

超级电容器关键材料与器件专刊



锌基导电有机框架化合物负极用于高比能锂离子电容器的构筑

张英阔¹, 贾佳乐¹, 刘婵娟¹, 陈吉志¹, 孙金凤^{1,2}, 原长洲¹

(¹济南大学, 山东 济南 250022; ²炭材料山西省重点实验室, 山西 太原 030001)

摘要: 锂离子电容器 (lithium-ion capacitor, LIC) 作为一种新兴的储能器件, 具有超级电容器高功率密度与电池高能量密度的核心优势, 可在快速充放电的同时实现高能量储存, 在电动汽车、便携式电子设备和电网储能等多个领域具有广阔应用前景。然而, LIC的发展仍受到正负极容量与动力学不匹配的限制, 导致其倍率及循环稳定性欠佳, 影响进一步应用。因此, 研发新型、具有优异动力学性能的负极材料, 成为突破高性能LIC发展瓶颈的关键所在。本工作通过水热法制备导电金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 材料, Zn_3 (HHTP)₂ (HHTP=2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphenylene), 并系统研究了其作为LIC负极的电化学性能。 Zn_3 (HHTP)₂具有六边形孔状蜂窝结构, HHTP的扩展共轭结构允许平面内d- π 键合和平面外 π - π 键合, 赋予其良好的电子导电性。此外, 其丰富的孔道结构可有效促进Li⁺的嵌入与脱出, 使 Zn_3 (HHTP)₂表现出快速离子扩散和电子转移特性。电化学测试显示, Zn_3 (HHTP)₂作为LIC负极表现出了良好的倍率和循环稳定性, 在5 A/g的高功率下, 其容量能保持在213.7 mAh/g, 在1.0 A/g下经500次循环后, 仍可保持约325 mAh/g的放电比容量。循环50次后电极的XPS分析证明, 除 Zn_3 (HHTP)₂的层间及蜂窝状孔道外, 有机配体也是重要的储锂活性位点。以 Zn_3 (HHTP)₂作为负极、活性炭作为正极, 构筑的LIC器件能达到约104.8 Wh/kg的能量密度 (400 W/kg), 并且在2 kW/kg的高功率密度下其能量密度仍能达到约68 Wh/kg。该研究为导电MOF在电化学储能领域的拓展应用提供了新的思路和技术支撑。

关键词: 锂离子电容器; 负极材料; 导电金属有机框架; Zn_3 (HHTP)₂; 储锂机制

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0172

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1651-09

Fabrication of zinc-based conductive organic framework anode for high-energy-density lithium-ion capacitors

ZHANG Yingkuo¹, JIA Jiale¹, LIU Chanjuan¹, CHEN Jizhi¹, SUN Jinfeng^{1,2}, YUAN Changzhou¹

(¹University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China; ²Shanxi Key Laboratory of Carbon Materials, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: Lithium-ion capacitors (LICs) have emerged as advanced energy storage devices that integrate the high power of supercapacitors and the high energy of lithium-ion batteries, making them highly promising for critical applications such as electric vehicles, portable electronics, and grid-scale energy storage systems. However, the practical deployment and large-scale commercialization of LICs remain hindered by the capacity and kinetic mismatch

收稿日期: 2026-02-27; 修改稿日期: 2026-03-26。

基金项目: 国家自然科学基金 (52171211, 52271218, U22A20145, 52572228); 山东省自然科学基金重大专项 (ZR2023Zd43); 山东省自然科学基金 (ZR2025MS717); 炭材料山西省重点实验室开放课题 (SKLCM-2026-K3)。

第一作者: 张英阔 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为锂/钠离子电池电极材料, E-mail: azhangyk_me@163.com; 通信作者: 孙金凤, 副教授, 研究方向为锂/钠离子电容器电极材料, E-mail: mse_sunjf@ujn.edu.cn; 原长洲, 教授, 研究方向为新能源材料与器件, E-mail: mse_yuancz@ujn.edu.cn。

引用本文: 张英阔, 贾佳乐, 刘婵娟, 等. 锌基导电有机框架化合物负极用于高比能锂离子电容器的构筑[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1651-1659.

