ion diffusion alloy layer facilitating 3D mesh substrate for dendrite-free zinc-ion hybrid capacitors[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 73, 565-574.

[167] Wang H Y, Ye W Q, Yang Y, et al. Zn-ion hybrid supercapacitors: Achievements, challenges and future perspectives[J]. Nano Energy, 2021, 85, 105942.

[168] Gan H, Wu J, Zhang F, et al. Uniform Zn^{2+} distribution and deposition regulated by ultrathin hydroxyl-rich silica ion sieve in zinc metal anodes[J]. Energy Storage Materials, 2023, 55, 264-271.

[169] Liu H Q, Qiu M H, Tang C X, et al. Enhance interfacial deposition kinetics to achieve dendrite-free zinc anodes by graphene oxide modified boron nitride nanosheets[J]. Electrochimica Acta, 2022, 405, 139776.

攻读学位期间的研究成果

- (1) **Fuhuai Cao**, Xinlong Zhang, Qingyang Yin, Chao Yang*, Jing Liu, Na Liu, Rongmei Liu*. Synergistic effect of bimetallic NiCo-MOF on foamed nickel for application in high-performance supercapacitors[J]. CrystEngComm, 2024, 26: 484–493
- (2) **Fuhuai Cao**, Xinlong Zhang, Yaya Wang, Moran Chen, Xinqi Hu, Mengkun Zhou, Rongmei Liu*. Construction of selenide nanoparticle-anchored bimetallic MOF derivative NiFeSe@NiFe-MOF for application in high-performance supercapacitors[J]. Fuel, 2025, 383: 133955.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.

致谢

太阳落下，明天依旧会升起；河水结冰，来年依旧会流淌。眼下的苦楚也好困境也罢，终将在时光的流转中消散。黑夜无论多么漫长，黎明终会到来；道路无论多么曲折，前途终将光明。在正确的道路上，没有真正的失败，只有迟到的成功。生活如此，科研亦是如此。车到山前必有路，船到桥头自然直。尽管事情在想象中总是千难万险，但事到临头，总会有解决的办法。

我们常常过分关注结果，却忽视了过程的意义。在这个快节奏的社会中，我们仿佛被无形的力量驱使，匆忙地生活，时刻紧绷神经，生怕被时代抛下。我们追求效率与成果，却很少思考匆忙的意义。一旦放慢脚步，焦虑便如影随形，仿佛慢下来是一种罪过。然而，生活的意义不仅在于终点，更在于过程中的每一步。我们应学会在忙碌中寻找平衡，珍惜那些平凡却充满意义的时刻。

三年以来，我首先要衷心感谢我的指导老师刘荣梅教授，感谢您在我科研瓶颈时耐心为我梳理思路、指明方向，您的睿智与严谨让我受益匪浅。同时，感谢课题组的朱贤东、沈凤翠、李传平、刘天宝和彭艳芬等老师在课题方面的重要指导。此外，我很荣幸成为 219 大家庭中的一员，这里见证了我的成长，有感动、有困惑、有欢笑。在此由衷的感谢师兄张新隆、师姐殷庆阳、师妹汪娅娅和师妹顾耘华以及其他同门在实验过程中提供的帮助与建议。同时，我还要特别感谢我的“三个火枪手”伙伴们，感谢你们在研究生期间给予我的快乐与陪伴。

行文至此，最后，我要感谢所有我爱的人与爱我的人们！你们的陪伴与鼓励，是我前行路上最温暖的力量。无论未来如何，我都将怀着感恩的心，继续勇敢前行。

曹富怀

二零二五年四月 于安徽工程大学