

## 蒽型 COF 原位复合石墨烯及超级电容器储能研究

吴津田<sup>1,2</sup>, 廖峰<sup>1</sup>

(1. 电子科技大学 长三角研究院(湖州), 浙江 湖州 313001; 2. 四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 超级电容器的低能量密度限制了其应用范围扩展。针对这一问题, 本研究通过水热法在氧化石墨烯(GO)表面原位生长蒽基共价有机框架(DaTp-COF), 制备了新型 DaTp/rGO 复合电极材料, 并对其结构、形貌与电化学性能进行了系统表征。结果表明, DaTp/rGO 复合电极具有独特的微孔-介孔-大孔多级孔结构, 且结构中蒽基团的推拉电子效应会诱导希夫碱基团产生赝电容响应。得益于此, 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸电解液的三电极体系中,  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, DaTp/rGO 电极的比容量达  $251 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 显著高于 rGO 电极材料。在离子液体电解液体系下, DaTp/rGO 电极仅表现出双电层电容特性, 但凭借其优异的多级孔结构, 在  $1 \text{ Ag}^{-1}$  电流密度下其比容量仍高达  $158 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 10000 次循环后容量保持率为 78.82%。本研究利用原位生长法实现了 DaTp-COF 与 rGO 的协同效应, 为高性能超级电容器电极材料研发提供了新思路, 有助于超级电容器突破应用局限。

**关键词:** 超级电容器; 共价有机框架; 石墨烯; 原位合成; 多级孔结构; 离子液体

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

DOI: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2025.0040

**引用格式:** 吴津田, 廖峰. 蒽型 COF 原位复合石墨烯及超级电容器储能研究 [J]. 电子元件与材料, 2025, 44(10): 1128-1136.

**Reference format:** WU Jintian, LIAO Feng. In-situ growth of anthracene-based covalent organic framework on graphene and their energy storage properties in supercapacitors [J]. Electronic Components and Materials, 2025, 44(10): 1128-1136.

### In-situ growth of anthracene-based covalent organic framework on graphene and their energy storage properties in supercapacitors

WU Jintian<sup>1,2</sup>, LIAO Feng<sup>1</sup>

(1. Yangtze Delta Region Institute (Huzhou), University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, Zhejiang Province, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan Province, China)

**Abstract:** The limited energy density of supercapacitors poses significant constraints on their practical applications. To address this issue, in this study, the hydrothermal method was used to grow an anthracene-based covalent organic framework (DaTp-COF) in-situ on the surface of graphene oxide (GO), and a novel DaTp/rGO composite electrode material was prepared. The structure, morphology, and electrochemical properties of the material were systematically characterized. The results reveal that the DaTp/rGO composite possesses a unique hierarchical porous structure with micropores, mesopores, and macropores. Meanwhile, the electron-withdrawing effect of the anthracene groups in the structure induces a pseudocapacitive response of the Schiff base groups. Benefiting from this, in a three-electrode system with a  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sulfuric acid electrolyte, the specific capacitance of DaTp/rGO electrode reaches  $251 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , which is significantly higher than that of rGO electrode material. In the ionic liquid electrolyte system, the DaTp/rGO electrode only

收稿日期: 2025-01-23

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (52303278); 湖州市信能一体融合互联重点实验室开放课题资助 (24KF05)

通信作者: 吴津田, 讲师, 博士, 主要从事超级电容器与锂离子电池材料开发。E-mail: wjt@suse.edu.cn

exhibits the characteristics of electric double layer capacitance. However, owing to its excellent hierarchical pore structure, the electrode's specific capacitance is still as high as  $158 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the capacitance retention rate is 78.82% after 10000 cycles. This study used the in-situ growth method to achieve the synergy between DaTp-COF and rGO, providing new ideas for the research and development of high-performance supercapacitor electrode materials, and helping supercapacitors break through their application limitations.

**Keywords:** supercapacitor; covalent organic framework; graphene; in-situ synthesis; hierarchical porous structure; ionic liquid

与传统电容器相比, 超级电容器具有超高比电容、优异循环性能及相对较高的能量密度, 综合优势显著。尤其在功率密度方面表现优异, 可实现超快速充放电, 因而在军事、汽车、航空航天等领域具有独特应用价值<sup>[1]</sup>。然而, 相较于电池, 其能量密度仍存在显著差距, 这极大限制了其更广泛的应用。因此, 突破能量密度瓶颈已成为推动超级电容器技术发展、释放其性能潜力的关键<sup>[2-3]</sup>。

根据超级电容器的能量密度公式:

$$E = \frac{1}{2} C \left( \frac{V_{\max} + V_{\min}}{2} \right)^2 \quad (1)$$

式中:  $C$  为电极材料的容量;  $V_{\max}$  和  $V_{\min}$  分别为放电起始电压与截止电压, 代表器件的工作电压范围。为提升超级电容器的能量密度, 一方面可提高电极材料比容量, 例如采用高比表面积材料; 另一方面, 可扩展电解质的电化学稳定窗口, 以允许更高的工作电压。

在提升电极材料比容量的研究中, 主要存在两种方式。其一, 通过在电极材料中引入电化学反应活性单元, 如聚吡咯、聚苯胺等<sup>[4]</sup>。此类电极材料基于赝电容储能机制, 依靠电活性物质的欠电位沉积、化学吸附/脱附或氧化还原反应实现能量存储<sup>[5]</sup>。其二, 通过优化电极材料的孔隙结构<sup>[6]</sup>, 增强离子吸附效率, 进而提升材料比容量。共价有机框架(COF)是2005年首次合成的新型晶态有机多孔材料, 具有独特的化学性质与规整的孔道结构。通过精准的结构设计, 可实现对COF材料孔径的定向调控, 进而制备出满足超级电容器需求的电极材料。目前, COF基超级电容器的研究多聚焦于醌式结构COF, 其超高的电化学反应活性赋予器件优异的储能性能。相比之下, 蕙式结构COF的研究相对匮乏, 传统观点认为蕙单元缺乏电化学反应活性<sup>[7]</sup>。此外, COF自身有机结构导致其电子电导较差, 因此与碳材料(如石墨烯、碳纳米管)复合成为提升其性能的必要途径<sup>[8]</sup>。蕙单元具有与石墨烯高度相似的 $\pi$ - $\pi$ 共轭结构<sup>[9]</sup>, 使其在与碳材料的复合过程中具备天然优势, 能够显著促进材料间的协同效应,

