

分类号: O622.7

单位代码: 10363

密 级: 不保密

学 号: 2220620116

题 目 Co 基 MOF 衍生硫化物二维纳米片的合成
及其储能性质研究

题 目 Synthesis of Co-Based MOF-Derived Sulfide
Two-Dimensional Nanosheets and
Investigation of Their Energy Storage
Properties

学生姓名: 徐志伟

指导教师: 刘倩 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 5 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：徐志伟

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。

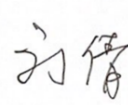
本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期： 2025 年 5 月 10 日

日期： 2025 年 5 月 10 日

Co 基 MOF 衍生硫化物二维纳米片的合成 及其储能性质研究

摘 要

在环境危机和能源危机不断增加的现代社会，急需可再生、可持续和可扩展的储能装置，因此开发绿色高效清洁的储能技术成为全球关注的焦点。超级电容器(Supercapacitors, SCs)因其卓越的功率密度、较长的循环寿命以及快速的充放电性能，引起了学术界的广泛关注。其中，电极材料是超级电容器的核心，对其性能起着关键性作用。金属有机框架(Metal-organic-framework, MOF)衍生的硫化物材料可以继承原始 MOF 的大比表面积和高孔隙率的特性，同时兼具硫化物的优异导电性、机械性能和热稳定性，在储能领域表现出显著的应用潜力，本文系统的探讨了 MOF 衍生硫化物复合材料的制备工艺和电化学性能。通过多种常规的表征手段对样品材料的微观形貌和物相组成进行了分析。通过一系列电化学测试方法，对复合材料制备的电极性能进行了全面评估，这些测试结果为后续设计和制备高性能储能器件提供了重要的理论依据和实验支持。

(1) 单一 MOF 因为自身的稳定性和导电性较差，在应用于超级电容器电极材料方面有所限制，而以它为模板衍生的硫化物既能保留 MOF 的优点同时又具有硫化物特性，首先在泡沫镍上原位生长出 **Co-BPDC**，再进一步通过水热法加入硫脲将 MOF 硫化得到 MOF 衍生的复合材料，通过基本材料表征手段研究了复合材料的组成成分和微观

形貌，并进行电化学性能测试。电化学测试显示 **Co-BPDC-S3** 在 1 A g^{-1} 的电流密度的条件下的比电容为 2589.2 F g^{-1} ，在经历了 1000 次循环稳定性测试后比电容仍维持在初始的 90.5%。展现出了比其他硫脲添加量复合材料更好的电化学性能，将 **Co-BPDC-S3** 与活性炭组成非对称扣式超级电容器在功率密度为 1699.9 W kg^{-1} 时，能量密度为 110.4 Wh kg^{-1} ，经过 10000 次充放电循环后比电容仍保持初始的 92.1%。

(2) 电极的制造通常要将 MOF 与绝缘聚合物粘合剂混合并涂覆到集流体上，这会导致界面电阻的增加。较好的解决方案是在导电基底上原位生长 MOF 材料，而不添加粘合剂和导电添加剂。通过水热合成在泡沫镍集流体上原位生长出片状的 **Co-TPBA**，再二次水热加入硫脲将其硫化得到复合材料，再通过基本材料表征手段研究复合材料的组成成分和微观形貌，并进行电化学性能测试。电化学测试显示制备的 **Co-TPBA-S2** 在 1 A g^{-1} 的电流密度下的比电容为 5099.2 F g^{-1} ，远高于前驱体 MOF，在经历过 1000 次充放电循环后，比电容最后仍有 88.6%。**Co-TPBA** 与活性炭组成的非对称超级电容器在 2 A g^{-1} 时的比电容为 147.1 F g^{-1} ，在功率密度为 1700.4 W kg^{-1} 时，它的能量密度为 59.1 Wh kg^{-1} ，经过 10000 次充放电循环后比电容仍保持初始的 89.9 %。

(3) 随着可穿戴智能电子设备的快速发展，柔性新型电子储能设备的需求被显著提升。以上述制备的 MOF 硫化衍生物复合材料为正极，PVA/KOH 凝胶为柔性电解质，活性炭为负极制备了不同的柔性超级电容器，所制备的凝胶电解质具有良好的柔韧性，可以承受一定程度拉伸、扭曲和挤压变形，5000 次循环后，**Co-BPDC-S3//AC**

器件比容量保持在 81.8%，并且在 0°、45°、90°和 180°弯曲角度下，循环伏安曲线的变化极小，180°弯曲下的比容量保持率为 94.4%。柔性超级电容器 **Co-TPBA-S2//AC** 经过循环稳定性测试 5000 圈过后仍有 80.2%比容量，同样将器件弯曲到 180°下进行测试，比容量保持率仍有 93.8%。测试结果显示制备的柔性器件具有良好柔韧性和稳定性。

关键词：金属有机框架，硫化衍生物，储能性质，超级电容器，柔性器件

Synthesis of Co-Based MOF-Derived Sulfide Two-Dimensional Nanosheets and Investigation of Their Energy Storage Properties

ABSTRACT

In the context of escalating environmental and energy crises, the development of renewable, sustainable, and scalable energy storage technologies has become a global priority. Supercapacitors (SCs) have garnered widespread attention among researchers due to their exceptional power density, long cycle life, and rapid charge/discharge capabilities. Electrode materials play a critical role in SC performance, and metal-organic framework (MOF)-derived sulfides, which inherit the high surface area and porosity of parent MOF while incorporating the superior conductivity, mechanical robustness, and thermal stability of sulfides, demonstrate remarkable potential for energy storage applications. This study systematically investigates the synthesis and electrochemical performance of MOF-derived sulfide composites. The microstructure and phase composition of the materials are analyzed using conventional characterization techniques, and their electrochemical properties are evaluated through a series of tests, providing theoretical and experimental foundations for high-performance energy storage devices.

(1) Parent MOF face limitations as SC electrode materials due to inherent defects. To address this, MOF-derived sulfides were synthesized to retain MOF advantages while leveraging sulfide properties. **Co-BPDC** was first grown in situ on nickel foam and subsequently sulfurized via hydrothermal treatment with thiourea. Material characterization confirmed the composite's composition and morphology. The **Co-BPDC-S3** composite exhibits a specific capacitance of 2589.2 F g^{-1} at 1 A g^{-1} , with 90.5% capacitance retention after 1000 cycles through electrochemical tests. The asymmetric button-type supercapacitor (**Co-BPDC-S3//AC**) delivers an energy density of 110.4 Wh kg^{-1} at a power density of 1699.9 W kg^{-1} . After 10000 cycles, the specific capacitance remained at 92.1% of its initial value.

(2) Conventional electrode fabrication, which blends MOF with insulating polymer binders, leads increased interfacial resistance. A binder-free approach was adopted by growing **Co-TPBA** in situ on nickel foam via hydrothermal synthesis, followed by sulfurization with thiourea. The **Co-TPBA-S2** composite achieved a specific capacitance of 5099.2 F g^{-1} at 1 A g^{-1} , significantly surpassing its MOF precursor, with 88.6% retention after 1000 cycles. The asymmetric supercapacitor (**Co-TPBA-S2//AC**) demonstrated a specific capacitance of 147.1 F g^{-1} at 2 A g^{-1} , an energy density of 59.1 Wh kg^{-1} at 1700.4 W kg^{-1} , with 89.9% capacitance retention after 10000 cycles.

(3) With the rapid development of wearable electronics, the demand for flexible energy storage devices has significantly increased. Flexible supercapacitors were fabricated using the composites as cathodes, PVA/KOH gel as electrolyte, and AC as the anode. The gel electrolyte exhibited excellent flexibility, enduring stretching, twisting, and compression. After 5000 cycles, the **Co-BPDC-S3//AC** retained 81.8% capacitance, with minimal changes in cyclic voltammetry curves at 0°, 45°, 90°, and 180° bending angles. Under 180° bending, the capacity retention reached 94.4%. Similarly, **Co-TPBA-S2//AC** maintained 80.2% capacity after 5000 cycles and 93.8% retention at 180° bending, confirming its robustness and flexibility for practical applications.

Xu Zhiwei (Chemistry)

Supervised by Liu Qian

KEY WORDS: Metal-organic framework; Vulcanized derivatives; Energy storage properties; Supercapacitors; Flexible devices

目录

摘 要.....	IV
ABSTRACT.....	VII
目录.....	X
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器	1
1.2.1 超级电容器概述.....	1
1.2.2 超级电容器的分类及其工作原理.....	2
1.2.3 超级电容器性能评价参数.....	4
1.3 超级电容器电极材料	6
1.3.1 碳材料.....	6
1.3.2 金属化合物.....	7
1.3.3 导电聚合物.....	8
1.3.4 复合材料.....	9
1.4 MOF 衍生材料	10
1.4.1MOF 衍生碳材料.....	10
1.4.2MOF 衍生金属氧化物.....	11
1.4.2MOF 衍生金属硫化物.....	13
1.5 本论文选题依据及主要研究内容	14
1.5.1 选题依据.....	14
1.5.2 研究内容.....	15
第 2 章 Co-BPDC 及其衍生硫化物合成及其形貌表征与电化学测试	16
2.1 引言	16
2.2 实验部分	18
2.2.1 实验药品及设备.....	18
2.2.2 表征测试方法.....	19

2.2.3 材料的合成.....	19
2.2.4 工作电极制备及电化学性能测试.....	21
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 形貌及结构分析.....	21
2.3.2 电化学性能测试.....	28
2.4 本章小结	36
第 3 章 Co-TPBA 及其衍生硫化物合成及其形貌表征与电化学测试.....	38
3.1 引言	38
3.2 实验部分	39
3.2.1 实验药品及设备.....	39
3.2.2 表征测试方法.....	40
3.2.3 材料的合成.....	41
3.2.4 工作电极制备及电化学性能测试.....	41
3.3 结果与讨论	41
3.3.1 形貌及结构分析.....	41
3.3.2 电化学性能测试.....	48
3.4 本章小结	55
第 4 章 Co-BPDC 、 Co-TPBA 及其衍生硫化物作为柔性超级电容器正极的应用	57
4.1 引言	57
4.2 实验部分	58
4.2.1 实验药品及设备.....	58
4.2.3 材料的合成.....	59
4.2.4 柔性超级电容器电化学性能测试.....	60
4.3 结果与讨论	60
4.3.1 Co-BPDC 和 Co-BPDC-S3 作柔性超级电容器正极及电化学测试...62	
4.3.2 Co-TPBA 和 Co-TPBA-S2 作柔性超级电容器正极及电化学测试 ...66	

4.4 本章小结	70
第 5 章 总结及展望.....	71
5.1 总结	71
5.2 展望	72
参考文献.....	74
攻读学位期间发表的论文情况.....	95
致谢.....	96

第1章 绪论

1.1 引言

在可再生能源和便携式电子产品主导能源格局的现代社会，对高效、可持续和可扩展的储能技术的需求急剧上升。传统化石能源的局限性和环境影响逐渐暴露，开发高效清洁的储能技术成为全球关注的焦点^[1-3]。在此背景下，在最常见的储能设备(如超级电容器、钠离子电池)中，超级电容器(Supercapacitors)因其高功率密度、长循环寿命和快速充放电能力，在储能领域脱颖而出，受到学术界和工业界的广泛关注。如今，它已被成功应用于电力系统、交通运输、消费电子及航空航天等众多领域，成为清洁能源研究的重要方向^[4-8]。

然而，尽管超级电容器能够实现短时间内的大功率输出，其能量密度仍无法与电池相比，从而限制了在更高能量需求设备中的应用。与此同时，电池虽然提供了较高的能量存储能力，但在功率密度、循环寿命以及安全性方面仍存在显著短板。因此，研究人员开始致力于新型储能材料的探索，以进一步优化超级电容器的能量密度，同时保持其优异的功率性能和长循环寿命^[9-11]。

近年来，各种先进材料和设计策略被引入超级电容器的开发中。其中，金属有机框架材料(MOF) 其独特的孔隙结构、高比表面积在新型超级电容器电极领域展现出巨大的应用潜力。而且 MOF 及其衍生物已被证实能够显著提升超级电容器的容量和循环寿命，并显示出在下一代高性能储能器件开发中的潜力^[12,13]。

1.2 超级电容器

1.2.1 超级电容器概述

超级电容器是一种高性能电化学储能设备，近年来以其高功率密度、快速充放电特性和优异的循环寿命而受到广泛关注^[14-17]。从结构和功能来看，超级电容器兼具电池和传统电容器的优势，具有电池的氧化还原和电容器快速充放电的特性^[18]。其基本分类包括电化学双层电容器(EDLC)、赝电容器(PCs)以及混合型超级电容器(HSCs)。电化学双层电容器主要利用高比表面积碳基材料的表面电荷积

累实现储能，展现了高稳定性和较长的循环寿命。赝电容器的储能机制依赖于材料表面或近表面区域的氧化还原反应，与双层电容材料相比，赝电容材料的比电容更高，但循环稳定性较为有限^[19,20]。导电聚合物和过渡金属氧化物均表现出赝电容型氧化还原特性。过渡金属氧化物的多种价态使得它们能够发生赝电容行为。近年来，超级电容器因其独特的储能特性和优异的综合性能，在智能电网、可再生能源存储以及便携式电子设备等领域拥有广阔的应用前景。随着材料科学和工艺技术的不断进步，超级电容器将在未来的储能技术中发挥更加重要的作用^[21]。

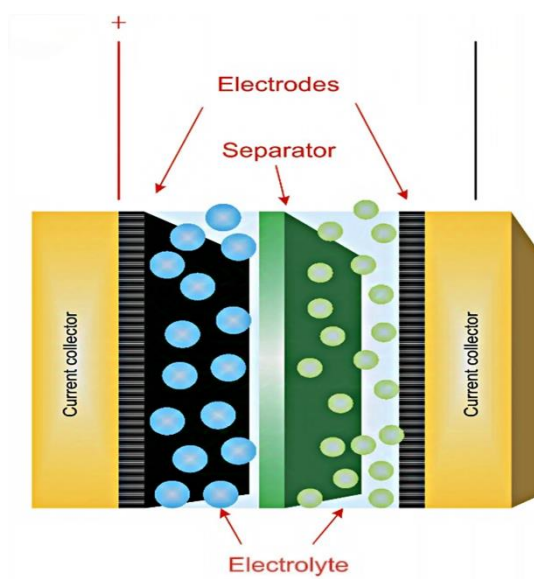


图 1-1 超级电容器结构示意图

Figure 1-1 Schematic representation of supercapacitors

1.1.2 超级电容器的分类及其工作原理

电容器的基本结构包括两个电极，它们之间由电解质和隔膜隔开。隔膜的作用是允许离子传输，同时防止电极之间直接接触，确保电绝缘。根据电荷存储机制的不同，超级电容器可分为双电层电容器(EDLC)、赝电容电容器(PCs)和混合超级电容器(HSCs)^[22]。如图 1-2 所示，为常见的三种超级电容器示意图。

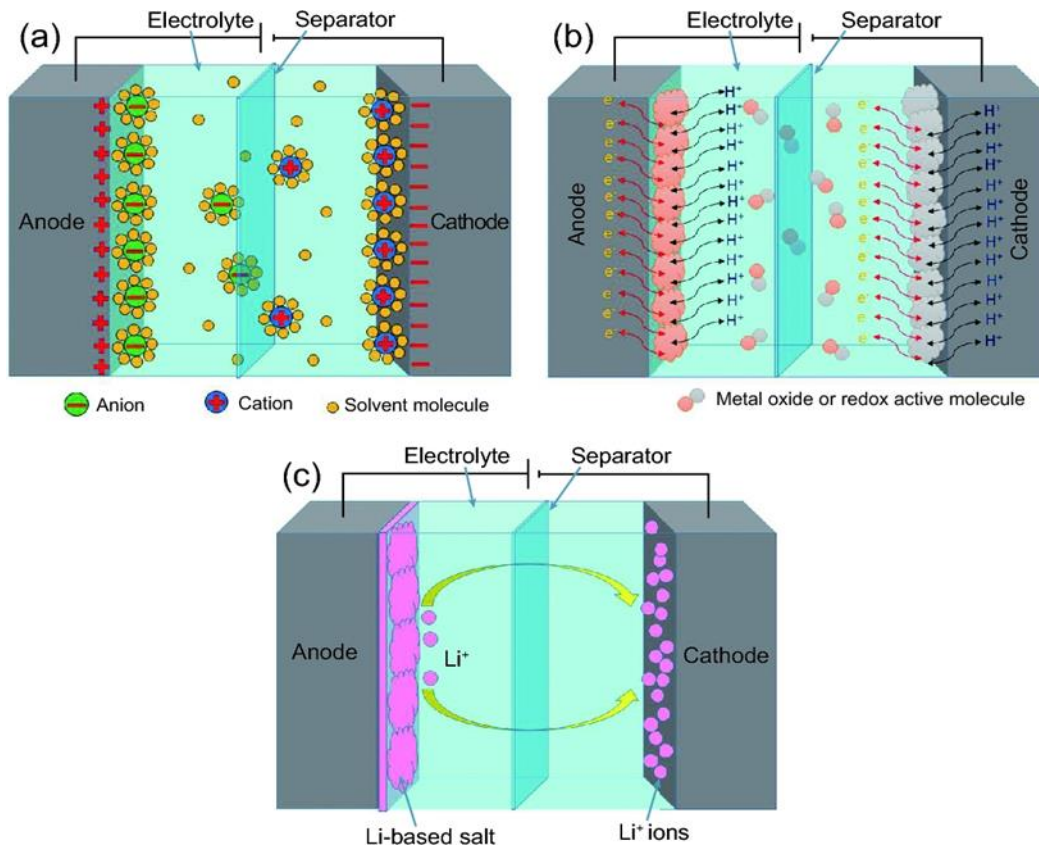


图 1-2 超级电容器示意图(a)EDLCs; (b)PCs; (C)HSCs^[22]

Figure 1-2 Schematic representation of (a)EDLCs; (b)PCs; (c)HSCs^[22]

(1) 双电层电容器(EDLC)由于静电吸引,电解质中的离子通过表面吸附作用形成两个带电层(即双层结构),从而存储电荷^[23]。电极材料对超级电容器的性能至关重要。在 EDLC 电极中,高表面积、快速充放电能力和高导电性是核心要求^[24]。EDLC 的电极材料通常选择碳基材料(例如多孔碳、碳纳米管(CNT)和石墨烯),因为这些材料不仅具有高表面积、可控孔隙率、良好的电子电导率,并以管、粉末、复合材料、薄片和气凝胶等各种形式提供^[25]。

(2) 赝电容电容器(PCs)通过发生在电极/电解质界面以及电极表面附近的本体中的快速可逆氧化/还原(法拉第)反应来存储电荷(图 1-3)^[26-28]。机制与它的电极材料随着电子作用产生的价态变化有关,相较于双电层电容器设备,赝电容电容器具有更高的电容性能。因为在定义的电位内传输了额外的电荷^[29,30]。由于具备快速可逆的氧化还原反应、良好的成本效益、易于加工的特性以及较长的循环寿命,金属氧化物和导电聚合物被广泛用于赝电容电极材料^[31,33]。

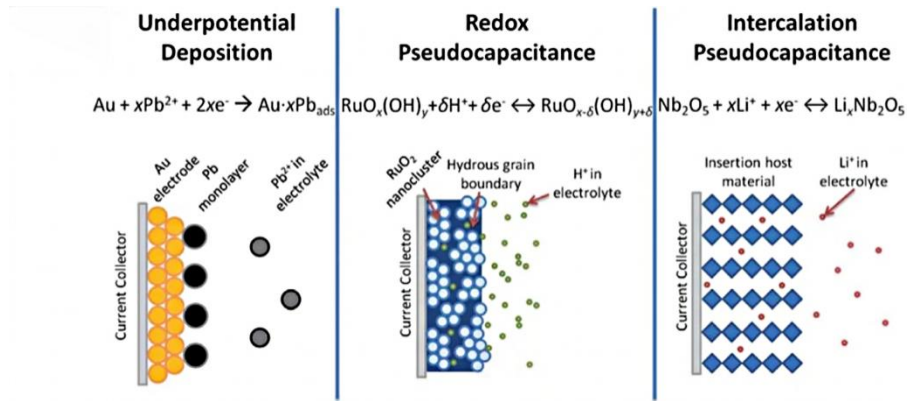


图 1-3 赝电容相关的法拉第氧化还原反应^[27]

Figure 1-3 Faradic redox reactions related to pseudocapacitive^[27]

(3) 混合超级电容器(HSCs)由两种具有不同储能机制的电极材料组成，通常包括双电层电极材料(EDLCs)和法拉第赝电容电极材料(PCs)^[34-36]。HSCs 通过结合双电层和赝电容的储能机制，分别在正负极采用不同的电极材料来优化其能量密度(E)和功率密度(P)^[37-40]。若正负极电极材料相同或相似，则为对称超级电容器(SSCs)，通常具有较低的工作电压；若正负极材料类型不同，则为非对称混合超级电容器(ASCs)，具有较高的电势窗口^[41-44]。

1.2.3 超级电容器性能评价参数

超级电容器的性能通常可以通过以下几个关键指标进行评估：工作电压窗口(ΔV)、循环伏安曲线(CV)、恒电流充放电曲线(GCD)以及电化学交流阻抗(EIS)。基于这些测试数据，通过公式进一步计算得出器件的比电容(C)、能量密度(E)和功率密度(P)等重要参数^[45-50]。

(1) 循环伏安测试(CV)

CV 测试是一种重要的电化学表征技术，其工作原理是在设定的电位窗口(ΔV)内，以不同的扫描速率(v , mV s^{-1})对工作电极施加线性变化的电位，同时记录相应的电流响应(i , A)，CV 曲线的形状是推断储能机制的关键(例如电容行为或电池行为)，并通过分析充放电过程中氧化还原反应的可逆性、程度以及电极的极化特性，为电极材料的性能评估提供了重要依据。此外，CV 测试还用于研究电极材料的电化学活性和反应动力学特性。

(2)恒电流充放电测试(GCD)

GCD 测试是评估超级电容器电极材料电化学性能的关键方法之一。该测试在恒定电流密度(I , $A\ g^{-1}$)下进行,记录电位随时间(t , s)的变化曲线,通过放电时间可以计算出比电容,比电容是电极材料的关键参数,比电容是电极单位质量下的电容量,单位为 $F\ g^{-1}$,比电容的计算公式如下:

$$C = \frac{i \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad \text{公式(1-1)}$$

其中, i 是放电电流(A), Δt 为放电时间(s), m 为活性材料负载量(g), ΔV 是电极上的电压窗口。

(3)电化学交流阻抗

电化学阻抗谱(EIS),也称为交流阻抗谱,是一种通过施加正弦波形的毫伏级交流电信号,测量电极材料在平衡状态下的电化学阻抗相位角(ϕ)与频率(ω)之间关系的方法。通过分析这些数据,可以获取电极材料的内阻、电荷传输电阻以及离子扩散等信息。Nyquist 图是 EIS 测试结果的常见表现形式,其横轴(X 轴)表示实部阻抗(Z'),纵轴 (Y 轴)表示虚部阻抗 (Z'')。对于赝电容材料,理想的 Nyquist 图由两部分组成:高频区域的一个较小半圆(反映电荷传输过程)和低频区域的一条接近垂直的直线(反映物质传输控制)。然而,实际测试结果往往会因电极/电解质界面的电荷传输动力学差异而出现不同程度的偏离。通过 EIS 测试,可以深入分析电极材料的界面特性、电荷传输效率及离子扩散行为,为优化电极材料和电解质设计提供重要依据。

(4)循环性能测试

循环稳定性指电极材料在长期充放电过程中保持容量、效率和结构完整性的能力,在一定的电压窗口和固定电流密度下,对电极材料进行多次充放电循环,记录每次循环的放电时间并计算出比电容,通过比较前后比电容容量大小来确定。通常通过循环次数和容量保持率来评估材料的稳定性。

(5)能量密度与功率密度计算

为了制备 ASCs 器件,正(阴极)和负(阳极)电极材料的质量比由以下质量平衡方程确定

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \times \Delta V_-}{C_+ \times \Delta V_+} \quad \text{公式(1-2)}$$

其中， C 为比容量， m (g) 是工作电极的质量， $(+)$ 和 $(-)$ 分别对应电极的正极与负极。

能量密度和功率密度可通过下式计算：

$$E = \frac{CV^2}{7.2} \quad \text{公式(1-3)}$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad \text{公式(1-4)}$$

其中， C ($F\ g^{-1}$) 为比电容， V 是电压窗口， E ($Wh\ kg^{-1}$) 代表能量密度， t (s) 为放电时间， P ($W\ kg^{-1}$) 表示功率密度。

1.3 超级电容器电极材料

电极材料在超级电容器中起到核心作用，是性能提升的关键所在^[51-53]。当前，电极材料主要分为碳材料、金属化合物、导电聚合物和复合材料等^[54,55]。

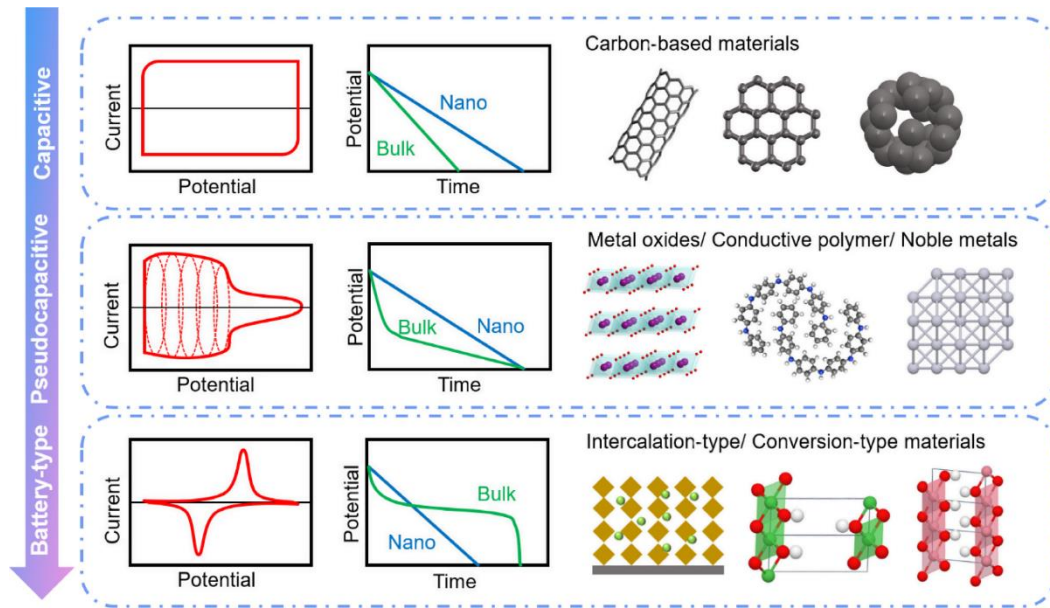


图 1-4 超级电容器常用电极材料及其电化学特性^[54]

Figure 1-4 Common electrode materials for supercapacitors and their electrochemical properties^[54]

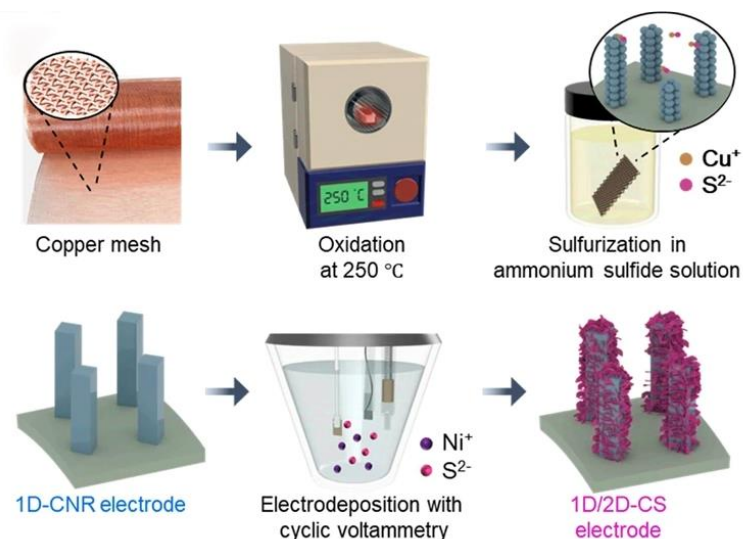
1.3.1 碳材料

在超级电容器的电极应用中，碳基材料凭借其储量丰富、价格低廉、出色的机械强度和良好的导电性能而备受关注^[56-58]。双电层储能是碳材料实现能量存储的主要方式，材料的比表面积和孔结构是决定其性能的关键因素。较大的比表面

积为电容提升提供了基础,而优化的孔隙特性有助于电解质离子的高效传输与吸附。然而,碳材料的孔径也要与电解质离子尺寸相匹配,否则其比容量不会很高^[59,60]。活性炭、碳纳米管以及石墨烯等新型碳基材料,通过调控孔径和提升电化学稳定性,已成为现阶段超级电容器电极的主要选择^[61,62]。Yang^[63]等人制备了分级多孔中空碳微球 (HCM)/CNT 异质结构。这种方法巧妙地结合了模板和 CVD 方法,不仅可以生成中空碳微球和碳纳米管,还可以实现碳纳米管在中空碳微球上的生长。结合丰富的微孔、中孔和大孔、高电导率以及高水平 N 原子诱导的良好润湿性等独特结构的优势,最佳样品具有出色的电化学性能,在 2 A g^{-1} 时具有 234.9 F g^{-1} 的高比电容,出色的循环稳定性,在 10000 次循环测试后,样品的电容保持率为 93.9%。更重要的是,它具有出色的倍率性能,因为当电流密度增加到 5 A g^{-1} 以上时,其电容几乎保持不变。

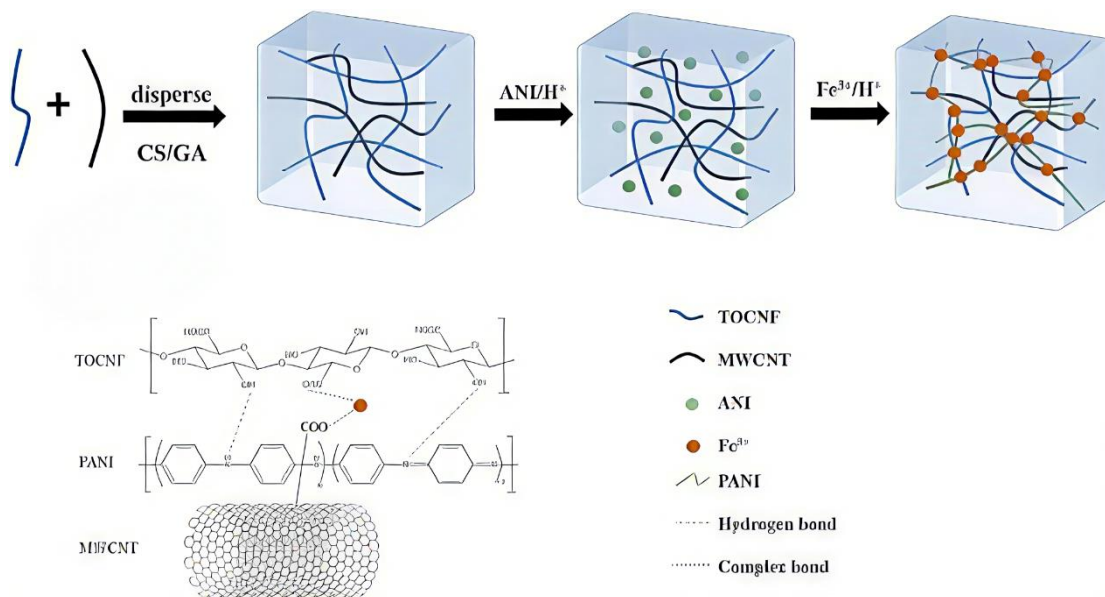
1.3.2 金属化合物

尽管碳基材料因成本低、储量丰富、环保等优点成为超级电容器的重要负极候选,但其固有的低比电容和能量密度限制了性能提升^[64-66]。为此,探索兼具高电容和高导电性的替代材料变得尤为关键。金属化合物材料,尤其是铁氧化物(Fe_2O_3)和氧化钌(RuO_2),因其较高的理论比容量和独特的电化学特性而引人注目。然而,贵金属氧化物的高成本与环境影响限制了其大规模使用,促使研究者转向过渡金属氧化物、硫化物、磷化物等材料^[67,68]。此类材料因其低成本、良好的环境适应性以及优异的电化学性能,成为替代贵金属氧化物的重要选择。通过优化导电性、孔隙结构和化学稳定性,这些金属化合物能够显著提升超级电容器的性能,因而成为研究的热点领域^[69]。Kim^[70]在铜网上通过快速两步合成法合成由致密的一维(1D)硫化铜(Cu_xS)纳米棒核和二维(2D)硫化镍(NiS_x)纳米薄片壳组成的电极,称为 1D/2D-CS 电极。在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时比电容提高了 58.73%。此外,1D/2D-CS 非对称超级电容器(ASC)在电流密度为 20 mA cm^{-2} 下经过 4000 次循环后表现出 77% 的高电容保持率,表明其在先进的储能应用中具有潜在效用。

图 1-5 1D/2D-CS 电极制造示意图^[70]Figure 1-5 Schematic showing the fabrication of the 1D/2D-CS electrode^[70]

1.3.3 导电聚合物

导电聚合物(CPs)因其独特的赝电容特性和较高的导电性，被视为超级电容器(SCs)电极材料的有力竞争者。这些聚合物的高比容量和优异电化学性能来自于其 π 共轭聚合链中快速、可逆的氧化还原反应^[71,72]。导电聚合物如聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)因其高比容量和能量密度而在储能领域备受青睐。但它们在充放电过程中容易出现膨胀和收缩的问题，这种体积变化对循环稳定性构成了挑战^[73,74]。为克服这些限制，研究人员正在开发将导电聚合物与碳基材料复合的方法，以显著增强其机械强度和电化学循环寿命。Wang^[75]利用 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维(TOCNF)/多壁碳纳米管(MWCNT)制备水凝胶，然后浸入苯胺和 FeCl_3 溶液中 24 h，即可得到水凝胶电极。在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度下，其面积比电容达到 1028 mF cm^{-2} ，最大应变为 58%，压应力为 150 KPa。在 0.5 mA cm^{-2} 的电流密度下，组装的对称超级电容器实现了 303 mF cm^{-2} 的高比电容。