Citation: ZHANG Yingkuo, JIA Jiale, LIU Chanjuan, et al. Fabrication of zinc-based conductive organic framework anode for high-energy-density lithium-ion capacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1651-1659.

between the anode and cathode, which leads to poor rate performance and insufficient cycling stability. Therefore, the exploration of novel anode materials with superior kinetic performance and excellent structural stability has become an urgent pursuit for the development of high-performance LICs. Herein, a conductive metal-organic framework (MOF), namely $Zn_3(\text{HHTP})_2$ (HHTP = 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene), was synthesized *via* a facile hydrothermal method, and its electrochemical performance as an LIC anode was systematically investigated. The Zn^{2+} ions form coordination bonds with HHTP ligands, constructing a hexagonal lattice that arranges along the *c*-axis to form a porous honeycomb-like structure. Effective orbital overlap between Zn^{2+} and the ligands endows the material with good electronic conductivity. In addition, the abundant porous architecture facilitates the intercalation and deintercalation of Li^+ ions, thereby imparting $Zn_3(\text{HHTP})_2$ with fast ion diffusion and electron transfer characteristics. Electrochemical tests demonstrated that $Zn_3(\text{HHTP})_2$ exhibits excellent rate capability and cycling stability. Specifically, it delivers a specific capacity of 213.7 mAh/g even at a high rate of 5 A/g. Moreover, after 500 cycles at 1 A/g, it retains a capacity of about 325 mAh/g. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the electrode after 50 cycles demonstrated that, in addition to the interlayers and honeycomb pores of $Zn_3(\text{HHTP})_2$, organic ligands also serve as important active sites for lithium storage. The LIC device assembled with a $Zn_3(\text{HHTP})_2$ anode and an activated carbon (AC) cathode achieves a high energy density of 104.8 Wh/kg at 400 W/kg and still maintains 68 Wh/kg even at a high power density of 2 kW/kg. This work provides new insights and technical support for the broader application of conductive MOFs in electrochemical energy storage.

Keywords: lithium-ion capacitor; anode material; conductive metal-organic framework; $Zn_3(\text{HHTP})_2$; lithium storage mechanism

随着科技的持续进步, 能源短缺与环境恶化问题日益凸显。在此背景下, 新兴清洁能源的规模化应用受到全球广泛关注, 但太阳能、风能、水能等可再生能源易受天气、季节、地域等因素制约, 存在间歇性与不稳定性, 同时伴随能量传输与存储难题。开发高效稳定的新型电化学储能器件是破解这一困境的重要途径^[1-2]。金属离子电容器是一类以金属离子为电荷载体的混合型储能器件, 兼具双电层电容器的高功率密度与金属离子电池的高能量密度特性, 在各类储能器件中展现出显著的竞争优势^[3]。其中, 锂离子电容器 (lithium ion capacitor, LIC) 因具备高能量密度与优异的循环稳定性, 已成为当前储能领域的研究热点^[4]。LIC的正极通常选用活性炭 (AC) 等物理吸附/脱附的电容型材料, 以保障器件的高功率密度; 其负极则通过 Li^+ 的嵌入-脱嵌过程实现电荷存储。这种不对称设计与双重储能机制, 赋予LIC较高的比容量和倍率性能^[5]。然而, Li^+ 在负极材料体相中的扩散与迁移速率较慢, 导致负极电化学反应动力学迟缓, 进而

造成器件正负极动力学过程不匹配, 严重制约了LIC的功率密度与循环寿命^[6]。

目前, 根据锂离子存储机制的差异, LIC的负极材料主要包括转化类、嵌入型和合金化三类。嵌入型负极材料以石墨、硬碳、钛酸锂等为典型代表, 其晶体结构中存在稳定的层状或隧道式间隙, Li^+ 可通过“嵌入-脱嵌”方式实现可逆存储, 但这类材料理论比容量较低^[7]。合金化负极材料包括硅、锡、锗及其化合物等, 其理论比容量高, 但合金化反应过程中会伴随剧烈的体积膨胀, 导致器件的循环稳定性差^[8]。转化型常为过渡金属化合物 (如 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 等), 其具备较高的理论容量, 但电子导电性较差、反应过程中体积变化较大^[9]。因此, 探索 and 开发新型负极材料以满足高能量密度、高功率密度及长循环寿命的LIC势在必行。近年来, 随着导电金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 材料的发展, 研究人员对其在电化学储能领域的应用产生了浓厚的兴趣^[10]。首先, 其本征的高

