第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250641

高负载 MOF 基 NiCoP 电极的构筑及其超电容性能

彭 旋，邹金苹，叶晓云，魏朝晖，马立安

(福建理工大学材料科学与工程学院，福州 350118)

摘 要：高活性物质负载分级多孔电极的构筑，能最大限度提升超级电容器的能量与功率密度。以 Co-金属有机框架(MOF)为模板，结合水热法和电沉积法在泡沫镍上合成了高负载分层结构的 NiCo-LDH@Co-MOF@NiCoP 纳米棒(NC@MOF@NCP)，研究了 MOF 作为模板对产物 NC@MOF@NCP 结构、形貌、电化学性能的影响。结果表明，当电化学循环沉积 20 圈后获得的超薄 NiCoP 纳米片包覆在 MOF 基纳米棒表面形成了高负载的 NC@MOF@NCP 复合结构(负载量~25.4 mg·cm^{-2})；MOF 模板不仅为 NiCoP 的高负载沉积提供了骨架支撑，同时有效增加了快速可逆的法拉第反应中电极的比表面积和提供了更多的活性位点。在三电极体系下 NC@MOF@NCP 电极表现出优异的电化学性能，在电流密度为 10 mA·cm^{-2} 下的面电容为 21.49 F·cm^{-2}，在 50 mA·cm^{-2} 下面电容保持率为 79.65%。更重要的是，以 NC@MOF@NCP 为正极、活性炭为负极组装的非对称超级电容器，在 8 mW·cm^{-2} 的功率密度下获得了 1.55 mW·h·cm^{-2} 能量密度，在功率密度为 40 mW·cm^{-2} (1189 W·kg^{-1})下，能量密度达到 1.23 mW·h·cm^{-2} (36.5 W·h·kg^{-1})，且在 22 mA·cm^{-2} 下充放电循环 8000 次电容衰减仅为 13.2%。NC@MOF@NCP 作为超电容电极材料具有广阔的应用前景。

关键词：超级电容器；金属有机框架模板；磷化物；溶剂热；电化学沉积
中图分类号：TQ15；TB333　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0152–12
网络出版时间：2025–12–12

近年来，超级电容器作为一类重要的电化学储能装置，已在电动汽车、电子产品及智能电网等诸多领域获得广泛研究与应用[1–2]。其中，混合型超级电容器因两个电极间存在电势差而具备更高的能量密度，成为研究热点之一[3]。然而，对储能系统而言，同时实现高能量密度与高功率密度仍是一个挑战。为此，研究者常在电极材料中引入磷(P)、氮(N)、氧(O)、硫(S)等异质元素，以增强储能性能并改善循环稳定性[4–5]。过渡金属磷化物作为一类备受关注的超电容电极材料，在电化学储能中显示出巨大潜力。该类材料中磷原子既可形成金属键增强电子传导，又可通过其共价键参与氧化还原反应，实现有效的电荷存储与容量贡献，从而赋予过渡金属磷化物优异的电化学性能[6–8]。然而在实际应用中，该类材料因其电子传导能力相对较弱，会导致电荷在材料内部及电极/电解液界面的传输受阻，影响电流快速响应，进而限制超级电容器的功率密度；此外，在长期充放电循环中，该类电极材料易发生结构劣化，严重影响了超级电容器的长期稳定性和使用寿命[9–11]。

金属有机框架(MOF)是由金属离子或团簇与有机配体通过配位键自组装形成的材料[12]，其分子具有明确的排列方向，可构筑出多样化的骨架结构。与传统电极材料相比，MOF 作为骨架材料具有介孔结构丰富、孔隙率高、比表面积大、多功能有机配体及电化学活性金属离子等独特性质[13–16]，这些特性使其成为极具潜力的电极材料候选者。然而，MOF 自身导电性较低的缺陷，限制了其在该领域的实际应用[17–18]。因此，将 MOFs 作为牺牲模板与传统电极材料进行复合，成为改善其电化学性能的有效途径[19–20]。例如，Zheng 等[21]在泡沫镍上制备了 $Mn_{0.1}$-Ni-MOF 超薄纳米片电极，该电极在 2 mA·cm^{-2} 电流密度下的面电容达 16.2 F·cm^{-2} (比电容为 2945 F·g^{-1})，且经过 5000 次循环后电池容量保持率仍达 80.6%。Zhang 等[22]提出通过 MOF 磷化策略制备纳米片状 NiCoP，以增强其电化学性能，该材

收稿日期：2025–09–01。　修订日期：2025–09–22。
基金项目：福建省自然科学基金(2024J01835)；福建省雏鹰计划项目(KY310255)。
第一作者：彭 旋(2001—)，男，硕士研究生。
通信作者：马立安(1974—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–09–01.　**Revised date:** 2025–09–22.
First author: PENG Xuan (2001–), male, Master candidate.
E-mail: 1246308502@qq.com
Correspondent author: MA Lian (1974–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: mlajn@163.com

料在 1 A·g^{-1} 电流密度下的电容可达 1188.4 F·g^{-1}；将其作为正极、活性炭作为负极组装成器件后，在 849.94 W·kg^{-1} 功率密度下的能量密度为 55.01 W·h·kg^{-1}，且循环 10 000 次后电容保持率为 86.12%。Peng 等[23]采用水热法合成的 MoS_2/Mn-MOF/MWCNT 复合材料，电容为 863.73 F·g^{-1}，循环 5000 次后电容保持率为 71.4%。Revathi 等[24]通过水热法结合化学聚合工艺制备了 ZnO@MOF@PPy 异质结构阵列，该材料在 2 A·g^{-1} 电流密度下表现出 1181 F·g^{-1} 的电容，且在 10 A·g^{-1} 电流密度下经过 10 000 次循环后，仍保持 92%的循环稳定性。尽管 MOF 基衍生材料兼具高比容量与良好的循环性能，但在高负载条件下仍存在 2 大瓶颈：一是高负载导致电极内电子传导路径延长、离子扩散阻力加剧；二是充放电过程中活性物质反复膨胀收缩引发结构粉化与集流体剥离，严重制约了其电化学性能及循环稳定性。

在本工作中，以 MOF 作为自牺牲模板，通过水热法结合可控电沉积技术，构筑高活性物质负载的分层结构 NC@MOF@NCP 复合材料，其合成过程示意图如图 1 所示。该复合材料的骨架结构具备 3D 导电通道与介孔特征，与磷化物的金属态电子结构形成协同效应，显著降低了电极材料的电荷转移阻抗，从而提高了其循环稳定性。电化学测试结果表明，优化后的复合材料在 10 mA·cm^{-2} 电流密度下，面容量可达 21.49 F·cm^{-2}；即便在 50 mA·cm^{-2} 的高电流密度下，容量保持率仍高达 79.65%。基于该材料组装的非对称超级电容器，在 8 mW·cm^{-2} 功率密度下能实现 1.55 mW·h·cm^{-2} 的高面能量密度，且经过 8000 次循环后，容量保持率仍在 86.8%以上，在超级电容器领域展现出极具潜力的应用前景。

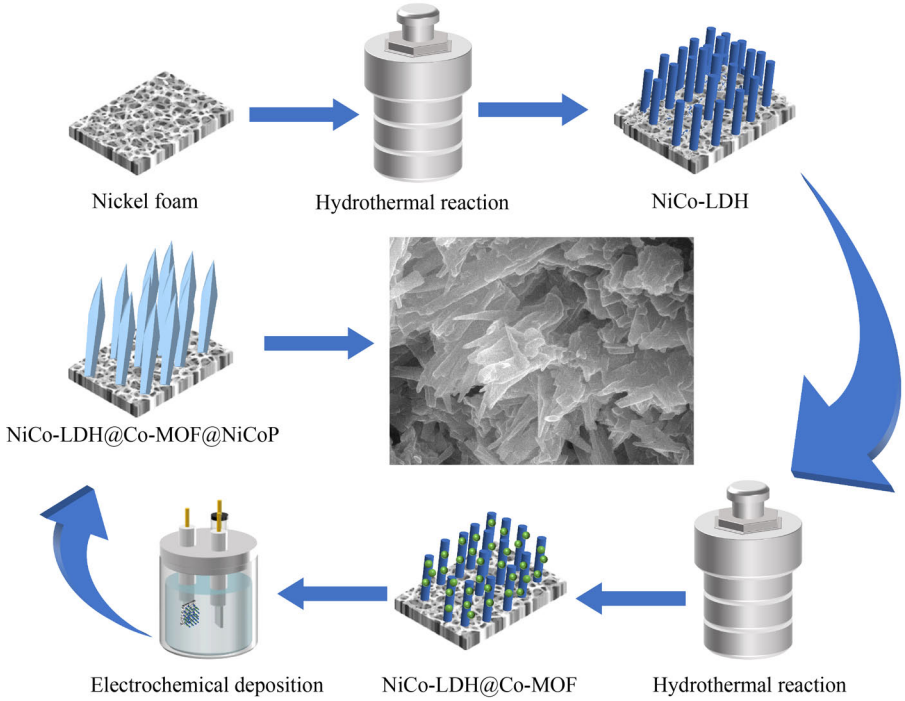


图 1　高负载 NC-MOF@NCP 复合电极的合成示意图

Fig. 1　Schematic for the synthesis of NC-MOF@NCP composite electrode

1　实验

1.1　NiCo-LDH 的制备

实验原料$(NO_3)_2·6H_2O$、$Co(NO_3)_2·6H_2O$、NH_4F、$CO(NH_2)_2$、1,3,5-苯三甲酸和 $NaH_2PO_2·H_2O$ 购自国药集团上海有限公司。