进而提升超级电容器的电化学性能。

根据公式(1), 超级电容器的能量密度与工作电压范围的二次方呈正比, 因此工作电压范围成为决定超级电容器性能的另一个关键因素。在传统研究中, 有机系电解液常被用于拓宽电化学窗口, 以制备高能量密度的超级电容器器件。然而, 有机溶剂存在易燃、易挥发和毒性高等固有缺陷, 在生产与使用环节中均存在安全隐患。离子液体(Ionic Liquid, IL)由有机阳离子与有机/无机阴离子构成, 其独特的大体积、非对称阴阳离子及离子离域结构, 使其难以结晶且熔点较低( $<100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 因而具有较高的离子电导率。此外, 离子液体凭借饱和蒸汽压低、电化学窗口(2~4 V)宽及结构可设计性等特性, 已成为超级电容器的理想电解质材料<sup>[10]</sup>。然而, 当前离子液体成本较高, 但随着应用规模的扩大, 其生产成本有望显著降低。需特别指出的是, 离子液体与传统电解液的结构差异显著, 因此亟需研发与其适配的新型电极材料, 以提升电极-电解质界面电荷传输效率, 实现离子液体性能优势的最大化发挥。

针对以上问题, 本论文通过蕙型COF与石墨烯原位复合, 制备高性能的超级电容器电极材料。蕙型COF具有与石墨相似的 $\pi$ - $\pi$ 结构, 可在石墨烯表面原位附着并生长, 从而制备出具有多级孔结构特征的复合电极材料。该材料不仅具有较高的离子传输效率, 还可通过蕙基团的推拉电子作用, 诱导COF中的希夫碱基团发生电化学反应, 进而产生赝电容响应, 提升电极的比容量。此外, 得益于其特殊的多级孔结构, 该复合电极在离子液体电解液中也表现出优异的储能特性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

对甲苯磺酸(PTSA, 99%, Sigma-Aldrich), 2, 6-二氨基蕙(Da, 97%, Achem-block), 1, 3, 5-三醛基间苯三酚(TFP, 97%, Adamas), 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EmimBF<sub>4</sub>, IL, 99%, Adamas), 氧化石墨烯(GO, 碳锋科技)。

## 1.2 合成 DaTp-COF

将 188 mg Da (0.9 mmol)、952 mg PTSA 和 10 mL 去离子水在超声波处理下充分分散。再将 126 mg TFP (0.6 mmol) 加入上述溶液中并高速搅拌 1 h, 溶液呈现出金黄色。然后, 将混合液转移至聚四氟乙烯内胆的水热反应釜中, 在 120 °C 下水热反应 72 h。所得产物利用索氏提取器在乙醇介质中抽提 72 h 得到纯化的 DaTp-COF。

## 1.3 原位复合制备 DaTp/rGO 以及共混法制备 DaTp#rGO

将 188 mg Da (0.9 mmol)、952 mg PTSA 和 10 mL 去离子水在超声波处理下充分混合, 简称为溶液 A。此外, 将 628 mg 的 GO 在超声作用下均匀分散在 40 mL 去离子水中, 简称为溶液 B。然后将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中并搅拌 1 h 获得均匀溶液。随后, 将 126 mg TFP (0.6 mmol) 加入溶液中并高速搅拌 1 h, 接着将混合液转移至水热反应釜进行水热反应, 后续提纯步骤与 DaTp-COF 的合成方法一致。rGO 的制备是将溶液 B 直接进行水热反应, 其余步骤均保持不变。DaTp#rGO 通过以下方法制备: 将 314 mg DaTp-COF 与 628 mg rGO 充分碾磨分散, 得到均匀混合物。

## 1.4 材料表征

采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Thermo Scientific Nicolet 6700) 分析材料的化学结构; 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5900LV) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F) 观察材料的微观形貌结构与元素分布; 采用 N<sub>2</sub> 吸脱附 (JW-BK132F) 分析材料的 Brunauer-

Emmett-Teller (BET) 比表面积, 并利用密度泛函理论 (Density-Functional-Theory, DFT) 计算材料的孔径; 采用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku Ultima IV) 分析材料的晶型结构。

## 1.5 电化学测试

首先, 将实验制备的 DaTp/rGO, rGO 与 DaTp#rGO 活性物质分别按照活性物质: 导电炭黑: PVDF 粘结剂的质量比为 8:1:1 充分碾磨分散, 并加入适量 N-甲基吡咯烷酮制成浆料, 涂敷在厚度为 20 μm 的不锈钢箔上, 随后在 80 °C 下干燥 12 h。最后, 采用对辊机将电极材料压实, 活性物质的面载控制在 2.5 ~ 3 mg · cm<sup>-2</sup>。采用电化学工作站 (辰华 CHI660e) 进行循环伏安扫描 (CV) 和恒流充放电 (GCD) 测试, 采用 Land BT2000 系统测试超级电容器的循环性能。材料的比容量 ( $C$ , F · g<sup>-1</sup>) 利用公式 (2) 进行计算:

$$C_{sp} = I \int V \Delta t / (m \Delta V) \quad (2)$$

式中:  $I$  代表放电电流 (A);  $\Delta t$  为放电时间;  $m$  代表电极上的平均活性物质负载量 (g);  $\Delta V$  为电压范围。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DaTp-COF 与 DaTp/rGO 结构与形貌