图 1-6 TOCNF/MWCNT/PANI 水凝胶电极制备示意图^[75]Figure1-6 Schematic diagram of preparation of TOCNF/MWCNT/PANI hydrogel electrode^[75]

1.3.4 复合材料

单一材料用于超级电容器电极通常存在优点和缺点^[76,77]。例如，碳纳米管导电性强、但比容量较低、能量密度有限；MnO₂ 比容量高，但导电性差、机械强度低。通过复合碳纳米管和 MnO₂，可以克服单一材料的缺点同时结合两者的优点，形成具有高导电性和高比容量和循环稳定性较好的复合电极材料^[78]。此外，MOF 因其可调控的孔径和结构，也逐渐成为了超级电容器电极材料中的热门选择^[79-81]。然而，由于 MOF 的导电性差和结构不稳定性，MOF 在超级电容器领域的发展受到限制^[82]。针对这些问题，研究人员尝试将 MOF 与其他化合物结合，制备 MOF 衍生的复合材料，该复合材料可以保留单个组分的固有优势，同时表现出单个组分无法实现的新物理和化学性质^[83,84]。MOF 衍生的复合材料，如金属氧化物、硫化物、层状双氢氧化物(LDH)和碳衍生物，具有更高的电导率、更大的比表面积和更稳定的性能，使其成为超级电容器中电荷存储的理想选择^[85]。

1.4 MOF 衍生材料

MOF 能够直接用作超级电容器电极材料，但由于其导电性差和结构不稳定，限制了直接使用效果，因此更多地被用作前驱体材料^[86]。MOF 中的有机配体可转化为碳材料的碳源，而金属中心则提供金属元素，以形成碳基材料或过渡金属化合物^[87]。合理控制生成条件后，生成的 MOF 衍生材料能够部分保留原有前驱体的形貌和高孔隙率，成为超级电容器电极材料的潜在候选^[88]。

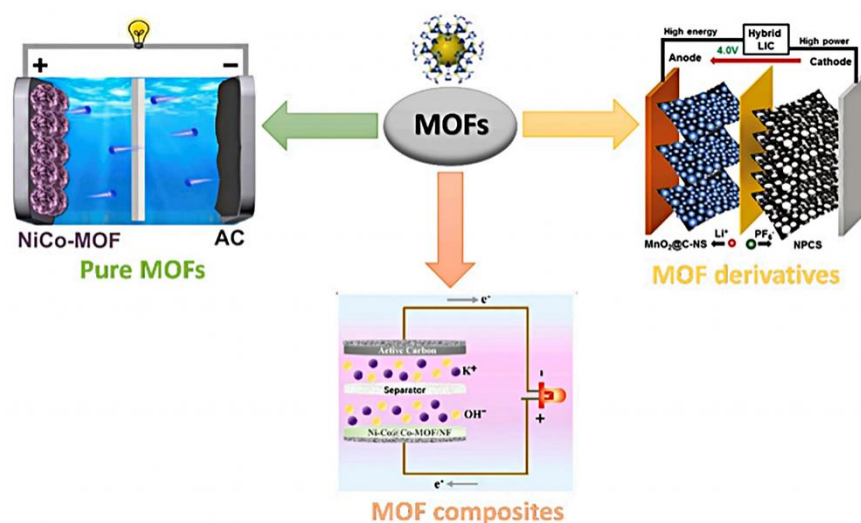
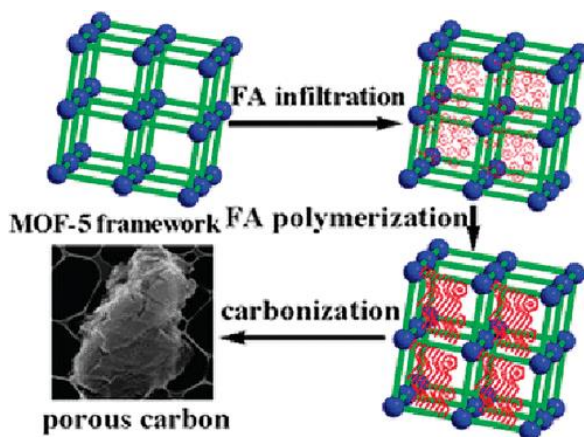


图 1-7 MOF 在超级电容器中的主要应用^[88]

Figure 1-7 The main application of MOF in supercapacitors^[88]

1.4.1 MOFs 衍生碳材料

2008 年 Xu^[89]等人首次报道了以金属有机框架(MOF-5)作为模板，通过糖醇(FA)聚合和高温碳化制备了纳米多孔碳(NPC)，反应条件为 150 °C 加热 48 h，并对其进行了结构表征和性能测试。结果表明，NPC 具有高比表面积和多级孔隙结构，比表面积可达 2872 m² g⁻¹，同时也表现出了优异的电化学性能，使用 1 M H₂SO₄ 溶液为电解液，制备的多孔碳材料为电极材料制作了超级电容器，比电容为 312 F g⁻¹，优于当时大多数以碳材料作电极材料的双层电容器。MOF-5 作为自牺牲模板成功合成了高性能纳米多孔碳，展示了 MOF 在功能碳材料制备中的潜力。

图 1-8 PFA/MOF-5 衍生多孔碳合成示意图^[89]Figure1-8 Schematic diagram of synthesis of porous carbon derived from PFA/MOF-5^[89]

最近 Pang^[90]等人报道了合成均质氮掺杂类石墨烯碳/金属有机骨架(N-GLC/MOF)复合材料的通用方法, 包括 N-GLC/MOF-74、N-GLC/ZIF-8、N-GLC/Cu-BTC 和 N-GLC/FeCo-PBA。由于两种组分的协同作用, N-GLC/MOF-74 复合材料在 1 A g^{-1} 时表现出 470.18 F g^{-1} 的比电容, 并在 5 A g^{-1} 时在 5500 次循环中保持 95.04% 的库仑效率。这项作为 N-GLC 基复合材料的设计和合成奠定了坚实的基础。

MOF 衍生的多孔碳材料凭借其独特的孔隙结构和卓越的电化学性能, 成为超级电容器电极材料领域的研究热点, 具有广泛的应用潜力。其结构可设计性和性能可调性为开发高性能储能器件提供了新的机遇。通过合理选择 MOF 前驱体和优化热解条件, 可以进一步调控材料的孔隙结构, 是超级电容器电极材料的理想选择。

1.4.2 MOF 衍生金属氧化物

近年来, 由 MOF 制备的 MOF 衍生金属氧化物复合材料是一种优良的电极材料, 具有高可逆性、优异的倍率和循环性能, 提高了电极的导电性, 受到了许多关注^[91]。Liu^[92]课题组利用 MOF 模板作为表面和结构工程策略, 将磷酸盐掺杂的 Co_3O_4 纳米粒子均匀地整合到导电的氮磷(PAN)掺杂碳基质中, 成功合成了 MOF 衍生的混合材料($\text{P-Co}_3\text{O}_4@\text{PNC}$)。合成示意图如图 1-5 所示。得到的 $\text{P-Co}_3\text{O}_4@\text{PNC}$ 纳米片在 1 mA cm^{-2} 时可逆比容量为 614 mC cm^{-2} , 在 30 mA cm^{-2} 时保留率为 78.8%。柔性固态 ASC 器件在 750 W kg^{-1} 下能量密度为 69.6 Wh kg^{-1} 。

此外, 所得 ASC 保持了稳定的循环性能, 在 10000 次循环后, 在 20 A g^{-1} 下比电容衰减仅为 3.2%。此外, 制备的 ASC 器件具有良好的性能均匀性和较高的柔韧性。

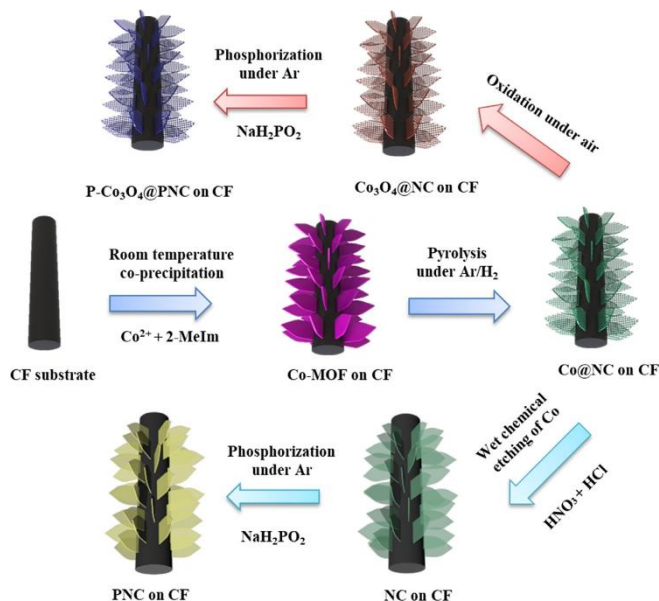


图 1-9 CF 基底上 P- Co_3O_4 @PNC 和 PNC 纳米片的合成路线图^[92]

Figure 1-9 Synthesis Route of P- Co_3O_4 @PNC and PNC Nanosheets on CF Substrate^[92]

Lee^[93]等人以三元金属有机框架(MOF)为前驱体合成了 $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ (NMO/CMO)异质结。在 500°C 煅烧后, 如此制备的 NMO/CMO 复合材料保持了三元 MOF 的多孔片状形态, 表现出高度多孔的结构。与纯 NMO 和 CMO 相比, 异质结构的 NMO/CMO 复合材料活性氧化还原位点数量的增加和电荷转移电阻的降低, NMO/CMO 异质结表现出增强的超级电容器性能。当在 3 A g^{-1} 下测试时, NMO/CMO 复合材料显示出比纯 NMO (579.6 F g^{-1})和 CMO (519.6 F g^{-1})更高的电容(756.4 F g^{-1})和显著的倍率性能, 即使在 10 A g^{-1} 下也能保持 639 F g^{-1} 的电容。值得注意的是, 使用 NMO/CMO 和活性炭制造的不对称超级电容器可以在 750 W kg^{-1} 下实现 32.18 Wh kg^{-1} 的能量密度和优异的循环寿命, 保持其初始电容的 92.1%。

1.4.3 MOF 衍生金属硫化物

过渡金属硫化物因其高理论容量和低氧化还原电位、化学组成高度可调等优异性能而备受关注^[94]。已有大量报道表明，MOF 衍生的金属硫化物在电极材料领域展现出巨大潜力。Chen^[95]设计了一种在泡沫镍上原位合成空心球形双金属 MOF 衍生硫化物(HN₂CMS)的原始方法，该方法使用泡沫镍上自生长的 ZIF-67 作为前驱体和模板，然后进行两个简单的水热反应。制备的电极在 3 M KOH 水性电解质中表现出在 1 A g⁻¹ 的电流密度下 938.1 C g⁻¹ 的高比电容、低电化学电阻和优异的循环稳定性(5000 次循环后为 85.0%)。更重要的是，基于 HN₂CMS 组装的非对称超级电容器提供了 51.2 Wh kg⁻¹ 的超高能量密度和 800 W kg⁻¹ 的功率密度。并且表现出优异的寿命，在 5000 次循环后仍保持 81.1% 的容量，表明空心球形双金属 MOF 衍生硫化物是 SC 电极材料的潜在候选材料。该合成方法为开发基于双金属 MOF 的空心结构无粘合剂电极开辟了一条新途径，从而提高了非对称 SC 的电化学性能。

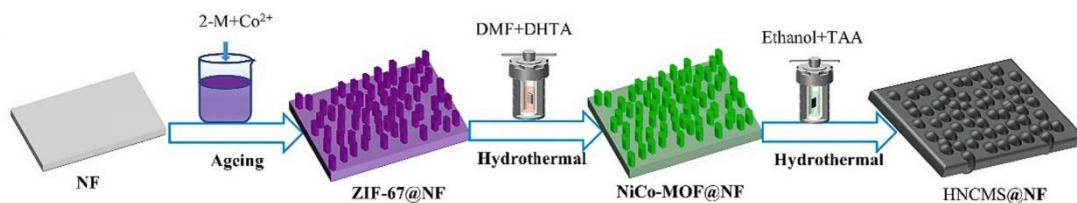
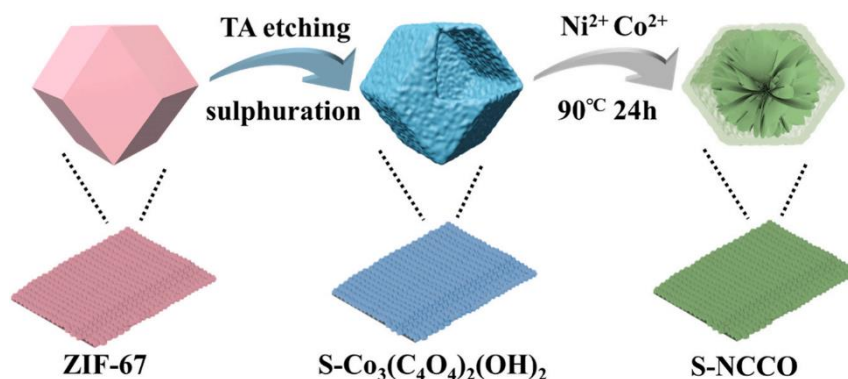


图 1-10 HN_xCMS@NF 的合成示意图^[95]

Figure 1-10 synthesis illustration of HN_xCMS@NF^[95]

Li^[96]等人在研究中合成了一种独特的 S 掺杂 ZIF-67 衍生的纳米花材料，引入的 S 原子改变了中空 ZIF-67 的表面结构，导致更大的孔和更活跃的表面，从而有利于随后 NiCo 纳米片的生长。将中空结构与 NiCo-LDH 纳米片相结合。用于不对称超级电容器，令人印象深刻的是，优化的 S-NCCO 在碱性条件下表现出优于 S-NCOH 的性能，这是由于其中空结构和 NiCo-LDH 之间的协同界面效应，以及中空设计提供的增加的比表面积。当在 1 A g⁻¹ 的电流密度下测试时，S-NCCO 显示出 3744.4 F g⁻¹ 的显著比电容值。与活性炭(AC)结合，不对称超级电容器在 750 W kg⁻¹ 的功率密度下表现出 92.3 Wh kg⁻¹ 的能量密度，这项工作中采用的策略可以启发具有先进掺杂策略的其他过渡金属基材料的设计，以优化各种储能应用中的电化学性能。

图 1-11 S-NCCO 的合成示意图^[96]Figure1-11 Synthesis schematic of S-NCCO^[96]

1.5 本论文选题依据及主要研究内容

1.5.1 选题依据

随着化石燃料的大规模消耗,温室效应日益加剧,随之带来全球变暖、酸雨、雾霾等严重的环境问题,使得环境危机愈演愈烈。因此,寻求替代型高效清洁能源已经成为当今社会亟需解决的重大挑战^[97]。超级电容器凭借其高功率密度和出色的循环稳定性,在储能领域受到广泛关注^[98]。电极材料作为其关键组件,直接决定了其性能表现。为实现高效的能量存储与转换,开发创新型电极材料势在必行^[99]。金属有机骨架材料(MOF)因其优异的导电性能、可调的孔隙结构以及多样的组成特性,逐渐成为超级电容器领域的热点电极活性材料^[100-102]。然而,由于 MOF 导电性不足和结构稳定性欠佳,其在超级电容器中的实际应用受到阻碍。为此,通过将 MOF 用作前驱体并生成衍生物,可制备性能更佳的电极材料^[103-105]。本文的研究思路是以合成的 MOF 作为模板,通过加入硫脲硫化前驱体 MOF 制备了 MOF 衍生的金属硫化物复合材料,并对材料进行一系列结构的表征。并将制备的材料用作超级电容器电极材料,通过三电极体系测试其相关的电化学性能,将其作为正极与活性炭组装成扣式和柔性超级电容器,再与活性炭通过 PVA/KOH 凝胶电解质组装成柔性超级电容器并探索其实际应用价值。研究内容包括以下几个部分:

1.5.2 研究内容

(1) 利用水热合成法, 将 BPDC 配体与 Co(II)金属离子进行反应, 在泡沫镍表面原位生长出 **Co-BPDC**, 再进一步加入硫脲对 **Co-BPDC** 进行硫化, 通过添加不同硫脲的量, 生成了一系列的 MOFs 衍生物 **Co-BPDC-S1、S2、S3、S4**, 通过对 MOF 前驱体以及衍生出材料的组分、结构、形貌进行系统表征以及对材料进行超电测试。

(2) 利用水热合成法, 将 TPBA 配体与 Co(II)金属离子进行反应, 在泡沫镍表面原位生长出 **Co-TPBA**, 再进一步加入硫脲对 **Co-TPBA** 进行硫化, 通过添加不同硫脲的量, 生成了一系列的 MOF 衍生物 **Co-TPBA-S1、S2、S3**, 通过对 MOF 前驱体以及衍生出材料的组分、结构、形貌进行系统表征以及对材料进行超电测试。

(3) 在(1)(2)基础上, 再以制得的材料 **Co-BPDC、Co-BPDC-S3、Co-TPBA、Co-TPBA-S2** 为正极, AC 为负极, PVA/KOH 凝胶为柔性电解质, 组装了一系列柔性超级电容器, 并通过一系列电化学测试对其柔韧性、稳定性以及相关电化学性质进行测试。

第 2 章 Co-BPDC 及其衍生硫化物合成及其形貌表征与电 化学测试

2.1 引言

超级电容器因其卓越的高功率密度、快速充放电性能及长循环寿命，近年来成为能源储存领域的研究热点。与传统电池相比，超级电容器不仅可以更高效地满足短时间内的的大电流需求，还能显著提升设备的运行稳定性。这种装置的基础原理依赖于双电层电容与赝电容的协同效应，使其能在维持高充放电速率的同时，提供优异的循环性能。然而，超级电容器相对较低的能量密度限制了其在需要长时间稳定供电的应用场景中的表现。因此，提高超级电容器能量密度成为当前研究的核心方向之一^[106-108]。

近年来，非对称超级电容器因其能够利用不同电极间的电位差大幅提升工作电压而受到广泛关注，同时开发新型电极材料也成为实现性能优化的关键。双金属氧化物材料因具有多种氧化还原中心和丰富的化学态，被广泛应用于增强赝电容性能。与此同时，金属硫化物材料凭借其优异的导电性和较高的理论比容量，也成为热门研究方向。研究者尝试将这两类材料进行复合，以协同其电化学活性与导电性能，从而制备出性能更优的电极材料^[109,110]。

金属有机框架(MOF)材料因其高比表面积、可调节的孔隙结构以及丰富的氧化还原活性位点，为电极材料的设计开辟了新的可能性^[111-113]。然而，MOF 材料普遍存在电导率较低、循环稳定性不足等缺点，这使得其直接作为电极材料的应用受到了限制。MOF 及其衍生物在制备多孔碳、金属氧化物、金属硫化物等复合材料时，能够通过其有序的结构有效抑制纳米粒子团聚并提升导电性，从而显著改善超级电容器的整体性能。使其在超级电容器中展现出更大的应用潜力^[114, 115]。

MOF 的另一个主要问题是，使用粉末状 MOF 制造电极通常需要将它与导电剂和粘合剂混合均匀并将其涂覆到集电器上，这会产生惰性体积并增加界面电阻^[116]。为了克服这些局限性，一种创新的解决方案是在导电基底上制备自支撑的基于 MOF 的纳米结构，而不添加粘合剂和导电添加剂^[117,118]。这种无粘合剂

的方法消除了对额外导电添加剂的需要，简化了电极制造，并促进了有效的界面接触。此外，得益于组织良好和定向的纳米结构，它提高了电子转移速率，防止了活性材料的堆叠，从而暴露出更多的活性位点^[119]。Sun^[120]等人首先在高导电泡沫镍(NF)基底上均匀生长 CuCo_2O_4 (CCO)纳米针阵列，然后将双金属氢氧化物纳米片阵列锚定在 CCO 纳米针阵列上，以构建无粘合剂的自支撑结构 $\text{CCO}@\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{OH}/\text{NF}$ 电极材料，具有丰富的多价金属离子和介孔，良好的导电性，优异的电化学反应速率和稳健的长期性能。

考虑到上述条件，本章节中选择使用水热法在泡沫镍上原位生长制备 MOF 衍生的硫化物材料，用于超级电容器电极。在此，通过水热法合成了一种花瓣状纳米片 **Co-BPDC-S3**。首先由 4,4'-联苯二甲酸配体和六水合硝酸钴(II)进行配位生成 **Co-BPDC**，再与硫脲反应制备复合材料 **Co-BPDC-S**。为了研究硫脲浓度对电化学性能的影响，制备了一系列不同硫脲量的样品，并通过表征和电化学测试进行了分析。在 1.0 A g^{-1} 的电流密度下，电极的比电容达到 2589.2 F g^{-1} ，并具有出色的循环耐久性，1000 次循环后电容保持率为 90.5%。为进一步验证其实际应用价值，我们制备了纽扣电池型非对称超级电容器，结果显示，在 10000 次 GCD 循环后，电容保持率仍保持在 92.1 %。这些发现强调了多功能 MOF 衍生硫化物作为高性能储能解决方案的有前景的候选者的潜力。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及设备

表 2-1 为实验中所用试剂，所有试剂均为分析纯。

表 2-1 实验试剂一览表

Table 2-1 List of Experimental reagents

药品名称	分子式	生产厂商
4,4'-联苯二甲酸	$C_{14}H_{10}O_4$	上海泰坦科技股份有限公司
硫脲	NH_2CSNH_2	上海泰坦科技股份有限公司
氢氧化钾	KOH	上海阿拉丁生化科技股份有限
六水硝酸钴(II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	上海泰坦科技股份有限公司
乙醇	C_2H_6O	上海泰坦科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C_3H_7NO	上海泰坦科技股份有限公司
丙酮	C_3H_6O	上海泰坦科技股份有限公司
硝酸	HNO_3	上海阿拉丁生化股份有限公司
乙炔黑	C	Sigma-Aldrich
聚四氟乙烯	$(C_2F_4)_n$	Sigma-Aldrich
泡沫镍	Ni	昆山广嘉源新材料有限公司

本文实验过程中所用实验仪器及设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器及设备

Table 2-2 Experimental instruments and equipments

仪器及设备名称	型号	生产厂商
离心机	TG16-WS	湖南湘仪仪器有限公司
电子天平	ZLT305STS	上海赞维衡器有限公司
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
超声清洗机	KS-5200	昆山洁力美超声仪器有限公司
恒温干燥箱	DHG-9140A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6020A	上海力辰邦西仪器科技有限公司
X 射线衍射仪	D8 ADVANCE	德国布鲁克仪器有限公司
比表面积和孔径分析仪	ASAP 2460	美国 Micromeritics
傅里叶变换红外光谱仪	Bruker VERTEX	德国布鲁克仪器有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
透射电子显微镜	JEM-2100F	日本 JEOL
X 射线光电子能谱仪	ESCALAB Xi+	美国 Thermo Scientific

2.2.2 表征测试方法

为全面表征材料的物理化学特性,本研究综合运用了多种先进的表征手段对样品的微观形貌、晶体结构、元素化学态及电化学特性进行了系统表征。相关测试方法及相关实验参数如下所述。

1. 扫描电子显微镜(SEM)

样品的微观结构分析通过日本日立公司的 S-4800 型扫描电子显微镜完成。表面形貌观察采用 5 kV 的电子束加速电压,以获得最佳的图像衬度和分辨率;元素分析则选用 10 kV 或 15 kV 的加速电压,以确保足够的 X 射线激发效率。

2. X 射线衍射(XRD)

X-射线粉末衍射技术是一种有效的物相分析手段,可用于确定材料的晶体结构组成。该方法的原理是 X-射线与晶体内部原子产生的相干散射现象。衍射图谱中峰位的相对强度取决于各晶面反射波的相长或相消干涉程度。通过将实验数据与 PDF 标准数据库中的特征峰进行对比,鉴定出样品的物相组成及其晶体结构特征。

3. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种有效的化学键和官能团分析技术。其工作原理基于样品对红外辐射的特征吸收,通过迈克尔逊干涉仪将时域干涉信号转换为频域光谱信息。本研究采用 Bruker 公司 VERTEX 70v 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试,

4. 透射电子显微镜(TEM)

本研究采用日本 JEOL JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)进行纳米尺度结构表征。该高分辨透射电镜配备有电子衍射系统,可同时实现样品的形貌观察和晶体结构分析。实验过程中,可精确测量晶面间距等结构参数。同时,利用选区电子衍射(SAED)技术对样品进行晶体学分析。

5. X-射线光电子能谱仪(XPS)

本研究利用美国 Thermo Scientific ESCALAB Xi+型 X-射线光电子能谱仪(XPS)对材料表面化学组成进行分析,能够高精度表征材料表面元素的组成及其化学态。该技术通过 X-射线激发样品表面原子的内层电子,产生光电子发射,在 0-1200 eV 结合能范围内采集光电子能谱。

6. 氮气吸附(BET)

本研究采用美国 Micromeritics ASAP 2460 型仪器。通过氮气吸附实验,在低温条件下测定材料表面对氮气的物理吸附量,从而确定材料的比表面积、孔径大小及其分布情况。这种方法能够精确反映材料的孔隙结构特征。

2.2.3 材料的合成

(1) Co-BPDC 的合成:

先将 2 mmol (0.58 g) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2 mmol (0.48 g) 4,4'-联苯二甲酸 (BPDC) 完全溶解在 60 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中。然后向溶液中滴加 5 mL 水和 5 mL 乙醇。接着, 将混合溶液倒入 100 mL 带有 PTFE 内衬的不锈钢高压釜中。然后将混合溶液超声处理 30 分钟。然后将预清洁并彻底干燥的泡沫镍 (NF 1.5 cm $\times$ 3.7 cm) 浸入制备的溶液中。将高压釜加热至 160 °C 并在此温度下保持 12 小时。冷却后, **Co-BPDC** 用去离子水和乙醇清洗, 以去除杂质, 随后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 小时, 最终得到负载在泡沫镍上的 **Co-BPDC** 样品。

(2) Co-BPDC-S 的合成:

首先, 将 0.05 g 硫脲加入 40 mL 去离子水中, 搅拌并超声处理, 直至硫脲溶解。然后, 将制备的含有 **Co-BPDC** 的泡沫镍加入上述溶液中。所得溶液倒入 100 mL 的 PTFE 内衬不锈钢高压釜中, 在 160 °C 下加热 12 小时。取出后, 样品用乙醇和去离子水洗涤三次, 以去除未反应的物质, 然后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 小时, 得到干燥的样品 **Co-BPDC-S3**。改变硫脲的加入量, 分别加入 0.005 g、0.01 g、0.10 g 硫脲, 分别命名为 **Co-BPDC-S1**、**S2**、**S4**。

2.2.4 电化学性能测试

三电极测试材料的电化学性能利用 CHI660E 工作站进行, 制备的材料、饱和甘汞电极和铂片电极分别为工作电极、参比电极和对电极。1 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液为电解质溶液。

以上述制备材料为正极, 将活性炭与乙炔黑导电剂、粘结剂 PTFE(聚四氟乙烯)按 8:1:1 的比例混合, 在研钵中研磨 30 分钟, 随后滴加异丙醇并研磨 15 分钟, 形成均匀浆料, 然后将浆料涂覆在泡沫镍上, 作为活性碳负极。按照负极壳、负极片、隔膜、正极片、正极壳的顺序组装混合非对称扣式超级电容器, 进行两电极测试。电解质溶液为 6.0 mol L⁻¹ 氢氧化钾溶液。通过电荷守恒计算正负极活性材料的负载质量比。

2.3 结果与讨论

2.3.1 形貌及结构分析

本章节通过两步水热原位反应制备了 MOF 衍生的 **Co-BPDC-S** 材料。图 2-1 显示了 **Co-BPDC-S3** 的制备流程图。该过程始于 **Co-BPDC** 的水热合成，以泡沫镍为基底，利用水热法，首先其中纳米线状的 **Co-BPDC** 均匀地沉积在泡沫镍 (NF) 基底上，如图 2-2(a) 和 2-2(b) 所示。随后，在受控的水热条件下引入硫脲。随着反应的进行，最初的线性结构逐渐聚集在一起演变为球状 **Co-BPDC-S3**，球状的表面有片状结构，如图 2-2(c) 和 2-2(d) 所示。

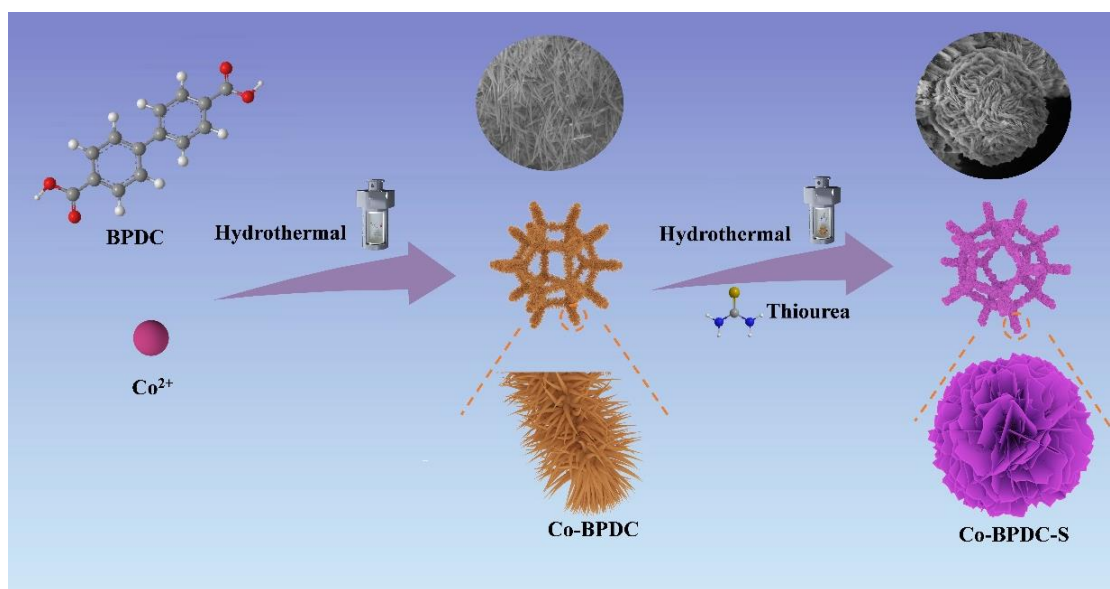


图 2-1 **Co-BPDC-S3** 材料的制备流程图

Figure 2-1 Schematic diagram of the synthetic method of **Co-BPDC-S3**

图 2-2(a,b) 显示了在泡沫镍 (NF) 表面均匀致密生长的前体纳米线，每根纳米线横截面的直径约为 0.4 μm 。在图 2-2(c,d) 中，**Co-BPDC-S3** 材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图像显示了 **Co-BPDC-S3** 小球表面片状均匀和密集覆盖，这些纳米花的表面显示出明确的二维片状排列。这种片状形态有助于提高活性位点的浓度，片层间的空隙促进了电解液渗透和离子传输从而改善材料的电化学性能和机械稳定性，各向异性的电子传导路径提高了电荷转移速率。这些特性共同作用，使材料拥有良好的电化学性能和机械稳定性。

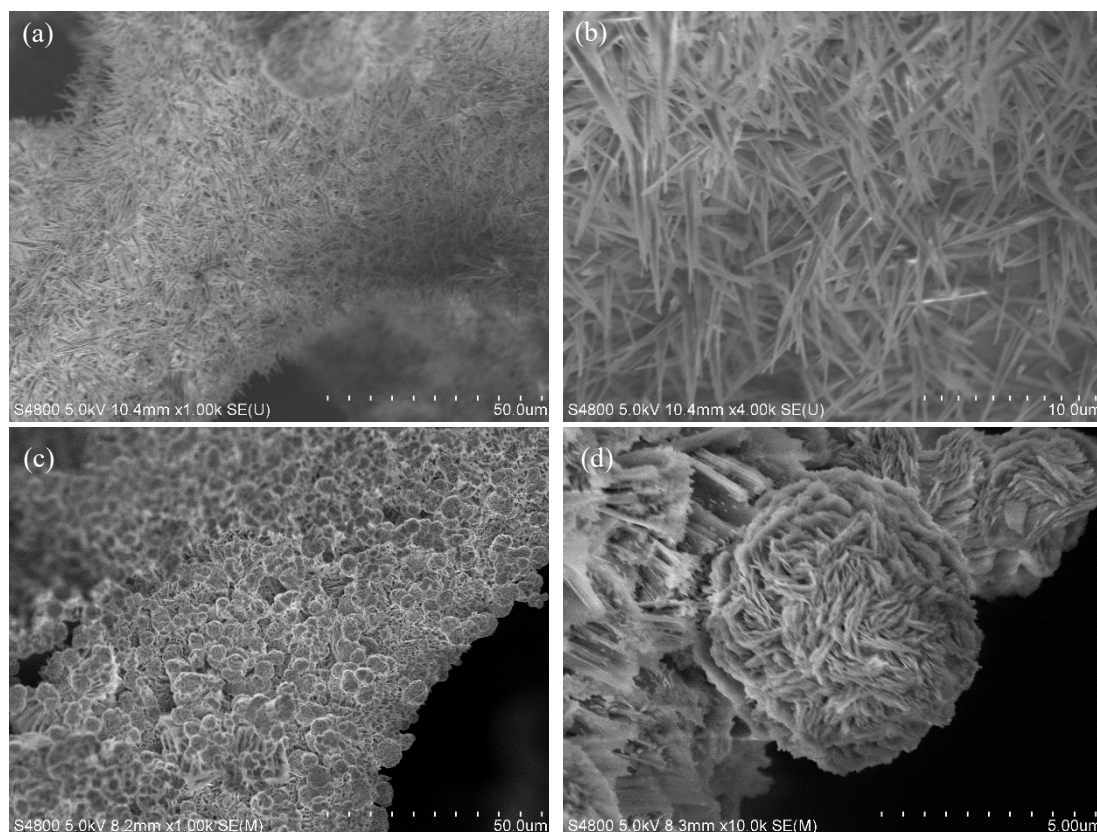
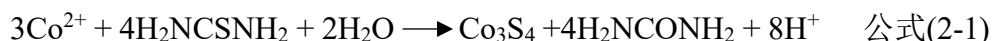