将分析纯的 $Ni(NO_3)_2·6H_2O$ (0.290 79 g)、$Co(NO_3)_2·6H_2O$ (0.582 06 g)、NH_4F (0.074 08 g)和 $CO(NH_2)_2$ (0.300 3 g)分别溶于 50 mL 去离子水中，搅拌 20 min 后，将一片 3 cm×4 cm 的泡沫镍(NF)与上述前驱体溶液一同转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中，在 120 ℃下反应 5 h，得到 NiCo-LDH 纳米棒(简称 NC)，活性物质负载~2.7 mg·cm^{-2}。

1.2　NiCo-LDH@Co-MOF 的制备

将 $Co(NO_3)_2·6H_2O$(0.873 1 g)与 1,3,5-苯三甲酸(0.210 1 g)溶解于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)与乙醇的混合溶液(体积比 1∶1)中，制得溶液 A。随后，将 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮分散于 10 mL 去离

子水中，得到溶液 B。将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中充分混合后，与沉积有 NC 的泡沫镍一同转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 180 ℃保温 10 h，得到紫色产物 NiCo-LDH@Co-MOF (简称 NC@MOF)，活性物质负载~10.5 mg·cm^{-2}。为便于表征，将以相同参数但不添加 NC 纳米棒所制得的样品作为参照样，并记作 Co-MOF。

1.3 电沉积法制备 NiCo-LDH@Co-MOF@NiCoP

将 $Ni(NO_3)_2·6H_2O$ (5.815 8 g)、$Co(NO_3)_2·6H_2O$ (5.820 6 g)与 $NaH_2PO_2·H_2O$ (2.119 8 g)分别溶于 100 mL 乙醇与去离子水的混合溶液(体积比 1∶1)中。采用循环伏安法在 NC@MOF 骨架上电沉积制备 NiCoP 纳米片。在三电极系统中以 NC@MOF 作为工作电极，Pt 作为对电极，Ag/AgCl 作为参比电极。在–1.2~0.2 V 电压窗口下，以 10 mV·s^{-1} 的扫描速率循环 20 圈，得到产物 NiCo-LDH@Co-MOF@NiCoP (简称 NC@MOF@NCP) (~25.4 mg·cm^{-2})。为进行对比，采用相同合成参数制备了无 MOF 的样品 NiCo-LDH@NiCoP (简称 NC@NCP) (~6.2 mg·cm^{-2})及纯 NiCoP (简称 NCP) (~4.9 mg·cm^{-2})。

1.4 微结构表征和电化学性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD，D8 Advance，布鲁克科技有限公司，德国)对材料的物相组成进行分析。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM，NovaNano 450，美国)和透射电子显微镜(TEM，JEM-2100，日本)观察样品的微观形貌。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS，ESCALAB 250，赛默飞世尔科技公司，美国)测定样品中元素的化学状态。采用比表面积及孔径分析仪(BSD 3H-2000PS1，贝士德仪器科技有限公司，北京)进行 N_2 吸附–脱附等温线测试，以评估样品的比表面积和孔结构。

电化学测试在电化学工作站(PGSTAT302N，瑞士)上进行。在三电极体系测试中，电解液为 2 mol/L KOH 溶液，样品为工作电极，Hg/HgO 为参比电极，Pt 片为对电极。循环伏安(CV)测试在−0.2~0.8 V (*vs*. Hg/HgO)电位范围内进行，扫描速率设为 10~20 mV·s^{-1}；恒电流充放电(GCD)测试在 0~0.5 V 电位窗口内进行，电流密度范围为 10~50 mA·cm^{-2}。电化学阻抗谱(EIS)测试在 100 kHz~0.01 Hz 频率范围内实施。基于 GCD 曲线，按式(1)和式(2)计算电极的比电容。

$$C_{\mathrm{A}}=\frac{I\times\Delta t}{s\times\Delta V} \tag{1}$$

$$C_{\mathrm{m}}=\frac{I\times\Delta t}{m\times\Delta V} \tag{2}$$

式中：C_{A} 为面积比电容，F·cm^{-2}；C_{m} 为质量比电容，F·g^{-1}；I 为放电电流，A；S 为电极的几何面积，cm^2；ΔV 为放电时间内的电位差，V；Δt 为 GCD 曲线的放电时间，s。

在非对称超级电容器(ASC)器件中，采用 NC@MOF@NCP 作为正极材料，活性炭(AC)作为负极，2 mol/L KOH 溶液作为电解液。正极 NC@MOF@NCP 的面积为 0.55 cm^2，质量负载为 14.0 mg；负极 AC 的面积为 1.5 cm^2，质量负载为 4.5 mg。正、负极之间的电荷平衡遵循关系式 $q^+=q^-$，其中电极所存储的电荷量按 $q=C_{\mathrm{A}}\times S\times\Delta V$ 计算。该非对称超级电容器的能量密度(E，以 mW·h·cm^{-2} 或 W·h·kg^{-1} 表示)和功率密度(P，以 mW·cm^{-2} 或 W·kg^{-1} 表示)根据恒电流充放电(GCD)曲线，并结合式(3)和式(4)计算得出。

$$E=\frac{C\times\Delta V^2}{2\times3.6} \tag{3}$$

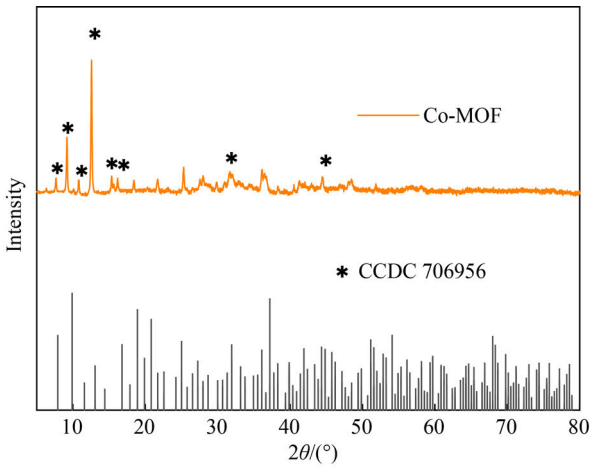
$$P=\frac{3600\times E}{\Delta t} \tag{4}$$