如图 1(a) 所示, 本研究采用水热法在氧化石墨烯 (GO) 表面原位生长 DaTp 共价有机框架材料。DaTp

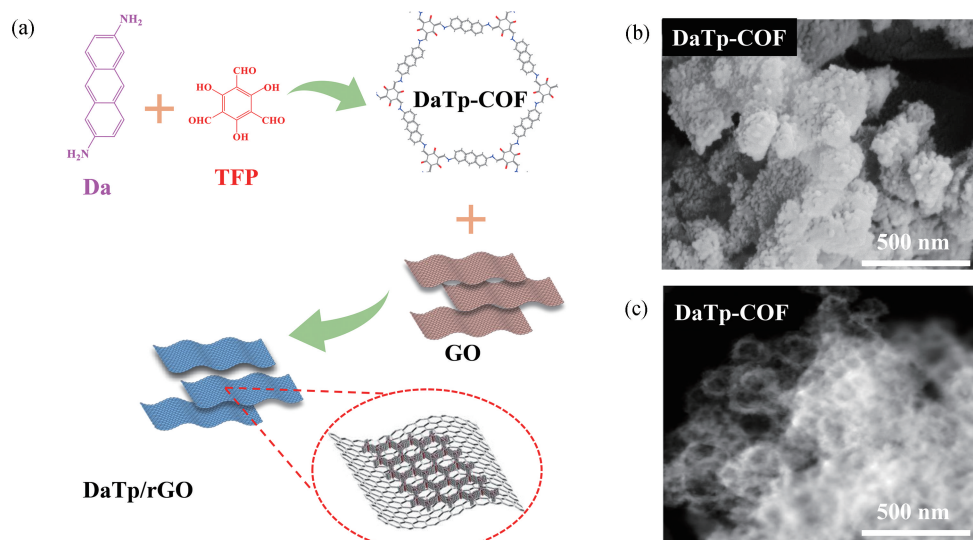


图 1 (a) DaTp-COF 与 DaTp/rGO 的化学结构以及合成示意图; DaTp-COF 的 (b) SEM 与 (d) TEM 形貌分析

Fig. 1 (a) Chemical structures and synthesis schematic diagrams of DaTp-COF and DaTp/rGO; (b) SEM and (c) TEM images of DaTp-COF

中富含葱官能团, 使其具有与石墨烯极为相似的  $\pi$ - $\pi$  堆叠特征结构。因此, DaTp 与石墨烯表现出优异的亲和性, 使 DaTp 能够稳固附着于石墨烯表面进行原位生长。同时, DaTp 中丰富的孔道结构, 有利于电解液离子的高效吸附/脱附, 促进了离子传输与交互。此外, 在水热反应过程中, GO 被同步还原为还原氧化石墨烯(rGO), 赋予材料优异的导电性<sup>[11-12]</sup>, 进一步提升了其电化学性能。

为了验证水热法的可行性, 首先利用该方法制备了纯 DaTp-COF 材料。如图 1(b) 所示, 制备出的 DaTp-COF 为海胆状微观形貌。从 TEM 测试中发现(图 1(c)), DaTp-COF 内部具有丰富的孔隙结构。这种独特的孔隙结构, 可显著提升离子存储和释放效率, 进而提升超级电容器的性能。

进一步通过 XRD 和 FTIR 对 DaTp-COF 进行结构分析。从 XRD 图中可以发现(图 2(a)), 合成的 DaTp-COF 在  $3.1^\circ$  出现(100)晶面的高强度特征峰, 在  $27^\circ$  处出现(001)晶面的宽峰<sup>[13]</sup>。这些 XRD 衍射峰与 DaTp-COF 模拟的重叠-堆叠结构模型相吻合, 进一步证明了 COF 框架结构的形成。在 FTIR 图中(图 2(b)),

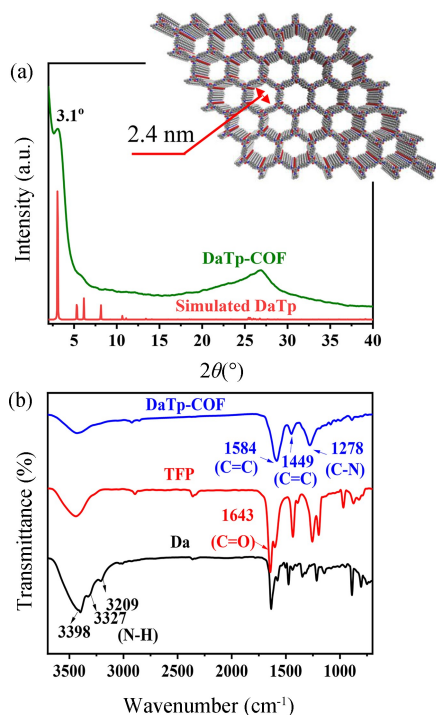


图 2 (a) DaTp-COF 的 XRD 图以及模拟重叠-堆叠结构的 XRD 标准图; (b) DaTp-COF 以及单体 TFP 与 Da 的 FTIR 光谱图

Fig. 2 (a) XRD pattern of DaTp-COF compared with simulated XRD pattern; (b) The FTIR of DaTp-COF, TFP, and Da

Da 位于  $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  的氨基 N-H 伸缩振动峰, 以及 TFP 位于  $1643\text{ cm}^{-1}$  的醛基-CHO 伸缩振动峰, 均未出现在 DaTp-COF 的红外曲线上。表明 Da 的氨基与 TFP 的醛基之间发生了充分反应。与此同时, 在 DaTp-COF 的红外光谱图中, 新出现了  $1584\text{ cm}^{-1}$  与  $1278\text{ cm}^{-1}$  的振动峰, 其分别对应 C=C 与 C-N 的伸缩振动, 表明 COF 中形成了  $\beta$ -酮烯胺化学键<sup>[14]</sup>。此外, 在 DaTp-COF 的 FTIR 曲线上并未发现  $1605\text{ cm}^{-1}$  与  $815\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰, 表明通过索氏提取彻底清除了, 对甲苯磺酸确保了材料的纯度和性能稳定性<sup>[15]</sup>。

COF 材料受其自身有机结构特性的限制, 难以构建有效的电子传导通路。为了解决该问题, 本课题引入氧化石墨烯(GO), 借助水热法将 COF 原位生长于 GO 表面, 并将 GO 同步还原(rGO)。由图 3(a)可知, 所制备的 DaTp/rGO 结构疏松, 与石墨烯固有的层状结构极其相似, 且在其形貌中并未观测到单独存在的 COF 颗粒。通过 EDS 进行 N 元素分析可以发现(图 3(b)), 在 DaTp/rGO 材料表面存在均匀分布的 N 元素, 由此可以判定, DaTp-COF 均匀地生长于 rGO 表面。通过 FTIR 分析发现(图 3(c)), DaTp/rGO 中归属于 DaTp-COF 的 C=C 与 C-N 吸收峰位移至更低波数  $1578\text{ cm}^{-1}$  与  $1265\text{ cm}^{-1}$  处。这种红移现象可归因于 DaTp-COF 与 GO 之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[11,16]</sup>。这是因为葱基团赋予 DaTp-COF 与石墨烯相似的  $\pi$ - $\pi$  堆叠特性结构, 使其与石墨烯亲和性优异, 进而促使 DaTp-COF 原位附着并生长于石墨烯表面。在对比样 TFP-rGO 与 Da-rGO 中并未发现这种红移现象。