电子导电性突破了传统MOF材料的导电瓶颈，以 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ (HHTP=2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphenylene) 为例， Cu^{2+} 与高共轭HHTP配体之间形成有效的轨道重叠，构建出延伸的二维(2D) π -d共轭体系，其电导率可达0.1 S/cm量级^[11]；其次，该类材料具备规整丰富的孔道结构，为离子提供快速高效的扩散和传输通道，同时高比表面积暴露出更多的活性位点，提升电极的比容量和倍率性能^[12]；最后，刚性的骨架结构可有效缓冲离子嵌入/脱嵌时造成的体积畸变，保障电极的电化学稳定性^[13]。因此，导电MOF材料作为储锂负极材料展示出了很大的潜力。但是目前基于这类材料储锂性能的研究仍然较少，其储锂机制的探究尚处于初步探索阶段，开展这方面研究对于扩展储锂负极材料种类以及新型电化学储能材料的设计具有重要的意义。

基于此，本工作设计合成了一维(1D) 锌基导电MOF材料 $[\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2]$ ，并详细探索了其作为LIC负极的电化学性能。 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 是通过HHTP与 Zn^{2+} 配位聚合反应合成的，HHTP配体中羟基(-OH)与 Zn^{2+} 在2D平面配位，构建出具有 π - π/π -d共轭结构和丰富离域电子的1D $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 。其丰富的孔道结构能够促进 Li^+ 的嵌入/脱嵌，结合其良好的电子导电性，使 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 电极表现出快速离子扩散和电子转移特性。系统的电化学分析证明了 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 良好的倍率和循环稳定性，在5 A/g的高倍率下，其容量能保持在213.7 mAh/g，在1.0 A/g的电流下经500次循环后，仍可保持约325 mAh/g的放电比容量。循环后电极的XPS分析证明，除 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的层间及蜂窝状孔道外，有机配体也是重要的储锂活性位点。与AC正极构筑的LIC器件能达到约104.8 Wh/kg的能量密度(400 W/kg)，并且在2 kW/kg的高功率密度下其能量密度仍能达到约68 Wh/kg。

1 实验样品制备

1.1 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的制备

首先，称取7 mg HHTP和11 mg的乙酸锌，将其加入去离子水中(2 mL)。然后，超声处理30 min，直到完全溶解，得到均一、澄清的深蓝色溶液。将上述溶液转入样品瓶中，密封、于烘箱中85°C反应12 h。冷却后，得到黑蓝色的沉淀，用去

离子水与丙酮反复离心洗涤，最后于真空干燥箱60°C干燥12 h，得到终产物 $-\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 。

1.2 电极的制备和器件组装

负极制备：按照7:2:1的质量比，将活性材料、导电剂(乙炔黑)和黏结剂(聚偏氟乙烯，PVDF)充分混合。随后，加入适量*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，充分研磨混合，直到形成均匀、黏度适宜的电极浆料。采用铜箔作为集流体，将浆料均匀刮涂在其表面，60°C干燥12 h。干燥后的极片被裁切为直径12 mm的圆片作为LIC负极，控制每个极片活性物质的负载量约为1.0 mg。

正极制备：正极采用与负极类似的制备流程，其中活性炭(AC)、乙炔黑与PVDF的质量比为8:1:1，集流体为铝箔。

器件的组装池在充满氩气的手套箱中进行：半电池中金属锂片为对电极，隔膜采用Celgard 2400膜(19 mm)；测试电压窗口设定为0.01~3.0 V(vs. Li/Li^+)。LIC全电池组装前，先对负极进行预锂化处理，来消除首次循环的不可逆容量损失，全电池的工作电压范围设定为0.01~4.0 V。所有电化学测试均在25°C恒温环境下完成，其中循环伏安(CV)与恒电流充放电(GCD)测试使用荷兰Ivium电化学工作站进行，而长循环测试则在LANDCT2001A电池测试系统上完成。