其中：C 为 ASC 器件得到的电容，F·cm^{-2} 或 F·g^{-1}；Δt 和 ΔV 分别为总放电时间，s 和放电窗口，V。

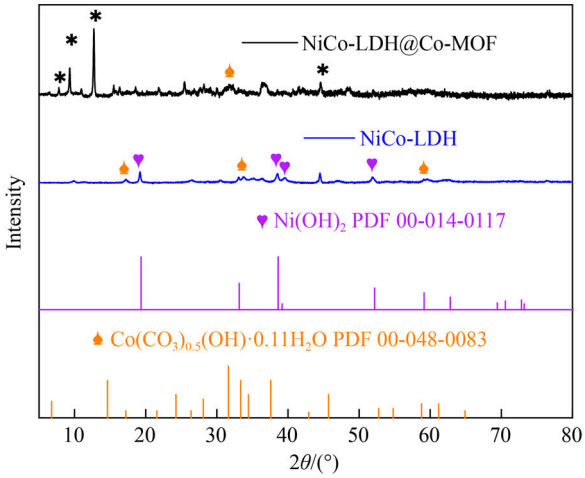
2 结果与讨论

2.1 形貌和结构表征

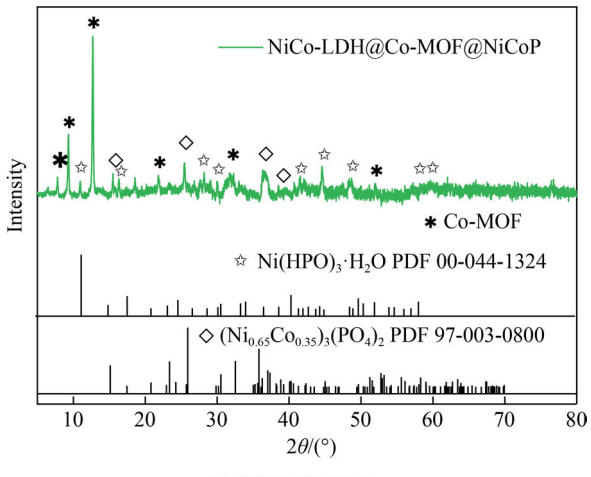
图 2a 为样品 Co-MOF 的 XRD 谱。由图 2a 可见，Co-MOF 的特征峰与 CCDC 706956 模拟峰能较好地匹配；10.8°和 12.5°处的峰强与模拟峰存在差异，推测可能是溶液中水分子阻碍了羧基与 Co 原子的配位，导致 MOF 结构网络发生轻微坍塌，而 12.5°处的强峰则源于 PVP 中的羧基与叔胺基团结合到 MOF 的特定晶面[25–26]。图 2b 为样品 NC 与样品 NC@MOF 的 XRD 谱。样品 NC 的衍射峰与 $Co(CO_3)_{0.5}(OH)·0.11H_2O$ (PDF 00-048-0083)及 $Ni(OH)_2$(PDF 00-014-0117)标准卡片能很好地匹配；对于样品 NC@MOF，由于 MOF 的均匀包覆，其衍射谱完全呈现 MOF 的特征峰。图 2c 为样品 NC@MOF@NCP 的 XRD 谱。结果显示，该样品除包含前驱体 MOF、$Ni(OH)_2$ 及 $Co(CO_3)_{0.5}(OH)·0.11H_2O$ 的衍射峰外，还存在 $Ni(HPO_3)·H_2O$ (PDF 00-044-1324)与 $(Ni_{0.65}Co_{0.35})_3(PO_4)_2$ (PDF 97-003-0800)的混合相。其中，11.2°和 17.6°处的衍射峰分别对应 $Ni(HPO_3)·H_2O$ 的(010)和(002)晶面；20.9°、30.5°和 33.6°处的衍射峰则分别对应 $(Ni_{0.65}Co_{0.35})_3(PO_4)_2$ 的(110)、(002)和(310)晶面。



(a) Co-MOF



(b) NiCo-LDH and NC@MOF



(c) NC@MOF@NC

图 2　样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2　XRD patterns of the samples

产物 NC、NCP、NC@NCP、NC@MOF 及 NC@MOF@NCP 的形貌如图 3 所示。由图 3a 可见，NC 纳米棒均匀且垂直地生长在 NF 衬底上，可作为骨架支撑 Co-MOF 球状颗粒的有序生长。图 3b 为直接电沉积于泡沫镍骨架上的纯 NCP 的 SEM 照片，显示其呈现高度有序的纳米花形貌。图 3c 为 NC@NCP 的 SEM 照片，可见在 NC 纳米棒上直接电沉积 NCP 纳米花后，产物仍保持棒状形貌。溶剂热合成的 NC@MOF (图 3d)材料中，可以明显看出 NC 纳米棒被 Co-MOF 颗粒所包裹。经 20 圈电化学循环沉积后，超薄 NiCoP 纳米片包覆于 NC@MOF 纳米棒表面，形成了高负载的 NC@MOF@NiCoP 核壳结构(图 3e 和图 3f)。Co-MOF 作为牺牲模板，不仅为 NiCoP 的高负载沉积提供了骨架支撑，还有效增大了电极的比表面积，为快速可逆的法拉第反应提供了更多活性位点。NC@MOF@NCP 的能谱分析(图 3g~图 3l)显示，产物中均匀分布有 Co、O、C、Ni、P 元素，其摩尔分数分别为 9.1%、47.4%、37.3%、4.6%、1.6%。

采用 TEM 进一步研究了纯 NCP 及 NC@MOF@NCP 的结构与形貌。图 4a 为纯 NCP 的低倍 TEM 照片，可见电沉积制备的 NCP 呈现超薄花状纳米片形貌。高分辨 TEM 照片(图 4b)结合选区电子衍射(图 4c)证实，电沉积的 NCP 纳米片为多晶结构。NCP 的晶格条纹间距为 0.296 nm 和 0.299 nm，对应于 $(Ni_{0.65}Co_{0.35})_3(PO_4)_2$ 的(211)和(21$\bar{1}$) 晶面；而 0.262 nm 的晶格条纹间距则对应 $Ni(HPO_3)\cdot H_2O$ 的(030)晶面。图 4d 和图 4e 为 NC@MOF@NCP 的 TEM 照片，显示沉积的超薄 NCP 纳米片包裹在 NC@MOF 纳米棒表面，形成分层有序的复合结构。其晶格条纹间距 0.182、0.183、0.187 nm 和 0.197 nm 分别归属于 $(Ni_{0.65}Co_{0.35})_3(PO_4)_2$ 的(203)、(321)、(510)和(003)晶面。此外，选区电子衍射(图 4f)进一步证实该产物具有低结晶特性。

通过 XPS 进一步分析了 NC@MOF@NCP 的表面特性及化学键态。XPS 全谱(图 5a)证实产物中存在 Co、Ni、P 元素。图 5b 为 Ni 2p 的 XPS 谱，其中 878.3 eV 和 860.4 eV 处的峰对应 Ni 的卫星峰(Sat)；854.7 eV 和 871.8 eV 处的 2 个自旋轨道峰分别归属于 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$，这 2 个结合能对应的峰可归因于 Ni^{3+}[27]。NC@MOF@NCP 的 Co 2p 谱(图 5c)显示，785.1 eV 和 801.5 eV 处为卫星峰，779.5 eV 和 795.7 eV 处的 2 个主峰分别对应 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$，两主峰的结合能差值为 16.2 eV，表明电极样品中 Co 以 Co^{2+}形式存在[28]。图 5d 为 P 2p 的 XPS 谱，可分解为 3 个峰，结合能分别为 126.3、127.4 eV 和 132.3 eV。其中，前 2 个峰属于金属磷酸盐的特征峰(即 P $2p_{3/2}$ 和 P $2p_{1/2}$)，后一个峰对应磷化物