图 2-2 (a,b) Co-BPDC; (c,d) Co-BPDC-S3 不同放大倍数的 SEM 图

Figure 2 Different magnifications of SEM images of (a,b) Co-BPDC; (c,d) Co-BPDC-S3

接着通过 XRD 和 FTIR 对材料进行进一步表征,如图 2-3(a)所示,为了消除泡沫镍基底对测试结果的干扰,采用超声处理将样品从基底上剥离。图中显示了 Co-BPDC 和 Co-BPDC-S1、S2、S3、S4 的 XRD 图。Co-BPDC 图案与晶体模拟结果(CCDC:140986)一致,证实了其成功合成。硫脲的加入后,主峰有一定程度减弱,次峰有一定增强,可能是硫原子进入了 Co-BPDC 晶格中,导致前驱体结构发生一定程度变化,导致了与金属硫化物相对应的衍射峰的出现,对应于 Co₃S₄(JCPDS#42-1448), 反应方程式^[121]:



这也证实了 Co-BPDC-S3 的成功合成。硫化后的材料还有 Co-BPDC 的衍射峰,表明一些 MOF 结构仍未转化。表明前驱体 MOF 和金属硫化物在材料中共存。从图 2-3(b)红外谱图可以看出在 3421 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于水分子羧基的 O-H 伸缩振动,在 1610 cm⁻¹ 处观察到的峰值可归因于羧基的 C=O 伸缩振动,1390 cm⁻¹ 处 BPDC 的 C-C 伸缩振动,1110 cm⁻¹、765 cm⁻¹ 处的一组峰分别属于 BPDC 苯环的 C-H 拉伸振动、C-H 面外变形振动和环变形振动。加了 Co 离子配

位后, 在 665 cm^{-1} 处有 Co-O 峰,加了硫源改性后, 在 359 cm^{-1} 处有着 Co-S 峰。进一步证明了 MOF 衍生的硫化物的成功合成。

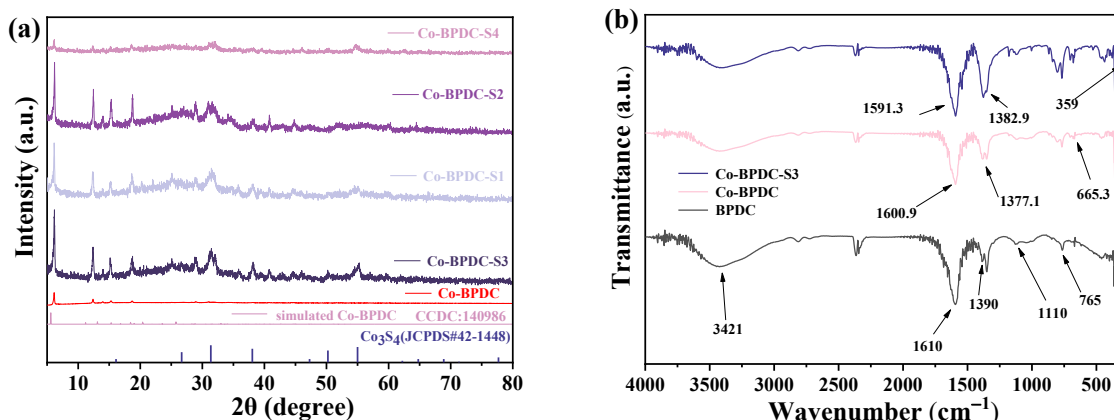


图 2-3(a) Co-BPDC 和 Co-BPDC-S 的 XRD 图; (b) BPDC、Co-BPDC 和 Co-BPDC-S3 的 FTIR 图

Figure 2-3(a) XRD patterns of Co-BPDC and Co-BPDC-S; (b) FTIR spectra of BPDC, Co-BPDC, and Co-BPDC-S3

通过 88 K 下的氮气吸附实验, 进一步分析了 Co-BPDC、Co-BPDC-S3 的多孔结构特性(图 2-4 a,b)。在 0.5-1.0 P/P0 范围内, 材料表现出吸附-脱附行为, 材料表现出具有 H3 型回滞环的 IUPAC IV 型吸附行为, 原因可能是由于片状堆积形成的狭缝孔结构, 这是典型的介孔特征, 计算 Co-BPDC-S3、Co-BPDC 材料的比表面积分别为 $183.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 和 $52.6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 前者是后者的 3 倍多, 说明硫化处理显著增大了材料的比表面积, 提供了更多的活性位点。通过孔径分布图分析, Co-BPDC-S3 样品呈现出 5-20 nm 的介孔分布特征。

这种显著的表面积增加和分级多孔结构的形成主要源于以下两个因素: 首先是前驱体的 Co_3S_4 的复合作用, 这种相互作用诱导了特殊结构的生成; 其次是 MOF 中有机配体的快速热解: 在高温硫化过程中, 有机配体的快速分解进一步促进了球形片状结构的形成。这种独特的分层多孔结构具有以下优势: 为电解质离子提供了高效的传输通道; 增强了活性材料与电解质之间的接触; 显著改善了材料的电荷传输动力学特性。这些结构特征协同作用, 不仅大幅提升了材料的倍率性能, 还全面优化了其电化学性能表现, 为高性能储能器件的设计提供了重要支持。

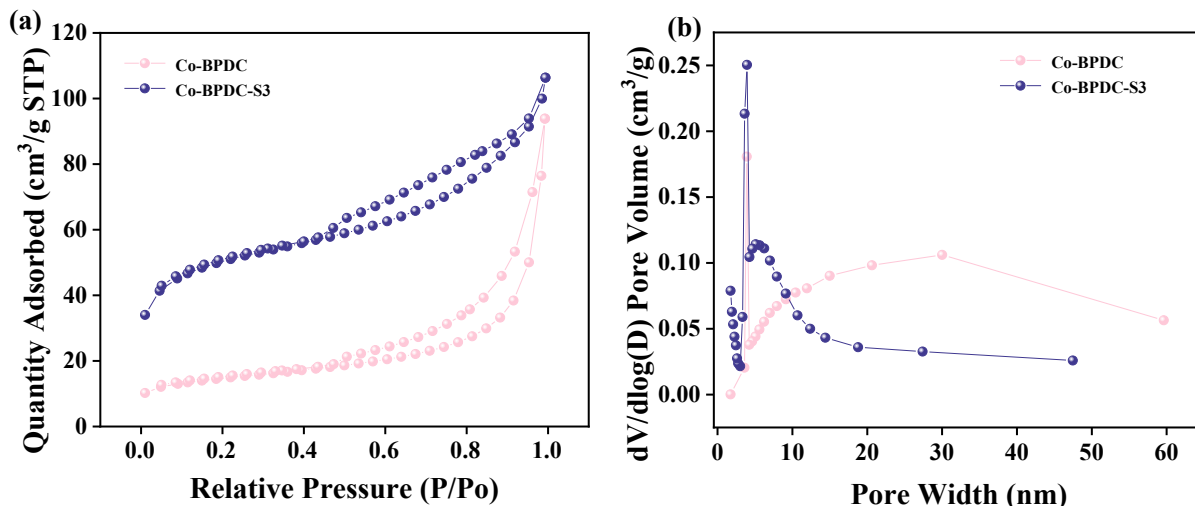


图 2-4(a) Co-BPDC、Co-BPDC-S3 材料的 N₂ 吸附解吸等温线; (b) Co-BPDC、Co-BPDC-S3 孔径分布图

Figure 2-4(a) N₂ adsorption-desorption isotherms of Co-BPDC and Co-BPDC-S3 materials; (b) Pore size distribution curves of Co-BPDC and Co-BPDC-S3

利用高分辨率透射电镜(HRTEM)对 **Co-BPDC-S3** 的微观结构进行进一步分析, 在图 2-5(a)中, 球面呈现片状形态, 与 SEM 图像的观察结果一致。图 2-5(b) **Co-BPDC-S3** 的 HRTEM 图像显示了有序的晶格条纹证实了其多晶性质, 晶格间距 0.673 nm 对应于 **Co-BPDC** 的 110 晶面。间距为 0.148 nm、0.296 nm 对应于 Co₃S₄ 的 220 和 440 晶面, 说明了复合材料是保留在原有 MOF 基础上生成 Co₃S₄。图 2-5(c)是其 EDS 图, 对复合材料的元素含量进行了分析, 可以看到复合材料含有 Co、S、C、O 元素。2-5(d)电子衍射(SAED)图中显示出的同心衍射环也证明了 **Co-BPDC-S3** 的多晶特性。图 2-5(h-l)为其 Mapping 图, 从图中可以观察到, Co、C、S 和 O 元素均匀分布在球形纳米片表面。结合以上表征结果, 证明 **Co-BPDC-S3** 材料的成功合成且为其电化学性能的优化提供了结构基础。

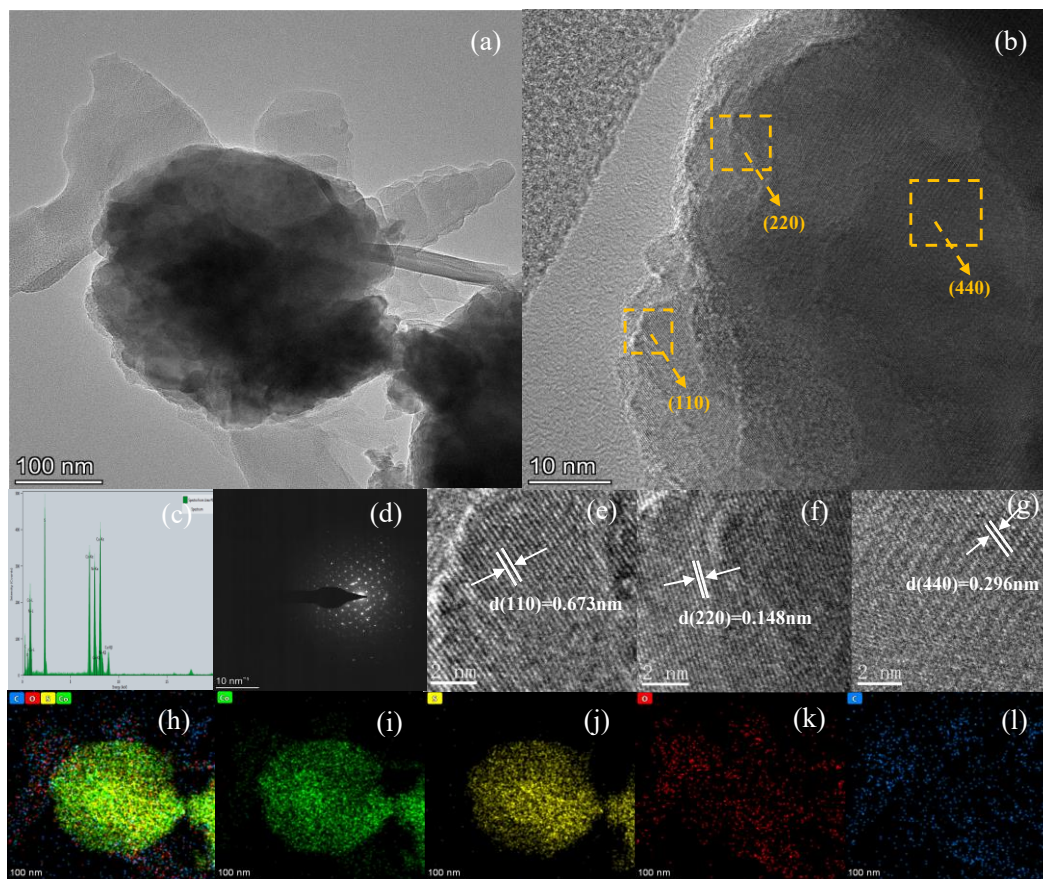


图 2-5(a) **Co-BPDC-S3** TEM 图; (b) HRTEM 图; (c) TEM-EDS 图; (d) SEAD 图; (e-g) 高分辨透射图; (h-l) mapping 图

Figure 2-5(a) TEM image of **Co-BPDC-S3**; (b) HR-TEM image; (c) TEM-EDS image; (d) SAED pattern; (e-g) High-resolution TEM images; (h-l) Elemental mapping images

采用 X-射线电子能谱对材料的元素成键方式和价态分析, 从全谱图中可以看出, 制备的 **Co-BPDC** 的样品中有 C、O、Co 元素, 而添加硫脲后样品多了 S 元素, 与 EDS 结果一致。图 2-6(b)中的 **Co-BPDC-S3** 的 S 2p 能谱包括位于 163.31 eV 和 164.73 eV 的峰, 分别对应于 Co-S 键的 S 2p_{3/2}和 S 2p_{1/2}, 这与之前报道的金属硫化物一致。此外, 169.17 eV 处的峰与 SO_x⁻相关, 可能是由于材料在空气中暴露后表面氧化所致^[122]。从 2-6(c)图中看出, O 1s 的高分辨率 XPS 光谱中, 两个材料中 O 存在形式没有明显变化, 位于 531.9 eV 处的峰代表 Co=O 键, 533.1 eV 出的峰代表 C=O 键的存在。图 2-6(d)的 Co 2p 高分辨率光谱包含两个自旋轨道态 Co 2p_{1/2}和 Co 2p_{3/2}, **Co-BPDC-S3** 的分别为 796.9 eV 和 781.3 eV 的 Co³⁺和 798.2 eV 和 782.6 eV 的 Co²⁺。与 **Co-BPDC** 相比有所偏移可能是产生的 Co₃S₄与 **Co-BPDC** 相互作用导致, 位于 803.4 eV 和 786.7 eV 的峰属于 Co 2p 模式的两个

卫星峰。在图 2-6(e) C 1s 高分辨光谱图中，两个样品没有显著变化。284.8 eV 为 C-C 的特征峰，286.1 eV 为 C-O 的特征峰，288.6 eV 为 O=C-O 的特征峰，290.8 eV 为 $\pi-\pi^*$ (sat.) 对应的峰，这些都证实了样品的成功合成。

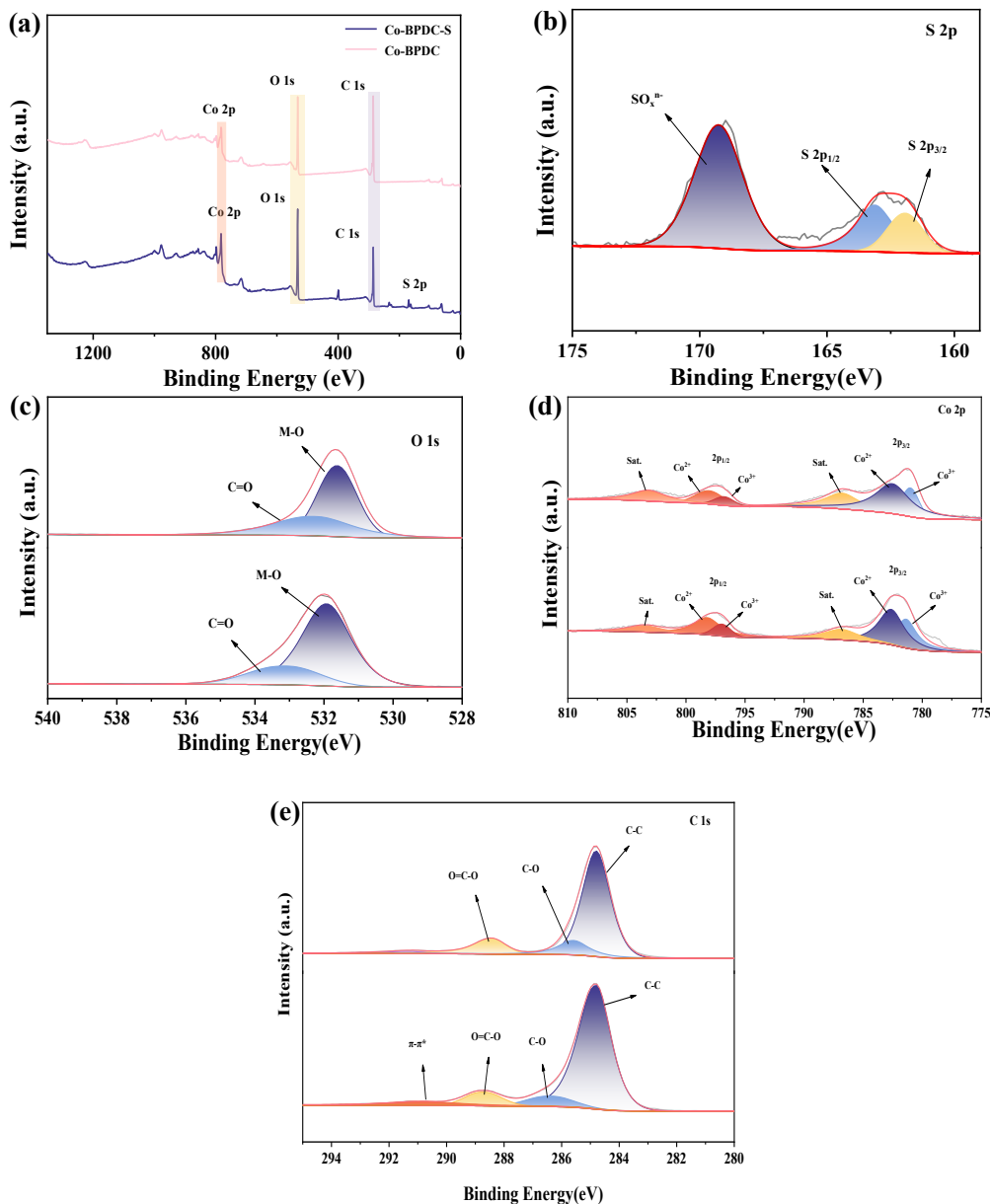


图 2-6(a) Co-BPDC、Co-BPDC-S3 的 XPS 全谱图; (b) Co-BPDC-S3 的 S 2p 高分辨能谱; (c-e) Co-BPDC、Co-BPDC-S3 的 O 1s、Co 2p、C 1s 高分辨光谱图

Figure 2-6(a) XPS survey spectra of Co-BPDC and Co-BPDC-S3; (b) High-resolution S 2p spectrum of Co-BPDC-S3; (c-e) High-resolution O 1s, Co 2p, and C 1s spectra of Co-BPDC and Co-BPDC-S3

2.3.2 电化学性能测试

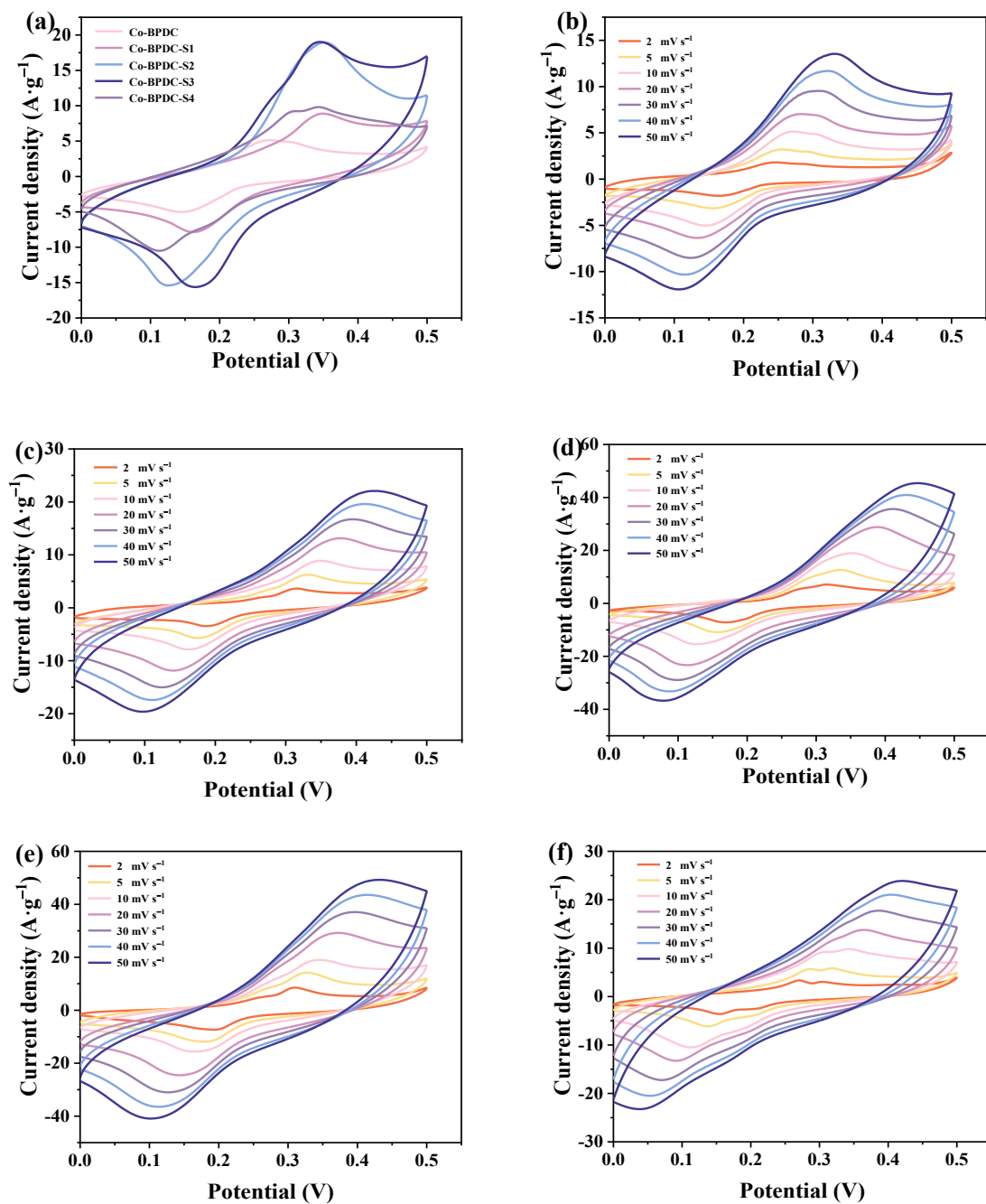
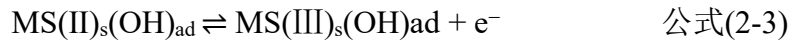
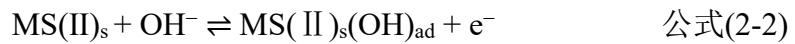


图 2-7(a)不同硫脲添加量样品在 10 mV s^{-1} 扫速下 CV 对比曲线; 不同硫脲添加量样品在三电极体系中, 不同扫速下的 CV 曲线: (b) Co-BPDC; (c) Co-BPDC-S1; (d) Co-BPDC-S2; (e) Co-BPDC-S3; (f) Co-BPDC-S4

Figure 2-7(a) Comparison of CV curves for samples with different thiourea additions at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; CV curves of samples with different thiourea additions in a three-electrode system at various scan rates: (b) Co-BPDC; (c) Co-BPDC-S1; (d) Co-BPDC-S2; (e) Co-BPDC-S3; (f) Co-BPDC-S4

为了探究所制备材料的电化学性能,使用 1 M KOH 溶液作为电解质进行了三电极测试。探究不同硫脲添加量对材料电化学性能的影响。图 2-7(a)展示了在 10 mV s^{-1} 扫速下、电压范围为 0-0.5 V 时测得的不同样品循环伏安(CV)曲线。所有样品的 CV 曲线都不是矩形,说明它们都不是双层电容, CV 曲线中均呈现出明显的氧化还原峰,这表明材料具有显著的赝电容特性。值得注意的是,与单一组分材料相比,硫化材料在氧化还原电位下的 CV 曲线表现出更高的峰值电流和更大的闭合面积, CV 曲线的积分面积越大,其比电容值也越高,二者呈正相关趋势,其中 **Co-BPDC-S3** 表现出最优异的电容性能。这种性能提升归因于材料在合成过程中的结构转变,即线性前驱体转变为花瓣状形貌,从而引入了更多的活性位点。图(b-f)显示不同材料在 0-0.5 V(vs SCE)电位窗口内,以 $2\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫速测试得到的循环伏安(CV)曲线显示,每种材料在测试过程中均表现出明显的氧化还原峰。其中氧化峰和还原峰分别对应于钴离子的不同氧化态。具体反应过程如下式所示,方程式中下标“s”和“ad”分别表示钴离子的固态反应过程及吸附反应过程^[123,124],其中 MS=Co 金属位点。



从图中还可以观察到,随着扫描速率的增加, CV 曲线中氧化还原峰的强度随扫速的上升而增强, CV 曲线中的氧化峰也逐渐偏移,这是由于在高扫描速率下电极更容易极化,导致氧化峰偏移。

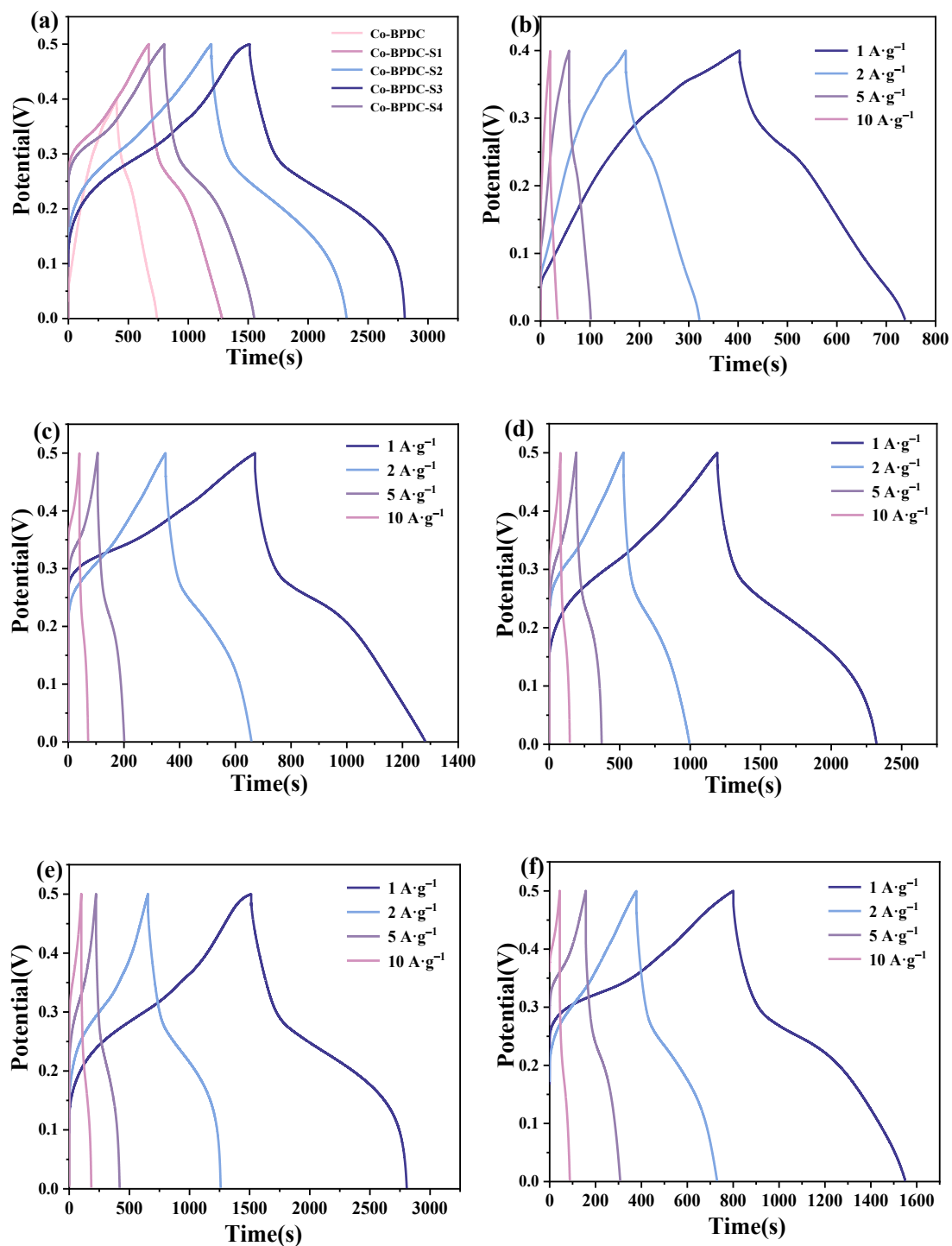


图 2-8(a)不同硫脲添加量样品在 1 A g^{-1} 电流密度下 GCD 对比曲线; 在三电极体系中, 相同电压, 不同电流密度下的 GCD 曲; (b) **Co-BPDC**; (c) **Co-BPDC-S1**; (d) **Co-BPDC-S2**; (e) **Co-BPDC-S3**; (f) **Co-BPDC-S4**

Figure 2-8(a) Comparison of GCD curves for samples with different thiourea additions at a current density of 1 A g^{-1} ; GCD curves under the same voltage and different current densities in a three electrode system; (b) **Co-BPDC**; (c) **Co-BPDC-S1**; (d) **Co-BPDC-S2**; (e) **Co-BPDC-S3**; (f) **Co-BPDC-S4**

为了进一步探究材料的倍率性能和储能特性,进行了恒电流充放电测试,图 2-8(a)展示了不同材料在 1 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线。根据公式算出所有样品比电容, **Co-BPDC**、**Co-BPDC-S1**、**Co-BPDC-S2**、**Co-BPDC-S3**、**Co-BPDC-S4** 的比电容分别为 836.3、1222.4、2260.6、2589.2、1498.4 F g^{-1} 。**Co-BPDC-S3** 表现出最长的放电时间和最高的比电容。与之前测试 CV 曲线积分面积相对应,这种优异的性能归因于 MOF 前驱体与硫化物之间的协同作用,从而增强了复合材料的整体功能。图 2-8(b-f)展示了不同硫脲添加量的材料在 1、2、5、10 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线,其特征是有明显的电压平台,不符合双电层电容器其三角形状的曲线特征,显示出典型的赝电容行为,在电化学储能方面的应用具有巨大潜力。

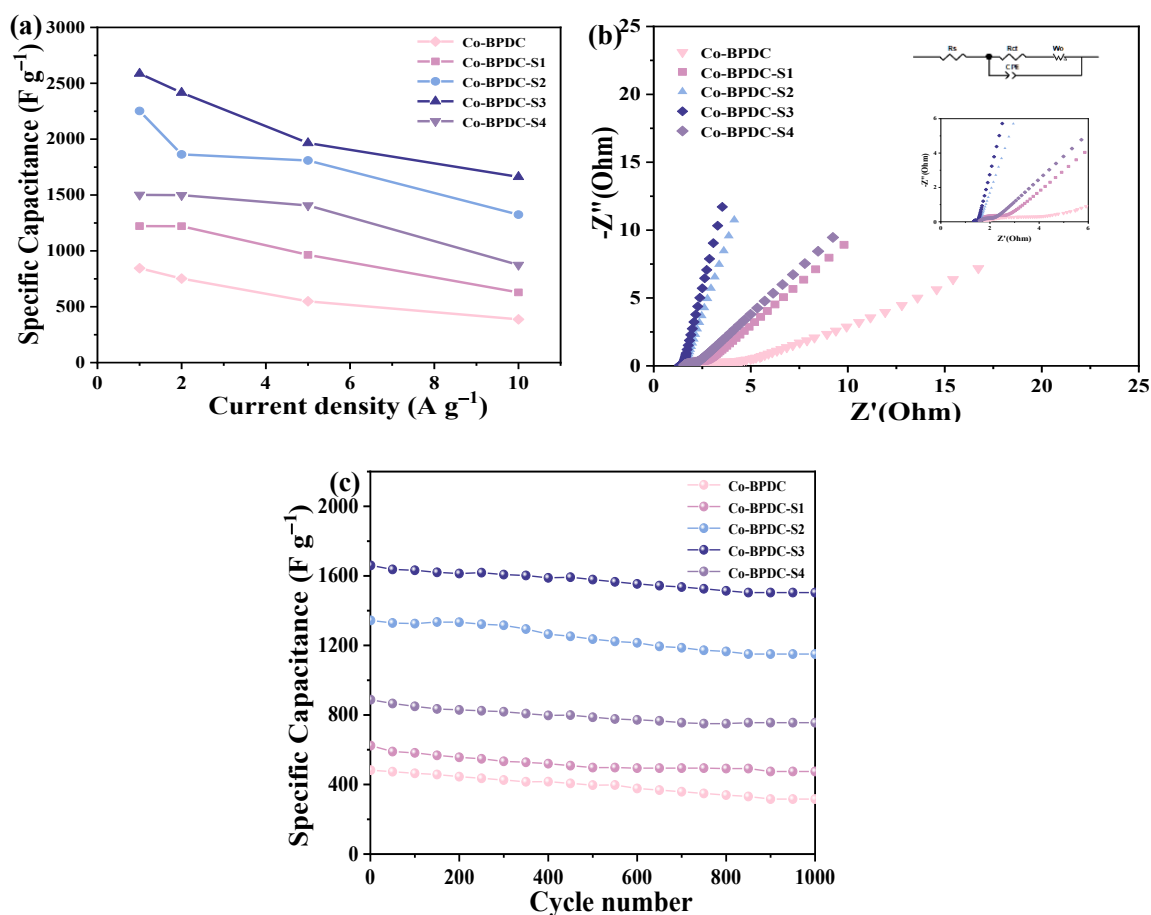


图 2-9 不同硫脲添加量的材料(a) 倍率性能图; (b) 阻抗图; (c) 10 A g^{-1} 电流密度下不同硫脲添加量样品循环稳定性测试图

Figure 2-9 Materials with different amounts of thiourea added (a) Rate performance chart; (b) Impedance chart; (c) Cyclic stability test curves of samples with different thiourea additions at a current density of 10 A g^{-1}

图 2-9(a)展示了不同硫脲添加量的 **Co-BPDC** 材料的倍率性能。在前驱体及其他不同添加量的复合材料中, **Co-BPDC-S3** 表现出最高的比电容和最优异的倍率性能。电阻是衡量超级电容器电极材料性能的重要指标。利用电化学阻抗谱(EIS)分析了不同硫脲添加量对 **Co-BPDC** 电极电荷转移机制的影响。图 2-9 (b)为不同材料在 0.01 Hz 到 10 kHz 频率范围内的奈奎斯特图, 图中包括低频区的倾斜直线和高频区的不完整半圆。插图分别展示了这些区域的局部放大图和等效电路图。对于赝电容超级电容器, 理想情况下, 由一个较小的半圆(高频区, 电荷传输主导)和一条接近 90° 的直线(低频区, 物质传输控制)组成。高频区的半圆与电极-电解质界面的电荷转移电阻(R_{ct})相关。而材料本身的固有电阻及溶液中的固有电阻总和为 R_s 。数据显示, **Co-BPDC-S3** 的 R_s 最小 (1.3Ω), 这可能是由于生成的 Co_3S_4 与 **Co-BPDC** 之间的协同作用降低了材料的 R_s 。然而, 随着硫脲添加量的增加, 过量的 Co_3S_4 堆积导致 R_s 上升。此外, 对不同硫脲添加量材料的循环稳定性进行了测试, 在 10 A g^{-1} 的电流密度下经过 1000 次充放电循环后, **Co-BPDC-S3** 表现出最佳的稳定性, 比电容保持率高达 90.5%。表明制备的 **Co-BPDC-S3** 具有良好的稳定性。