1.3 物相结构表征

对合成的 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ ，采用扫描电子显微镜(FESEM, JEOL-6300F)、透射电子显微镜(JEOL JEM-2100Plus)表征其微观形貌和元素组成；借助X射线衍射(XRD, Rigaku Ultima IV)、傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet iS50R, Thermo Scientific)、X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250Xi, 激发源为 Al-K_α , $h\nu=1486.6$ eV)以及 N_2 吸脱附测试对 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的物相结构、表面的元素组成及价态、比表面积等进行测定分析。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的物相结构表征

$\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ MOF材料通过一步水热法合成。其结构如图1(a)所示，在2D平面内，每个 Zn^{2+} 与HHTP中4个羟基结合，构筑出具有六边形孔道的蜂窝状结构。金属与配体之间通过 π -d共轭作用形成电子离域化，从而产生更多的自由电子，

使其表现出良好的电子导电性。沿 c 轴方向，层层堆叠形成规则六边形棒状结构，如图 1(b) 所示。同时在层间，还存在游离的 HHTP 与 H_2O 分子，这些游离分子通过氢键与上下两层结合，起支撑作用。这种特殊的 2D 层状结构和六边形孔道，能够为 Li^+ 的嵌入和脱出提供有效的路径，显著提升材料的储锂性能。 $Zn_3(HHTP)_2$ 的微观形貌如图 1(c)、(d) 的 SEM 及 TEM 图所示，为规则的棒状结构，直径约为 50 nm，长度可达数个微米。图 1(c) 中的黄色圆圈部分可以看出纳米棒的截面呈六边形结构，证实了 Zn^{2+} 与 HHTP 的配位方式。从图 1(e) 的高分辨率 TEM (HRTEM) 图像可以看出， $Zn_3(HHTP)_2$ 的晶格间距约为 1.7 nm。此外，Zn、C 和 O 元素在每根纳米棒上的均匀分布，再次证明 $Zn_3(HHTP)_2$ 的成功制备[图 1(f)]。

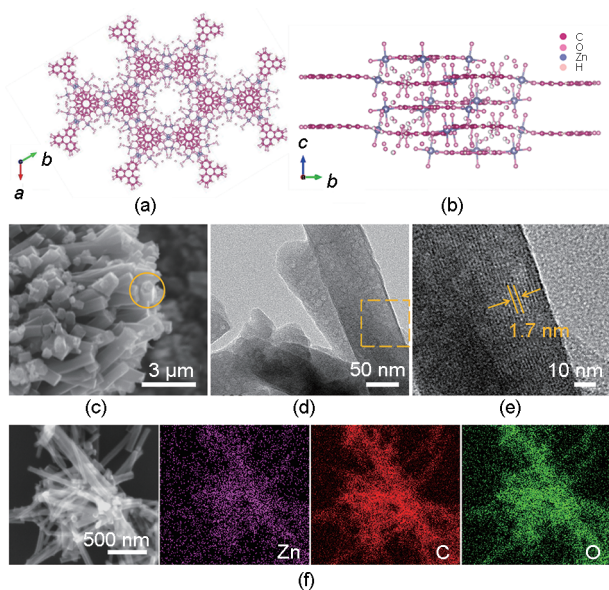


图1 $Zn_3(HHTP)_2$ 的 [(a) (b)] 晶体结构, (c) SEM 图像, (d) TEM 图像, (e) HRTEM 图像, (f) EDS 图像
Fig. 1 [(a) (b)] Crystal structure, (c) SEM image, (d) TEM image, (e) HRTEM image, and (f) EDS mapping of $Zn_3(HHTP)_2$

图 2(a) 为 $Zn_3(HHTP)_2$ 的 XRD 图谱，其衍射峰形尖锐且无明显杂质峰，表明所合成的 $Zn_3(HHTP)_2$ 纳米棒具有良好的结晶性和纯度。出现在 9.6° 、 12.7° 和 16.6° 处的衍射峰，来自于 2D 平面内蜂窝状六边形孔洞的周期性排列。而在 28.4° 处的特征衍射峰对应于相邻层之间堆叠距离，二者共同证实沿 c 轴方向堆叠的 2D 层状结构。FTIR 测试进一步证实了 $Zn_3(HHTP)_2$ 的结构与组成，具