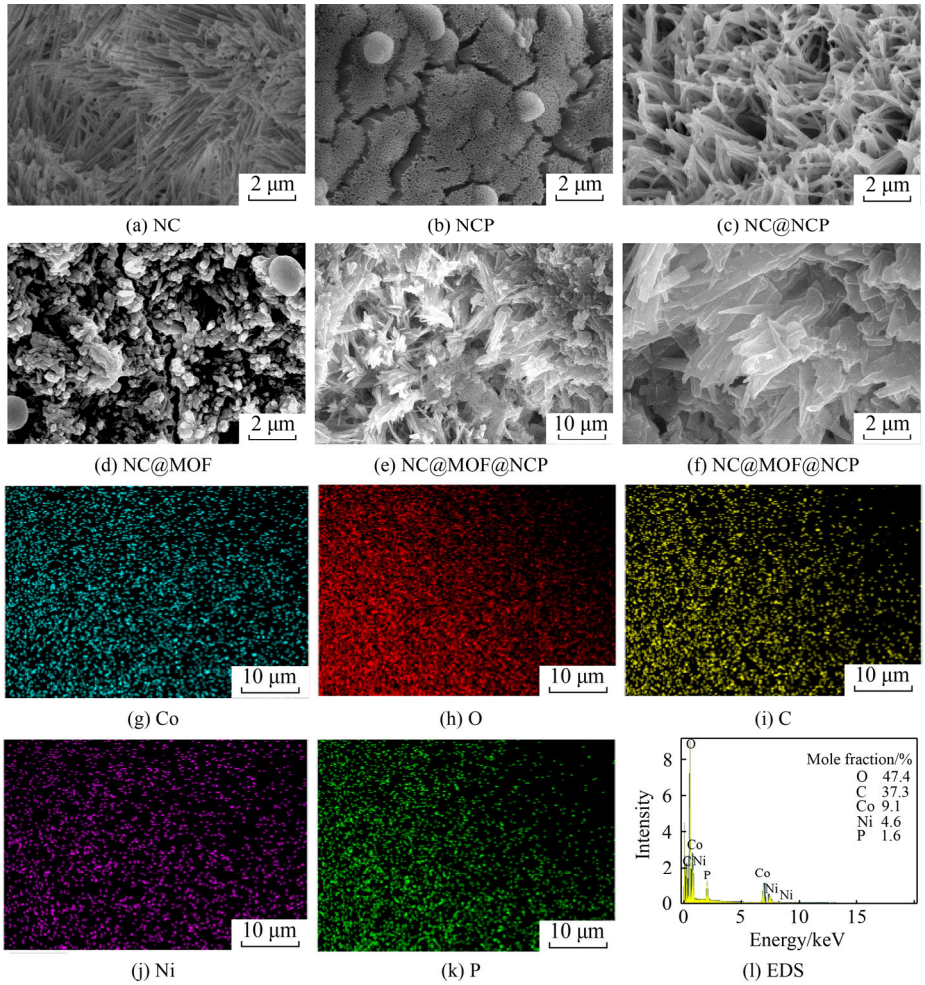


图 3 合成样品的 SEM 照片、NC@MOF@NCP 的 EDS 和元素分布图

Fig. 3 SEM images of the samples and EDS elemental mapping images of NC@MOF@NCP

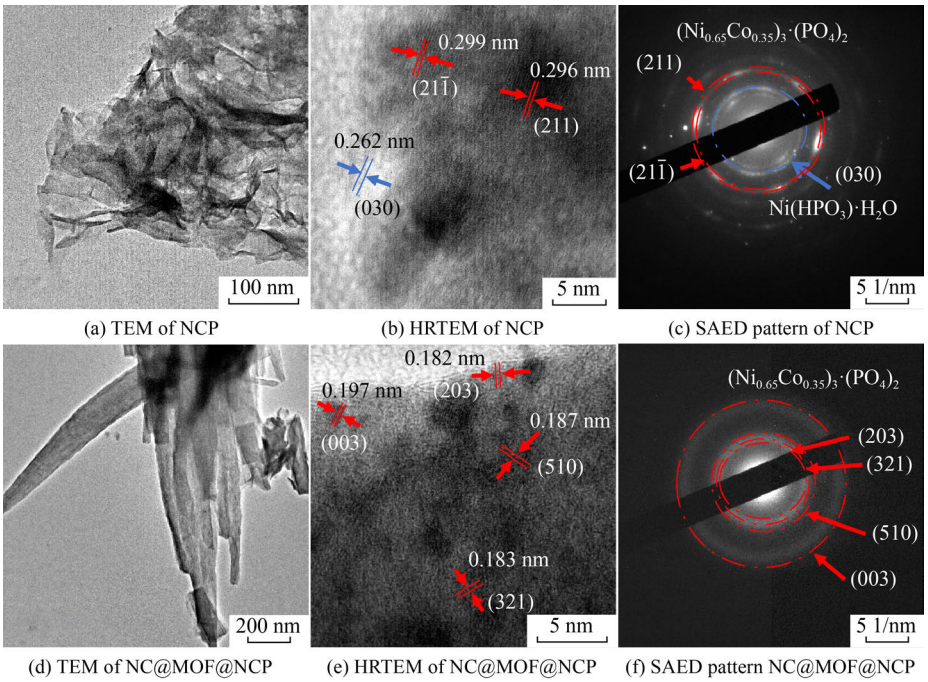


图 4 样品的 TEM 照片、HRTEM 照片和 SAED 照片

Fig. 4 TEM images, HRTEM images and SAED pattern image of the samples

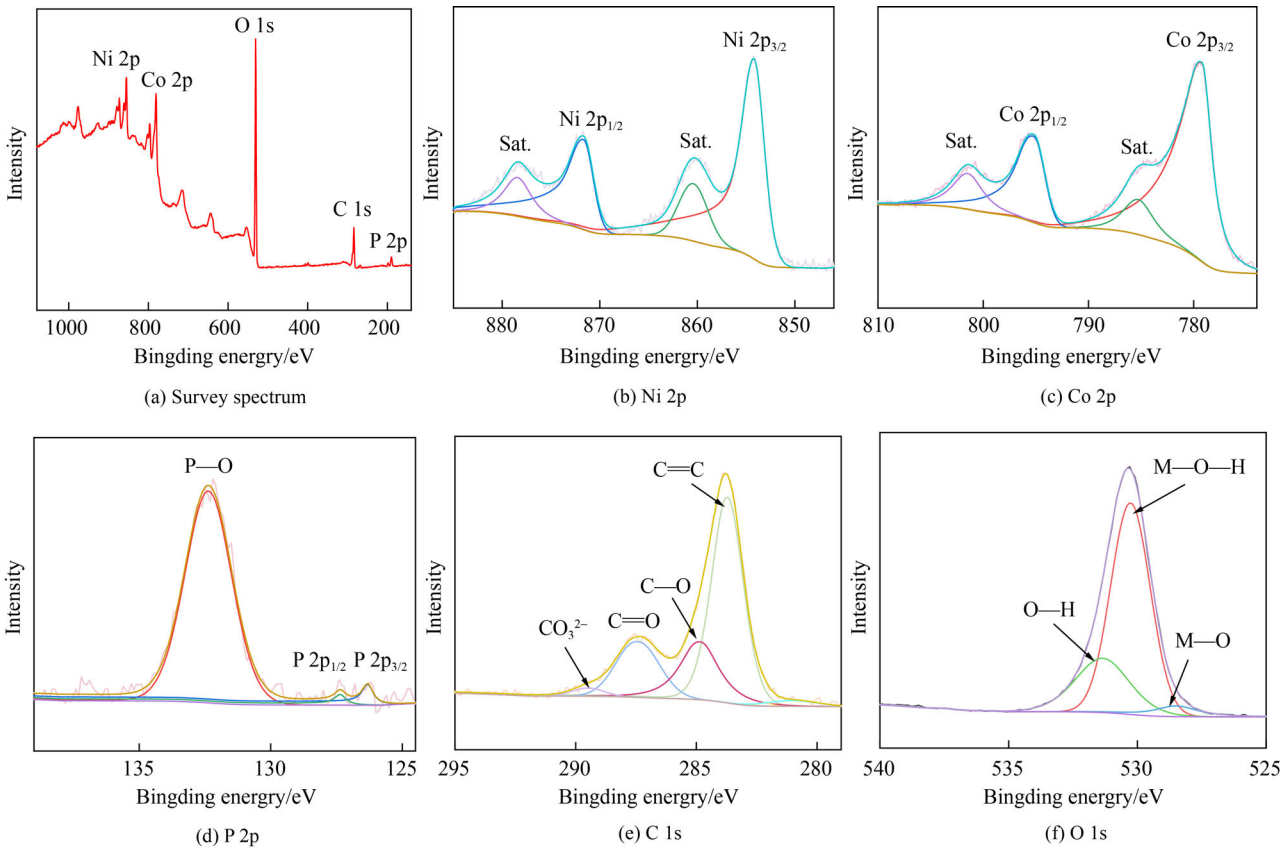


图 5　样品 NC@MOF@NCP 的 XPS 谱

Fig. 5　XPS spectra of NC@MOF@NCP

的氧化物[29–30]。图 5e 的 C 1s 谱中，283.7、284.9、287.4 eV 和 289.7 eV 处的结合能分别归属于 C═C、C—O、C═O 和 CO_3^{2-}。图 5f 的 O 1s 谱显示，以 528.5、530.3 eV 和 531.4 eV 为中心的 3 个峰分别归属于氧配位缺陷、吸附氧和羟基[31]。

采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法研究了 NC@MOF@NCP 的比表面积，其 N_2 吸附–脱附等温线如图 6a 所示，孔径分布如图 6b 所示。根据实验数据计算得出，该材料的比表面积约为 12.07 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径分布峰值主要集中在 2.21 nm 的介孔区域。大量富集的介孔结构在电化学反应中可降低电子传输阻力，增强电化学活性，从而提高电极的整体性能。