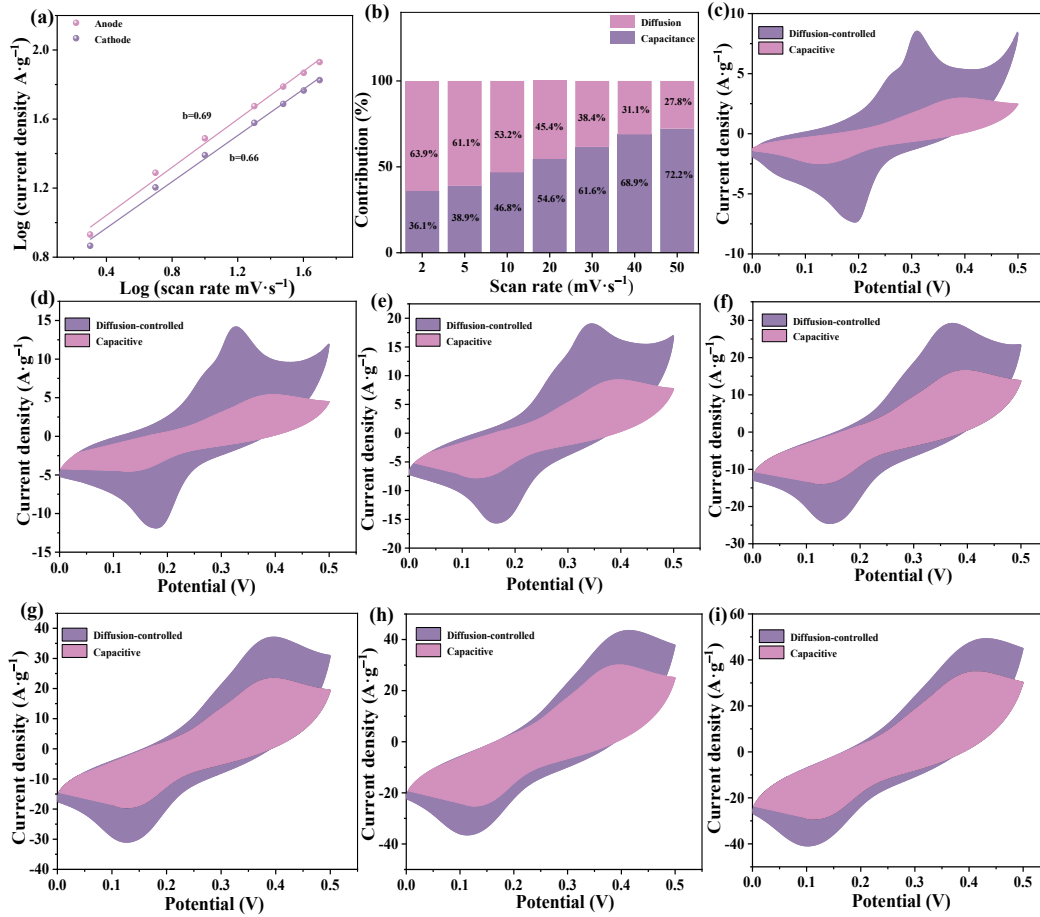


图 2-10 Co-BPDC-S3 (a)线性拟合后不同峰电流下 b (斜率) 的值; (b)不同扫速下 Co-BPDC-S3 的赝电容贡献率; (c-i) 2-50 mV s⁻¹ Co-BPDC-S3 表面电容贡献图

Figure 2-10 Co-BPDC-S3: (a) b -values (slopes) after linear fitting at different peak currents; (b) pseudocapacitive contribution ratios of Co-BPDC-S3 at different scan rates; (c-i) surface capacitive contribution plots of Co-BPDC-S3 at 2-50 mV s⁻¹

基于上述测试结果, 分析 Co-BPDC-S3 其反应动力学。基于峰值电流(i)与扫描速率(v)之间的关系, 研究了复合材料的电荷存储机制, 具体由以下公式(公式 2-4 和 2-5):

$$i = av^b \quad \text{公式 (2-4)}$$

$$\log i = \log a + b \log v \quad \text{公式 (2-5)}$$

通过对数运算, 获得了阳极/阴极峰值电流与扫描速率之间的线性关系, 其中“ a ”和“ b ”为常数。当 b 值为 0.5 时, 表明电化学过程以扩散控制为主; 当 b 值为 1 时, 表明过程以电容控制为主。通常, 电极材料的电荷存储机制涉及表面电容和扩散控制的共同作用($b = 0.5-1$)。如图 2-10(a)所示, Co-BPDC-S3 电极在不同

峰值电流下的 b 值分别为 0.69 和 0.66, 属于混合电荷存储机制, 表明复合材料中的电荷存储过程结合了表面电容与扩散控制的协同作用。

接着使用以下公式(公式 2-6)在固定电位下量化了表面电容控制和扩散控制过程的贡献:

$$i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad \text{公式 (2-6)}$$

其中, k_1 和 k_2 分别是与表面电容和扩散控制相关的系数, v 代表扫描速率。

如图 2-10(b)所示, 为表面电容控制和扩散控制在不同扫速下的贡献百分比, 随着扫描速率的增加, 表面电容控制的比例逐渐上升。图 2-10(c-i)为 $2-50 \text{ mV s}^{-1}$ 不同扫速下 **Co-BPDC-S3** 表面电容贡献图, **Co-BPDC-S3** 电极在总反应过程中表面电容的贡献比例从 36.1 % 增加到 72.2 %, 而扩散控制的贡献比例从 63.9 % 下降到 27.8 %。这说明了在充放电时电极上快速的法拉第氧化还原反应的重要贡献。

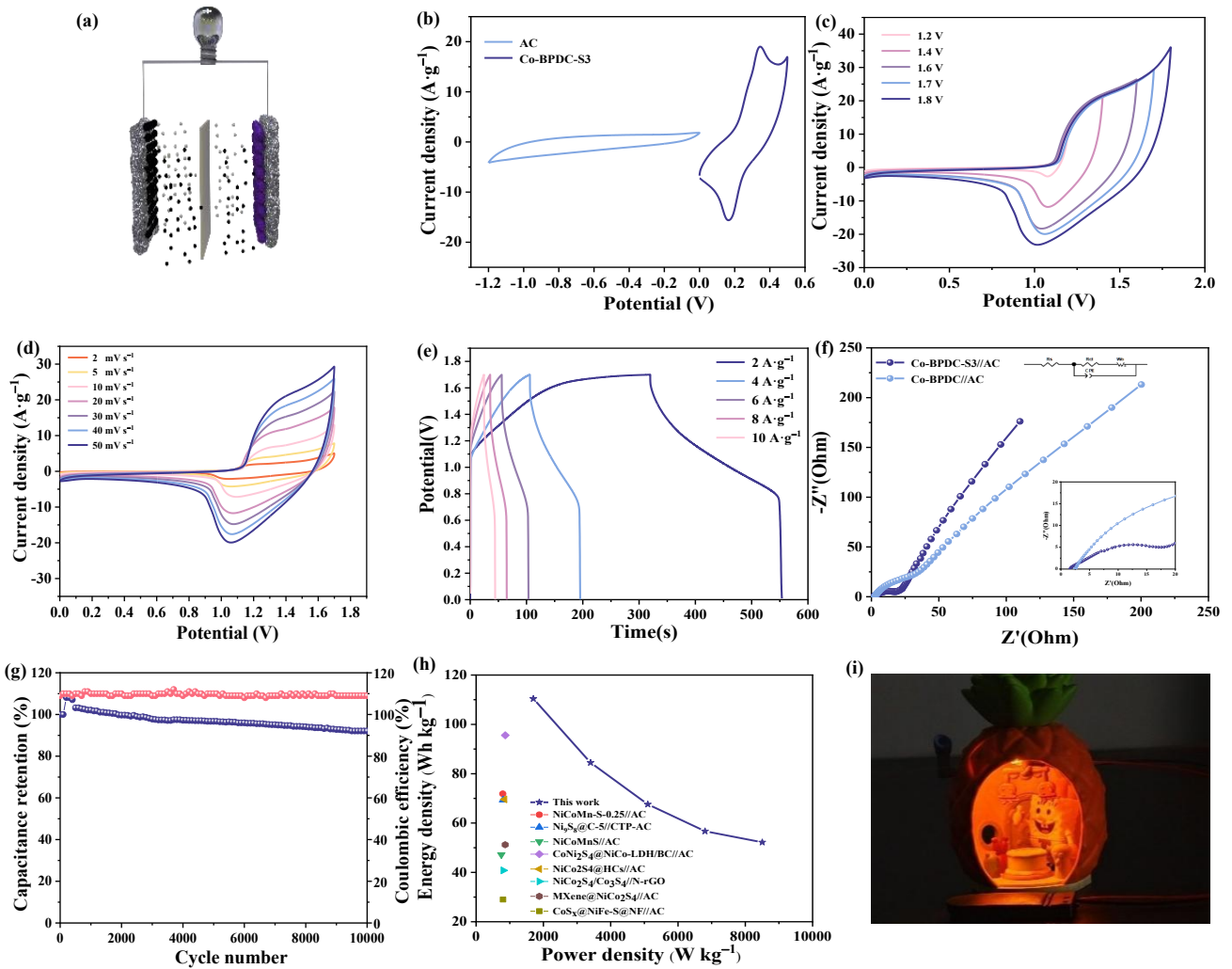


图 2-11(a) **Co-BPDC-S3**//AC 模型图; (b) **Co-BPDC-S3** 和 AC 在 10 mV s^{-1} 条件下的 CV 曲线; (c) **Co-BPDC-S3**//AC 在 50 mV s^{-1} 下不同电压的循环伏安曲线图; **Co-BPDC-S3**//AC 的(d)循环伏安曲线图和(e)充放电曲线图; (f) **Co-BPDC-S3**//AC、**Co-BPDC**//AC 的阻抗图(两个插图分别为其放大图和模拟电路图); (g) **Co-BPDC-S3**//AC 在 10 A g^{-1} 时的循环图; (h) **Co-BPDC-S3**//AC 与之前报道的类似超级电容器的 Ragone 对比图; (i) **Co-BPDC-S3**//AC 点亮小灯泡图

Figure 2-11(a) Schematic diagram of the **Co-BPDC-S3**//AC model; (b) CV curves of **Co-BPDC-S3** and activated carbon at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; (c) Cyclic voltammetry (CV) curves of **Co-BPDC-S3**//AC at different voltage windows under a scan rate of 50 mV s^{-1} ; (d) CV curves of **Co-BPDC-S3**//AC at scan rates ranging from 2 to 50 mV s^{-1} ; (e) Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves of **Co-BPDC-S3**//AC; (f) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) plots of **Co-BPDC-S3**//AC and **Co-BPDC**//AC (with insets showing their magnified views and equivalent circuit diagrams); (g) Cyclic performance curve of **Co-BPDC-S3**//AC at a current density of 10 A g^{-1} ; (h) Ragone plot comparison of **Co-BPDC-S3**//AC with previously reported similar supercapacitors; (i) Demonstration of **Co-BPDC-S3**//AC powering a small light bulb

为了进一步研究 **Co-BPDC-S3** 的实际应用前景, 以 **Co-BPDC-S3** 电极材料为正极, AC 为负极, 6 mol L^{-1} 的 KOH 为电解液组装了 **Co-BPDC-S3**//AC 非对称超级电容器, 通过相关电化学测试对其性能进行全面评估。图 2-11(a)展示了 **Co-BPDC-S3**//AC 器件结构的示意图。图中显示, **Co-BPDC-S3** 正极材料在充放电过程中表现出可逆的离子吸附/脱附行为。在充电阶段, 在外加电场驱动下, 在正极材料表面发生化学吸附, 同时伴随的氧化还原反应。放电过程中, 吸附的 OH^- 离子从电极表面脱附, 重新扩散到电解液中, 同时 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 。这一可逆过程伴随着能量的存储与释放。图 2-11(b)为 10 mV s^{-1} 的扫速下 AC 和 **Co-BPDC-S3** 的 CV 曲线, 它们的 CV 曲线完全重合, 所以可以将它们组装在一起去提高所制备的器件的电压窗口。图 2-11(c)为 50 mV s^{-1} 扫速下 **Co-BPDC-S3**//AC 的 CV 曲线, 工作电压范围从 1.2 V 拓宽至 1.8 V , 图 2-11(d)展示了所制备的 **Co-BPDC-S3**//AC 在 $0-1.7 \text{ V}$ 电压范围内, 不同扫速测试得到的 CV 曲线图。从图中可以看到一个类矩形的形状和清晰的氧化还原峰, 这进一步证明了组装的非对称超级电容器的储能机制是双电层与赝电容共同作用的结果。**Co-BPDC-S3**//AC 在不同电

位和扫描速率下的 CV 曲线均保持原有模样,说明其有良好的氧化还原性能和较好的速率性能,随着扫描速率增加,氧化峰的极化现象明显。CV 曲线的积分面积和电流响应较大,这意味着可以存储更多的能量,并表现出更大的比电容。图 2-11(e)显示了 **Co-BPDC-S3//AC** 在 2、4、6、8、10 A g⁻¹ 不同电流密度下的 GCD 曲线,分别为 275.1、210.4、168.4、141.2、130.1 F g⁻¹。对所制备的超级电容器进行阻抗测试,如图 2-11(f)的奈奎斯特图所示,**Co-BPDC-S3//AC** 的 EIS 曲线在高频区的半圆小于 **Co-BPDC//AC**,说明它的 R_{ct} 较小,电荷传输更快,曲线在低频区域的斜率大于 45°,这表明 **Co-BPDC-S3//AC** 离子迁移率较快,此外,**Co-BPDC-S3//AC** 的内阻较低,它的等效欧姆电阻为(1.37 Ω),有利于离子的快速传输。循环测试结果表明 2-11(g),在 10 A g⁻¹ 时,**Co-BPDC-S3//AC** 经过一万个循环测试后,其比电容仍能保持在初始值的 92.1%,表现出良好的循环稳定性。在循环过程中,电解质离子在层内的吸附和脱附可能破坏部分层状结构,同时电解液中的杂质可能引起副反应,进而影响循环稳定性。能量密度和功率密度是评估超级电容器性能的关键参数,根据公式(1-3 和 1-4),可以计算出 **Co-BPDC-S3//AC** 的能量密度和功率密度。图 2-11(h)显示,该器件在功率密度为 1699.9 W kg⁻¹时,能量密度为 110.4 Wh kg⁻¹;当功率密度提升至 8503.2 W kg⁻¹时,能量密度仍保持在 52.2 Wh kg⁻¹。其性能优于文献中报道的多种超级电容器^[87,125-131]。这也说明了本文所制备的 **Co-BPDC-S3** 电极材料在高性能超级电容器的应用具有广阔前景。

表 2-3 使用不同活性材料组装的不对称超级电容器的电化学性能比较

Table 2-3 Comparison of electrochemical performance of asymmetric supercapacitors

assembled with different active materials				
电极材料	能量密度 (Wh kg ⁻¹)	功率密度 (W kg ⁻¹)	循环表现	参考文献
CoSx@NiFe-S@NF//AC	29	800	80.7% after 5000 cycles at 10 A g ⁻¹	[87]
NiCo ₂ S ₄ /Co ₃ S ₄ /N-rGO	40.8	806.3	89.6% after 5000 cycles at 10 A g ⁻¹	[125]
Ni ₉ S ₈ @C-5//CTP-AC	69.32	800.06	83.06% after 5000 cycles at 5 A g ⁻¹	[126]

CoNi ₂ S ₄ @NiCo-LDH/BC//AC	95.57	866	95.2% after 10000 cycles at 20 A g ⁻¹	[127]
MXene@NiCo ₂ S ₄ //AC	51.21	863.65	90.7% after 10000 cycles at 5 A g ⁻¹	[128]
NiCoMnS//AC	47.2	750	85.2% after 10000 cycles at 5 A g ⁻¹	[129]
NiCo ₂ S ₄ @HCs//AC	69.6	847	90.2% after 10000 cycles at 20 A g ⁻¹	[130]
NiCoMn-S-0.25//AC	71.86	793.56	90.1% after 10000 cycles at 10 A g ⁻¹	[131]
Co-BPDC-S3//AC	110.4	1699.8	92.1% after 10000 cycles at 10 A g ⁻¹	This Work

2.4 本章小结

在本章节中，运用两步水热，首先在泡沫镍上原位生长 MOF **Co-BPDC**，接着加入硫脲对 MOF 进行硫化，得到 **Co-BPDC** 衍生的复合材料 **Co-BPDC-S**，与原始 MOF 相比，比表面积更大，具有更多的活性位点，改善了电极材料的反应动力学。衍生的材料的比电容更高、循环稳定性更好，在 1 A g⁻¹ 的电流密度下的 **Co-BPDC-S3** 比电容为 2589.2 F g⁻¹。将其与 AC 负极组成扣式非对称超级电容器后，器件在 2 A g⁻¹ 时的比电容为 275.1 F g⁻¹，在功率密度为 1699.9 W kg⁻¹ 时，能量密度为 110.4 Wh kg⁻¹，在 10000 次充放电测试后比容量仍维持 92.1%。这项工作为合成高性能 MOF 衍生物作为电极材料提供了有借鉴价值的方案和设计参考。

第 3 章 Co-TPBA 及其衍生硫化物合成及其形貌表征与电 化学测试

3.1 引言

在全球能源短缺和环境污染的双重挑战下,发展高效储能技术已成为科研领域的重点方向。在各类储能设备中,超级电容器因其独特的性能优势而受到广泛关注^[132-136]。超级电容器作为一种电化学储能装置,以其高功率密度、优异的循环稳定性以及快速的充放电能力著称,在交通运输、航空航天和国防等关键领域展现出巨大的应用潜力^[137-141]。超级电容器主要可分为双电层电容器和赝电容器^[142, 143]。双电层电容器通过电极表面离子的吸附与脱附实现能量存储,而赝电容器则依赖于电极材料在表面发生的快速可逆氧化还原反应来储存能量^[144, 145]。近年来,以过渡金属氧化物和氢氧化物为代表的赝电容材料因其较高的比容量成为研究热点^[146-149]。此外,金属有机框架材料(MOFs)及其复合材料凭借其高比表面积和可调控的孔结构,在储能领域表现出显著的应用潜力^[150]。然而,如何在保持高功率密度的同时进一步提升超级电容器的能量密度,仍是当前研究中的主要挑战^[151, 152]。

金属-有机框架(MOF)首先是由 Omar Yaghi 教授在 1990 年代后期发现的^[153]。MOF 是通过基于金属离子和有机配体的协调键合成的自组装结构。MOF 结构由对称有机分子结合,将金属离子结合形成交替层。独特的体系结构允许形成定义明确的结构和可控制的通道,同时描绘了各种功能属性^[154]。数十年来,由于其定制的多孔结构和高度结晶的性质,MOF 一直在催化和存储应用中广泛关注^[155, 156]。在原始 MOF 可能具有挑战性的使用中,最近一些将 MOF 作为对 MOF 衍生的纳米材料的前驱体引起了广泛关注。越来越多的研究评估了 MOF 衍生的材料在超级电容器中应用,材料在电池和超级电容器展现出优异循环稳定性、材料稳定性,更好的速率性能以及高的比电容^[157-159]。

基于以上考虑,可知 MOF 衍生的硫化物在超级电容器研究方向还有巨大空间,再根据实验室具体研究方向,选择了一种含氮小分子配体 4-(2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-苯甲酸(TPBA)与 Co 离子进行配位制备前驱体 MOF(Co-TPBA),通过原

位生长法在水热釜中原位生长在泡沫镍上，接着进行二次水热加入硫脲，将前驱体 **Co-TPBA** 进行硫化得到 MOF 和硫化物的复合材料，并将其作为超级电容器的正极。MOF 衍生的纳米片不仅展现出丰富的结构多样性，还表现出优异的电化学性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品及设备

本文实验所使用的药品和试剂详见表 3-1。

表 3-1 实验药品及试剂

Table 3-1 Experimental drugs and reagents

药品名称	分子式	生产厂商
4-(2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-苯甲酸	$C_{22}H_{15}N_3O_2$	上海泰坦科技股份有限公司
硫脲	NH_2CSNH_2	上海泰坦科技股份有限公司
氢氧化钾	KOH	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
六水硝酸钴(II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	上海泰坦科技股份有限公司
乙醇	C_2H_6O	上海泰坦科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C_3H_7NO	上海泰坦科技股份有限公司
丙酮	C_3H_6O	上海泰坦科技股份有限公司
硝酸	HNO_3	上海阿拉丁生化股份有限公司
乙炔黑	C	Sigma-Aldrich
聚四氟乙烯	$(C_2F_4)_n$	Sigma-Aldrich
泡沫镍	Ni	昆山广嘉源新材料有限公司

本文实验过程中所用实验仪器及设备如表 3-2 所示。

表 3-2 实验仪器及设备

Table 3-2 Experimental instruments and equipments

仪器及设备名称	型号	生产厂商
离心机	TG16-WS	湖南湘仪仪器有限公司
电子天平	ZLT305STS	上海赞维衡器有限公司
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
超声清洗机	KS-5200	昆山洁力美超声仪器有限公司
恒温干燥箱	DHG-9140A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6020A	上海力辰邦西仪器科技有限公司
X 射线衍射仪	D8 ADVANCE	德国布鲁克仪器有限公司
比表面积和孔径分析仪	ASAP 2460	美国 Micromeritics
傅里叶变换红外光谱仪	Bruker VERTEX	德国布鲁克仪器有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
透射电子显微镜	JEM-2100F	日本 JEOL
X 射线光电子能谱仪	ESCALAB Xi+	美国 Thermo Scientific

3.2.2 表征测试方法

利用 Bruker D8 Advanced 进行 X 射线衍射(XRD)测试,以确定样品的晶体相组成。使用场发射扫描电镜(SEM, S-4800)对制备的材料进行形貌表征;透射电镜(TEM, JEM-2100F)对样品的微观结构进行观察,并通过高分辨透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析其晶体结构。通过 Bruker VERTEX 70v 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析化学键及官能团信息。此外,通过 ESCALAB Xi+ X 射线光电子能谱仪(XPS)对材料的元素和原子价态进行分析。

3.2.3 材料的合成

(1) Co-TPBA 的合成:

最初, 将 0.2 mmol(0.058 g) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2(0.07 g) mmol 4-(2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-苯甲酸(TPBA)完全溶解在 20 mL 去离子水中溶液中, 然后向溶液中滴加 20 mL 乙醇, 再将混合溶液超声处理 10 分钟, 随后将其倒入 100 mL 内衬聚四氟乙烯(PTFE)的不锈钢高压釜中。然后将已经处理并彻底干燥的泡沫镍(NF 1.5 cm $\times$ 3.7 cm)浸入制备的溶液中。将高压釜加热至 160 °C 并保持 12 小时。冷却后, 使用去离子水和乙醇对产物 **Co-TPBA** 纳米片进行清洗。然后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 小时, 得到 **Co-TPBA**。

(2) Co-TPBA-S 的合成:

首先, 将 0.05 g 硫脲加入 40 mL 去离子水中, 搅拌并超声处理, 直至硫脲溶解。将制备的溶液倒入 100 mL 带有 PTFE 内衬的不锈钢高压釜中, 然后, 将制备的含有 **Co-TPBA** 的泡沫镍加入上述溶液中。在 160 °C 下加热 12 小时。样品取出后, 用乙醇和去离子水洗涤三次, 除去表面杂质, 然后在 60 °C 的烘箱中真空干燥 12 小时, 最终获得 **Co-TPBA-S2**。改变硫脲的加入量, 分别加入 0.01 g、0.10 g 硫脲, 分别命名为 **Co-TPBA-S1**、**S3**。

3.2.4 工作电极制备及电化学性能测试

具体步骤参照 2.2.4。

3.3 结果与讨论

3.3.1 形貌及结构分析

图 3-1 显示了 **Co-TPBA-S2** 制造过程的制备流程图。首先是 **Co-TPBA** 的水热合成, 以泡沫镍为基底, 水和乙醇为试剂, 利用水热法在 160 °C 下反应 12 h, 其中纳米片状的 **Co-TPBA** 均匀地沉积在泡沫镍(NF)基底上。随后, 在相同条件下加入硫脲对 MOF 进行硫化。随着反应的进行, 最初的片状结构逐渐聚集在一起演变为类球状 **Co-TPBA-S2**, 球状的表面有明显片状结构。

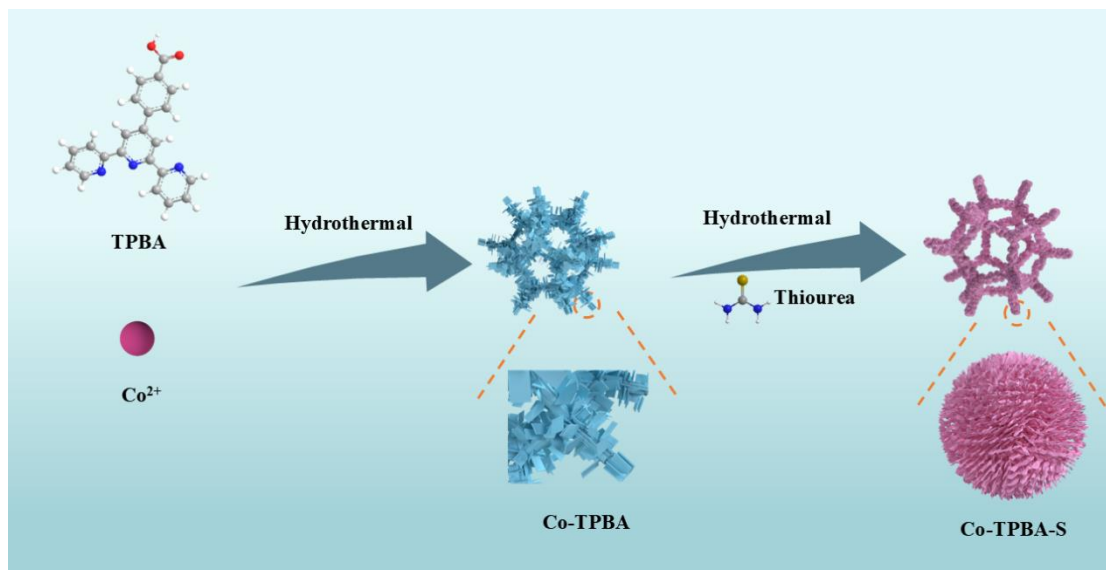


图 3-1 Co-TPBA-S2 材料的制备流程图

Figure 3-1 Schematic diagram of the synthetic method of Co-TPBA-S2

图 3-2(a-d)显示了在泡沫镍(NF)表面均匀致密生长表面光滑的纳米片阵列，在图 3-2(e-h)中，**Co-TPBA-S2** 材料的扫描电子显微镜(SEM)可以看到片状结构转变成表面具有细小片状的毛球结构，显著增大了样品的比表面积，有利于与电解液的高效接触和离子的传输，球状结构周围也有极少量的光滑片状，表明 **Co-TPBA** 并没有完全转化。这种片状形态有助于提高活性位点的浓度，增大比表面积，提高离子在其表面传输速度。

为了消除泡沫镍基底对样品的干扰，测试时将样品从基底上超声波去除。所制备的产物的 XRD 图如 3-3(a)所示，图中显示了 **Co-TPBA** 和 **Co-TPBA-S1**、**S2**、**S3** 的 XRD 图。水热法制备的 **Co-TPBA** 的衍射峰与晶体模拟结果 (CCDC:2045093)基本一致，证实了 MOF 成功合成。加入硫脲硫化后，不同硫脲添加量的复合材料出现了与金属硫化物相对应的衍射峰，对应于 Co_3S_4 (JCPDS#42-1448)，进一步证实了复合材料成功合成。硫化后的材料还有 **Co-TPBA** 的衍射峰，表明复合材料中仍含有原始 **Co-TPBA**，证明 **Co-TPBA** 和金属硫化物 Co_3S_4 在材料中共存。

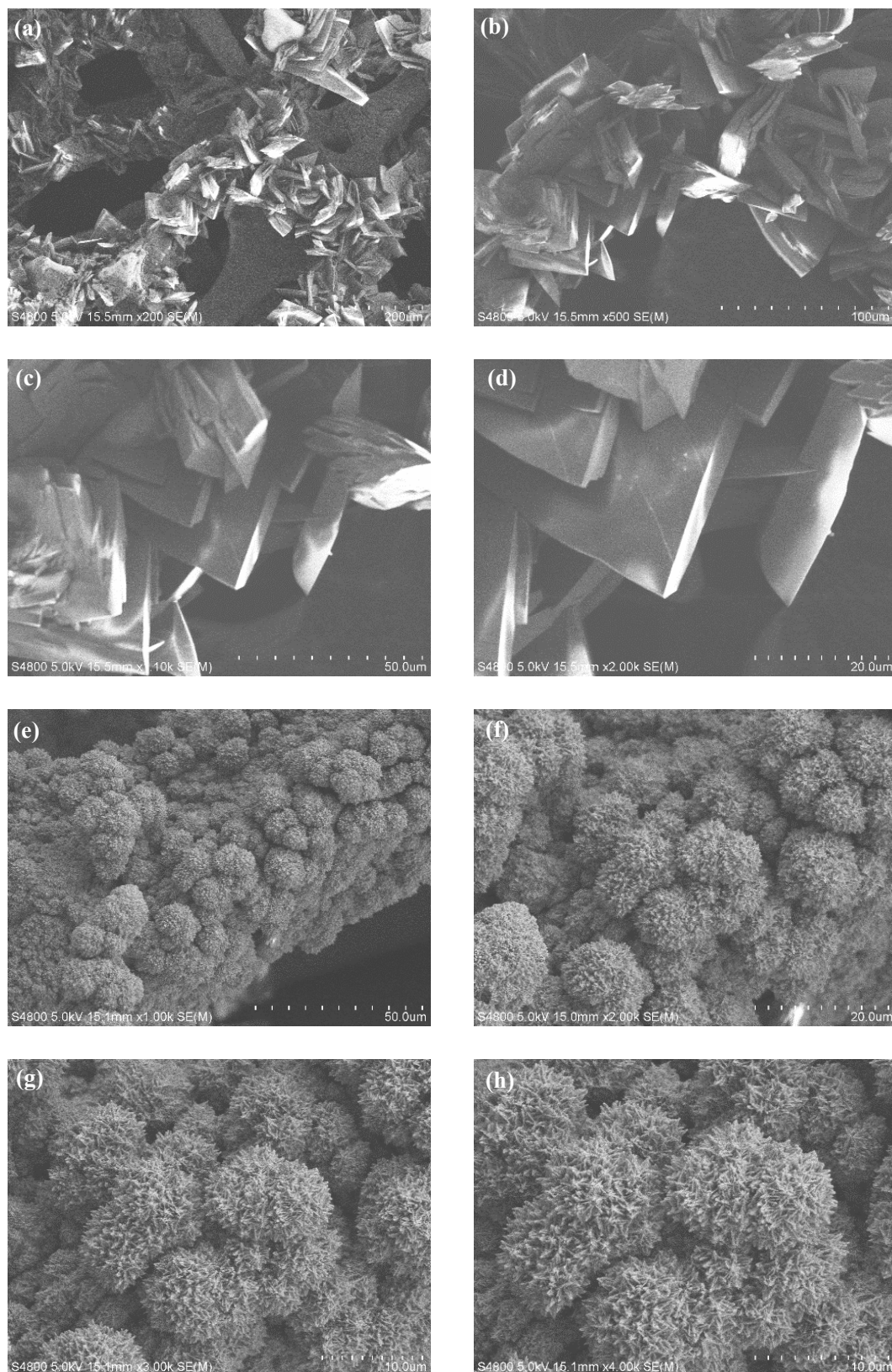


图 3-2 不同放大倍数 SEM 图(a-d) Co-TPBA, (e-h) Co-TPBA-S2

Figure 3-2 Different magnifications of SEM images of (a-d) Co-TPBA, (e-h) Co-TPBA-S2

如图 3-3(b)是 TPBA 配体、**Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 的傅里叶变换红外光谱图, 在 3423.6 cm^{-1} 、 1589.3 cm^{-1} 、 1346.3 cm^{-1} 出现了 **Co-TPBA-S2** 相关特征峰, 分别对应-OH 吸附水分子的伸缩振动, -C=C 的伸缩振动以及 -C-O 的伸缩震动, 与 TPBA 配体的特征官能团一致, 进一步说明 **Co-TPBA** 并没有完全转化, 在 1004.9 cm^{-1} 处对应为 C-N 伸缩振动, 在 424.4 cm^{-1} 对应 Co-N 拉伸, 表明 Co 离子与 TPBA 成功配位, 再进一步结合 XRD 结果说明 **Co-TPBA** 与 **Co-TPBA-S2** 成功合成。

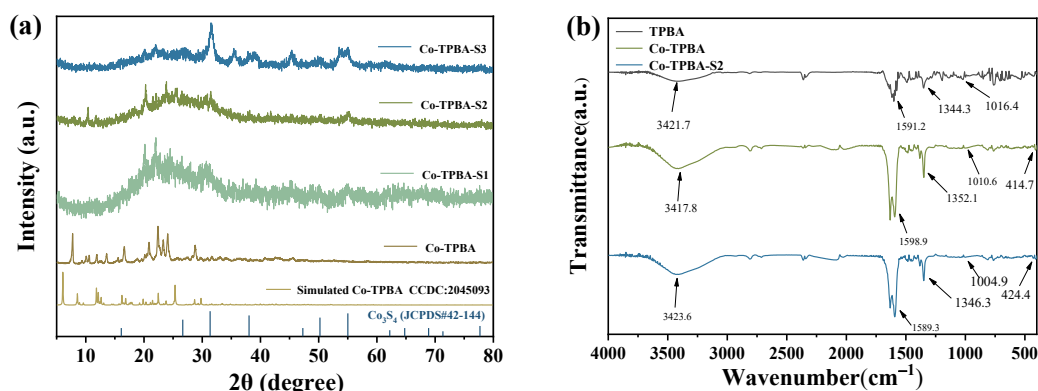


图 3-3(a) **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S** 的 XRD 图和 (b) TPBA、**Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** FTIR 图