体如图 2(b) 所示。 1458 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归于芳香环中 $C=C$ 键的伸缩振动； 1209 cm^{-1} 和 3396 cm^{-1} 处的显著吸收峰分别源于 $C-O$ 键和 $O-H$ 键的伸缩振动；此外，在低波数区域出现的一系列弱峰对应 $Zn-O$ 配位键的形成。以上特征共同表明 Zn^{2+} 与 HHTP 配体成功配位，目标 MOF 材料合成成功。图 2(c) 为 $Zn_3(HHTP)_2$ 的 N_2 吸脱附等温曲线。由该曲线可见，其形态结合了 I 型和 IV 型等温线特征，表明该材料同时存在微孔与介孔两种孔道结构。具体而言，在 $p/p_0 < 0.1$ 的低相对压力区，吸附量呈现显著上升趋势，这一现象归因于微孔内的气体填充过程；而在 $0.45 < p/p_0 < 0.9$ 的中等相对压力区间出现的滞后环，是介孔填充效应所致。该材料的孔径分布特征如图 2(d) 所示，其中主图为采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法拟合得到的介孔孔径分布曲线，插图为基于密度泛函理论 (DFT) 模型得到的微孔孔径分布曲线。结果显示，微孔尺寸主要集中在 $1.3\sim 1.7\text{ nm}$ 内，这与文献报道的该类材料孔隙分布规律一致^[14]，进一步证明了 $Zn_3(HHTP)_2$ 六边形孔道结构。此外， $Zn_3(HHTP)_2$ 的平均孔径约为 8.65 nm ，表明其具备丰富的多级孔道结构；结合 $47.5\text{ m}^2/\text{g}$ 的较大比表面积 (SSA)，该材料可有效提升与电解液的接触面积，并促进锂离子的嵌入/脱嵌过程，为其优异的电化学性能提供了结构支撑^[15]。

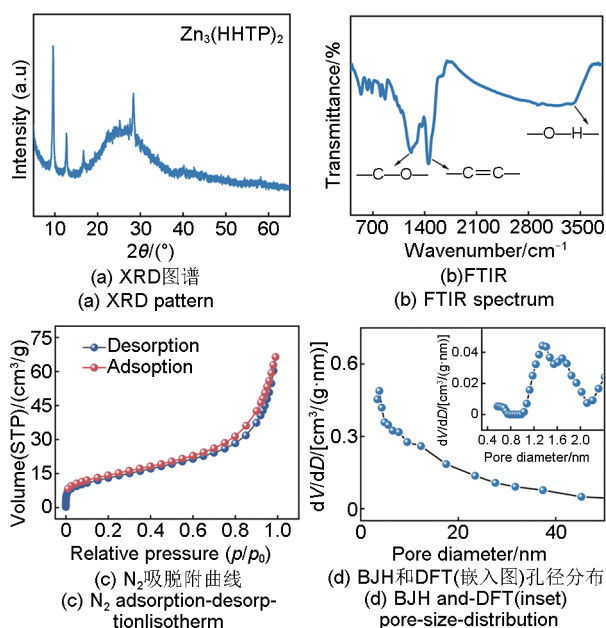


图2 $Zn_3(HHTP)_2$ 的物相结构分析
Fig. 2 Phase and structure analysis of $Zn_3(HHTP)_2$

通过XPS分析,分析了 $Zn_3(HHTP)_2$ 的元素组成及相应化学价态。其全谱[图3(a)]显示,仅在285.0 eV、1022.1 eV和532.1 eV处出现明显的特征峰,分别对应C 1s、Zn 2p和O 1s信号,未检测到其他杂质元素,表明所合成材料纯度较高。图3(b)为Zn 2p精细谱,经拟合可观察到位于约1022.2 eV和约1045.3 eV的两个特征峰,分别归属于Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2},且二者自旋轨道分裂能约为23.1 eV,证实Zn在材料中均以+2价态存在,与 $Zn_3(HHTP)_2$