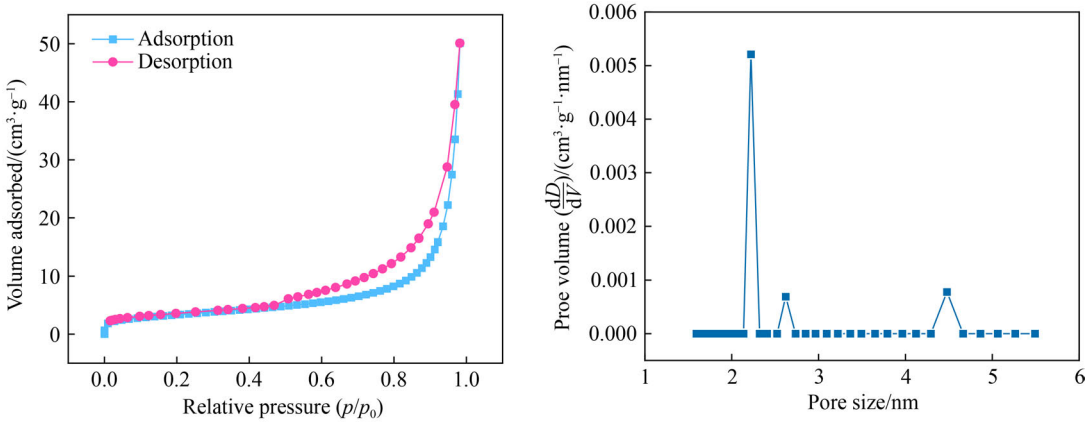


图 6　NC@MOF@NCP 的 N_2 吸附/解吸等温线和孔径分布

Fig. 6　N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of NC@MOF@NCP

2.2 三电极体系电化学储能分析

图 7a 为样品 NC、NCP、NC@NCP、NC@MOF 及 NC@MOF@NCP 在 10 mV·s^{-1} 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线。所有曲线均呈现非矩形特征，且存在明显的氧化还原峰，表明所制备的电极在 KOH 溶液中发生典型的赝电容行为。由于 CV 曲线的闭合面积与电极的电荷存储能力成正比，显然以 Co-MOF 为牺牲模板制备的 NC@MOF@NCP 样品具有最大的 CV 闭合面积和最高的电流强度，说明该电极相较于其他电极具有更优异的电荷储存容量和更快的氧化还原反应动力学。图 7b 为不同样品在 10 mA·cm^{-2} 电流密度下的恒流充放电(GCD)曲线。NC、NCP、NC@NCP、NC@MOF 及 NC@MOF@NCP 的放电时间分别为 57.1、101.6、203.2、530.5 s 和 1074.7 s，对应面电容依次为 1.14、2.03、4.06、10.61 F·cm^{-2} 和 21.49 F·cm^{-2}，进一步证实了 NC@MOF@NCP 电极具有优异的电化学储能特性。采用 EIS 进一步分析产物的电化学特性。图 7c 为 NC、NCP、NC@NCP、NC@MOF 和 NC@MOF@NCP 的奈奎斯特图。可以发现，所有奈奎斯特图均由特定频率范围内的半圆与直线组成：x 轴截距对应内阻(R_s)，低频区直线的斜率代表 Warburg 阻抗(R_w)[32–33]。数据处理结果如表 1 显示，与其他电极相比，电沉积 NCP 后形成的 NC@MOF@NCP 复合电极具有较低的 R_s (0.74 Ω)，这主要归因于其电荷传输阻力较低，且分层有序的结构有利于电解液渗透，从而促进电解质扩散。此外，中频区半圆的直径对应界面电荷转移电阻

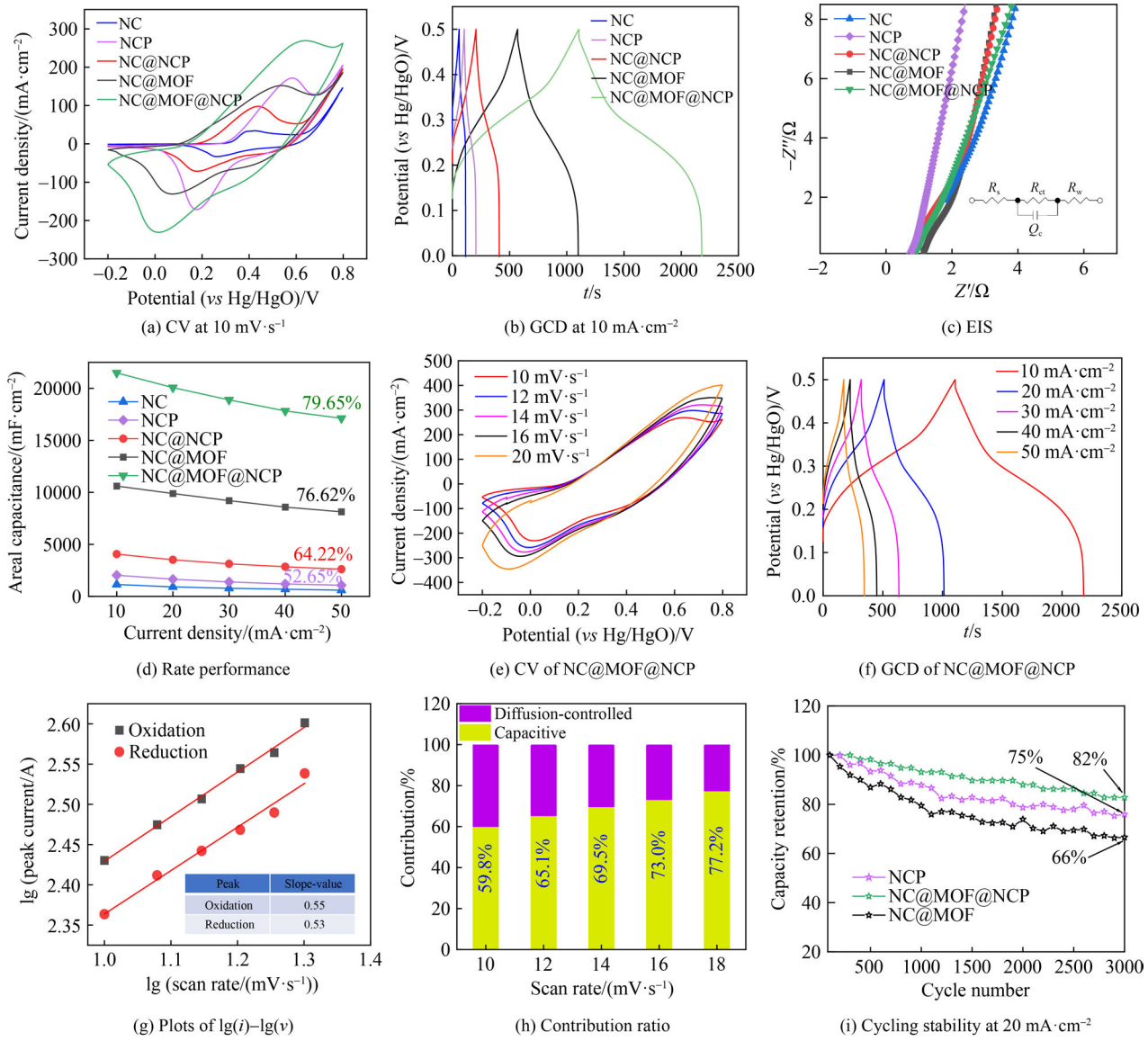


图 7 三电极体系下样品 NC、NCP、NC@NCP、NC@MOF 和 NC@MOF@NCP 的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical properties of NC, NCP, NC@NCP, NC@MOF and NC@MOF@NCP in three-electrode system

表 1　不同电极材料的 R_s 和 R_{ct} 值

Table 1　R_s and R_{ct} values for different electrode materials

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
NC	2.89	0.79
NCP	0.63	0.11
NC@NCP	0.54	1.05
NC@MOF	0.66	0.31
NC@MOF@NCP	0.74	0.34

(R_{ct})，NC@MOF@NCP 电极的半圆直径较小，R_{ct} 仅为 0.34 Ω，这种低电极–电解质界面电荷转移电阻有助于提升电极的整体电化学性能。由图 7d 的电容倍率特性可知，NC@MOF@NCP 电极在电流密度从 10 mA·cm^{-2} 增至 50 mA·cm^{-2} 时，面电容从 21.49 F·cm^{-2} 降至 17.12 F·cm^{-2}，倍率性能高达 79.65%，优于 NCP (52.65%)、NC@NCP (64.22%) 及 NC@MOF (76.62%)。