为进一步证实 DaTp/rGO 的结构, 对 GO、rGO、DaTp-COF 与 DaTp/rGO 进行 XRD 分析。从图 3(d)中可以看出, GO 在  $10.2^\circ$  的特征峰并未在 rGO 中出现, 且 rGO 在  $23.8^\circ$  处出现衍射峰, 这表明水热法可将 GO 充分还原。在 DaTp-COF 的 XRD 曲线上,  $27^\circ$  处的衍射峰对应 COF 层间的  $\pi$ - $\pi$  堆砌结构。可以看到, DaTp/rGO 的  $\pi$ - $\pi$  堆砌结构衍射峰强度更强, 进一步证实了 DaTp-COF 原位生长于 rGO 表面<sup>[11,16]</sup>。

为了深入探究 DaTp/rGO 的内部结构, 本课题采用 BET 法对其孔道结构进行了分析。图 3(e) 为 DaTp/rGO、DaTp-COF 以及 rGO 的  $\text{N}_2$  等温吸脱附曲线。从图中可以看出, DaTp-COF 呈现出 IV 型和 I 型复合型的特征曲线, 其比表面积为  $751.7\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔隙体积为  $1.067\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附曲线在低相对气压( $P/P_0 < 0.1$ ) 区间迅速上升, 表明 DaTp-COF 材料中存在大量微孔结构。通过密度泛函理论(DFT) 计算可以发现, DaTp-COF 材料中存在大量  $1\sim 3\text{ nm}$  的微孔<sup>[17]</sup>。

这种微孔结构与 COF 中的框架结构相吻合, 进一步证实了 COF 晶体的成功制备。当相对气压在  $0.3 < P/P_0 < 0.9$  的范围内时, DaTp-COF 出现了  $H_3$  型滞后回线, 表明材料中存在介孔结构。同时, 在  $0.9 < P/P_0 < 1.0$  的区间范围内, 吸附曲线近乎垂直, 表明材料中还存在大孔结构。结合 DFT 计算可以看出, DaTp-COF 具备微孔 ( $< 2 \text{ nm}$ )、介孔 ( $2 \sim 50 \text{ nm}$ ) 和大孔 ( $> 50 \text{ nm}$ ) 的多级孔结构特征 (图 3(f))。

相比之下, rGO 的比表面积仅为  $88.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔隙体积也只有  $0.058 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于 rGO 通过

$\pi$ - $\pi$  堆砌效应发生团聚, 难以获得更高的比表面积和孔隙体积。将 DaTp 原位生长于 GO 表面, 获得的 DaTp/rGO 的比表面积与孔体积均高于 rGO。此外, 从图 3(f) 也可以看出, DaTp/rGO 的多级孔分布情况与 DaTp-COF 极为相似。这种丰富的介孔和大孔结构有利于电极孔道中电解液的浸润以及电解质离子的穿梭。此外, 与 DaTp-COF 相比, DaTp/rGO 的微孔结构有所减少。有学者发现微孔结构的适当减少有利于降低电解液离子的传质阻力, 从而提升材料在电化学应用中的性能表现<sup>[18]</sup>。

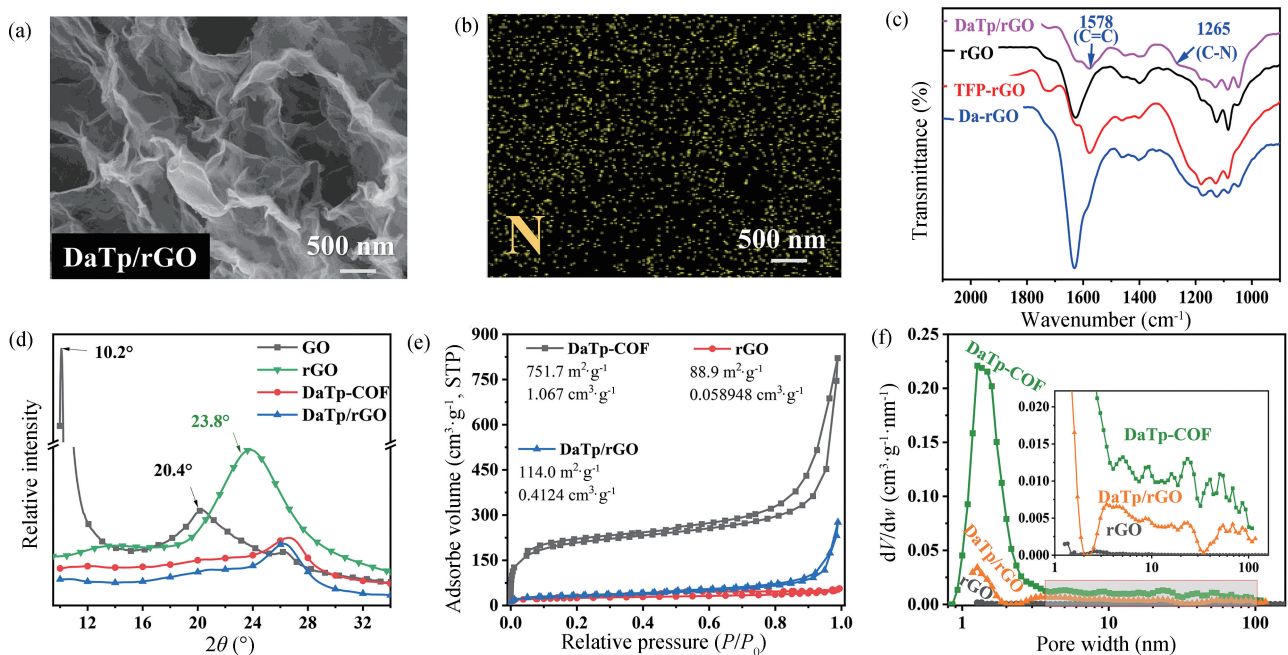


图3 (a) DaTp/rGO 的 SEM 图像; (b) DaTp/rGO 的 EDS 元素分布图; (c) DaTp/rGO, rGO 以及对样 TFP-rGO 与 Da-rGO 的 FTIR 光谱图; (d) GO, rGO, DaTp-COF 以及 DaTp/rGO 的 XRD 图像; (e) rGO, DaTp-COF 以及 DaTp/rGO 的  $N_2$  吸附脱附曲线以及 (f) 对应的 DFT 计算孔径分布曲线