Figure 3-3(a) XRD patterns of **Co-TPBA** and **Co-TPBA-S**, and (b) FTIR spectra of TPBA, **Co-TPBA**, and **Co-TPBA-S2**

通过在 88 K 下的氮气吸附实验进一步确定了 **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 的多孔结构(图 3.4 a, b)。样品曲线均为 IV 型特征 N₂ 吸附曲线, 是典型的介孔材料, IV-H3 滞后环也是典型片状材料类型, 与前面 SEM 测试结果一致。**Co-TPBA-S2** 材料的 BET 比表面积为 $140.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 是 **Co-TPBA** ($11.35\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) 的 12 倍多, 说明硫化处理显著的增大了材料的比表面积, 活性位点大大增加。通过孔径分布图分析, **Co-TPBA-S2** 样品呈现出 5-20 nm 的介孔分布特征。大的比表面积促进了活性物质与电解质中 OH⁻ 的充分接触, 显著提高了材料的电荷传输动力学和材料的电化学性能。

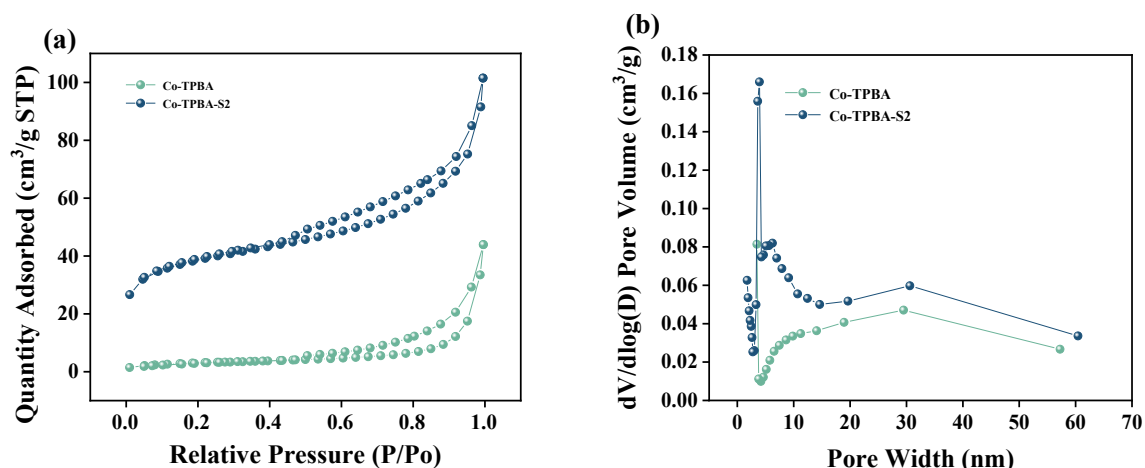


图 3-4 Co-TPBA、Co-TPBA-S2 材料 BET 测试: (a)氮气吸附/脱附等温曲线; (b)孔径分布图

Figure 3-4 BET tests of **Co-TPBA** and **Co-TPBA-S2** materials: (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms; (b) Pore size distribution curves

通过 TEM 对 **Co-TPBA** 的微观结构进行了深入分析。如图 3-5(a)所示, 材料呈现出片状形态, 这与 SEM 图像的观察结果一致。图 3-5(b)展示了 **Co-TPBA-S2** 的 HRTEM 图像, 其中清晰可见有序的晶格条纹, 晶格间距 0.297 nm 对应于 Co_3S_4 的 440 晶面, 图 3-5(c)。间距为 0.423 nm 为 **Co-TPBA** 的 201 晶面, 图 3-5(d)。图 2-5(e-j)展示了元素的 Mapping 分布图, 从中可以观察到 Co、C、S、O 和 N 元素均匀分布在球状纳米片的表面。结合 SEM、XRD、FTIR、TEM、HRTEM、SAED 和 EDS 等多种表征手段的结果, 充分证实了 **Co-TPBA-S2** 材料的成功合成。

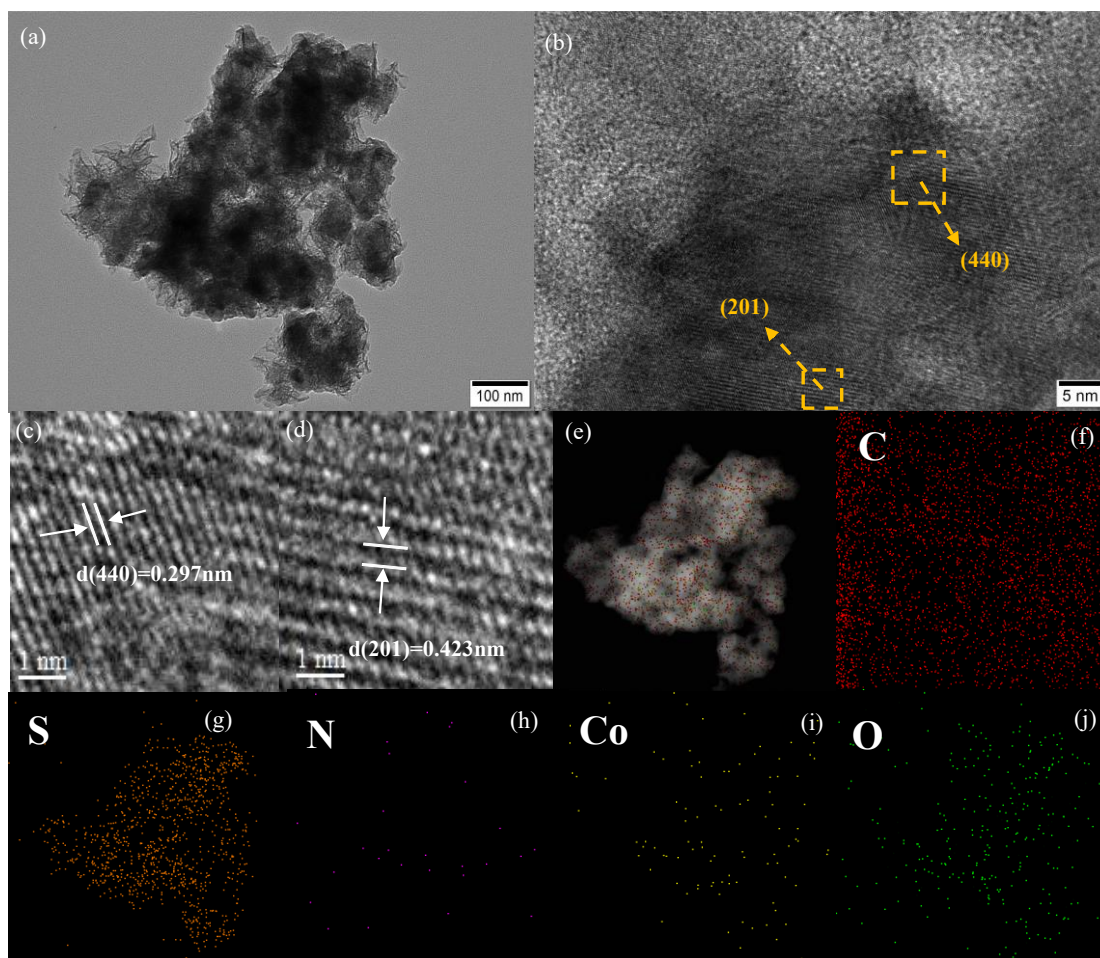


图 3-5 Co-TPBA-S2 的(a)TEM 图; (b)HRTEM 图; (c,d)高分辨透射电镜图; (e-j)mapping 图

Figure 3-5(a) TEM image; (b) HRTEM image; (c,d) HRTEM images; (e-j) Elemental mapping images of Co-TPBA-S2

采用 XPS 进一步对 **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 材料元素的成键方式和化学状态进行分析，从全谱图中可以看出，制备的 **Co-TPBA** 的样品中有 C 1s、N 1s、O 1s、Co 2p 峰，而添加硫脲后 **Co-TPBA-S2** 样品多了 S 2p 峰。图 3-6(b)中的 **Co-TPBA-S2** 的 S 2p 能谱包括位于 163.21 eV 和 164.72 eV 的峰，分别对应于 Co-S 键的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}，这与之前报道的金属硫化物一致。此外，169.37 eV 处的峰与 SO_x-相关，可能是由于材料在空气中暴露后表面氧化所致^[122]。从 3-6(c)图中看出，C 1s 高分辨光谱图中，284.8 eV 为 C-C 的特征峰，286.1 eV 为 C-O 的特征峰，288.6 eV 为 O=C-O 的特征峰，290.8 eV 为 $\pi-\pi^*$ (sat.)对应的峰。在图 3-6(d)，O 1s 的高分辨率 XPS 光谱中，两个材料中 O 存在形式没有明显变化，位于 531.9 eV 处的峰代表 Co-O 键，533.1 eV 出的峰代表 C=O 键的存在。图 3-6(e)

的 Co 2p 高分辨率光谱包含两个自旋轨道态 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2}, **Co-TPBA-S2** 分别为 796.9 eV 和 781.3 eV 的 Co³⁺和 798.2 eV 和 782.6 eV 的 Co²⁺。与 **Co-TPBA** 相比有所偏移可能是产生的 Co₃S₄ 增加对原始 MOF 有所影响。位于 803.4 eV 和 786.7 eV 的峰属于 Co 2p 模式的两个卫星峰。在图 3-6(f) N 1s 高分辨率光谱图中 399.6 eV 和 406.1 eV 的两个峰分别对应于 N-C 峰和 N-Co 峰, 加硫后 Co-N 峰强度有明显减小, 可能与 Co₃S₄ 生成有关。

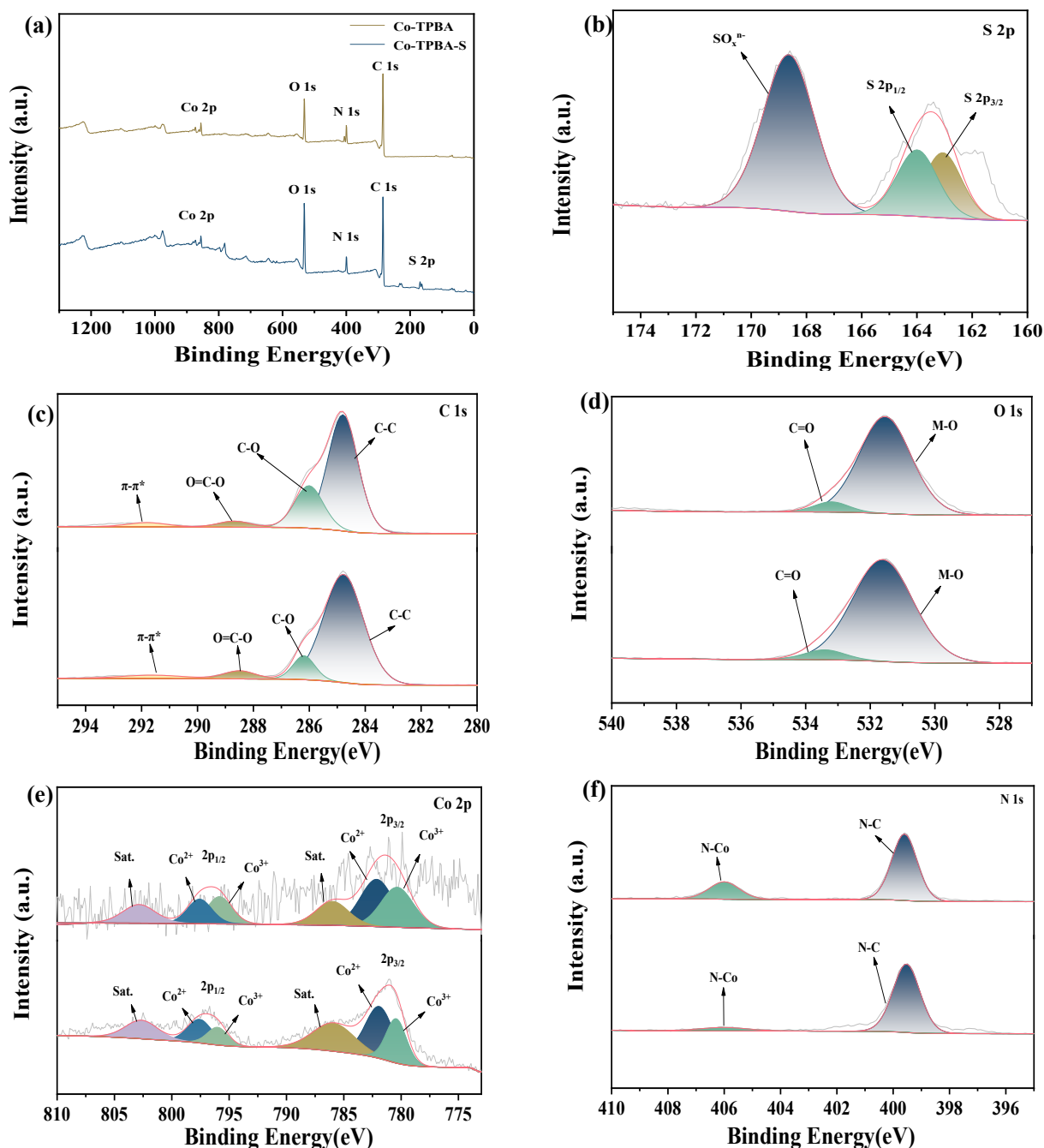


图 3-6(a) **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 的 XPS 全谱图; (b) **Co-TPBA-S2** 的 S 2p 高分辨光谱; (c-f) **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 的 C 1s、O 1s、Co 2p、N 1s 高分辨光谱图

Figure 3-6(a) XPS survey spectra of **Co-TPBA** and **Co-TPBA-S2**; (b) High-resolution S 2p spectrum of **Co-TPBA-S2**; (c-f) High-resolution C 1s, O 1s, Co 2p, and N 1s spectra of **Co-TPBA** and **Co-TPBA-S2**

3.3.2 电化学性能测试

采用三电极体系对所制备材料的电化学性能进行评估,通过前面表征手段结果预期材料将会表现出优异的电化学性能,所有材料均在 1 M KOH 溶液电解质和三电极体系下进行,探究了不同硫脲添加量对材料电化学性能的影响。图 3-7 (a)展示了在 10 mV s^{-1} 扫速下、不同样品的循环伏安(CV)曲线。所有样品有明显的氧化还原峰,可能是 Co(II)到 Co(III)表面氧化还原机理造成,硫化过后的材料的 CV 曲线在氧化还原电位下显示出更高的峰值电流和更大的闭合曲线,表明他们比电容要更高,其中 **Co-TPBA-S2** 的曲线面积最大,说明它的比电容最大。这一性能提升主要归因于材料在合成过程中发生的结构转变,即从光滑片状前驱体转变为表面片状的毛球形貌,从而引入了更多的活性位点,离子传输更快。图 3-7(b-e)展示了不同材料在 $2\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$ 扫速测得的循环伏安曲线。可以看出所有材料的循环伏安曲线均保持了良好的稳定性,未发生明显形变,表明所制备的材料具有可逆性。从图中可见,每种材料在测试过程中均显示出显著的氧化还原峰,显示出明显的赝电容特征,硫脲添加量增大时,循环伏安曲线的积分面积也随之增大,并达到最大值,进一步增加硫脲的量使曲线面积减小,可能是硫脲添加量增加导致离子扩散阻力增大,CV 曲线面积在 **Co-TPBA-S1**、**Co-TPBA-S2** 材料测试中逐渐上升,到了 **Co-TPBA-S3** 材料时又有明显下降,这也证实了这一理论。随着扫描速率的增加,所有材料峰值电流也随之升高,并且从图中可以看出随着扫速的上升,活性材料也发生了极化效应,曲线中氧化峰和还原峰分别朝正向移动和负向移动。这些结果也证实了硫化处理显著改善了前驱体材料的电化学性能,显示了所制备的电极材料在电化学应用具有一定潜力。

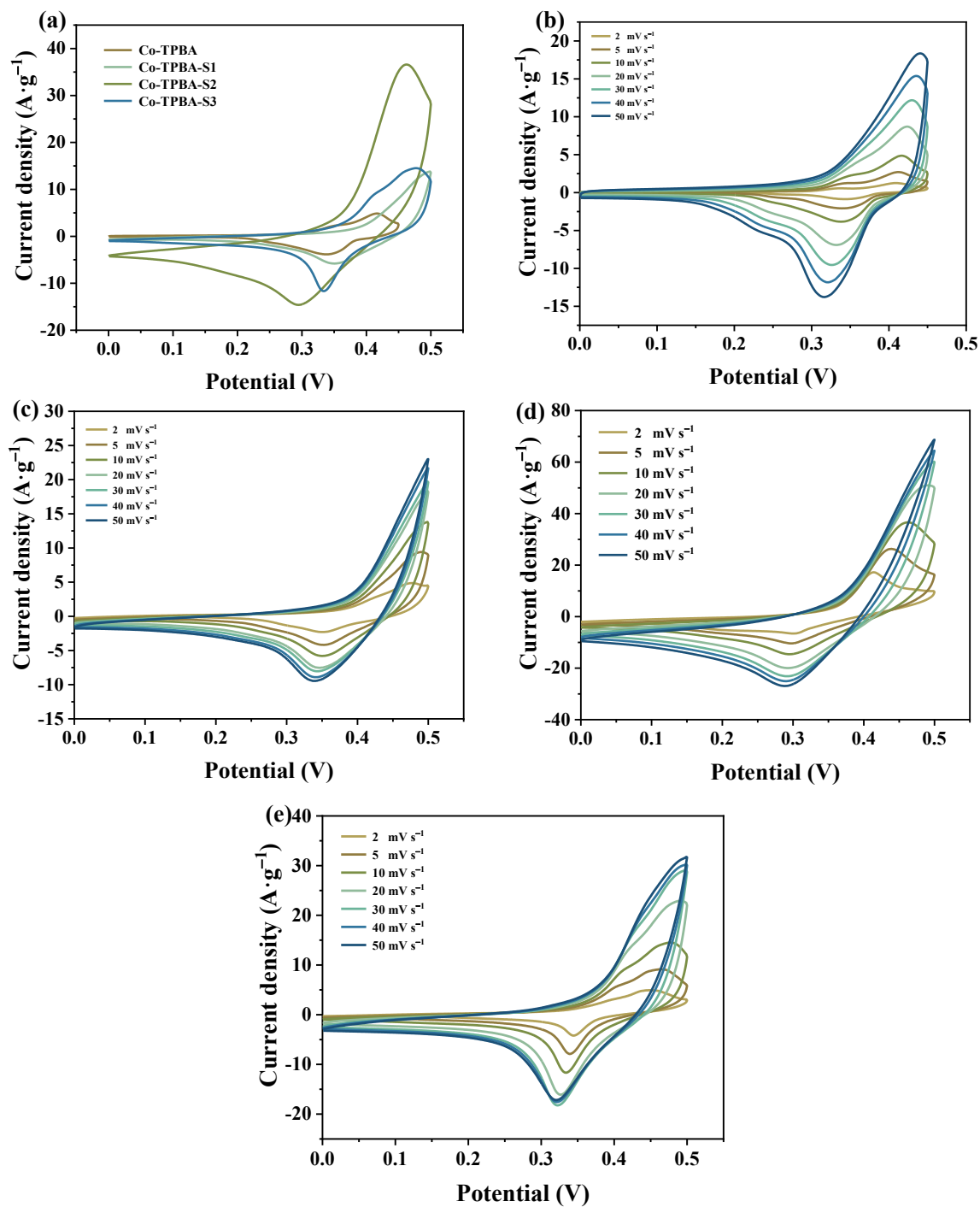


图 3-7(a)不同硫脲添加量样品在 10 mV s^{-1} 扫速下 CV 对比曲线; 不同样品在三电极体系中, 不同扫速下的 CV 曲线: (b) Co-TPBA; (c) Co-TPBA-S1; (d) Co-TPBA-S2; (e) Co-TPBA-S3

Figure 3-7(a) Comparison of CV curves for samples with different thiourea additions at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; CV curves of different samples in a three-electrode system at various scan rates of

(b) Co-TPBA; (c) Co-TPBA-S1; (d) Co-TPBA-S2; (e) Co-TPBA-S3

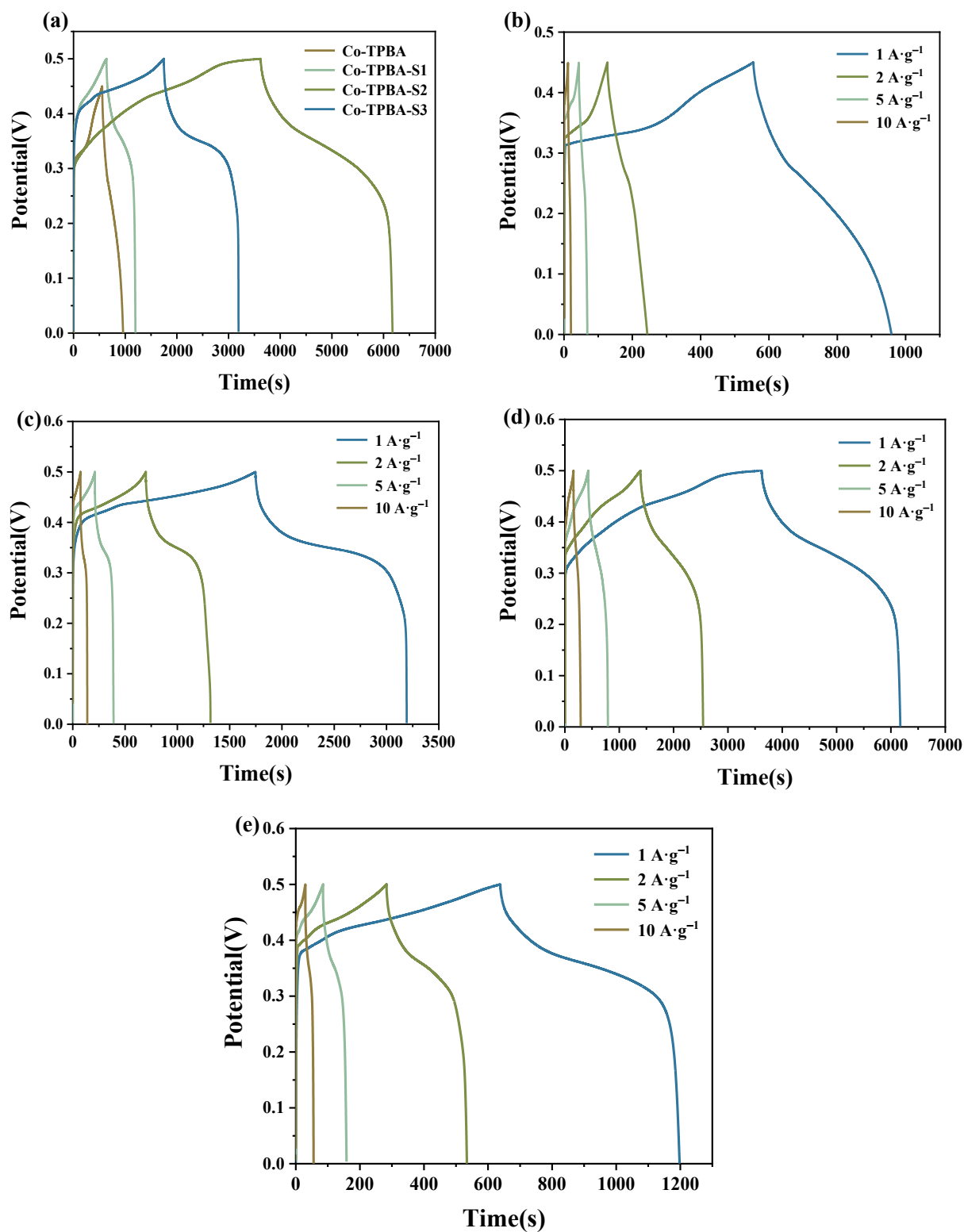


图 3-8(a)不同硫脲添加量样品在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 GCD 对比曲线; 不同电流密度下样品 GCD 曲线; (b-e) Co-TPBA、Co-TPBA-S1、Co-TPBA-S2、Co-TPBA-S3

Figure 3-8(a) Comparison of GCD curves for samples with different thiourea additions at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; GCD curves of samples at different current densities of (b-e) Co-TPBA、Co-TPBA-S1、Co-TPBA-S2、Co-TPBA-S3

图 3-8(a)显示了不同材料在 1 A g^{-1} 电流密度下, 电压范围为 0-0.5V 时的恒电流充放电(GCD)测试结果, 其中比电容取决于电压窗口大小和放电时间。随着硫脲添加量的增加, 电极材料的放电时间呈现先上升后下降的趋势, 其中 **Co-TPBA-S2** 电极材料的放电时间达到最大值。实验数据显示, **Co-TPBA-S2** 电极材料的放电时间最长, 达到 2549.6 s; 而 **Co-TPBA** 电极材料的放电时间明显较短, 与其他硫化处理的复合电极材料相比存在显著差距(**Co-TPBA-S1**、**Co-TPBA-S3** 及 **Co-TPBA** 的放电时间分别为 1450.6 s、559.8 s、和 403.8 s)。

根据公式(1-1)算出所有样品比电容, **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S1**、**Co-TPBA-S2**、**Co-TPBA-S3** 的比电容分别为 897.3、2901.2、5099.2、1119.6 F g^{-1} 。**Co-TPBA-S2** 表现出最长的放电时间和最高的比电容。与之前测试 CV 曲线积分面积相对应, 这种优异的性能归因于 MOF 前驱体与硫化物之间的协同作用, 从而增强了复合材料的整体功能。图 3-8(b-e)展示了不同硫脲添加量的材料在 1、2、5、10 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线, 从图中可以看到材料都有细长的平台, 进一步证明了所制备材料的赝电容特性。

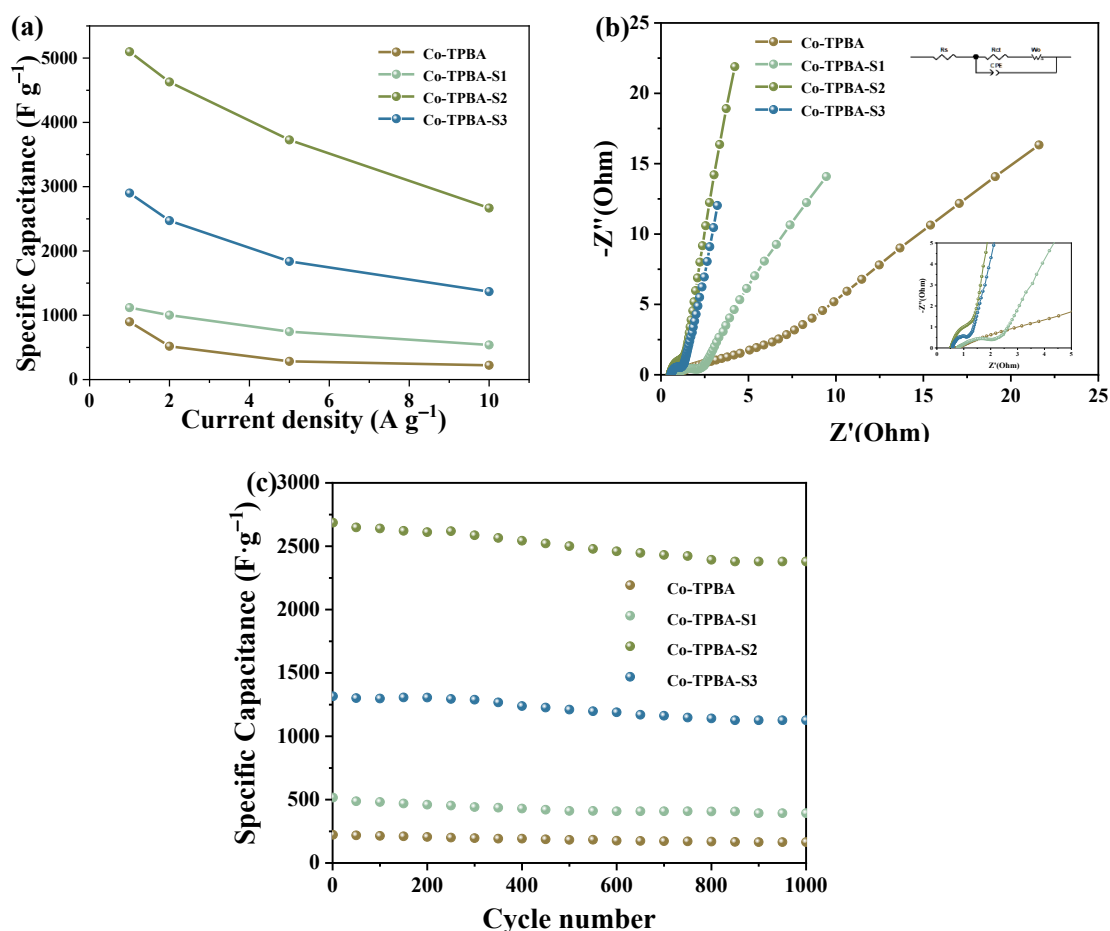


图 3-9 不同硫脲添加量的材料: (a)倍率性能图; (b)阻抗图; (c)10 A g⁻¹ 电流密度下循环稳定性测试图

Figure 3-9 Materials with different amounts of thiourea added: (a) Rate performance chart; (b) Impedance chart; (c) Cycle stability test chart at 10 A g⁻¹ current density

图 3-9(a) **Co-TPBA** 和硫化后的复合材料的倍率性能图。相较于 **Co-TPBA** 来说,加硫后的材料的倍率性能要明显由于前驱体。接着通过交流阻抗谱测试研究了所制备材料的电荷转移机制, 3-9(b)显示了制备的不同材料的阻抗对比图, 低频区域通常表现为一条斜率线, 反映了电极材料的电容特性及离子扩散行为。高频区域的半圆表征了电极表面电化学反应的动力学特性。通过拟合, 可以得到不同材料相关的电化学参数, 从而深入分析电极材料的电荷传输机制和界面特性。数据显示, **Co-TPBA-S2** 的 R_s (0.56 Ω) 最小, 这可能是由于生成的 Co_3S_4 与 **Co-TPBA** 之间的协同作用降低了材料的 R_s , 也表示该材料制备的电极具有更高的电导率。接下来, 材料在 10 A g⁻¹ 的电流密度下经历了 1000 次 GCD 循环, 以评估其循环稳定性, **Co-TPBA-S2** 表现出最佳的稳定性, 比电容保持率高达 88.6%。

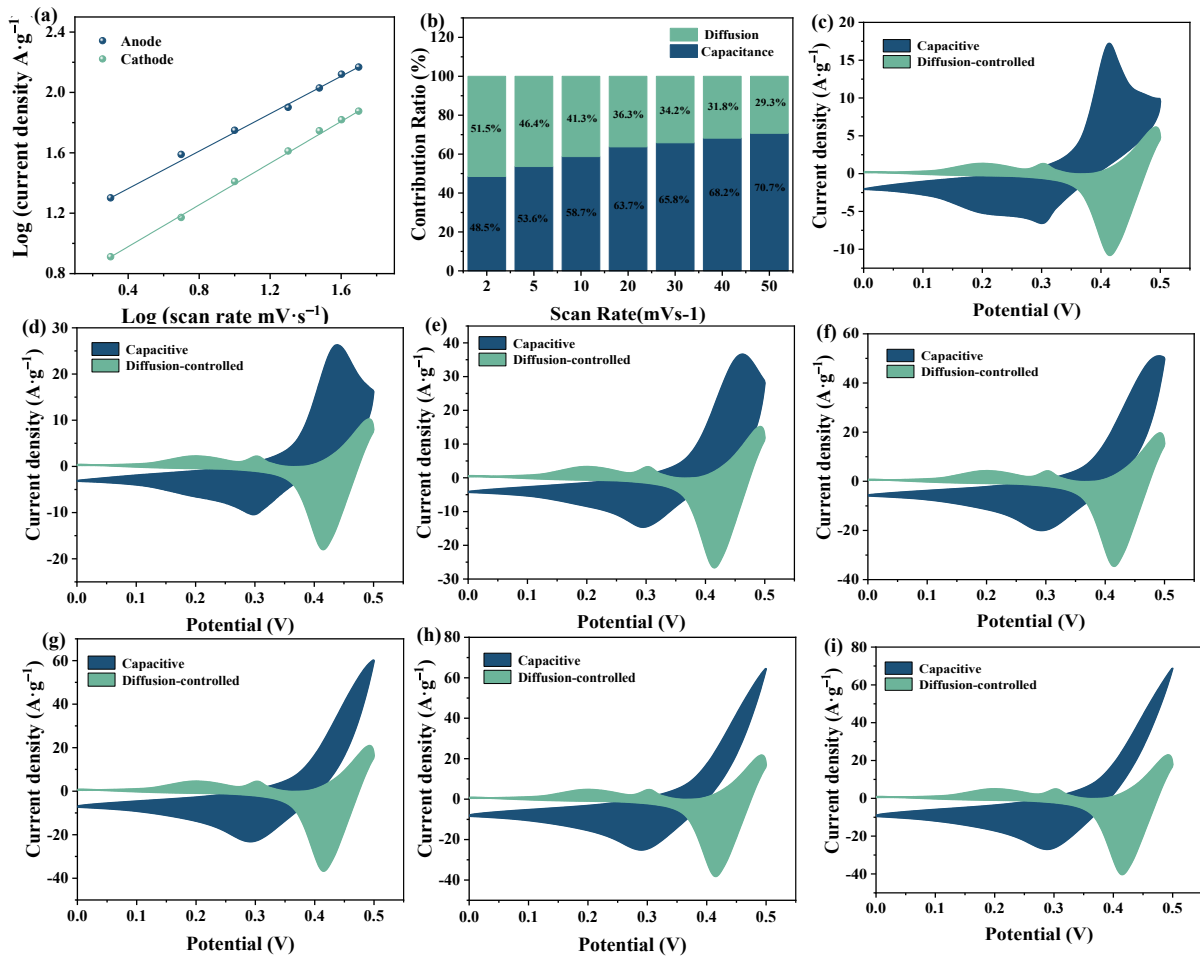
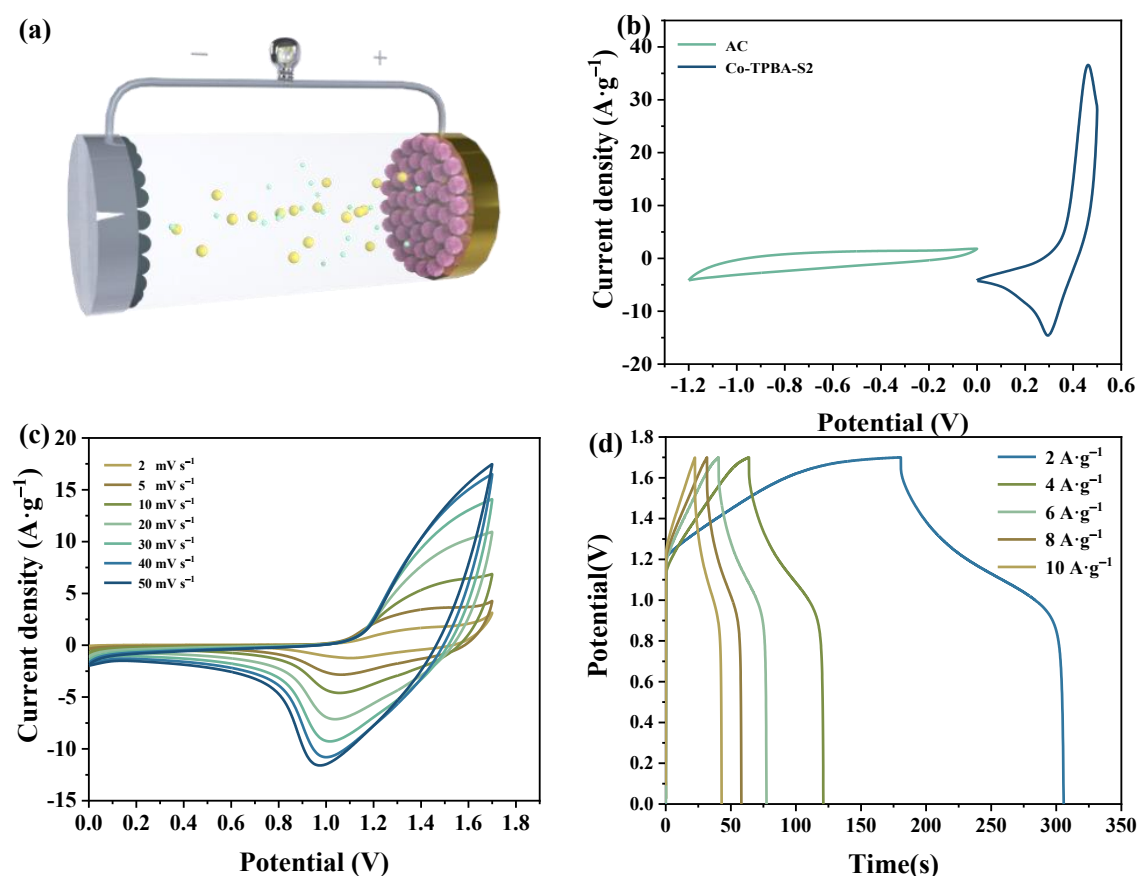