的配位结构相符。O 1s谱[图3(c)]经拟合可分为三个组分:位于约531.1 eV的峰对应于Zn—O键;约532.5 eV处的峰源于C—O—H/C—O—C中的氧;而约533.5 eV处的峰则归属于C=O。表明Zn²⁺与HHTP配体中的羟基成功配位,且材料结构稳定^[16]。此外,C 1s精细谱[图3(d)]在约284.8 eV、约286.5 eV和约288.5 eV处分别出现特征峰,依次对应配体中的C=C、C—O及C=O键,进一步印证了HHTP配体在MOF结构中保持其基本的化学构型^[15]。

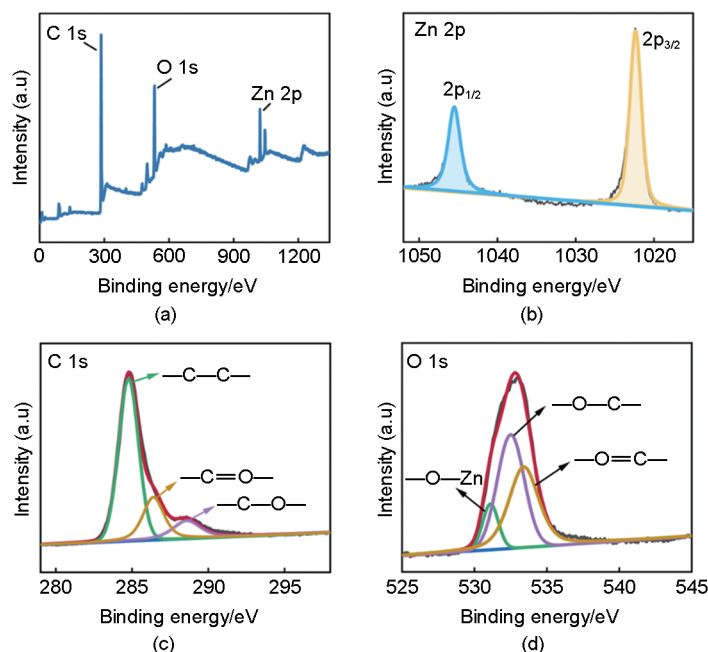


图3 $Zn_3(HHTP)_2$ 的(a) XPS全谱,以及XPS精细谱图(b) Zn 2p, (c) O 1s, (d) C 1s

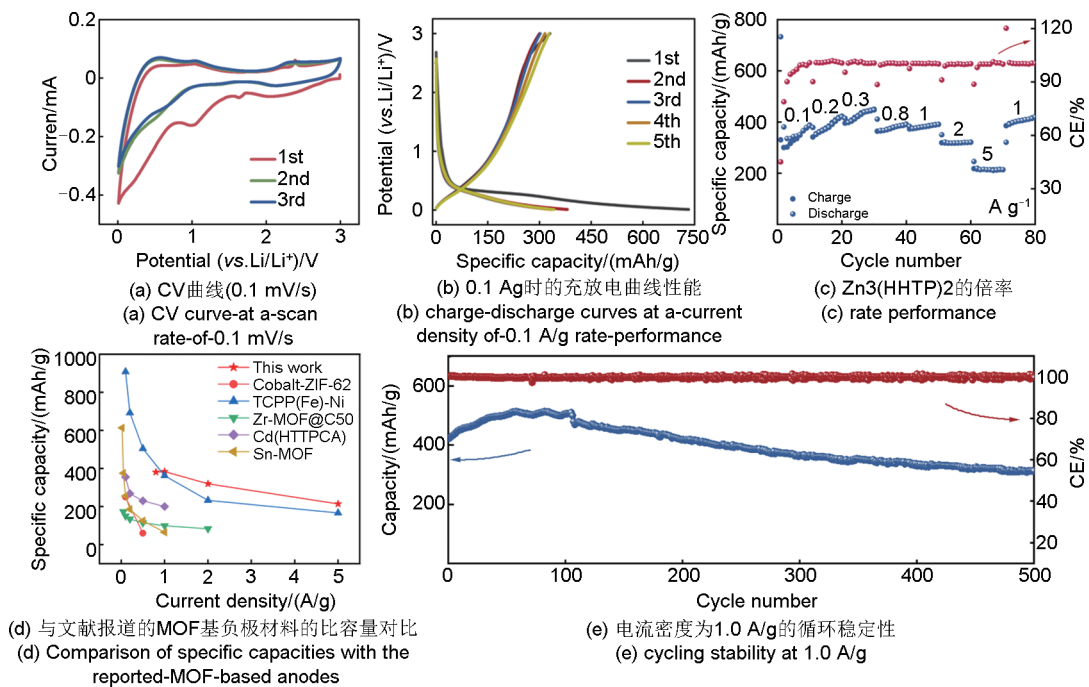
Fig. 3 (a) XPS survey spectrum, and XPS high-resolution spectra of (b) Zn 2p, (c) O 1s, (d) C 1s for $Zn_3(HHTP)_2$