Fig. 3 (a) SEM and (b) EDS elemental mapping image of DaTp/rGO; (c) FTIR spectra of DaTp/rGO, rGO, TFP-rGO, and Da-rGO; (d) XRD curves of GO, rGO, DaTp-COF, and DaTp/rGO; (e)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of DaTp-COF, rGO, and DaTp/rGO; (f) Pore size distributions for DaTp-COF, DaTp/rGO, and rGO obtained using the DFT method

## 2.2 DaTp/rGO 在水系电解液中的储能特性

为了研究 DaTp/rGO 的储能特性, 本项目首先采用基于  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸溶液的三电极测试系统 (如图 4(a) 所示)。从图 4(b) 中可以看出, 纯 DaTp-COF 材料几乎不具备电荷存储能力, 其 CV 曲线面积小, 并且未呈现出任何显著的氧化还原峰。rGO 的 CV 曲线为标准矩形 (图 4(c))。这是由于 rGO 本身缺乏电化学活性结构, 其充放电过程遵循典型的双层电容储能原理。将 DaTp-COF 原位生长于 rGO 上形成的 DaTp/rGO 复合材料展现出显著的电荷存储能力, 其

CV 曲线面积显著增大 (图 4(d))。这一现象表明, 通过 rGO 提高 DaTp-COF 的导电性, 使 DaTp-COF 的储能特性得到有效发挥。然而, 将 DaTp-COF 与 rGO 进行简单物理共混所制备的 DaTp#rGO, 其 CV 曲线与 rGO 没有明显区别 (图 4(e))。因此, 只有将 DaTp-COF 原位生长于 rGO, 才能充分协同 DaTp-COF 的多级孔结构与 rGO 的导电性能, 进而使得制备得到的 DaTp/rGO 具有比 rGO 更大的 CV 曲线面积。

此外, 从图 5(a) 可以发现, DaTp/rGO 的 CV 曲线上, 位于  $-0.51 \text{ V}$  和  $-0.18 \text{ V}$  处, 存在明显的氧化

还原峰, 分别对应于 DaTp-COF 结构中希夫碱基团的 C=O 以及 C=N<sup>[19]</sup>。这是由于葱单元本身的共轭作用, 在充放电过程中可以产生推拉电子流, 且葱单元与希夫碱直接相连, 从而赋予 DaTp/rGO 中的 COF 骨

架显著的氧化还原活性(图 5(b))。而 DaTp#rGO 的 CV 曲线并未发现任何氧化还原峰, 表明只有将 DaTp 原位生长于 rGO, 才能发挥两者之间的协同效应, 从而实现电化学性能的提升。

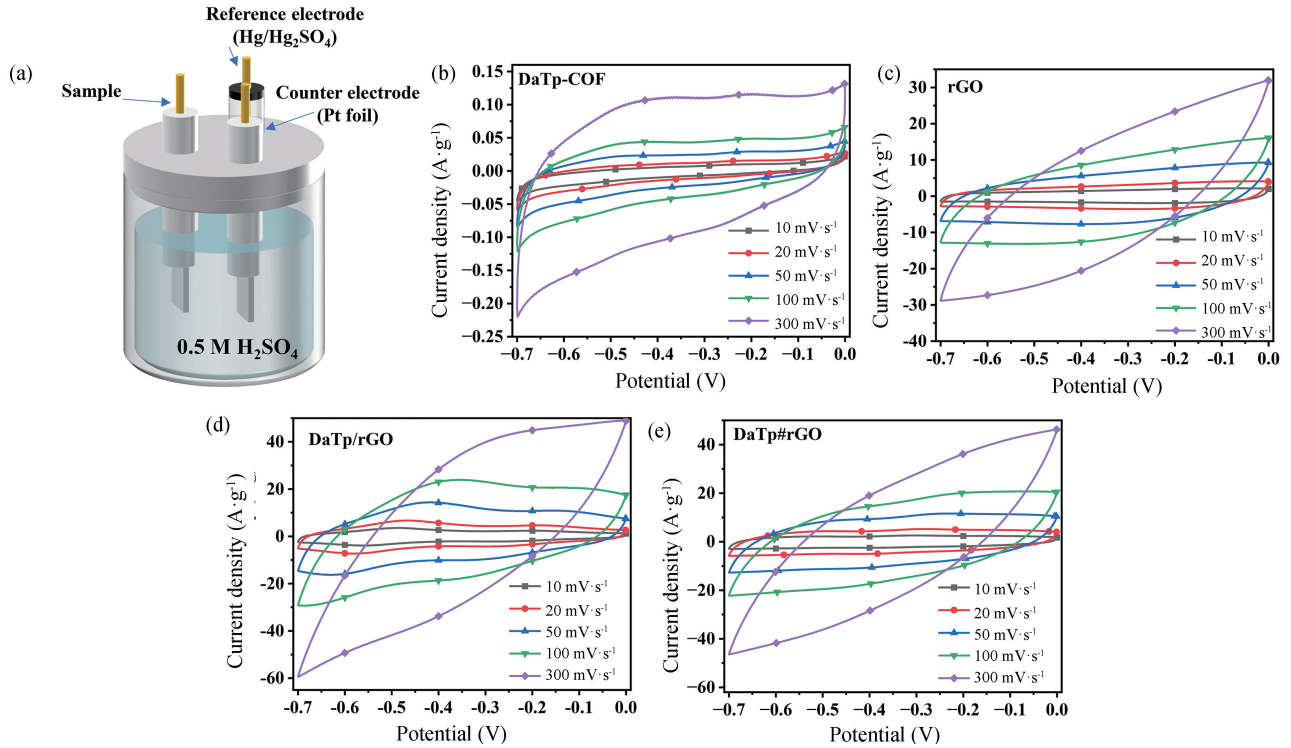


图 4 (a) 三电极测试方案示意图以及其测得的不同材料的 CV 曲线: (b) DaTp-COF; (c) rGO; (d) DaTp/rGO; (e) DaTp#rGO