图 3-10 **Co-TPBA-S2** (a)线性拟合后不同峰电流下 b (斜率)的值; (b)不同扫速下 **Co-TPBA-S2** 的赝电容贡献率; (c-i) $2-50 \text{ mVs}^{-1}$ **Co-TPBA-S2** 表面电容贡献图

Figure 3-10 **Co-TPBA-S2**: (a) b -values (slopes) after linear fitting at different peak currents; (b) pseudocapacitive contribution ratios of **Co-TPBA-S2** at different scan rates; (c-i) surface capacitive contribution plots of **Co-TPBA-S2** at $2-50 \text{ mV s}^{-1}$

基于上述测试结果,在不同 CV 扫描速率下,利用 CV 曲线对电极材料的电荷转移动力学行为进行了研究。分析了 **Co-TPBA-S2** 的反应动力学。具体公式参考公式(2-4、2-5、2-6)。如图 3-10(a)所示, **Co-TPBA-S2** 电极在不同峰值电流下的 b 值分别为 0.61 和 0.69, 结果证明了所制备的复合材料中的电荷存储过程涉及表面电容和扩散控制的协同作用,属于混合电荷存储模式。

图 3-10(b)为不同扫速下, **Co-TPBA-S2** 材料表面电容控制和扩散控制百分比对比图。图 3-10(c-i)为 $2-50 \text{ mV s}^{-1}$ 不同扫速下 **Co-TPBA-S2** 表面电容贡献图,在扫描速率从 2 mV s^{-1} 逐步提高到 50 mV s^{-1} 的过程中, **Co-TPBA-S2** 电极在总反应过程中表面电容的贡献比例从 48.5% 上升到 70.7%, 而扩散控制的贡献比例从 51.5% 下降到 29.3%。这说明了在充放电时电极上进行了快速的氧化还原反应。



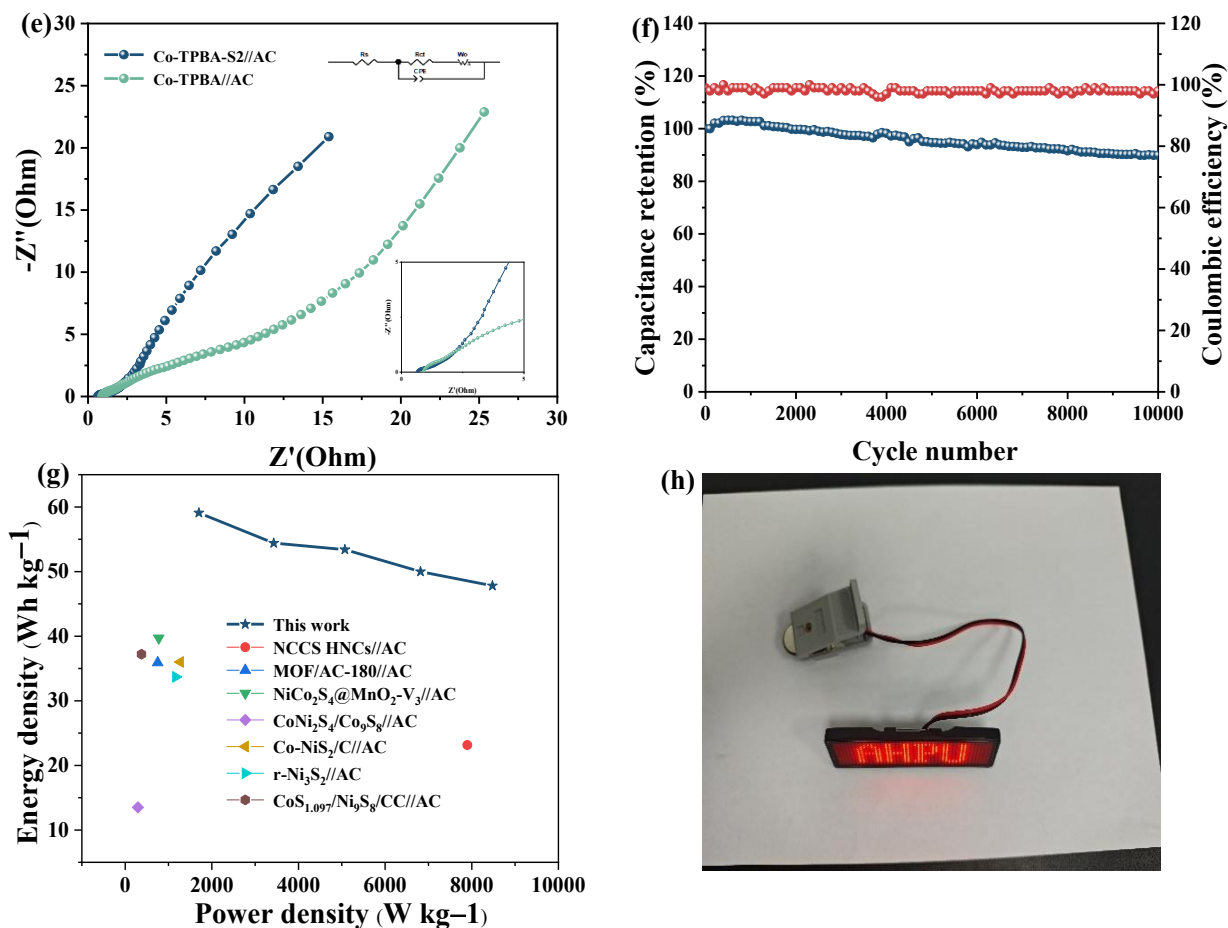


图 3-11(a) Co-TPBA-S2//AC 模型图; (b) Co-TPBA-S2 和活性炭在 10 mV s^{-1} 条件下的 CV 曲线; (c) Co-TPBA-S2//AC 在不同扫速下的 CV 曲线; (d) Co-TPBA-S2//AC $2\text{-}10 \text{ A g}^{-1}$ 的 GCD 曲线图; (e) Co-TPBA-S2//AC、Co-TPBA //AC 的阻抗图 (两个插图分别为其放大图和模拟电路图); (f) Co-TPBA-S2//AC 在 10 A g^{-1} 时的循环稳定性测试图; (g) Co-TPBA-S2//AC 与文献报道的类似超级电容器的 Ragone 对比图; (h) Co-TPBA-S2//AC 点亮小灯泡

图

Figure 3-11(a) Schematic diagram of the Co-TPBA-S2//AC model; (b) CV curves of Co-TPBA-S2 and activated carbon at 10 mV s^{-1} ; (c) CV curves of Co-TPBA-S2//AC at different scan rates; (d) GCD curves of Co-TPBA-S2//AC at $2\text{-}10 \text{ A g}^{-1}$; (e) Impedance spectra of Co-TPBA-S2//AC and Co-TPBA//AC (insets show the magnified view and equivalent circuit diagram); (f) Cycling stability test of Co-TPBA-S2//AC at 10 A g^{-1} ; (g) Ragone plot comparing Co-TPBA-S2//AC with previously reported similar supercapacitors; (h) Image of Co-TPBA-S2//AC powering a small light bulb

将 **Co-TPBA-S2** 与 AC 分别作为非对称超级电容器的正极与负极, 电解液为 6 mol L^{-1} 氢氧化钾, 构建了 **Co-TPBA-S2//AC** 非对称超级电容器来评估它的实际应用能力。通过电荷平衡原理计算得出 AC 的质量。首先, 从图 3-11(a)可以看出, 该装置的充放电过程包括 **Co-TPBA-S2** 材料的氧化还原和 AC 材料电荷的积累过程。图 3-11(b)是在 10 mV s^{-1} 的扫速下 AC 和 **Co-TPBA-S2** 的 CV 曲线。图 3-11(c)展示了 **Co-TPBA-S2//AC** 在 $0-1.7 \text{ V}$ 电压范围内, 扫描速率从 2 到 50 mV s^{-1} 时的循环伏安曲线, 曲线呈现类矩形形状并伴有明显的氧化还原峰, 说明所制备的 **Co-TPBA-S2//AC** 是赝电容与双电层的协同作用机制。图 3-11(d)为 **Co-TPBA-S2//AC** 非对称超级电容器在 $2-10 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线, 根据放电时间计算出对应比电容分别为 147.1 、 135.5 、 133.1 、 124.6 、 119.2 F g^{-1} 。其在 2 A g^{-1} 的电流密度下最大比电容为 147.1 F g^{-1} 。如图 3-11(e)为 **Co-TPBA-S2//AC** 的阻抗图, 小图分别为等效电路图和局部放大图, 从图中可以看到 **Co-TPBA-S2//AC** 在高频区的 R_s 明显小于 **Co-TPBA//AC**, **Co-TPBA-S2//AC** 的等效欧姆电阻为 0.64Ω , 这反映了其较小的内阻和优异的离子传输性能。

在 10 A g^{-1} 的电流密度下, 对 **Co-TPBA-S2//AC** 器件进行了一万次循环的稳定性测试。如图 3-11(g), 结果显示, 在前 1500 次循环中, 超级电容器的比电容呈现上升趋势, 这可能是由于初始循环过程中电极材料的活化效应。经过一万次循环后, 器件的比电容仍能保持在初始电容的 89.9% , 表现出较好的循环稳定性。如图 3-11(g)所示, 该器件在功率密度为 1700.4 W kg^{-1} 时, 能量密度达到 59.1 Wh kg^{-1} ; 即使在功率密度提升至 8476.8 W kg^{-1} 时, 仍能提供 47.8 Wh kg^{-1} 的能量密度。这一性能优于许多已报道的超级电容器器件^[88,160-165]。综上所述, **Co-TPBA-S2** 在超级电容器电极材料中显示出优异的电化学性能, 包括高循环稳定性、高能量密度和高功率密度, 表明其在储能应用中具有广阔的前景。

3.3 本章小结

在本章节中, 通过两步水热法成功制备了 **Co-TPBA** 衍生的复合材料 **Co-TPBA-S**。首先, 在泡沫镍上原位生长 **Co-TPBA**, 随后通过硫脲硫化处理, 得到具有更高比表面积和更多活性位点的 **Co-TPBA-S2** 材料。与原始 MOF 相比, 硫化后的材料显著改善了电极材料的反应动力学性能, 展现出更高的比电容和更优

异的循环稳定性。在 1 A g^{-1} 的电流密度下, **Co-TPBA-S2** 的比电容达到 5099.2 F g^{-1} 。将 **Co-TPBA-S2** 作为正极与活性炭负极组装成扣式超级电容器后, **Co-TPBA-S2//AC** 在 2 A g^{-1} 电流密度下的比电容为 147.1 F g^{-1} 。此外, 该器件在功率密度为 1700.4 W kg^{-1} 时, 能量密度达到 59.1 Wh kg^{-1} , 并且在经过 10000 次循环后, 容量保持率仍高达 89.9%。

本研究为合成高性能 MOF 衍生物作为电极材料提供了可行的方案和设计思路, 展示了其在超级电容器领域的潜在应用价值。

第 4 章 Co-BPDC、Co-TPBA 及其衍生硫化物作为柔性超级电容器正极的应用

4.1 引言

开发风能、太阳能、潮汐能等清洁能源是解决能源危机的有效途径。风能和太阳能高度依赖地理和自然条件,导致能量输出不稳定,因此需要开发储能装置^[166,167]。超级电容器作为储能装置,兼具传统电容器和化学电池的特性。由于它比传统电池具有更高的功率密度、更快的充放电速度和更长的使用寿命,因此引起了广泛关注^[168,169]。通常,超级电容器的结构包括正极和负极两个电极,中间由电解质(有机/水性)和隔膜隔开,隔膜允许离子传输,同时保持电极彼此电隔离。根据电荷存储机制,它们被分为电化学双层超级电容器(EDLC)和伪电容器^[170-172]。由于静电吸引吸附电解质离子,电荷存储在 EDLC 中,从而形成两个带电层,称为双层。在电极/电解质界面(EI)上,赝电容器通过快速可逆的法拉第氧化还原反应来储存电荷。根据方程 $E = 1/2 CV^2$, 可以通过增加电极活性材料的比电容(C)和/或电压窗口(V)来提高超级电容器的能量密度(E)^[173-175]。

为了提高超级电容器的比电容,许多材料已被用作正极活性材料^[176-178]。金属有机骨架(MOF)由于其优异的性能(包括可调节性、孔隙率和广阔的表面积)而备受关注,然而,大多数原始 MOF 存在电子电导率低、化学稳定性差等问题^[179,180]。金属硫化物具有一系列理想的特性,这些特性对电化学相关应用非常有益,包括高比容量、高光敏性、更丰富的氧化还原位点以及更好的导电性^[181,182]。通过对 MOF 进行硫化处理,可以获得金属硫化物^[183]。由 MOF 衍生的金属硫化物可以继承原始 MOF 的大比表面积和高孔隙率的特性,同时兼具金属硫化物的优异导电性、机械性能和热稳定性^[165,184]。

可穿戴智能电子产品的蓬勃发展推动了对柔性电子储能设备的需求,如电子皮肤、健康监测生物电子、生物传感器、可穿戴智能纺织品和柔性显示器,这些设备非常受欢迎^[185-189]。随着研究的不断深入和多样化,一些功能性 SC 已被设计出来,一般认为柔性(FSC)需要具备基本的柔性力学性能(例如可折叠、可弯曲、可拉伸、可压缩等一种或多种)^[190-192]。

电解质作为柔性电容器中的关键组成部分，其离子电导率和电压窗口等特性对器件的整体性能具有决定性影响。具体而言，电解质的离子电导率直接影响电容器的充放电速率和能量转换效率，而电压窗口则决定了电容器的工作电压范围和能量密度^[193-195]。在电源中，液体电解质具有强离子电导率，但电位范围有限，并且与泄漏、腐蚀和爆炸等负面问题有关。因此，许多研究人员研究了在超级电容器中用固体电解质取代液体电解质^[196,197]。与液体电解质相比，固体电解质具有多种优势，包括易于处理而不会溢出危险液体从而对生态友好、生产原理和方式简单、电位更大、内部腐蚀低以及包装灵活^[198-200]。

PVA/KOH 凝胶电解质具有高的离子导电性、优异的机械强度和化学稳定性，易于加工且成本低廉，而且有电化学稳定性好和可调控性等优势，使其在超级电容器领域应用广泛。本章考虑到上述问题，前两章的基础上，以前期制备的材料为正极，PVA/KOH 凝胶为柔性电解质，使用活性炭作为负极材料，制备了一系列非对称柔性超级电容器，对其进行了一系列电化学测试，考虑到凝胶电解质可弯曲的特性，继续对其进行在不同弯曲角度下的电化学测试，结果显示柔性超级电容器在不同角度下的电化学性能均无太大变化，这显示所制备的柔性超级电容器具有良好的柔韧性，具有较好的应用前景。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品及设备

表 4-1 列出了本实验过程中使用的所有药品和试剂。

表 4-1 实验药品及试剂

Table 4-1 Experimental pharmaceuticals and reagents		
药品及试剂名称	化学分子式	生产厂商
聚乙烯醇	$[C_2H_4O]_n$	上海泰坦科技股份有限公司
4,4'-联苯二甲酸	$C_{14}H_{10}O_4$	上海泰坦科技股份有限公司
4-(2,2':6',2''-三联吡啶)- 4'-苯甲酸	$C_{22}H_{15}N_3O_2$	上海泰坦科技股份有限公司
硫脲	NH_2CSNH_2	上海泰坦科技股份有限公司

氢氧化钾	KOH	上海阿拉丁生化股份有限公司
六水硝酸钴(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	上海泰坦科技股份有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	上海泰坦科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	上海泰坦科技股份有限公司
硝酸	HNO_3	国药集团化学试剂有限公司
乙炔黑	C	Sigma-Aldrich
聚四氟乙烯	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	Sigma-Aldrich
泡沫镍	Ni	昆山广嘉源新材料有限公司

本文实验过程中所用实验仪器及设备如表 4-2 所示。

表 4-2 实验仪器及设备

Table 4-2 Experimental instruments and equipments

仪器及设备名称	型号	生产厂商
电子天平	ZLT305STS	上海赞维衡器有限公司
磁力搅拌器	85-2	金坛市杰瑞尔电器有限公司
超声清洗机	KS-5200	昆山洁力美超声仪器有限公司
恒温干燥箱	DHG-9140A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6020A	上海力辰邦西仪器科技有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司

4.2.3 材料的合成

(1) **Co-BPDC、Co-BPDC-S3** 的合成：参考 2.2.3 材料的合成。

(2) **Co-TPBA、Co-TPBA-S2** 的合成：参考 3.2.3 材料的合成。

(3) 负极活性碳制备：将活性炭(AC)与乙炔黑导电剂、粘结剂 PTFE(聚四氟乙烯) 按 8:1:1 的比例混合，在研钵中研磨 30 分钟，再滴加异丙醇研磨 15 min，研磨形成浆料，在泡沫镍上涂覆这种浆液，作为活性碳负极。

(4) PVA/KOH 凝胶电解质制备：首先，量取 30 mL 去离子水，将 4.56 g 聚乙烯醇(PVA)加入水中，在 80°C 水浴条件下持续搅拌约 1 小时，直至溶液呈现均匀透明状态。接着，取 6.39 g 氢氧化钾(KOH)加入 10 mL 去离子水中进行溶解，待

溶液变稠后,采用胶头滴管将预先配置的 KOH 溶液以逐滴方式缓慢加入 PVA 凝胶溶液中。在滴加过程中,通过磁力搅拌器以恒定转速持续搅拌,确保 KOH 溶液与 PVA 凝胶充分混合。最终获得具有良好均质性和透明度的 PVA/KOH 凝胶电解质。待凝胶冷却至室温后,将其均匀涂覆在塑料薄膜上,涂覆过程中需避免气泡产生。接着,安装电极片,并在电极表面再涂覆一层凝胶,静置片刻后轻轻挤压,以确保电极与凝胶充分接触。

4.2.4 柔性超级电容器电化学性能测试

在本实验中,制备的凝胶聚合物被用于柔性超级电容器的电解质,其电化学性能的测试均基于两电极系统。采用两电极系统的主要原因在于其更贴近实际应用环境,因而具有较高的参考意义。

柔性超级电容器的电化学测试包括循环伏安测试、恒电流充放电测试、柔性阻抗测试以及循环稳定性测试。具体见 2.2.4 电化学性能测试。

4.3 结果与讨论

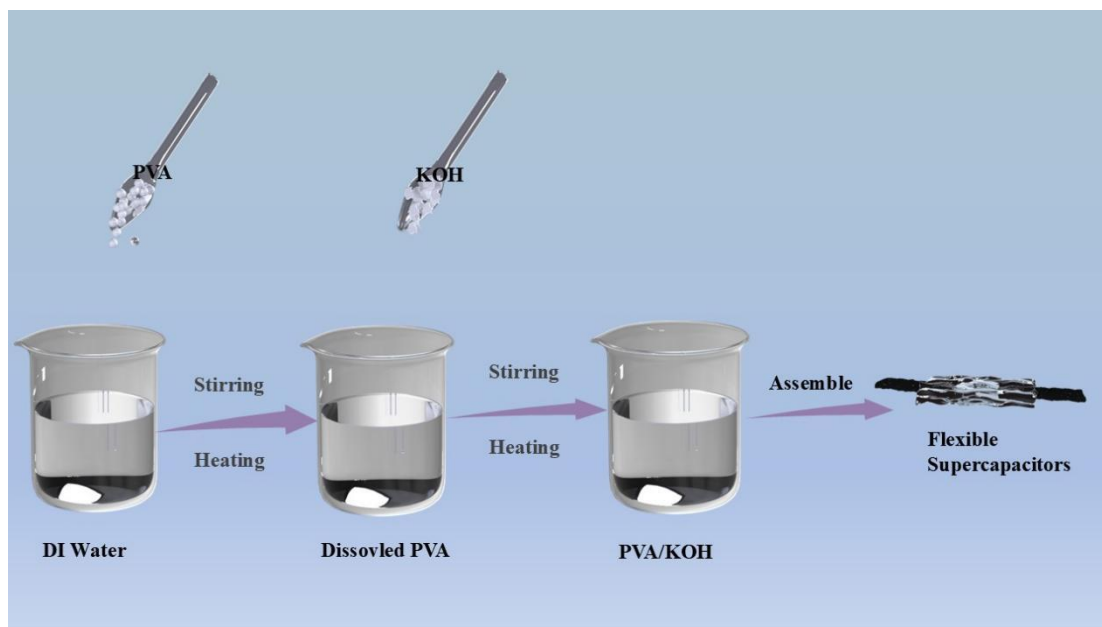


图 4-1 柔性超级电容器的制备路线

Figure 4-1 Preparation Route for Flexible Supercapacitors

柔性超级电容器制备流程图如 4-1 所示，首先通过在去离子水中通过加热搅拌溶解聚乙烯醇，完全溶解后逐滴加入配好的 KOH 溶液，待两者搅拌完全，冷却，然后在塑料膜上涂一层 PVA/KOH 电解质，安装好正负电极，再涂一层 PVA/KOH。然后进行电化学测试。

由于拉伸和压缩是最常见且最基本的形变形式，水凝胶电解质需要具备理想的拉伸强度和压缩强度。理想的极限拉伸应力和断裂应变相辅相成，避免了拉伸时水凝胶电解质内部结构的断裂或裂开，这赋予了水凝胶电解质承受大变形的能力。如图 4-2(a-c)为 PVA/KOH 凝胶电解质的原始状态、扭曲和拉伸的过程图，从图中可以看出所制备的 PVA/KOH 凝胶具有优异的柔韧性，并且它可以承受拉伸、扭曲和挤压变形。

作为超级电容器的电解质，PVA/KOH 凝胶电解质老化一直是他的一个重要问题，如图 4-2(d-f)分别是所制备的凝胶电解质刚暴露在空气中、暴露在空气中 3 天和一个星期的图片，可以看出随着时间的推移，PVA/KOH 凝胶电解质体积逐渐变小、表面也有失水现象、颜色也发生了改变，可能会导致机械性能下降：表现为拉伸强度和压缩强度降低，直接影响电解质的耐用性和结构稳定性。离子电导率降低：老化导致离子传输效率下降，进而影响电池的充放电效率和容量表现。界面稳定性问题：电解质与电极之间的界面可能发生劣化，引发内部短路或容量衰减，从而损害电池的整体性能和寿命。

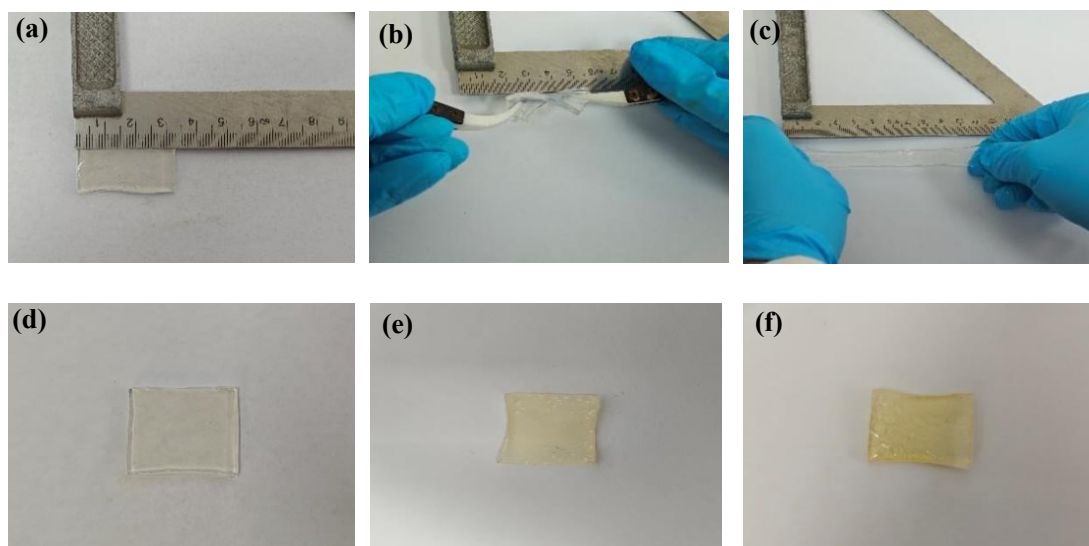


图 4-2(a-c)照片显示了 PVA/KOH 原始状态、扭曲、拉伸过程; (d-f) PVA/KOH 凝胶随时间老化过程

Figure 4-2(a-c) Photographs showing the PVA/KOH gel in its original state, under twisting, and during stretching; (d-f) Aging process of PVA/KOH gel over time

4.3.1 Co-BPDC 及 Co-BPDC-S3 作柔性超级电容器正极及电化学测试

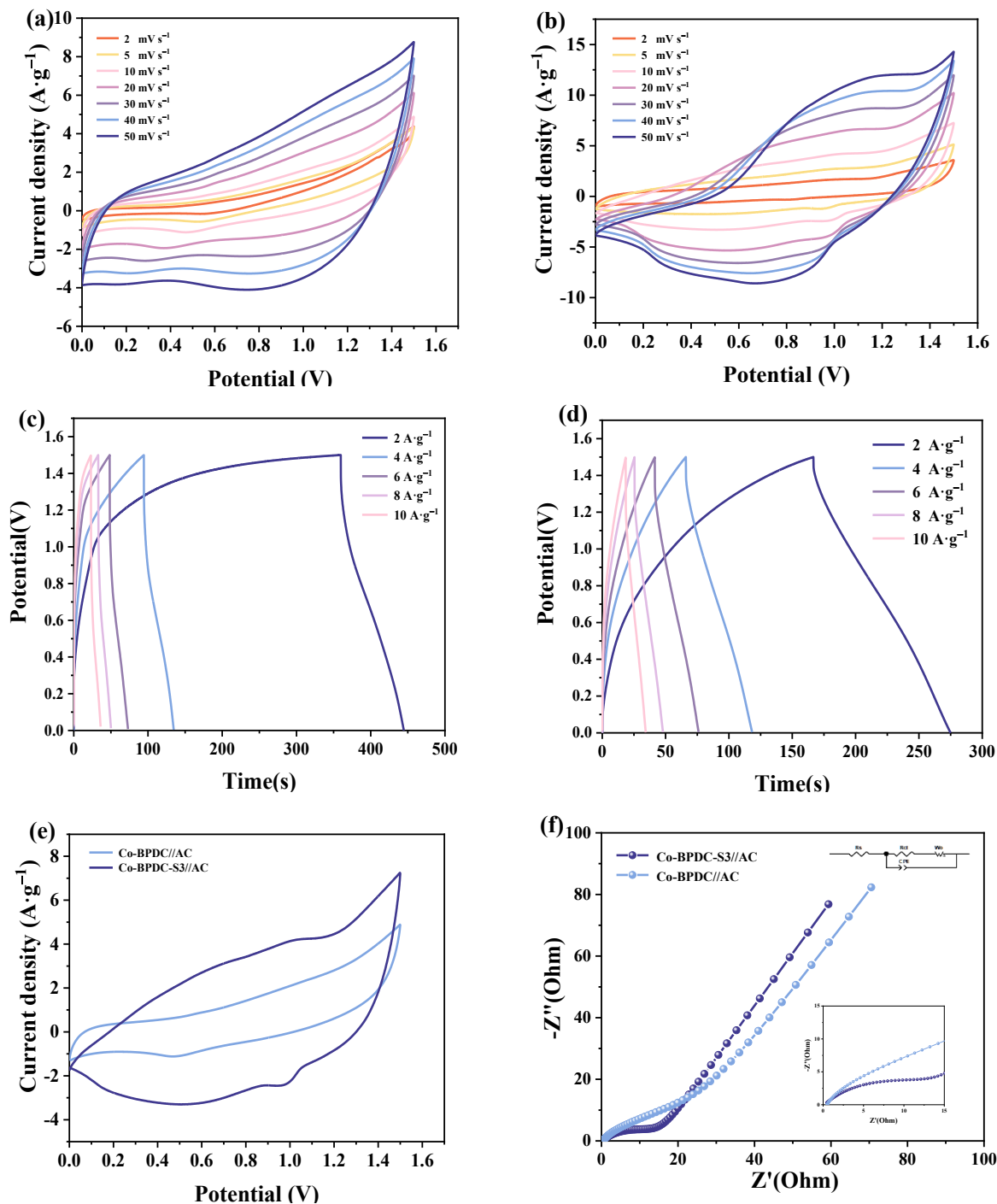


图 4-3 2-50 mV s^{-1} 扫速下循环伏安曲线图: (a) **Co-BPDC//AC** 柔性超级电容器和(b) **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器; 2-10 A g^{-1} 电流密度下恒电流充放电曲线图: (c) **Co-BPDC//AC** 柔性超级电容器和(d) **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器; (e) **Co-BPDC-S3//AC** 和 **Co-BPDC//AC** 柔性超级电容器在 10 mV s^{-1} 扫速下 CV 曲线对比图; (f) **Co-BPDC//AC** 与 **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器阻抗对比图

Figure 4-3 Cyclic voltammetry (CV) curves at scan rates of 2-50 mV s^{-1} : (a) **Co-BPDC//AC** flexible supercapacitor and (b) **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitor; Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves at current densities of 2-10 A g^{-1} : (c) **Co-BPDC//AC** flexible supercapacitor and (d) **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitor; (e) Comparison of CV curves for **Co-BPDC-S3//AC** and **Co-BPDC//AC** flexible supercapacitors at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; (f) Impedance comparison of **Co-BPDC//AC** and **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitors

以 PVA/KOH 为电解质、活性炭(AC)为负极, **Co-BPDC**、**Co-BPDC-S3** 分别组装了 **Co-BPDC//AC**、**Co-BPDC-S3//AC** 柔性非对称超级电容器, 为了评估制备的柔性器件的性能, 采用了一系列电化学手段对其进行了性能测试。首先, 如图 4-3(a,b) 显示了在 0-1.5V 电压范围和 2-50 mV s^{-1} 扫描速率下, **Co-BPDC//AC**、**Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器的循环伏安曲线。显然, 在低扫速下, CV 曲线保持了良好的矩形形状, 表明其具有理想的电容特性。然而, 随着扫描速率的逐渐增加, CV 曲线逐渐变宽和增高, 具有出色的倍率性能和良好的电化学可逆性。氧化还原峰也开始出现, 这与 CV 测试的电位动态扫描有关。在低扫速下, 扩散半径较大且扩散时间较长, 导致扩散贡献较高, CV 曲线更接近矩形。相反, 随着扫速的增加, 扩散半径变小, 扩散时间变短, 导致扩散贡献降低。然而, 电容控制贡献不受扫速影响, 在高扫速下, 电容控制贡献的百分比逐渐占据主导地位, 从而导致 CV 曲线中出现氧化还原峰。图 4-3(c,d)显示了所制备的 **Co-BPDC//AC** 和 **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器在 0-1.5 V 的电压范围下在 2、4、6、8、10 A g^{-1} 不同电流密度下的恒电流充放电曲线。分别为 112.1、107、99.2、92.8、90 F g^{-1} 和 144.1、139.2、138.8 120.5、107.3 F g^{-1} 。**Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器在每个电流密度下的比电容均大于 **Co-BPDC//AC**, 表明它的电化学性能更好。可能是生成的硫化物 Co_3S_4 与 MOF 相互作用, 降低了电极内阻, 促进了离子的传输。CV 曲线的积分面积与比电容也有正相关的联系, 图 4-3(e)为