NC@MOF@NCP 电极在 10~20 mV·s^{-1} 的 CV 曲线如图 7e 所示，随着扫描速率的增大，氧化峰和还原峰分别朝着正向和负向偏移，但 CV 曲线始终保持相似的形状，表明 NC@MOF@NCP 电极在充放电循环过程中的法拉第反应具有高度的可逆性。此外，该电极的充放电曲线(图 7f)呈现出优异的对称性且所有曲线并未出现明显的电压降，进一步证实了该电极具有良好的电化学可逆性[34]。图 7i 为 NCP、NC@MOF 和 NC@MOF@NCP 在电流密度为 20 mA·cm^{-2} 的条件下，经 3000 次循环的容量保持率图。NC@MOF@NCP 的容量保持率为 82%，显著优于 NCP (75%)和 NC@MOF (66%)。为了进一步了解 NC@MOF@NCP 电极的电化学行为和储能机理，利用扫描速率 v 与峰值电流 i 之间的函数关系[式(5)和式(6)][35]，计算了 NC@MOF@NCP 的电容贡献程度。

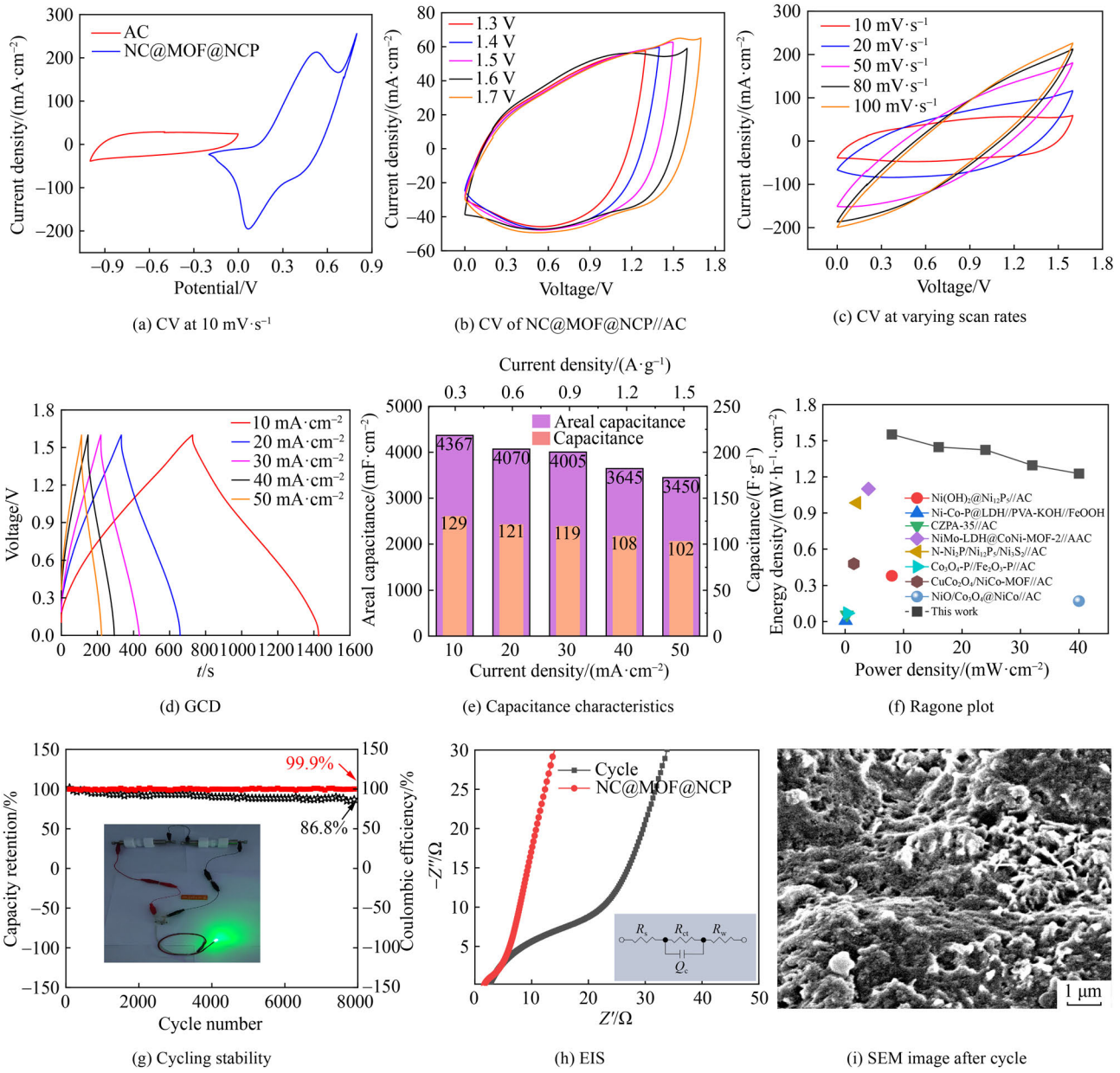
$$I = av^b \tag{5}$$

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{6}$$

式中：a 和 b 分别为通过 lg$v$ 和 lg$i$ 曲线拟合得到的常数；i 为电流；v 为扫速；k_1 和 k_2 均为常数。对于 NC@MOF@NCP 电极(图 7g)，计算得到的氧化峰的 b 值为 0.55，还原峰的 b 值为 0.53，二者处于 0.5~1.0 范围内，表明样品同时表现出电池型和赝电容型行为。由图 7h 可见，在 18 mV·s^{-1} 扫速下，电容控制对总电容的贡献为 77.2%，远高于扩散控制的 22.8%。此外，随扫速增加，扩散控制占比呈下降趋势，这是由于扫描速率增大时，离子向电极的扩散受到限制，而电容控制占比则从 59.8%增至 77.2%。

2.3　非对称超级电容器性能分析

图 8a 为三电极体系下 NC@MOF@NCP 和 AC 在 10 mV·s^{-1} 扫速下 CV 曲线。基于电荷平衡理论，组装了非对称型超级电容器 NC@MOF@NCP//AC。图 8b 为该器件在不同电位窗口下的 CV 曲线。由图 8b 可见，当器件的电位窗口达 1.7 V 时，会出现极化现象，这一现象对器件的循环寿命存在不利影响。图 8c 为器件在不同扫速下的 CV 曲线。可以发现随扫速增加，CV 曲线闭合面积逐渐增大，形状虽有轻微改变但整体保持稳定，表明所制备器件具有良好的电化学稳定性和快速电子传输动力学特性。器件在 10~50 mA·cm^{-2} 不同电流密度下的 GCD 曲线如图 8d 所示，所有曲线呈现对称性，表明了 NC@MOF@NCP//AC 充放电的可逆性。由图 8e 可见，在 50 mA·cm^{-2} (1.5 A·g^{-1})的高电流密度下，该非对称超级电容器的电容可达 3450 mF·cm^{-2} (102 F·g^{-1})，且在 10~50 mA·cm^{-2} 电流密度范围内，器件的倍率性能高达 79.0%。依据式(3)和式(4)对 NC@MOF@NCP//AC 器件的能量密度与功率密度进行了分析计算结果如图 8f 所示。该器件在 8 mW·cm^{-2} 功率密度下的能量密度为 1.55 mW·h·cm^{-2}，在 40 mW·cm^{-2} 功率密度下仍保持 1.23 mW·h·cm^{-2}，性能优于此前报道的基于 LDH、磷化物及 MOF 材料的电极体系[36–44]。器件的长期循环耐久性如图 8g 所示。在 22 mA·cm^{-2} 电流密度下经 8000 次恒流充放电循环后，其电容保持率仍达 86.8%，库伦效率高达 99.9%，表明该器件具有优异的循环稳定性。为了评估 NC@MOF@NCP//AC 器件的实际应用前景，将 2 个相同的器件进行串联，成功点亮 3.2 V 的 LED 灯(图 8g)，并保持其发光状态超过 30 min，从而验证了该器件在电化学储能领域的应用可行性。EIS 测试结果进一步证实了 NC@MOF@NCP//AC 器件具有优异的电化学性能(图 8 h)。所构建的超级电容器件循环前后的内阻(R_s)由 1.62 Ω 微增至 2.83 Ω，界面电荷转移电阻(R_{ct})由 0.09 Ω 增至 5.08 Ω。循环后 NC@MOF@NCP 电极的形貌如图 8i 所示，可见电极表面由循环前片状磷化物覆盖的纳米棒出现轻微粉化。推测 NC@MOF@NCP//AC 在充放电循环过程中发生的体积变化，可能是导致器件本征电阻增大及电极粉化的原因。