2.2 $Zn_3(HHTP)_2$ 的电化学性能表征

CV曲线是揭示电极反应可逆性与反应机理的关键。图4(a)为 $Zn_3(HHTP)_2$ 电极在0.1 mV/s条件下测得的CV曲线。在第1圈的放电过程中,在约1.0 V处出现1个宽还原峰,该峰在后续循环中消失,其来自电解质在电极表面发生的不可逆分解,以及形成绝缘的固体电解质界面(SEI)膜^[17]。后续循环中,位于约0.65 V处的特征峰,对应Li⁺嵌入苯环结构及Zn与Li之间的合金化反应^[17-18]。位于0.9~1.2 V区间的氧化峰,对应Li⁺从苯环结构中脱出的过程。第2圈与第3圈CV曲线近乎完全重合,表明电极在经历首圈活化后,其锂离子嵌入/脱出反应已进入高度稳定和高度可逆的状态。其良好的可逆性是材料能够实现长循环寿命的关键。

图4(b)所示为电极在0.1 A/g的GCD曲线,第1圈的放电与充电比容量分别为734 mAh/g和331 mAh/g,首圈库仑效率约为45.1%,这归因于SEI膜的形成。后续的循环中GCD曲线重合度极高,表明电池运行具有较高稳定性与可逆性。

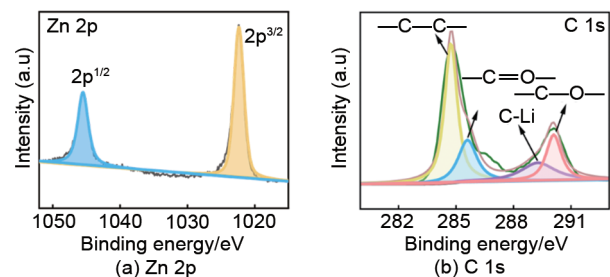
图4(c)展示了 $Zn_3(HHTP)_2$ 电极的倍率性能。在低电流密度(0.1、0.2和0.3 A/g)下,比容量逐步增加,这源于电极在循环开始逐步活化的过程^[19]。随着电流升高到0.8、1.0、2.0和5.0 A/g较高电流密度,电极比容量仍能保持在380.6、383.7、319.6和213.7 mAh/g,表明其良好的倍率性能。值得注意的是,该性能优于已报道的一些锌基化合物例如ZnO纳米片(325 mAh/g, 1.0 A/g)^[19]、ZnO纳米颗粒(206 mAh/g, 1.6 A/g)^[20],以及传统

图4 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的电化学储锂性能测试Fig. 4 Electrochemical performance of $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$

MOF 基负极材料[图4(d)], 如 Cobalt-ZIF-62 (约 250 mAh/g, 0.1 A/g)^[21]、Zr-MOF@C50 (173 mAh/g, 0.05 A/g)^[22]、Cd (HTTPCA) (200 mAh/g, 1.0 A/g)^[23]、TCPP (Fe) -Ni (166.2 mAh/g, 5.0 A/g)^[24]、Sn-MOF (约 65 mAh/g, 1.0 A/g)^[25] 等。此外, $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 也展现出较好的循环稳定性[图4(e)], 在完成倍率测试后, 电极在 1.0 A/g 的电流下长循环, 每圈容量衰减极低。循环 500 圈后, 其可逆比容量仍保持在约 325 mAh/g, 容量保持率约达 74.9%。这一稳定的循环性能表现主要得益于材料固有的高电子导电性与稳固的骨架结构, 二者共同确保了在锂离子快速嵌脱过程中的结构完整性与反应可逆性。因此, $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 作为储锂负极材料展现出良好的应用前景。