Co-BPDC//AC 和 **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器在 10 mV s^{-1} 扫描速率下的 CV 曲线对比图，图中显示 **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器 CV 曲线积分面积和电流响应较大，这意味着有更大的比电容，与上述 GCD 测量结果一致。接着对所制备的柔性超级电容器进行阻抗测试，如图 4-3(f) **Co-BPDC//AC**、**Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器的阻抗图所示，**Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器在图中的低频区域斜率明显高于 **Co-BPDC//AC**，这表明它离子迁移率较快，而且 **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器的等效欧姆电阻也小于 **Co-BPDC//AC** 仅为 0.46Ω ，这表明其内阻较低，有利于离子的快速传输。

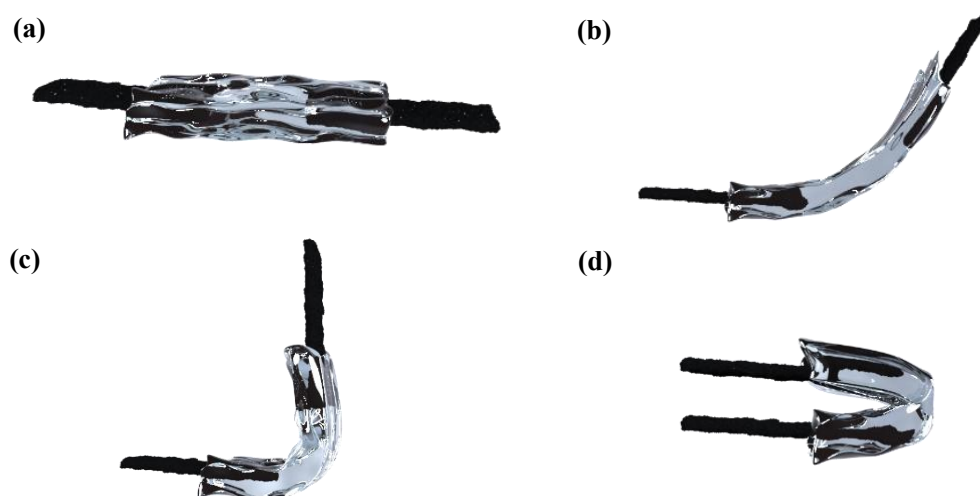


图 4-4 非对称柔性超级电容器装置折叠 0° 、 45° 、 90° 、 180° 原理示意图

Figure 4-4 Schematic diagram illustrating the folding principles of an asymmetric flexible supercapacitor device at 0° , 45° , 90° , and 180°

柔性超级电容器相较于传统超级电容器，其最显著的优势在于兼具优异的电化学性能和良好的机械柔性。这些性能使其能够承受反复弯曲、折叠甚至拉伸等机械形变，同时保持稳定的电化学性能。为了评估机械形变对柔性超级电容器电化学性能的影响，通过将柔性超级电容器分别弯折至 45° 、 90° 、 180° 等不同角度，随后对其进行 CV 和 GCD 测试：记录 CV 曲线并计算比电容值，通过对比不同弯曲角度下的 CV 曲线形状、比电容值和电容保持率，可以分析弯曲角度对器件电化学性能的影响程度。折叠示意图如图 4-4 所示。

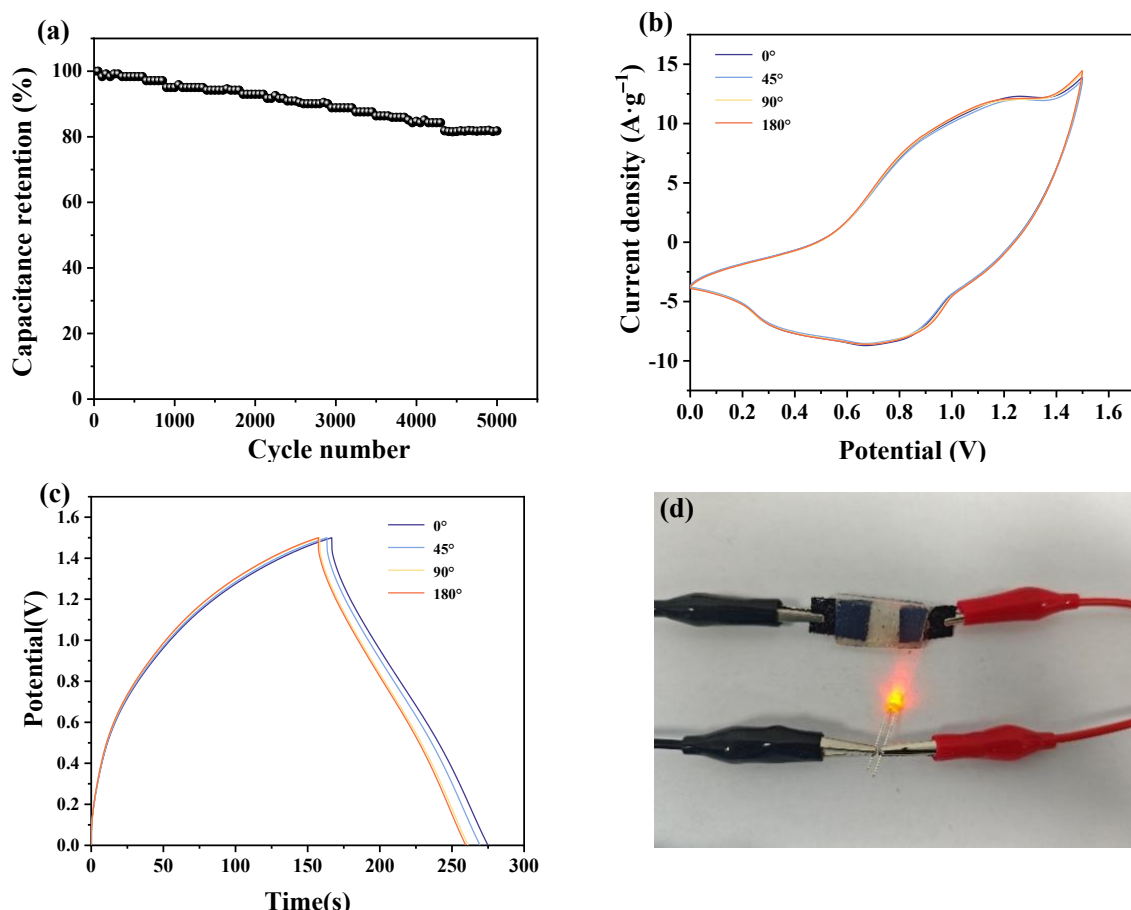


图 4-5 (a) **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器的循环图; (b) **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器在不同弯曲角度下 CV 曲线; (c) **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器不同弯曲角度下在 2 A g⁻¹ 电流密度下的比电容对比图; (d) **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器点亮小灯泡图

Figure 4-5 (a) Cycling performance of the **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitor; (b) CV curves of the **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitor at different bending angles; (c) Comparison of specific capacitance of the **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitor at different bending angles under a current density of 2 A g⁻¹; (d) Demonstration of the **Co-BPDC-S3//AC** flexible supercapacitor powering a small light bulb

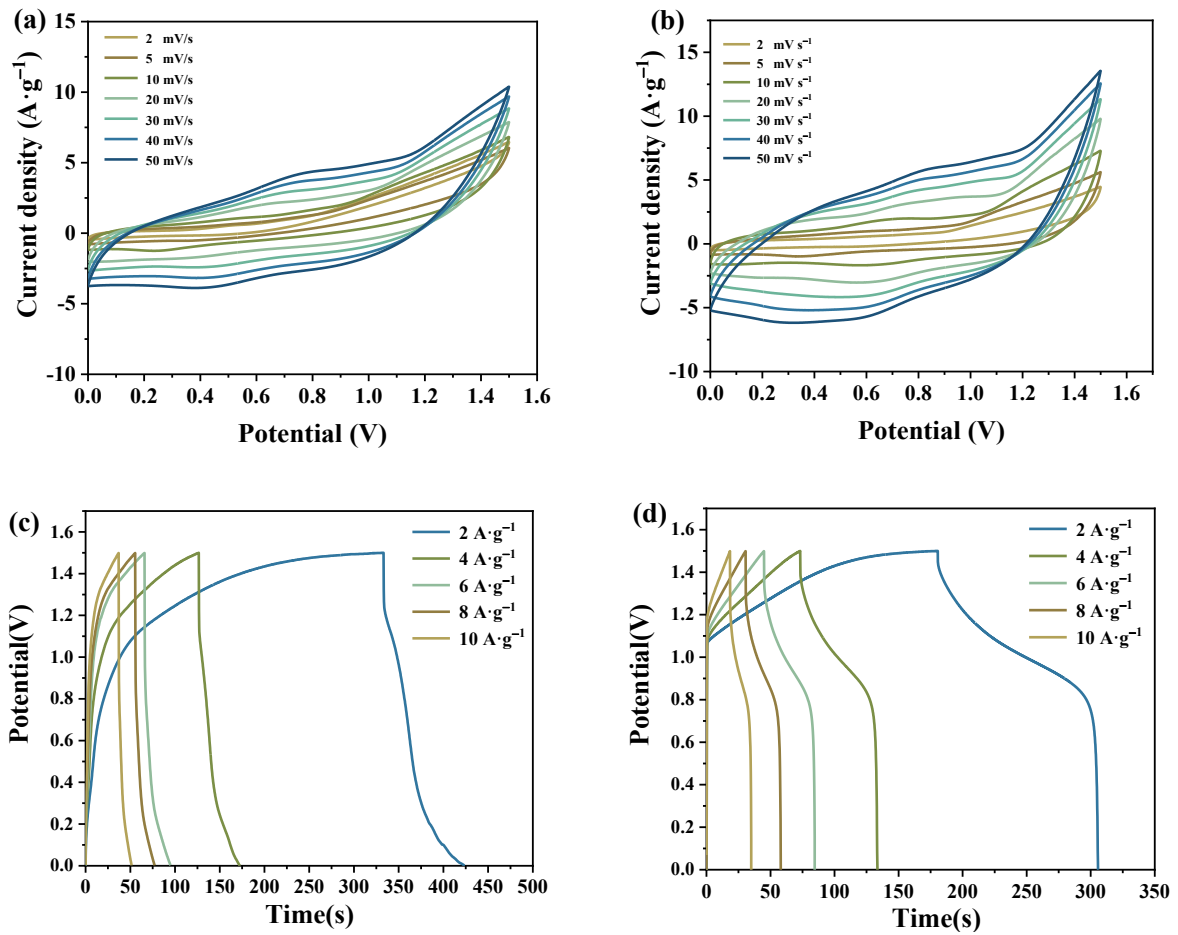
循环稳定性作为柔性超级电容器使用寿命的核心评价指标,直接反映了其在长期充放电循环中的性能表现,是衡量器件性能优劣的关键参数。通过循环稳定性测试,可以看出所制备的柔性器件在长时间充放电过程中的容量保持率和衰减的情况,从而为其实际应用提供重要参考。对所制备的 **Co-BPDC-S3//AC** 柔性超级电容器进行了 5000 次循环稳定性测试,从图 4-5(a)在前 600 圈,柔性超级电容器的稳定性保持优异,保持在 98.4%,在第 4000 圈仍有 84.8%的比容量保持率,4000 圈过后,稳定性骤降至 81.8%,可能是由于 PVA/KOH 凝胶的老化,质

量转移率降低,从而导致最终的稳定性显著降低。为了验证非对称柔性超级电容器设备的灵活性,进一步测试了以不同角度弯曲的 PVA/KOH 电解质的 CV 曲线。如图 4-5(b)所示, **Co-BPDC-S3//AC** 非对称柔性超级电容器设备弯曲为 0° 、 45° 、 90° 、 180° ,所测量的 CV 曲线几乎重合,证明了制备的 **Co-BPDC-S3//AC** 非对称柔性超级电容器具有良好的柔韧性和稳定性。图 4-5(c)展示了 **Co-BPDC-S3//AC** 非对称柔性超级电容器在 2 A g^{-1} 电流密度下,经历不同弯曲角度(0° 、 45° 、 90° 、 180°)后的恒电流充放电(GCD)曲线。测试结果表明,该器件表现出良好的柔韧性和电化学稳定性:在 45° 弯曲条件下,比电容值保持在 269.5 F g^{-1} ,容量保持率高达 98%;即使弯曲角度增大至 90° ,容量保持率仍可维持在 95.1%;在 180° 的弯曲状态下,容量保持率依然达到 94.4%。这种优异的性能主要归因于以下结构特征:在宏观尺度上,当凝胶电解质承受机械应力时,应力可通过界面有效传递至 **Co-BPDC-S3** 电极材料上,从而最大限度地减小了机械形变对电化学性能的影响。图 4-5(d)显示了使用非对称的柔性超级电容器成功将 LED 小灯点亮,反映了制备的 **Co-BPDC-S3//AC** 非对称柔性超级电容器有良好的实际应用前景。

4.3.2 Co-TPBA 及 Co-TPBA-S2 作柔性超级电容器正极及电化学测试

本节将制备的 PVA/KOH 凝胶作为电解质,并以 AC 作为负极材料,分别与 **Co-TPBA** 和 **Co-TPBA-S2** 正极材料组装成柔性非对称超级电容器 **Co-TPBA//AC** 和 **Co-TPBA-S2//AC**,为系统评估两种器件的电化学性能,进行了一系列电化学测试。图 4-6(a,b)展示了两种器件在 $0\text{-}1.5 \text{ V}$ 电压范围内、 $2\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线。低扫速下, CV 曲线呈现良好的矩形特征,表明其理想的电容行为。随着扫速增加,曲线变宽且电流响应增强,显示出优异的倍率性能和电化学可逆性。扫速升高后,氧化还原峰逐渐显现,这与电位动态扫描中扩散行为的改变有关:低扫速下,离子扩散贡献占主导, CV 曲线接近矩形;高扫速下,电容控制贡献增强,导致氧化还原峰出现。图 4-6(c,d)展示了两种器件在 $0\text{-}1.5 \text{ V}$ 电压范围内、 $2\text{-}10 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线。**Co-TPBA//AC** 的比电容分别为 121.6、121.1、116.2、113.1 和 94.6 F g^{-1} ,而 **Co-TPBA-S2//AC** 的比电容分别为 166.8、163.5、158、150.9 和 110.6 F g^{-1} 。**Co-TPBA-S2//AC** 在各电流密度下的比电容均高于 **Co-TPBA//AC**,表明其电化学性能更优。图 4-6(e)对比了两种器件在 10 mV s^{-1} 扫速

下的 CV 曲线。**Co-TPBA-S2//AC** 的曲线积分面积和电流响应更大, 表明其储能能力更强。此外, 通过 EIS 测试分析了器件的电荷传输特性。图 4-6(f)的阻抗图显示, **Co-TPBA-S2//AC** 在低频区域表现出更陡峭斜率, 这表明其具有更快的离子扩散动力学特性, 说明 **Co-TPBA-S2** 正极材料的片状结构更有利于电解液离子的快速传输。**Co-TPBA-S2//AC** 的等效电阻(R_s)仅为 0.86Ω , 这种较低的内阻主要归因于 **Co-TPBA-S2** 材料更高的导电性和优化的电极/电解质界面特性, 这些特征显著降低了电荷转移阻抗。综上, **Co-TPBA-S2//AC** 展现了优异的电化学性能, 包括高比电容、良好的倍率性能和低阻抗, 在柔性储能领域具有广阔应用前景。



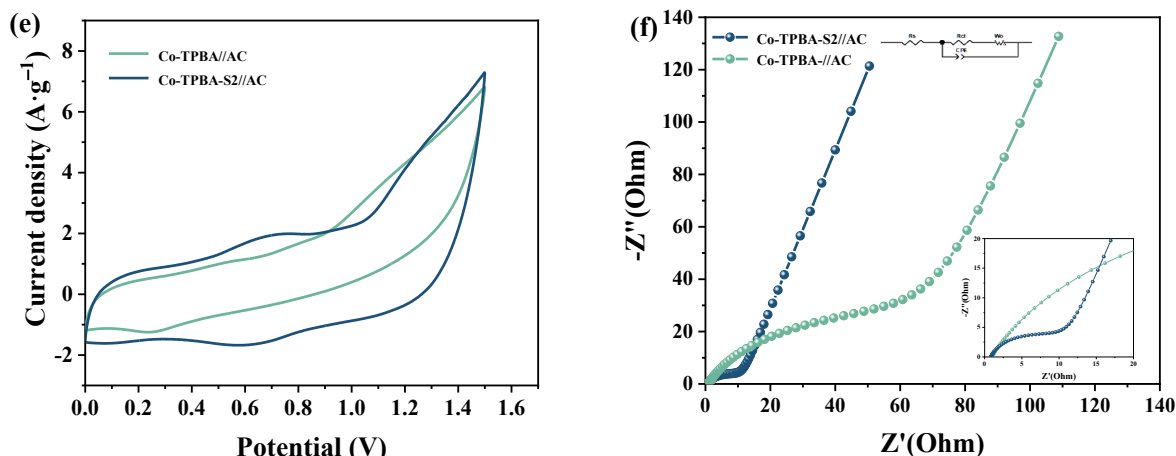


图 4-6 2-50 mV s^{-1} 扫速下 CV 曲线图: (a) **Co-TPBA//AC** 柔性超级电容器; (b) **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器; (c) **Co-TPBA//AC** 柔性超级电容器在 2-10 A g^{-1} 下的 GCD 图; (d) **Co-TPBA-S2//AC** 和 **Co-TPBA//AC** 柔性超级电容器的 CV 曲线对比图; (e) **Co-TPBA//AC** 与 **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器阻抗对比图

Figure 4-6 CV curves at scan rates of 2-50 mV s^{-1} : (a) **Co-TPBA//AC** flexible supercapacitor; (b) **Co-TPBA-S2//AC** flexible supercapacitor; (c) GCD curves of the **Co-TPBA//AC** flexible supercapacitor at 2-10 A g^{-1} ; (d) Comparison of CV curves for **Co-TPBA-S2//AC** and **Co-TPBA//AC** flexible supercapacitors; (e) Impedance comparison of **Co-TPBA//AC** and **Co-TPBA-S2//AC** flexible supercapacitors

通过循环稳定性测试,可以深入分析器件在长时间充放电过程中的容量保持率及衰减趋势,从而为其在实际场景中的应用提供重要的理论依据。图 4-7(a)为 **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器的循环稳定性测试图,从图中可以看出,在前 1100 次循环中,器件的比容量大小稳定在初始值 98%左右,表现出优异的循环稳定性,这表明材料在初始阶段具有较高的结构稳定性和电化学可逆性。随着循环次数的逐渐增加,到第 4100 次循环时,容量保持率仍能维持在 83.7%,然而,在 4100 次循环之后,容量保持率出现明显下降,最终降至 80.2%。这种衰减现象可能与 PVA/KOH 凝胶电解质的老化有关,电解质在长时间循环过程中逐渐失去活性,导致离子传输效率降低,质量转移率下降,从而影响了器件的整体性能。为了验证非对称柔性超级电容器设备的柔韧性,测试了在不同弯曲角度下 PVA/KOH 电解质的器件 CV 曲线(图 4-7b)。结果显示, **Co-TPBA-S2//AC** 非对称柔性超级电容器在 0° 、 45° 、 90° 和 180° 弯曲状态下的 CV 曲线几乎完全重合,

实验结果表明, 该材料具有优异的柔韧性和电化学稳定性, 适合用于柔性电子设备。

图 4-7(c)展示了 **Co-TPBA-S2//AC** 非对称柔性超级电容器在 2 A g^{-1} 恒定电流密度下, 经历不同弯曲角度(0° 、 45° 、 90° 、 180°)后的恒电流充放电(GCD)曲线。测试结果表明, 该器件展现出优异的机械稳定性和电化学性能保持能力: 在 45° 弯曲条件下, 比电容值保持在 163.5 F g^{-1} , 容量保持率高达 97.9%; 当弯曲角度增大至 90° 时, 容量保持率仍维持在 94.9%; 即使在 180° 的弯曲状态下, 器件依然表现出 93.8% 的容量保持率。说明所制备的非对称柔性超级电容器具有优异的柔韧性。此外, 图 4-7(d)展示了使用 **Co-TPBA-S2//AC** 非对称柔性超级电容器成功点亮 LED 小灯的实验, 进一步证明了该器件在实际应用中的潜力。综合以上结果, **Co-TPBA-S2//AC** 非对称柔性超级电容器凭借其优异的综合性能, 在柔性电子领域展现出巨大的应用潜力。

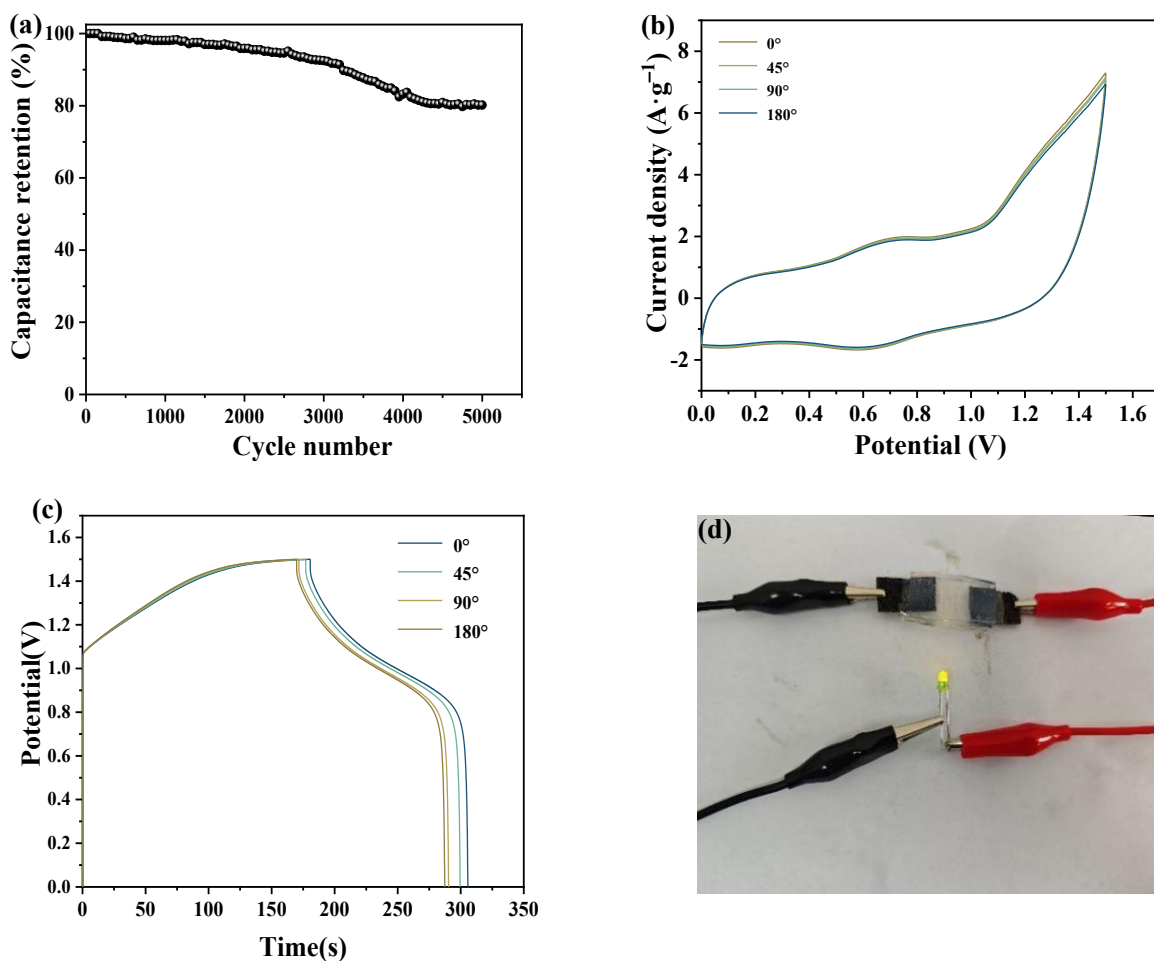


图 4-7 (a) **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器的循环图; (b) **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器在不同角度下 CV 图; (c) **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器不同弯曲角度下的 GCD 图; (d) **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器点亮小灯泡图

Figure 4-7 (a) Cycling performance of the **Co-TPBA-S2//AC** flexible supercapacitor; (b) CV curves of the **Co-TPBA-S2//AC** flexible supercapacitor at different bending angles; (c) GCD curves of the **Co-TPBA-S2//AC** flexible supercapacitor at different bending angles; (d) Demonstration of the **Co-TPBA-S2//AC** flexible supercapacitor powering a small light bulb

4.4 本章小结

本章利用前两章制备的 **Co-BPDC**、**Co-BPDC-S3** 和 **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 材料为柔性超级电容器的正极，PVA/KOH 凝胶为电解质，活性炭为负极，制备了四个柔性超级电容器，**Co-BPDC-S3//AC** 和 **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器在 2 A g^{-1} 电流密度下的比容量分别为 144.1 和 166.8 F g^{-1} ，对 **Co-BPDC-S3//AC** 和 **Co-TPBA-S2//AC** 柔性超级电容器进行了 5000 次循环稳定性测试，**Co-BPDC-S3//AC** 在第 4000 圈仍有 84.8% 的比容量保持率，4000 圈过后，稳定性骤降至 81.8%，前 1100 圈，柔性超级电容器的稳定性保持优异，保持在 98%，**Co-TPBA-S2//AC** 第 4100 圈有 83.7% 的比容量保持率，4100 圈过后，稳定性骤降至 80.2%，稳定性的骤降原因来自 PVA/KOH 凝胶的老化，在 0° 、 45° 、 90° 、 180° 不同角度下的循环伏安曲线都没有太大变化，其中，**Co-BPDC-S3//AC** 器件在 2 A g^{-1} 电流密度下表现出卓越的性能： 45° 弯曲时比电容达 269.5 F g^{-1} (容量保持率 98%)， 90° 弯曲时保持率 95.1%，即使在 180° 极限弯曲下仍能维持 94.4% 的初始容量。相比之下，**Co-TPBA-S2//AC** 器件在相同测试条件下同样表现出色： 45° 弯曲时比电容为 163.5 F g^{-1} (保持率 97.9%)， 90° 弯曲时保持率 94.9%， 180° 弯曲时保持率 93.8%。这些数据充分证明，通过合理的材料设计和结构优化，成功开发出了兼具高比电容和优异机械稳定性的柔性超级电容器，应用前景十分广阔。

第 5 章 总结及展望

5.1 总结

在本文中，以硫脲作为硫源，对制备的不同 MOF 材料进行硫化，得到了一系列的复合材料，并对其进行了结构表征及微观形貌和超电性能测试。在泡沫镍上原位水热生长得到 **Co-BPDC**，通过加入不同量的硫脲进行二次水热，得到不同 **Co-BPDC-S** 复合材料；在泡沫镍上原位生长 **Co-TPBA** 前驱体 MOF，再加入不同量的硫脲，通过二次水热对前驱体进行硫化，得到一系列的 **Co-TPBA-S**；在前期合成的基础上，将 **Co-BPDC**、**Co-BPDC-S3** 和 **Co-TPBA**、**Co-TPBA-S2** 做为正极材料、活性炭作为负极材料，通过 PVA/KOH 柔性凝胶电解质制备了柔性超级电容器；以上制备的材料与柔性器件均具有较好的结构与出色的电化学性能。结论如下：

(1)在泡沫镍上原位生长出 **Co-BPDC** 前驱体 MOF，随后二次水热加入硫脲对他进行硫化，生成的硫化物与 MOF 同时存在，复合材料弥补了 MOF 的不足，增强了其电化学性能，独特的表面片状结构很大程度上提升了离子传输效率。所制备得到了其中最好的材料 **Co-BPDC-S3**，其比电容更高、循环稳定性更好，在 1 A g^{-1} 的电流密度的条件下的比电容为 2589.2 F g^{-1} ，经过 1000 次充放电循环测试后，**Co-BPDC-S3** 比电容保持率仍有 90.5%。将 **Co-BPDC-S3** 与活性炭组装成非对称扣式超级电容器，器件在 2 A g^{-1} 时的比电容为 275.1 F g^{-1} ，在功率密度为 1699.9 W kg^{-1} 时，能量密度为 110.4 Wh kg^{-1} ，经过 10000 次循环后稳定性保持在 92.1%。

(2) 首先通过水热法在泡沫镍上生长出片状的 **Co-TPBA** 前驱体 MOF，在加入硫脲对他进行硫化，得到了 MOF 衍生的硫化物，形貌测试也证明衍生材料中 MOF 与硫化物同时存在，两者相互作用大大提升了材料原本的电化学性能和动力学反应，复合材料独特的毛球片状结构也为离子的传输提供了丰富的通道。制备的 **Co-TPBA-S2** 与原始 MOF 相比，更大的比表面积使得材料能够提供更多的活性位点，这有助于增强其反应活性和储能能力，在 1 A g^{-1} 的电流密度下的比电容为 5099.2 F g^{-1} ，远高于前驱体 **Co-TPBA** 的 897.3 F g^{-1} ，对它进行 1000 次

充放电循环，比电容最后仍保持在 88.6%。将其与活性炭组成非对称扣式超级电容器后，器件在 2 A g^{-1} 时的比电容为 147.1 F g^{-1} ，在功率密度为 1700.4 W kg^{-1} 时，能量密度为 59.1 Wh kg^{-1} ，在 10000 次循环测试后比电容仍保持 89.9 %。

(3)在前两章制备的材料的基础上，选择每章制备的 MOF 与具有最好电化学性能的衍生材料，以制备的材料为正极，PVA/KOH 凝胶为柔性电解质，制备了不同的柔性超级电容器，在不同电流密度下比电容，柔性超级电容器 **Co-BPDC-S3//AC** 均大于 **Co-BPDC//AC**，表现出较优的超电性能，对其进行循环稳定下测试，在 5000 圈过后，稳定性保持在 81.8%，在 0° 、 45° 、 90° 、 180° 不同角度下的循环伏安曲线都没有太大变化，即使弯曲角度达到 180° ，比容量保持率依然保持在 94.4%。柔性超级电容器 **Co-TPBA-S2//AC** 相较于 **Co-TPBA//AC** 也有更好的超电性能。循环稳定性测试 5000 圈过后比容量仍有 80.2%，实验结果表明，在 180° 弯曲极限条件下，比容量保持率仍高达 94.4%，证明了其优异的机械稳定性和电化学性能。

5.2 展望

本文基于水热合成的方法对 MOF 进行硫化改性，主要进行对复合材料的制备、形貌表征、超电性能以及将它们制备成柔性超电相关的研究。它们都表现出较为优异的性能，但仍有不足之处，结合已取得的研究成果，相关工作可以继续深入研究：

1. 当前研究尚未引入理论计算及原位表征技术，对材料的储能机理缺乏系统性解析。后续工作需将理论模拟与原位分析技术相结合，进一步明确材料构效关系，优化结构设计策略，从而持续提升其储能性能。这一研究方向的推进将为深入理解储能机制和开发高性能材料提供理论支撑；
2. 复合材料在形貌方面仍不是完全可控，后续可以探究更多的条件，探究复合材料形貌形成的相关机理，通过实验条件对其做到结构方面的完全可控；
3. 所制备柔性超级电容器的应用较少且外形不是很美观，后续可以将超级电容器进行其他方面的应用并通过制备相关的模具对其进行优化；

4. 制备的 MOF 衍生的硫化物的电化学性能仍有提升空间, 后续可以尝试不同硫源对 MOF 进行硫化, 或者以 MOF 为模板衍生材料并与其他材料进行复合, 进一步提升材料的超电性能, 并进一步探究其相关储能机理。

参考文献

- [1] R. Du, Y. Wu, Y. Yang, et al. Porosity engineering of MOF-based materials for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(20): 2100154.
- [2] A. Lakshmi-Narayana, N. Attarzadeh, V. Shutthanandan, et al. High-performance NiCo₂O₄/Graphene quantum dots for asymmetric and symmetric supercapacitors with Enhanced Energy Efficiency[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(40): 2316379.
- [3] H. Li, Y. Liu, X. Zhu, et al. Exploring new fields of supercapacitors by regulating metal ions in MOFs[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73: 103859.
- [4] M. Chen, T. Wu, L. Niu, et al. Organic solvent boosts charge storage and charging dynamics of conductive MOF supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 103859.
- [5] D. Gao, Z. Luo, C. Liu, et al. A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 972-988.
- [6] Y. Gao, Y. Huang, M. Zong, et al. Designing micro-3D hierarchical HZCNF@ZS-LDH@MX as advanced electrodes for flexible supercapacitors[J]. *Carbon*, 2025, 233: 119871.
- [7] L. Wang, H. Wang, C. Wu, et al. Moisture-enabled self-charging and voltage stabilizing supercapacitor[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 4929.
- [8] P. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, et al. Integrated textile supercapacitors enhanced with energy-absorbing spacer fabrics and Ti₃C₂T_x MXene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(40): 2403601.
- [9] R. Darabi, N. Zare, H. Karimi-Maleh, et al. Novel ternary nanocomposites as a powerful catalyst for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(6): 184.
- [10] L. Kang, S. Liu, Q. Zhang, Zou, et al. Hierarchical spatial confinement unlocking the storage limit of MoS₂ for flexible high-energy supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(3): 2149-2161.

- [11] D. Spurling, H. Krüger, N. Kohlmann, et al. 3D networked MXene thin films for high performance supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65: 103148.
- [12] Y. Zhou, H. Qi, J. Yang, et al. Two-birds-one-stone: multifunctional supercapacitors beyond traditional energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(4): 1854-1896.
- [13] C. Lamiel, I. Hussain, H. Rabiee, 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.
- [14] I. Hussain, S. Iqbal, C. Lamiel, et al. Recent advances in oriented metal-organic frameworks for supercapacitive energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2022, 10 (9): 4475-4488.
- [15] S. Sardana, S. Dahiya, R. Punia, et al. Hierarchical flower-like MoS₂/reduced graphene oxide nanohybrids supported on nickel foam as a high-performance electrode material for supercapacitor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(11): 5910-5924.
- [16] S. Xu, R. Zhao, R. Li, et al. Constructing high-performance supercapacitors and electrochemical water splitting electrode materials through core-shell structured Co₉S₈@Ni(OH)₂ nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(26): 15950-15965.
- [17] F. Zhang, Z. Fan, B. Yulianto, et al. Recrystallization strategy of ZnBTC nanowires and derivatives for supercapacitor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150112.
- [18] T. Xu, D. Wang, M. Zhang, et al. Ultralow-temperature ($\leq -80\text{ }^{\circ}\text{C}$) proton pseudocapacitor with high power-energy density enabled by tailored proton-rich electrolyte and electrode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(48): 2408465.
- [19] J. Huang, Y. Xie, Y. You, et al. Rational design of electrode materials for advanced supercapacitors: from lab research to commercialization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(14): 2213095.