Fig. 4 (a) Three-electrode configuration in the test and the CV curves of different materials: (b) DaTp-COF; (c) rGO; (d) DaTp/rGO; (e) DaTp#rGO

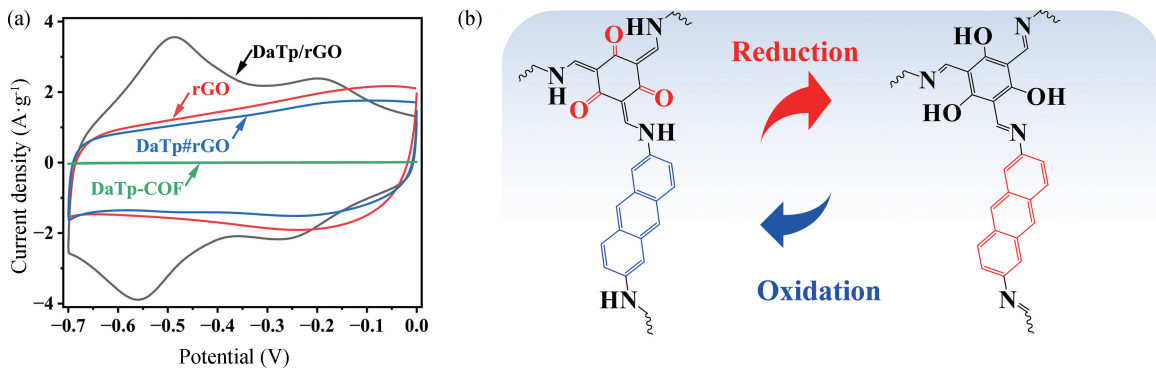


图 5 (a) 10 mV · s<sup>-1</sup>扫描速率下的 DaTp-COF, rGO, DaTp/rGO 与 DaTp#rGO 的 CV 对比图像; (b) 在 0.5 mol/L 硫酸溶液电 解液中 DaTp/rGO 的基于葱基推拉电子效应的氧化还原反应示意图

Fig. 5 (a) Comparison CV curves of DaTp-COF, rGO, DaTp/rGO and DaTp#rGO at 10 mV · s<sup>-1</sup>; (b) Schematic of the push-pull electronic mobility of DaTp/rGO in the 0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

图 6 (a ~ d) 分别为三电极测试中 DaTp-COF、rGO、DaTp/rGO 与 DaTp#rGO 的恒流充放电(GCD)曲

线。由图可见, DaTp-COF 的充放电性能较差。rGO 的 GCD 曲线呈现等腰三角形, 为典型的双电层电容特

征。通过原位复合，制备得到的 DaTp/rGO 的 GCD 曲线表现出赝电容特征，而物理共混制备的 DaTp#rGO 无明显赝电容特征。通过公式(2)对其比容量进行计算，所得结果如图 6(e)所示。可以看出，在三电极测试下，DaTp/rGO 具有最高的比容量。例如，在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下，DaTp/rGO 的比容量为  $251 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ，明显高于 rGO 的  $187 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  与 DaTp#rGO 的  $179 \text{ F} \cdot$

$\text{g}^{-1}$ 。DaTp/rGO 的高比容量可归因于两个因素：其一，DaTp/rGO 具有由丰富微孔、介孔与大孔构成的多级孔结构，该结构有利于电解液离子的运输与转移；其二，DaTp 自身含有的氧化还原活性官能团，为材料赋予了更强的能量存储能力。尤为重要的是，只有通过原位生长使 DaTp 紧密附着在 rGO 表面，借助 rGO 的高导电性，才能充分发挥 DaTp 优异的电化学性能。

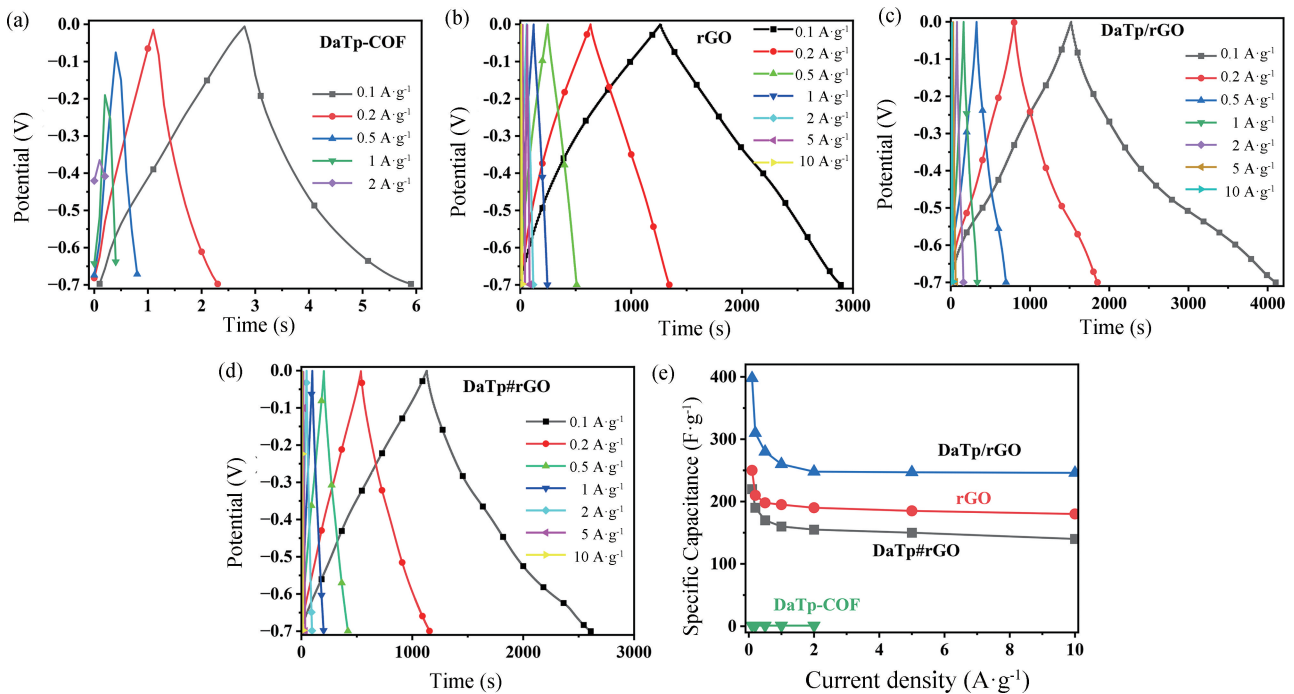


图 6 三电极测试不同电极材料的 GCD 曲线: (a) DaTp/COF; (b) rGO; (c) DaTp/rGO; (d) DaTp#rGO; 以及(e) 不同电极材料的容量对比曲线