(a) CV at 10 mV·s⁻¹ (b) CV of NC@MOF@NCP//AC (c) CV at varying scan rates

(d) GCD (e) Capacitance characteristics (f) Ragone plot

(g) Cycling stability (h) EIS (i) SEM image after cycle

图 8 NC@MOF@NCP//AC 非对称型超级电容器电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performance of NC@MOF@NCP//AC asymmetric supercapacitor

3 结论

以 MOF 为自牺牲模板构筑了高活性物质负载的多级分层 NC@MOF@NCP 纳米棒电极。该电极形成的介孔系统(孔径 1~5 nm，BET 比表面积达 12.07 $m^2 \cdot g^{-1}$)与磷化物的金属态电子结构产生协同效应，使电荷转移阻抗显著降低至 0.34 Ω。优化后的电极在 10 $mA \cdot cm^{-2}$ 电流密度下的面容量达 21.49 $F \cdot cm^{-2}$，在 50 $mA \cdot cm^{-2}$ 下的容量保持率高达 79.65%，其优异的倍率性能源于分层异质界面处的快速电荷重分布机制。基于该电极组装的非对称超级电容器，在 8 $mW \cdot cm^{-2}$ 功率密度下实现了 1.55 $mW \cdot h \cdot cm^{-2}$ 的高面能量密度，且具备优异的循环稳定性(8000 次循环后容量保持率为 86.8%)，这得益于多级分层结构的 NC@MOF@NCP 体系对体积膨胀的有效抑制。

参考文献:

[1] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R C, et al. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. Chem Rev, 2020, 120(14): 6738–6782.

[2] YU X, YUN S, YEON J S, et al. Pseudocapacitance: Emergent pseudocapacitance of 2D nanomaterials[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(13): 1870058.

[3] WU Z X, FAN L Q, CHEN J J, et al. Amorphous Co-Mo-S

nanospheres fabricated *via* room-temperature vulcanization for asymmetric supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2023, 649: 880–889.

[4] SUN P, HUANG J, XU F, et al. Boron-induced nitrogen fixation in 3D carbon materials for supercapacitors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(25): 28075–28082.

[5] YANG C Y, WANG X, DONG W J, et al. Nitrogen-doped black titania for high performance supercapacitors[J]. Sci China Mater, 2020, 63(7): 1227–1234.

[6] ARULRAJ R, KUNDU M. Sea-urchin-like copper–cobalt carbonate hydroxides for solid-state asymmetrical supercapacitors[J]. ACS Appl Nano Mater, 2025, 8(1): 135–146.

[7] ZHANG P, LUO D P, PENG X, et al. Electrochemically activated preparation of CoMnP nanorod arrays with amorphous-crystalline heterostructure for high-performance supercapacitors[J]. J Alloys Compd, 2025, 1033: 181364.

[8] SU S W, SUN L, QIAN J L, et al. Hollow bimetallic phosphosulfide NiCo–P/S nanoparticles in a CNT/rGO framework with interface charge redistribution for battery-type supercapacitors[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(1): 685–696.

[9] KAVIAN S, HAJATI S, MORADI M. High-rate supercapacitor based on NiCo-MOF-derived porous NiCoP for efficient energy storage[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(10): 13117–13128.

[10] TAN X X, FENG Z W, YANG W, et al. Flower-like heterogeneous phosphorus-doped Co_3S_4@Ni_3S_4 nanoparticles as a binder-free electrode for asymmetric all-solid-state supercapacitors[J]. ACS Appl Energy Mater, 2023, 6(2): 702–713.

[11] LI G, FENG Y, YANG Y, et al. Recent advances in transition metal phosphide materials: Synthesis and applications in supercapacitors[J]. Nano Mater Sci, 2024, 6(2): 174–192.

[12] WU W R, YAN Y, YU Y S, et al. A self-sacrificing template strategy: *in situ* construction of bimetallic MOF-derived self-supported CuCoSe nanosheet arrays for high-performance supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2023, 650: 358–368.

[13] CHEN X Y, LI Y F, LI L, et al. Co/Zn bimetallic organic framework nanoparticles on carbon fibers as cathode for a high-performance rechargeable aqueous Zn-ion hybrid supercapacitor[J]. Scr Mater, 2023, 225: 115171.

[14] SALEHI S, EHSANI M H, AGHAZADEH M. Direct electrosynthesis of Ni-, Co-, and Ni, Co-MOF onto porous support for high-performance supercapacitors[J]. J Alloys Compd, 2023, 940: 168885.

[15] HUANG R N, WANG Y L, LI Y H, et al. Synergistically engineered MOF-supported TiO_2/NiS-heterojunction composites for high-performance supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2025, 535: 146674.

[16] ZHU M L, CAI W F, WANG H B, et al. Rational construction of MOF-derived Zn-Co-O/NiCo-LDH core/shell nanosheet arrays on nickel foam for high-performance supercapacitors[J]. J Alloys Compd, 2021, 884: 160931.

[17] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance[J]. Nat Mater, 2017, 16(2): 220–224.

[18] YANG B L, LI B J, XIANG Z H. Advanced MOF-based electrode materials for supercapacitors and electrocatalytic oxygen reduction[J]. Nano Res, 2023, 16(1): 1338–1361.

[19] CHENG H H, LI J P, MENG T, et al. Advances in Mn-based MOFs and their derivatives for high-performance supercapacitor[J]. Small, 2024, 20(20): 2308804.

[20] WECHSLER S C, AMIR F Z. Superior electrochemical performance of pristine nickel hexaaminobenzene MOF supercapacitors fabricated by electrophoretic deposition[J]. ChemSusChem, 2020, 13(6): 1491–1495.

[21] ZHENG D C, WEN H, SUN X, et al. Ultrathin Mn doped Ni-MOF nanosheet array for highly capacitive and stable asymmetric supercapacitor[J]. Chem, 2020, 26(71): 17149–17155.

[22] ZHANG H, GUO H, ZHANG J Y, et al. NiCo-MOF directed NiCoP and coconut shell derived porous carbon as high-performance supercapacitor electrodes[J]. J Energy Storage, 2022, 54: 105356.

[23] PENG W H, SONG N N, SU Z L, et al. Two-dimensional MoS_2/Mn-MOF/multi-walled carbon nanotubes composite material for high-performance supercapacitors[J]. Microchem J, 2022, 179: 107506.

[24] REVATHI A, WILLIAMS D J, SUDHA D, et al. Creating hierarchical heterostructure arrays of ZnO@MOF@PPy as a highly effective electrode for an asymmetric supercapacitor application[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2023, 34(14): 1175.

[25] YE F Q, ZHOU J J, JIANG X Y, et al. Hierarchical columnar cactus-like co-MOF@NiCo-LDH core–shell nanowrinkled pillar arrays for supercapacitors with ultrahigh areal capacitance[J]. ACS Appl Energy Mater, 2023, 6(9): 4844–4853.

[26] ZHANG F, ZHANG J L, MA J J, et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted *in situ* construction of vertical metal-organic frameworks nanoplate arrays with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 593: 32–40.

[27] WANG T X, LIU X, YAN Z Q, et al. Facile preparation process of NiCoP–$NiCoSe_2$ nano-bilayer films for oxygen evolution reaction with high efficiency and long duration[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(2): 1240–1251.

[28] FAROKHI S, ROUSHANI M, HOSSEINI H. Advanced core-shell nanostructures based on porous NiCo-P nanodiscs shelled with NiCo-LDH nanosheets as a high-performance electrochemical sensing platform[J]. Electrochim Acta, 2020, 362: 137218.

[29] JOSE V, EDISON E, MANALASTAS W W Jr, et al. Surface-modified hollow ternary $NiCo_2P_x$ catalysts for efficient electrochemical water splitting and energy storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(43): 39798–39808.

[30] SONG N, HONG S H, XIAO M Y, et al. Fabrication of Co(Ni)-P surface bonding states on core-shell $Co(OH)_2$@P-NiCo-LDH towards electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 582(Pt B): 535–542.

[31] WEI G J, ZHOU Z, ZHAO X X, et al. Ultrathin metal–organic framework nanosheet-derived ultrathin Co_3O_4 nanomeshes with robust oxygen-evolving performance and asymmetric supercapacitors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(28): 23721–23730.