- [20] M. Prajapati, V. Singh, M. Jacob, et al. Recent advancement in metal-organic frameworks and composites for high-performance supercapatteries[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 183: 113509.
- [21] Z. Xu, X. Li, Q. Li, et al. Mechanism research progress on transition metal compound electrode materials for supercapacitors[J]. Rare Metals, 2024, 43(9): 4076-4098.
- [22] X. Chen, R. Paul, L. Dai. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage[J]. National Science Review, 2017, 4(3): 453-489.
- [23] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, et al. Capacitive performance of an ultralong aligned carbon nanotube electrode in an ionic liquid at 60°C[J]. Carbon, 2008, 46(1): 30-34.
- [24] D. Sheberla, J. Bachman, J. Elias, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance[J]. Nature Materials, 2016, 16(2): 220-224.
- [25] J. Wu. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(12): 10821-10859.
- [26] Z. Zhao, X. Wu, C. Luo, et al. Rational design of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ MXenes nanodots-interpersed MXene@NiAl-layered double hydroxides for enhanced pseudocapacitor storage[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 609: 393-402.
- [27] C. Wang, P. Sun, G. Qu, et al. Nickel/cobalt based materials for supercapacitors[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(12): 1731-1740.
- [28] T. Zhai, L. Wan, S. Sun, et al. Phosphate ion functionalized Co_3O_4 ultrathin nanosheets with greatly improved surface reactivity for high performance pseudocapacitors[J]. Advanced Materials, 2016, 29(7): 1604167.
- [29] S. Deebansok, J. Deng, E. Le Calvez, et al. Capacitive tendency concept alongside supervised machine-learning toward classifying electrochemical behavior of battery and pseudocapacitor materials[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 1133.

- [30] J. Ahn, Y. Song, J. Kim, et al. Redox-active ligand-mediated assembly for high-performance transition metal oxide nanoparticle-based pseudocapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140742.
- [31] H. Wang, H. Casalongue, Y. Liang, et al. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor Materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(21): 7472-7477.
- [32] X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, et al. High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates for electrochemical energy storage[J]. ACS Nano 2012, 6(6): 5531-5538.
- [33] W. Chang, D. Nam, S. Lee, et al. Fibril-Type textile electrodes enabling extremely high areal capacity through pseudocapacitive electroplating onto chalcogenide nanoparticle-encapsulated fibrils[J]. Advanced Science, 2022, 9(33): 2203800.
- [34] M. El-Kady, M. Ihns, M. Li, et al. Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(14): 4233-4238.
- [35] L. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, et al. Stretchable, porous, and conductive energy textiles[J]. Nano Letters, 2010, 10(2): 708-714.
- [36] M. Javed, T. Najam, I. Hussain, et al. Fundamentals and scientific challenges in structural design of cathode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 13(3): 2202303.
- [37] Y. Liu, X. Du, Y. Li, et al. Nanosheet-assembled porous MnCo₂O_{4.5} microflowers as electrode material for hybrid supercapacitors and lithium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 627: 815-826.
- [38] M. Javed, X. Zhang, S. Ali, et al. Heterostructured bimetallic-sulfide@layered Ti₃C₂T-MXene as a synergistic electrode to realize high-energy-density aqueous hybrid-supercapacitor[J]. Nano Energy, 2022, 101: 107624.
- [39] J. Zhao, H. Cheng, Z. Zhang, Liu, et al. The semicoherent interface and vacancy engineering for constructing Ni(Co)Se₂@Co(Ni)Se₂ heterojunction as ultrahigh-

- p>rate battery-type supercapacitor cathode[J].
- Advanced Functional Materials*
- , 2022, 32(33): 2202063.
- [40] M. Hu, C. Cui, C. Shi, et al. High-energy-density hydrogen-ion-rocking-chair hybrid supercapacitors based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene and carbon nanotubes mediated by redox active molecule[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6899-6905.
- [41] C. Hao, J. Tan, Z. Lv, et al. Construction of layered micro-/nano-structured MoNiCo-S cathode and broad bean shell derived carbon anode for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 684: 262-276.
- [42] S. Khaladkar, O. Maurya, G. Gund, et al. Extrinsic pseudocapacitive NiSe/rGO/g- C_3N_4 nanocomposite for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(9): 11408-11420.
- [43] X. Wei, M. Li, L. Li, et al. Black phosphorus quantum dots embedded NiCoCu-LDH with porous structure for high-performance hybrid supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 686: 162203.
- [44] G. Zhang, M. Feng, Q. Li, et al. High energy density in combination with high cycling stability in hybrid supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(2): 2674-2682.
- [45] F. He, N. Yang, K. Li, et al. Hydrothermal synthesis of Ni-based metal organic frameworks/graphene oxide composites as supercapacitor electrode materials[J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(11): 1439-1450.
- [46] Q. Liu, Z. Xu, Z. Guo, et al. A Tris(terpyridine) ligand-based metal coordination nanosheet as electrode material with good supercapacitor performance[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2024, 34(7): 3076-3088.
- [47] Y. Tian, X. Hu, Y. Wang, et al. Fe_2O_3 nanoparticles decorated on graphene-carbon nanotubes conductive networks for boosting the energy density of all-solid-state asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9211-9219.
- [48] W. Wu, Y. Yan, Y. Yu, et al. A self-sacrificing template strategy: In-situ construction of bimetallic MOF-derived self-supported CuCoSe nanosheet arrays

- p>for high-performance supercapacitors[J].
- Journal of Colloid and Interface Science*
- , 2023, 650: 358-368.
- [49] S. Yan, S. Luo, H. Liu, et al. In-situ partial reduction-sulfurized Fe₃O₄@FeS based on pickling iron red as a versatile electrode for high-performance lithium ion batteries and supercapacitor devices[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 429: 127980.
- [50] Y. Yan, W. Wu, Y. Yang, et al. Stepwise construction of MoS₂@CoAl-LDH/NF 3D core-Shell nanoarrays with high hole mobility for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(25): 32434-32444.
- [51] P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [52] J. Li, H. Jia, S. Ma, et al. Separator design for high-performance supercapacitors: requirements, challenges, strategies, and prospects[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 8(1): 56-78.
- [53] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [54] Y. Tang, W. Guo, R. Zou. Nickel-based bimetallic battery-type materials for asymmetric supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 451: 214242.
- [55] S. Panda, K. Deshmukh, S. Khadheer Pasha, et al. MXene based emerging materials for supercapacitor applications: Recent advances, challenges, and future perspectives[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 462: 214518.
- [56] R. Kumar, E. Joanni, S. Sahoo, et al. An overview of recent progress in nanostructured carbon-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials[J]. *Carbon*, 2022, 193: 298-338.
- [57] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du, et al. A review of carbon materials for supercapacitors[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 111017.
- [58] L. Zhang, X. Zhao. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.

- [59] M. De volder, SH. Tawfick, RH. Baughman, et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 2013, 339(6119): 535-539.
- [60] T. Yue, B. Shen, P. Gao. Carbon material/MnO₂ as conductive skeleton for supercapacitor electrode material: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 158: 112131.
- [61] H. Sun, H. Zong, W. Huang, et al. A flexible asymmetric supercapacitor assembled by dahlia-like core-shell cobalt/tin-based chalcogenide@nickel hydroxide grown on reduced graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12 (40): 27381-27392.
- [62] L. Sun, Y. Gong, D. Li, et al. Biomass-derived porous carbon materials: synthesis, designing, and applications for supercapacitors[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24 (10): 3864-3894.
- [63] F. Yang, F. Zhang, Y. Song, et al. Hierarchical porous hollow carbon microsphere/carbon nanotube heterostructures for high-performance supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 85: 111160.
- [64] S. Deka. Nanostructured mixed transition metal oxide spinels for supercapacitor applications[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 520(4): 839-856.
- [65] H. Khan, M. Tawalbeh, B. Aljawrneh, et al. A comprehensive review on supercapacitors: Their promise to flexibility, high temperature, materials, design, and challenges[J]. *Energy*, 2024, 295: 131043.
- [66] M. Mustaqeem, G. Naikoo, M. Yarmohammadi, et al. Rational design of metal oxide based electrode materials for high performance supercapacitors-A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55:105419.
- [67] Y. Liu, X. Xu, Z. Shao, et al. Metal-organic frameworks derived porous carbon, metal oxides and metal sulfides-based compounds for supercapacitors application[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 1-22.
- [68] S. Subhadarshini, N. Peyada, D. Goswami, et al. Review of battery-type transition metal(Cu, Co, and Ni)oxide based electrodes: from fundamental science to fabrication of a hybrid supercapacitor device[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(13): 11455-11493.

- [69] H. Huang, X. Wang, E. Tervoort, et al. Nano-sized structurally disordered metal oxide composite aerogels as high-power anodes in hybrid supercapacitors[J]. ACS Nano, 2018, 12(3): 2753-2763.
- [70] M. Kim, W. Kim, M. Kim, et al. Hierarchically structured transition metal(Cu, Ni) sulfide core-shell electrode for high-performance supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1014: 178717.
- [71] B. Kim, Y. Ko, W. Mun, et al. Synthesis and self-assembly of bottlebrush block copolymer electrolytes for solid-state supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 489: 151400.
- [72] N. Loganathan, V. Perumal, B. Pandian, et al. Recent studies on polymeric materials for supercapacitor development[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 49: 104149.
- [73] Y. Wang, Y. Ding, X. Guo, et al. Conductive polymers for stretchable supercapacitors[J]. Nano Research, 2019, 12(9): 1978-1987.
- [74] X. Wu, W. Fu, H. Chen. Conductive polymers for flexible and stretchable organic optoelectronic applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(7): 4609-4623.
- [75] X. Wang, Y. Chen, C. Wu. Higher specific capacitance and compressibility nanocellulose based supercapacitor hydrogel electrode assembled by efficient impregnation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 267: 131463.
- [76] F. Cao, X. Zhang, Y. Wang, et al. Construction of selenide nanoparticle-anchored bimetallic MOF derivative NiFeSe@NiFe-MOF for application in high-performance supercapacitors[J]. Fuel, 2025, 383: 133955.
- [77] E. Sowbakkiyavathi, S. Arunachala Kumar, D. Maurya, et al. Research progress in the development of transition metal chalcogenides and their composite-based electrode materials for supercapacitors[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 7(4): 130.

- [78] Y. Ji, W. Li, Y. You, et al. In situ synthesis of M(Fe, Cu, Co and Ni)-MOF@MXene composites for enhanced specific capacitance and cyclic stability in supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 154009.
- [79] P. Gong, S. Yuan, Z. Yu, et al. Long-range epitaxial MOF electronics for continuous monitoring of human breath ammonia[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(6): 4036-4044.
- [80] L. Wan, C. He, D. Chen, et al. In situ grown NiFeP@NiCo₂S₄ nanosheet arrays on carbon cloth for asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125778.
- [81] S. Xie, X. Tan, Z. Xue, et al. Cathodic deposition-assisted synthesis of thin glass MOF films for high-performance gas separations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(27): e202401817.
- [82] L. Hu, W. Wu, M. Hu, et al. Double-walled Al-based MOF with large microporous specific surface area for trace benzene adsorption[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 3204.
- [83] B. He, Q. Zhang, Z. Pan, et al. Freestanding metal-organic frameworks and their derivatives: an emerging platform for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(11): 10087-10125.
- [84] X. Zhuang, S. Zhang, Y. Tang, et al. Recent progress of MOF/MXene-based composites: synthesis, functionality and application[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 490: 215208.
- [85] J. Cai, C. Liu, S. Tao, et al. MOFs-derived advanced heterostructure electrodes for energy storage[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 479: 214985.
- [86] L. Chen, Y. Liu, Y. Su, et al. Research progress in metal-organic frameworks and their derivatives in electrochemistry[J]. *Science China Chemistry*, 2025: 10.1007/s11426-024-2277-2.
- [87] H. Chen, X. Yan, J. Pan, et al. Ultrafast metal corrosion engineering facilitates the construction of CoS_x derived from MOFs as enhanced supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(12): 7080-7093.

- [88] Y. Xu, Q. Li, X. Guo, et al. Metal organic frameworks and their composites for supercapacitor application[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 105819.
- [89] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5390-5391.
- [90] W. Feng, C. Liu, Z. Liu, 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.
- [91] W. Zhou, Y. Tang, X. Zhang, et al. MOF derived metal oxide composites and their applications in energy storage[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 477: 214949.
- [92] S. Liu, L. Kang, J. Zhang, et al. Structural engineering and surface modification of MOF-derived cobalt-based hybrid nanosheets for flexible solid-state supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 167-177.
- [93] K. Lee, Yu. Hsiao, M. Sung, et al. MOF-derived spinel $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ heterojunction and its application in a high-performance photocatalyst and supercapacitor. *Journal of Environment Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110762.
- [94] Q. Wang, Y. Luo, R. Hou, et al. Redox tuning in crystalline and electronic structure of bimetal-organic frameworks derived cobalt/nickel boride/sulfide for boosted faradaic capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(51): 1905744.
- [95] J. Chen, X. Sun, W. Kong, 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.
- [96] B. Li, J. Li, P. Li, et al. Sulfide hollow ZIF-67 and NiCo-LDH heterostructure for superior asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 1017: 179128.
- [97] E. Kim, S. Kim, H. Jin, et al. Unlocking novel functionality: pseudocapacitive sensing in MXene-Based flexible supercapacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 17(1): 86.

- [98] F. Wang, X. Wu, X. Yuan, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6816-6854.
- [99] X. Liu, C. Liu, S. Xu, et al. Porous organic polymers for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(8): 3181-3225.
- [100] C. Cong, H. Ma. Advances of electroactive metal-organic frameworks[J]. *Small*, 2023, 19(15): 2207547.
- [101] G. Lee, G. Park, G. Park. Molecular-level pore tuning in 2D conductive metal-organic frameworks for advanced supercapacitor performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(43): 29767-29772.
- [102] R. Wang, M. Yao, Z. Niu. Smart supercapacitors from materials to devices[J]. *InfoMat*, 2019, 2(1): 113-125.
- [103] H. Cheng, J. Li, T. Meng, et al. Advances in Mn-based MOFs and their derivatives for high-performance supercapacitor. *Small*, 2023, 20(20): 2308804.
- [104] C. Qu, Y. Jiao, B. Zhao, et al. Nickel-based pillared MOFs for high-performance supercapacitors: Design, synthesis and stability study[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 66-73.
- [105] X. Zhao, K. Tao, L. Han. Self-supported metal-organic framework-based nanostructures as binder-free electrodes for supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(6): 2155-2166.
- [106] S. Islam, M. Mia, S. Shah, et al. Recent advancements in electrochemical deposition of metal-Based electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(7): e202200013.
- [107] Z. Song, R. Bi, J. Li, et al. Metallic 1T-MoS₂ boosts the kinetics for NiS₂-based hybrid supercapacitors with superb rate performance[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 220: 256-264.
- [108] M. Tasleem, I. Ahmad, M. Sankar. porphyrin-based covalent organic polymer wrapped MWCNT electrodes under moderate salt concentration for super-stable aqueous sodium-ion intercalated sustainable supercapacitor[J]. *Small*, 2025: 2409580.

- [109] A. Olabi, Q. Abbas, A. Al Makky, et al. Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications[J]. Energy, 2022, 248: 123617.
- [110] K. Chhetri, T. Kim, D. Acharya, 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.
- [111] W. Du, Y. Bai, J. Xu, et al. Advanced metal-organic frameworks(MOFs)and their derived electrode materials for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 402: 281-295.
- [112] J. Feng, S. Luo, P. Xu, et al. Understanding the phase structure evolution and charge storage mechanism of FeCoNi-MOFs as electrodes for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 684: 614-624.
- [113] H. Ren, H. Guo, J. Xu, et al. In situ construction of metal organic framework derived FeNiCoSe@NiV-LDH polymetallic heterostructures for high energy density hybrid supercapacitor electrode materials[J]. Applied Surface Science, 2024, 672: 160789.
- [114] W. Cao, Z. Chen, J. Chen, et al. Applications of MOF derivatives based on heterogeneous element doping in the field of electrochemical energy storage[J]. Materials Today, 2024, 77: 118-141.
- [115] P. Qiu, X. Tan, Z. Huang, et al. Thiol-functionalized conductive Co-MOF and its derivatives S-doped Co(OH)₂ nanoflowers for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 679: 995-1006.
- [116] W. Liu, C. Ni, M. Gao, et al. Metal-organic-framework-based nanoarrays for oxygen evolution electrocatalysis[J]. ACS Nano, 2023, 17(24): 24564-24592.
- [117] D. Cai, Z. Yang, R. Tong, et al. Binder-free MOF-based and MOF-derived nanoarrays for flexible electrochemical energy storage: progress and perspectives[J]. Small 2023, 20(12): 2305778.
- [118] Z. Jiang, Z. Du, R. Pan, et al. Electrosynthesis of metal-organic framework interlayer to realize highly stable and kinetics-enhanced Zn metal anode[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(44): 2402150.

- [119] V. Jayaraman, A. Sivagurunathan, S. Adhikari, et al. $\text{CoO}_x@\text{NiMoN}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ interface for stable high-performance electrochemical energy storage devices[J]. *Small*, 2023, 20(7): 2305868.
- [120] Y. Sun, D. Jiang, J. Wang, et al. Construction of binder-free, self-supported, hetero-core-shell honeycomb structured $\text{CuCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ with abundant mesopores and high conductivity for high-performance energy storage[J]. *Small*, 2023, 20(6): 2305288.
- [121] C. Xiao, T. Chen, R. Chung, et al. Binder-free synthesis of metal organic framework derived cobalt sulfide on carbon cloth for efficient energy storage devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105622.
- [122] L. Wan, D. Jiang, Y. Wang, et al. In-situ electrodeposited $\text{Co}_{0.85}\text{Se}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ heterojunction with enhanced performance for supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 651: 243-253.
- [123] L. Wang, D. Jia, L. Yue, et al. In situ fabrication of a uniform Co-MOF shell coordinated with CoNiO_2 to enhance the energy storage capability of NiCo-LDH via vapor-phase growth[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42): 47526-47538.
- [124] Y. Li, Y. Xu, Y. Liu, 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): 1902463.
- [125] Z. Jia, Y. Wang, J. Chen, et al. Metal-organic frameworks derived low-crystalline $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ nanocages with dual heterogeneous interfaces for high-performance supercapacitors[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(1): 107137.
- [126] S. Li, J. Luo, J. Wang, et al. Hybrid supercapacitors using metal-organic framework derived nickel-sulfur compounds[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 669: 265-274.
- [127] H. Wang, X. Gao, Y. Xie, et al. Design and fabrication of island-like $\text{CoNi}_2\text{S}_4@\text{NiCo-LDH}/\text{biomass carbon}$ heterostructure as advanced electrodes for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(32): 2400493.

- [128] J. Wei, F. Hu, C. Lv, et al. Fabrication of dual-functional MXene@NiCo₂S₄ composites with enhanced nonlinear optical and electrochemical properties[J]. *Small*, 2025: 2411146.
- [129] W. Yan, H. Zeng, K. Zhang, et al. Ni-Co-Mn hydrotalcite-derived hierarchically porous sulfide for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 379-390.
- [130] J. Zhao, Y. Wang, Y. Qian, et al. Hierarchical design of cross-linked NiCo₂S₄ nanowires bridged NiCo-hydrocarbonate polyhedrons for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(4): 2210238.
- [131] Y. Zhou, Y. Fu, T. Zhang, et al. Synthesis of size-controllable, yolk-shell metal sulfide spheres for hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146377.
- [132] A. Kulkarni, N. Gaikwad, A. Salunkhe, et al. 2D MXene integrated strategies: A bright future for supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71: 107975.
- [133] Z. Liu, Y. Cao, H. Zhang, et al. Low-cost, high-energy Na-ion hybrid supercapacitors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(32): 10675-10684.
- [134] E. Pameté, L. Köps, F. Kreth, et al. The many deaths of supercapacitors: degradation, aging, and performance fading[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(29): 2301008.
- [135] Q. Rong, C. Yuwen, Y. Liu, et al. Mn single-atoms decorated CNT electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Research*, 2023, 17(5): 4039-4046.
- [136] Y. Yang, K. Ge, S. Rehman, et al. Nanocarbon-based electrode materials applied for supercapacitors[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(12): 3957-3975.
- [137] C. Liu, Q. Li, K. Wang. State-of-charge estimation and remaining useful life prediction of supercapacitors[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 150: 111408.

- [138] W. Lu, Y. Si, C. Zhao, et al. Biomass-derived carbon applications in the field of supercapacitors: Progress and prospects[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153311.
- [139] S. Pu, Z. Wang, Y. Xie, et al. Origin and regulation of self-discharge in MXene supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 33(8): 2208715.
- [140] S. Sadavar, K. Wang, T. Kang, et al. Anion storage for hybrid supercapacitor[J]. Materials Today Energy, 2023, 37: 101388.
- [141] Y. Wang, T. Xu, K. Liu, et al. Biomass-based materials for advanced supercapacitor: principles, progress, and perspectives[J]. Aggregate, 2023, 5(1): e428.
- [142] P. Lamba, P. Singh, P. Singh, et al. Recent advancements in supercapacitors based on different electrode materials: classifications, synthesis methods and comparative performance[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 48: 103871.
- [143] W. Xu, L. Wang, Y. Chen, et al. Flexible carbon membrane supercapacitor based on γ -cyclodextrin-MOF[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 24: 100896.
- [144] J. Dai, C. Yang, Y. Xu, et al. MoS₂@polyaniline for aqueous ammonium-ion supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2023, 35(39): 2303732.
- [145] M. Isacfranklin, R. Yuvakkumar, G. Ravi, et al. Heterostructured SmCoO₃/rGO composite for high-energy hybrid supercapacitors[J]. Carbon, 2021, 172: 613-623.
- [146] Q. Lv, Z. Tian, W. Li, et al. Porous carbon derived from biomass-based polymers: innovative applications in supercapacitors[J]. Chinese Chemical Letters, 2025: 110860.
- [147] A. Muzaffar, M. Ahamed, C. Hussain. Green supercapacitors: latest developments and perspectives in the pursuit of sustainability[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 195: 114324.
- [148] Z. Sun, K. Qu, Y. You, et al. Overview of cellulose-based flexible materials for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(12): 7278-7300.
- [149] X. Wu, H. Yang, M. Yu, et al. Design principles of high-voltage aqueous supercapacitors[J]. Materials Today Energy, 2021, 21: 100739.

- [150] B. Chettiannan, E. Dhandapani, G. Arumugam, 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.
- [151] R. Vanaraj, S. Daniel, G. Mayakrishnan, et al. Melamine-based metal-organic frameworks for high-performance supercapacitor applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 666: 380-392.
- [152] Y. Liu, J. Qian, Y. Shi, et al. Latest advances of metal-organic frameworks-based materials for supercapacitors[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 36: e00588.
- [153] O. Yaghi, H. Li. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(14): 10401-10402.
- [154] M. Idris, S. Nuhu, Z. Mohammed, et al. Progress in metal-organic frameworks and their carbon-based composites for supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 93: 112322.
- [155] Q. Liu, Z. Guo, C. Wang, et al. A cobalt-based metal-organic framework nanosheet as the electrode for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(18): 2207545.
- [156] Q. Liu, Z. Guo, Z. Xu, et al. Conjugated cobalt-based metal complex nanosheet for fabricating high-performance supercapacitor electrode[J]. *EcoMat*, 2024, 6(8): e12480.
- [157] M. Fawad Khan, M. Ali Marwat, S. Abdullah, et al. Novel MoS₂-sputtered NiCoMg MOFs for high-performance hybrid supercapacitor applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123101.
- [158] Y. Pan, C. Shi, Y. Chen, et al. Fishbone-like Ni₃S₂/Co₃S₄ integrated with nickel MOF nanosheets for hybrid supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566: 150744.

- [159] T. Shaikh, S. Pise, O. Kulkarni, et al. Designing of bimetallic rGO@Co/Mn MOF and bioderived carbon as efficient electrodes for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 112: 115545.
- [160] Z. Cui, M. Chen, X. Wang, et al. CoNi₂S₄/Co₉S₈ nanorods as advanced electrode material for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 2024, 94: 112446.
- [161] Q. Liu, C. Zhang, R. Li, et al. Oxygen vacancies enhancing hierarchical NiCo₂S₄@MnO₂ electrode for flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 678: 902-914.
- [162] S. Wang, J. Lin, Z. Yuan, et al. Tunable architecture of cobalt-nickel metal-organic framework/activated carbon composites for superior electrochemical performance in asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 684: 647-657.
- [163] A. Mule, B. Ramulu, J. Yu, Prussian-blue analogue-derived hollow structured Co₃S₄/CuS₂/NiS₂ nanocubes as an advanced battery-type electrode material for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Small*, 2022, 18(10): 2105185.
- [164] Y. Wu, H. Tong, X. Chen, et al. Metal-organic framework-derived CoS_{1.097}/Ni₉S₈ heterostructure for hybrid supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(13): 7065-7073.
- [165] Y. Qu, L. Sun, F. Xie, et al. Metal-organic framework derived r-Ni₃S₂ nanoparticles with enriched sulfur vacancies for supercapacitor application[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 623: 157037.
- [166] J. Gittins, Y. Chen, S. Arnold, et al. Interlaboratory study assessing the analysis of supercapacitor electrochemistry data[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 585: 233637.
- [167] H. Ren, C. Huang. Progress in electrode modification of fibrous supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 106032.
- [168] T. Feng, G. Liu, G. Li, et al. Engineering iron-rich nanomaterials for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145045.

- [169] P. Sahoo, N. Kumar, A. Jena, et al. Recent progress in graphene and its derived hybrid materials for high-performance supercapacitor electrode applications[J]. RSC Advances, 2024, 14(2): 1284-1303.
- [170] B. Roy, I. Tahmid, T. Rashid, Chitosan-based materials for supercapacitor applications: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(33): 17592-17642.
- [171] J. Wu, B. Wei, Q. Guo, et al. Hierarchical Nb@NbN core-shell-like nanocolumns for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 679: 391-400.
- [172] H. Xu, H. Dong, X. Liu, et al. High-temperature oxidized Mo₂CT_x MXene for a high-performance supercapacitor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(46): 53549-53557.
- [173] Z. Guo, X. Han, C. Zhang, et al. Activation of biomass-derived porous carbon for supercapacitors: a review[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(7): 109007.
- [174] X. Zeng, H. Song, Z. Shen, et al. Progress and challenges of ceramics for supercapacitors[J]. Journal of Materiomics, 2021, 7(6): 1198-1224.
- [175] J. Hu, L. Sun, F. Xie, et al. An urchin-like co-doped NiS₂/C nanorod array with enriched sulfur vacancies for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, A 2023, 11(15): 8380-8391.
- [176] S. Liang, G. Wang, L. Dong, et al. NiCo-MOFs derived carbon matrix composites: A promising electrode construction for high-performance supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2025, 681: 161602.
- [177] Q. Liu, Y. Ruan, Z. Ling, et al. Photo-thermal dual responsive shape memory MOF derived carbon/EVA composites with radar wave stealth[J]. Carbon, 2025, 234: 119976.
- [178] D. Patel, S. Bariya, Y. Kapdi, et al. Controlled synthesis of MOF based multimetallic mesoporous ZnMn₂O₄ microsphere electrode material for symmetric SCs application with enhanced electrochemical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1014: 178519.

- [179] J. Wei, F. Hu, C. Lv, et al. A surface defect strategy of NiCo-layered double hydroxide decorated MXene layers for durable solid-state supercapacitors[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2024, 8(19): 3231-3241.
- [180] G. Liu, F. Zhou, K. Yan, et al. In situ growth of $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{Ni}_3\text{S}_4$ on electrospun ZIF-67 nanofibers for high-performance supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 94: 112462.
- [181] H. Tai, J. Shi, D. Xu, et al. Towards enhancing performance of supercapacitors: Nanostructure engineering and optimal controlling crystal phase of $\text{NiS}/\text{Ni}_3\text{S}_4$ from metal-organic frameworks precursor[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 94: 112397.
- [182] J. Lao, Y. Zhu, F. Xu, et al. A novel 1D MXene fibers-loaded metal-organic framework derived bimetallic sulfide for high-performance supercapacitors[J]. Fuel, 2024, 362: 130904.
- [183] D. Luo, J. Zou, B. Ma, et al. In-situ construction of $\text{NiCo-LDH}@\text{NiCoS}@\text{NiMnS}$ 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.
- [184] H. Qu, K. Liu, Q. Li, et al. MOF-on-MOF derived $\text{Co}_2\text{P}/\text{Ni}_2\text{P}$ heterostructures for high-performance supercapacitors[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2024, 15(40): 10181-10189.
- [185] T. Guo, D. Zhou, W. Liu. Recent advances in all-in-one flexible supercapacitors[J]. Science China Materials, 2020, 64(1): 27-45.
- [186] J. Han, D. Li, L. Jiang. Scalable quasi-solid-state supercapacitor for wide-temperature wearable devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(24): 29023-29031.
- [187] M. Islam, S. Afroj, K. Novoselov, et al. Smart electronic textile-based wearable supercapacitors[J]. Advanced Science, 2022, 9(31): 2203856.
- [188] S. Rani, G. Khandelwal, S. Kumar, et al. Flexible self-powered supercapacitors integrated with triboelectric nanogenerators[J]. Energy Storage Materials, 2025, 74: 103977.

- [189] Q. Zhang, H. Wang, S. Chen, et al. Proton hydrogel-based supercapacitors with rapid low-temperature self-healing properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(31): 40980-40991.
- [190] X. Cheng, X. Tian, S. Liao, et al. Wet spinning for high-performance fiber supercapacitor based on Fe-doped MnO₂ and graphene[J]. *Carbon*, 2024, 230: 119572.
- [191] H. Ding, Z. Liu, J. Xie, et al. Ion exchange-mediated 3D cross-linked ZIF-L superstructure for flexible electrochemical energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(36): 2410255.
- [192] C. Gao, J. Liu, Y. Han, et al. An energy-adjustable, deformable, and packable wireless charging fiber supercapacitor[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): 2413292.
- [193] J. Lu, J. Zhang, X. Wang, et al. A review of advanced electrolytes for supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 103: 114338.
- [194] C. Peng, X. Huang, M. Zhao, et al. Redox-active hydrogel electrolytes for carbon-based flexible supercapacitors over a wide temperature range[J]. *Carbon*, 2024, 229: 119497.
- [195] G. Shao, R. Yu, N. Chen, et al. Stretchable supercapacitors: from materials and structures to devices[J]. *Small Methods*, 2020, 5(1): 2000853.
- [196] H. Wang, S. Chen, X. Liu. Post-tunable salt gel electrolytes toward flexible supercapacitor switches[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 114-124.
- [197] G. Weng, X. Yang, Z. Wang, et al. Hydrogel electrolyte enabled high-performance flexible aqueous zinc ion energy storage systems toward wearable electronics[J]. *Small*, 2023, 19(48): 2303949.
- [198] Z. Chen, X. Fu, B. Chen, et al. Tough, freeze-resistant, pressure-response gel polymer electrolytes with redox pairs for flexible supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(19): 24840-24850.
- [199] J. Je, U. Choi. Triple-network hydrogel polymer electrolytes: enabling flexible and robust supercapacitors for extreme conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149386.

- [200] Z. Qi, R. Ren, J. Hu, et al. Flexible supercapacitor with wide electrochemical stable window based on hydrogel electrolyte[J]. *Small*, 2024, 20(33): 2400369.

攻读学位期间发表的论文情况

1. Qian Liu*, **Zhiwei Xu**, Zengqi Guo, Su Guo, Mengru Huang, Wai-Yeung Wong*. A tris(terpyridine) ligand-based metal coordination nanosheet as electrode material with good supercapacitor performance. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2024**, 34(7): 3076-3088.
2. Qian Liu*, Zengqi Guo, **Zhiwei Xu**, Cong Wang, Wai-Yeung Wong*. Conjugated cobalt-based metal complex nanosheet for fabricating high-performance supercapacitor electrode. *EcoMat*, **2024**, 6(8): e12480.
3. Qian Liu*, Zengqi Guo, Cong Wang, Su Guo, **Zhiwei Xu**, Chenguang Hu, Yujing Liu, Yalei Wang, Jun He, Wai-Yeung Wong*. A cobalt-cased metal-organic framework nanosheet as the electrode for high-performance asymmetric supercapacitor. *Advanced Science*, **2023**, 10(18): 2207545.

致谢

在此，我要向所有给予我帮助和支持的老师、同学、家人和朋友致以最诚挚的谢意。首先，我要感谢我的亲爱的家人。感谢我的父母，在我成长的过程中给予了我无私的关爱和支持。

其次，我要衷心感谢我的导师刘倩老师。感谢您三年来在学术上的悉心指导和生活上的关怀照顾。您严谨的治学态度、渊博的专业知识和敏锐的学术洞察力深深影响着我，使我在科研道路上不断进步。从论文选题到实验设计，从数据分析到文章撰写，每一个环节都凝聚着您的心血。您不仅教会了我如何做科研，更教会了我如何做人，这些宝贵的财富将使我受益终身。

衷心感谢师兄师妹（郭增琦，郭苏，黄梦茹，李艳萍）在实验过程中给予的指导和帮助。正是有了你们的帮助，我才能克服重重困难，顺利完成课题研究。

三年的研究生生活即将结束，但这并不意味着学习的终止，而是一个新的起点。我将带着这段宝贵的经历，怀着感恩的心，继续在化学研究的道路上砥砺前行。

在此，我再次向所有支持我、帮助我的人们表示由衷的感谢。愿我们在未来的道路上继续前行，共同进步！