Fig. 6 GCD curves of different electrode materials tested by the three-electrode system; (a) DaTp/CFO; (b) rGO; (c) DaTp/rGO; (d) DaTp#rGO; and (e) Specific capacitance comparison curves of different electrode materials

### 2.3 DaTp/rGO 在离子液体电解液下的储能特性

离子液体作为新型电解液，其宽电化学窗口特性可显著提升器件的能量密度<sup>[20]</sup>。为验证 DaTp/rGO 电极与离子液体电解液的适配性，本研究组装了对称型电容器(图 7(a))。图 7(b~e)展示了 DaTp-COF、rGO、DaTp/rGO 与 DaTp#rGO 电极在离子液体电解质中对称型电容器的 GCD 曲线。结果表明，与三电极硫酸电解液体系一致，DaTp-COF 电化学性能欠佳；rGO 由于缺乏氧化还原活性基团，其 GCD 曲线呈现典型双电层电容的等腰三角形充放电特征。

值得注意的是，DaTp/rGO 电极在离子液体电解液中未呈现显著氧化还原特征。这归因于离子液体电解质与三电极体系中硫酸溶液的本质差异：离子液体缺乏作为氧化还原媒介的自由  $\text{H}^+$ ，致使电极材料仅表

现出双电层电容特性。尽管如此，凭借 DaTp/rGO 独特的多级孔结构，该复合电极在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下仍能实现  $158 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的比电容(图 7(f))。对比实验显示，通过直接共混制备的 DaTp#rGO 电极，因未能实现 DaTp-COF 与 rGO 的协同效应，其比电容显著低于原位生长制备的 DaTp/rGO。这表明，DaTp-COF 在 rGO 表面的原位生长，通过整合 DaTp-COF 多级孔道与 rGO 高电导率优势，是构建高性能复合电极的关键。此外，DaTp/rGO 电极在离子液体体系中展现出优异循环稳定性，经 10000 次循环后，其容量保持率达 78.82% (图 7(g))。

### 3 结论

超级电容器有限的能量密度严重制约了其应用拓

展。本研究通过葱型共价有机框架(COF)与石墨烯复合, 创新地制备了高性能超级电容器电极材料, 旨在提升器件的能量密度与电化学性能。研究表明, COF 中葱单元的  $\pi-\pi$  共轭结构促进其在氧化石墨烯(GO) 表面的原位生长, 所制备的复合电极呈现显著的多级孔道结构, 包含微孔( $<2\text{ nm}$ )、介孔( $2\sim 50\text{ nm}$ )和大孔( $>50\text{ nm}$ )。同时, 葱基团的电子推拉效应可诱导 COF 中希夫碱基团( $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{N}$ ) 产生明显的赝电容响应。在硫酸电解液体系下, 该复合电极在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下具有  $251\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量, 显著高于 rGO 电极的  $187\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在离子液体电解液体系中, 由于缺乏自由  $\text{H}^+$ , DaTp/rGO 复合电极仅表现出双电层电

容特性, 但凭借优异的孔结构, 其在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下仍可获得  $158\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量。这种优异的电化学性能归因于原位生长策略对 DaTp-COF 多级孔结构与 rGO 高导电性的协同整合, 而物理共混方法无法实现该协同效应。此外, DaTp/rGO 电极在离子液体中具有出色的循环稳定性, 经 10000 次循环后, 容量保持率达 78.82%。本研究为超级电容器电极材料开发提供了新思路。后续研究可从以下两方面展开: 一是优化复合电极的制备工艺, 提升生产效率与产品质量, 推动其工业化应用; 二是拓展葱基 COF 与其他材料的复合体系, 深入挖掘组分间的协同效应, 以进一步提升超级电容器的综合性能。