[32] WANG Q, WANG X F. Regulating the supercapacitor properties of hollow NiCo-LDHs *via* morphology engineering[J]. J Alloys Compd,

2023, 937: 168396.

[33] WANG X, DENG C Y, HONG X D, et al. Controllable synthesis of $NiCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$/graphene composite and their electrochemical application in supercapacitors[J]. J Energy Storage, 2022, 55: 105837.

[34] ZHANG X, LU W, TIAN Y H, et al. Nanosheet-assembled NiCo-LDH hollow spheres as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 606: 1120–1127.

[35] ZOU J P, LUO D P, LI W Y, et al. Sulfiding and phosphating the layered double hydroxide/metal-organic-framework subsequently to synthesize novel $CoMnO_xS_yP_z$ nanosheets with high-rate and high-areal supercapacitor performance[J]. J Power Sources, 2025, 646: 237260.

[36] LIAO J, JU A, JIANG W H, et al. Hierarchical self-supported $Ni(OH)_2$@$Ni_{12}P_5$ for supercapacitor electrodes with ultra-high area ratio capacitance[J]. Electrochim Acta, 2022, 403: 139605.

[37] ZHAN J H, YANG H, ZHANG Q L, et al. Multi-step electrodeposited Ni–Co–P@LDH nanocomposites for high-performance interdigital asymmetric micro-supercapacitors[J]. Dalton Trans, 2022, 51(16): 6242–6253.

[38] WANG Q L, WANG Y K, ZHANG T T, et al. Electrochemical polymerization of polypyrrole on carbon cloth@ZIF67 using alizarin red S as redox dopant for flexible supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2022, 407: 139869.

[39] LIANG J Y, QIN S M, LUO S, et al. Honeycomb porous heterostructures of NiMo layered double hydroxide nanosheets anchored on CoNi metal–organic framework nano-blocks as electrodes for asymmetric supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 653: 504–516.

[40] QIN Y H, LYU Y Z, CHEN M Y, et al. Nitrogen-doped $Ni_2P/Ni_{12}P_5/Ni_3S_2$ three-phase heterostructure arrays with ultrahigh areal capacitance for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. Electrochim Acta, 2021, 393: 139059.

[41] TANG J L, YUAN H, DUAN Q, et al. Phosphorus-functionalized low-crystallinity transition-metal oxide nanorod arrays grown on carbon cloth for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2022, 654: 130189.

[42] JI W X, ZHOU J J, ZHANG P L, et al. $CuCo_2O_4$/NiCo-metal–organic framework nanoflake arrays for high-performance supercapacitors[J]. ACS Appl Nano Mater, 2022, 5(12): 18894–18904.

[43] CUI S X, GU Y Z, TANG Y F, et al. Vacancy engineering regulating specific capacitance of supercapacitors in MOF-on-MOF derived $CoSe_2$ quantum dots embedded in carbon and $CoSe_2$ hollow cages[J]. Chem Eng J, 2025, 512: 162326.

[44] LI J, ZOU P C, YAO W T, et al. An asymmetric supercapacitor based on a NiO/Co_3O_4@NiCo cathode and an activated carbon anode[J]. New Carbon Mater, 2020, 35(2): 112–120.

Supercapacitive Performance of High Loading MOF-Based NiCoP Electrodes

PENG Xuan, *ZOU Jinping*, *YE Xiaoyun*, *WEI Zhaohui*, *MA Li-An*

(School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Extended Abstract

Introduction Transition metal phosphides exhibit excellent energy storage characteristics in the field of supercapacitors. However, in practical applications, due to their relatively weak electron conduction ability, these materials lead to the blocking of charge transport inside the material and at the electrode/electrolyte interface, thereby limiting the power density of supercapacitors; more importantly, in the long-term charge-discharge cycle, transition metal phosphides are prone to structural degradation, which will seriously affect the long-term stability and service life of supercapacitors. In this work, MOF was used as a self-sacrificing template to construct a hierarchical NC@MOF @NCP composite (~25.4 $mg·cm^{-2}$) with high active material load by hydrothermal method combined with controllable electrodeposition technology. The skeleton structure of the NC@MOF @NCP composite has 3D conductive channel and mesoporous characteristics, which significantly reduces the charge transfer impedance of the material when improving its energy density and stable cycle.

Methods Preparation of NiCo-LDH: 0.290 79 g of $Ni(NO_3)_2·6H_2O$, 0.582 06 g of $Co(NO_3)_2·6H_2O$, 0.074 08 g of NH_4F and 0.300 30 g of $CO(NH_2)_2$ were dissolved separately in 50 mL of deionized water. After stirring for 20 min, a 3 cm×4 cm piece of nickel foam (NF) was transferred, together with the precursor solution, into a stainless-steel autoclave lined with polytetrafluoroethylene (PTFE). The mixture was then heated to 120 ℃ and left to react for 5 h, yielding NiCo-LDH nanorods (NC). To prepare NiCo-LDH@Co-MOF: 0.873 1 g of $Co(NO_3)_2·6H_2O$ and 0.210 1 g of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid were dissolved in 20 mL of a mixture of N,N-dimethylformamide (DMF) and ethanol (volume ratio 1:1) to form Solution A. Subsequently, 0.5 g of polyvinylpyrrolidone was dispersed in 10 mL of deionized water to yield Solution B, which was then slowly added to Solution A with thorough mixing. The mixture was then transferred, together with the Ni foam bearing the deposited NiCo-LDH, to a stainless-steel reactor lined with polytetrafluoroethylene. The mixture was then maintained at 180 ℃ for 10 h, yielding the purple product, NiCo-LDH@Co-MOF (NC@MOF). To prepare NiCo-LDH@Co-MOF@NiCoP: 5.815 8 g of dissolve $Ni(NO_3)_2·6H_2O$, 5.820 6 g of $Co(NO_3)_2·6H_2O$ and 2.119 8 g of $NaH_2PO_2·H_2O$ separately in a 100 mL mixture of ethanol and deionized water (volume ratio 1:1). NiCoP nanosheets were then electrodeposited onto the NC@MOF framework *via* cyclic voltammetry. In a three-electrode system, the NC@MOF served as the working electrode, Pt as the counter electrode and Ag/AgCl as the reference electrode. Within the –1.2 to

0.2 V potential window, 20 cycles were performed at a scan rate of 10 $mV \cdot s^{-1}$, yielding the product NiCo-LDH@Co-MOF@NiCoP (NC@MOF@NCP). The loading mass of NC, NC@MOF and NC@MOF@NCP were 2.7, 10.5 $mg \cdot cm^{-2}$ and 25.4 $mg \cdot cm^{-2}$ respectively.

Results and Discussion After 20 cycles of electrochemical deposition, the product NC@MOF@NCP primarily consists of a mixed phase comprising MOF, $Ni(OH)_2$ and $Co_{3.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$, $Ni(HPO_3)H_2O$ and $(Ni_{0.65}Co_{0.35})_3(PO_4)$. FESEM and TEM images reveal that the NC@MOF nanorods are encapsulated by ultrathin, low-crystallinity NiCoP nanosheets, forming a highly loaded core-shell structure of NC@MOF@NCP. The Co-MOF serves as a sacrificial template that provides skeletal support for the deposition of high-loading NiCoP, and also effectively increases the electrode's specific surface area, offering more active sites for rapid, reversible Faradaic reactions. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results indicate that the NC@MOF@NCP composite electrode exhibits low R_s (0.74 Ω) and R_{ct} (0.34 Ω) values. This low electrode-electrolyte interface charge transfer resistance contributes to the electrode's enhanced overall electrochemical performance.

Conclusions A hierarchical NC@MOF@NCP nanorod electrode loaded with a highly active material has been constructed. This electrode's mesoporous system synergizes with the phosphide's metallic electronic structure, significantly reducing charge transfer impedance to 0.34 Ω. The optimized electrode exhibits a surface capacitance of 21.49 $F \cdot cm^{-2}$ and high-capacity retention of 79.65% at 50 $mA \cdot cm^{-2}$. Its outstanding rate performance is attributed to rapid charge redistribution mechanisms at the layered heterointerfaces. The assembled asymmetric supercapacitor of NC@MOF@NCP//AC achieved an energy density of 1.55 $mW \cdot h \cdot cm^{-2}$ at a power density of 8 $mW \cdot cm^{-2}$ and demonstrated excellent cycling stability, retaining 86.8% of its capacity after 8000 cycles.

Keywords supercapacitor; metal organic framework template; phosphide; solvothermal; electrochemical deposition