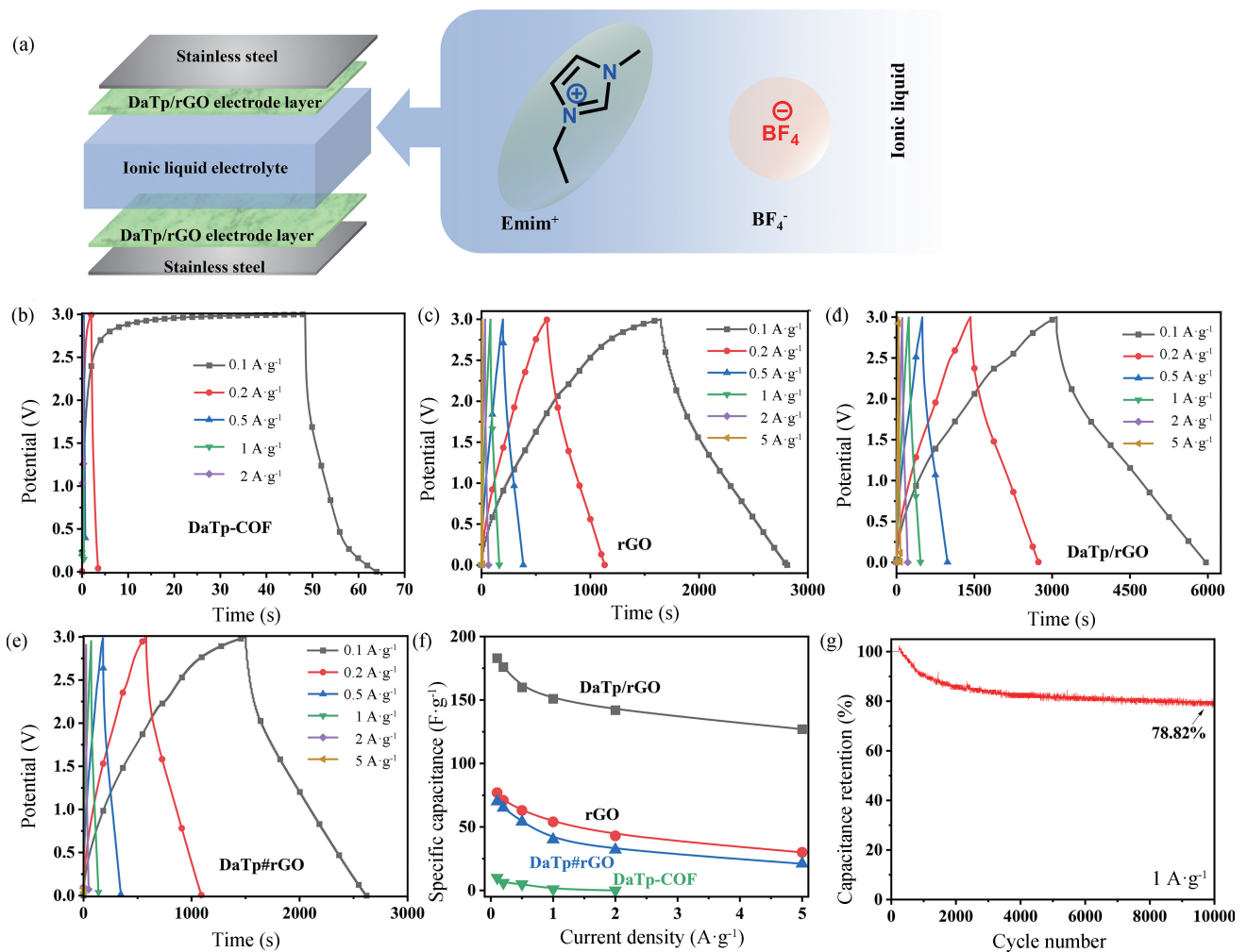


图 7 (a) 采用离子液体电解液的对称超级电容器器件组装置示意图以及测得的不同电极材料的 GCD 性能: (b) DaTp-COF; (c) rGO; (d) DaTp/rGO; (e) DaTp#rGO; (f) 容量对比; (g) 采用 DaTp/rGO 为电极的对称超级电容器在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能

Fig. 7 (a) Schematic of a symmetric supercapacitor fabricated with ionic-liquid electrolyte and the GCD curves of different materials; (b) DaTp-COF, (c) rGO, (d) DaTp/rGO and (e) DaTp#rGO; (f) Comparison of specific capacitance; (g) The cycle stability of DaTp/rGO-based symmetric supercapacitor at  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

## 参考文献:

- [1] Gao C, Liu J, Han Y, et al. An energy-adjustable, deformable, and packable wireless charging fiber supercapacitor [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): 2413292.
- [2] Xiong C, Li B, Liu H, et al. A smart porous wood-supported flower-like NiS/Ni conjunction with vitrimer co-effect as a multifunctional material with reshaping, shape-memory, and self-healing properties for applications in high-performance supercapacitors, catalysts, and sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(21): 10898-10908.
- [3] Guo L, Hu P, Wei H. Development of supercapacitor hybrid electric vehicle [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 65: 107269.
- [4] 王攀, 刘国龙, 蒋倩茹. 石墨烯/聚吡咯/聚苯胺复合材料的制备与电容性能 [J]. *电子元件与材料*, 2022, 41(4): 347-355.
- [5] 毛喜玲, 牛婷婷, 刘豪, 等. 基于 PEDOT 柔性纳米管的超级电容器储能特性研究 [J]. *电子元件与材料*, 2024, 43(10): 1199-1206.
- [6] Dong D, Xiao Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144441.
- [7] Khayum M A, Vijayakumar V, Karak S, et al. Convergent covalent organic framework thin sheets as flexible supercapacitor electrodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(33): 28139-28146.
- [8] 王政, 丁宇森, 郭彬斌, 等. 包覆在 MWCNT 表面的共价有机框架复合材料及其超级电容器性能 [J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(3): 188-236.
- [9] Zhong X, Liang W, Lu Z, et al. Ultra-high capacity of graphene oxide conjugated covalent organic framework nanohybrid for U (VI) and Eu (III) adsorption removal [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 323: 114603.
- [10] Wang S, Hsia B, Carraro C, et al. High-performance all solid-state micro-supercapacitor based on patterned photoresist-derived porous carbon electrodes and an ionogel electrolyte [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7997-8002.
- [11] Li C, Yang J, Pachfule P, et al. Ultralight covalent organic framework/graphene aerogels with hierarchical porosity [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-8.
- [12] Xu L, Wang F, Ge X, et al. Covalent organic frameworks on reduced graphene oxide with enhanced electrochemical performance [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 287: 65-70.
- [13] Yang C, Hou L, Adeel Sharif H M, et al. Tailored anthraquinone-based covalent organic frameworks boosted atrazine degradation through peroxymonosulfate activation driven by visible light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127941.
- [14] Khayum M A, Kandambeth S, Mitra S, et al. Chemically delaminated free-standing ultrathin covalent organic nanosheets [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(50): 15604-15608.
- [15] Kandambeth S, Biswal B P, Chaudhari H D, et al. Selective molecular sieving in self-standing porous covalent-organic-framework membranes [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 1603945.
- [16] Sun Y, Waterhouse G, Xu L, et al. Three-dimensional electrochemical sensor with covalent organic framework decorated carbon nanotubes signal amplification for the detection of furazolidone [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128501.
- [17] Wang Z, Li Y, Liu P, et al. Few layer covalent organic frameworks with graphene sheets as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 5330-5335.
- [18] Wang C, Liu F, Chen J, et al. A graphene-covalent organic framework hybrid for high-performance supercapacitors [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 448-457.
- [19] Haldar S, Chakraborty D, Roy B, et al. Anthracene-resorcinol derived covalent organic framework as flexible white light emitter [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(41): 13367-13374.
- [20] 孙海鑫, 祁建磊, 于鲲鹏, 等. 超级电容器电解质用离子液体研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2024, 52(9): 13-17.