为厘清 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的储锂机制, 对循环 50 次后的电极进行了 XPS 分析 (图 5)。谱图显示, Zn 2p 峰位 (约 1022.2 eV 与约 1045.3 eV) 未发生偏移, 表明 Zn^{2+} 在循环后价态与配位环境保持稳定, 表明材料骨架保持较好的完整性。C 1s 谱中在 289.2 eV 处出现新的峰[图 5(b)], 对应 C—Li 键的形成, 这归因于锂离子与配体芳香环中的 C=C 键发生锂化反应, 说明有机配体也是重要的储锂活性位点^[26]。结合文献报道^[27] 及本工作结构表征, $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的储锂机制可归纳为以下协同作用: $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的储锂机制由其二维层状多孔结构所主导, 多种路径协同贡献容量。有机配体芳香环的可逆锂化 (C—Li 键形成) 也是重要储锂方式, 这已通过循环后 XPS 和 CV 测试得到证实。同时, 材料中丰富的微/介孔道 (1.3~1.7 nm) 和宽层间距 (约 1.7 nm) 为 Li^+ 提供了快速的传输通道和可逆的嵌入空间。此外, 部分 Zn^{2+} 发生的可逆 Zn-Li 合金化反应也贡献了额外容量。这些机制共同作用, 使其兼具高容量、优良倍率性能和循环稳定性^[17-18]。

(HHTP)₂ 的储锂机制可归纳为以下协同作用: $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的储锂机制由其二维层状多孔结构所主导, 多种路径协同贡献容量。有机配体芳香环的可逆锂化 (C—Li 键形成) 也是重要储锂方式, 这已通过循环后 XPS 和 CV 测试得到证实。同时, 材料中丰富的微/介孔道 (1.3~1.7 nm) 和宽层间距 (约 1.7 nm) 为 Li^+ 提供了快速的传输通道和可逆的嵌入空间。此外, 部分 Zn^{2+} 发生的可逆 Zn-Li 合金化反应也贡献了额外容量。这些机制共同作用, 使其兼具高容量、优良倍率性能和循环稳定性^[17-18]。

图5 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 电极循环 50 圈后的 XPS 图谱Fig. 5 XPS spectra of $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ electrode after 50 cycles

2.3 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2//\text{AC}$ LIC 的电化学性能

LIC 是一种混合型的储能器件, 整合了锂离子电池高能量密度与超级电容器高功率密度的特点。

其结构包括正极、负极、电解液与隔膜。在本文中，以 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 和 AC 分别作为负极和正极材料构筑 LIC，如图 6(a) 为组装器件的结构，其中正负极活性物质质量比优化为约 2:1。在充电过程中， PF^- 在电场的作用下迁移到 AC 正极， Li^+ 则迁移向负极并嵌入进 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 材料中，而在放电过程中 Li^+ 则从 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 中脱出。 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2//\text{AC}$ LIC 器件在不同扫描速率下的 CV 曲线如图 6 所示。在 5 mV/s 时曲线呈现明显的类矩形形状，表明器件具有典型的双电层电容行为；随着扫描速率增加，曲线形状仍保持较好的赝电容特性，说明其具有快速的离子响应能力。相应地，在

0.2~1.0 A/g 的电流密度下的 GCD 曲线[图 6(c)]均呈现近似对称的三角形，对应的放电比容量分别为 52.1 mAh/g、42.2 mAh/g、36.7 mAh/g 和 34.3 mAh/g，表明器件良好的倍率性能。从 Ragone 图 [图 6(d)] 可以看出，该器件在功率密度为 400 W/kg 时，能量密度可达 104.8 Wh/kg；即使在 2 kW/kg 的高功率密度下，仍能保持约 68 Wh/kg 的能量密度，实现了能量与功率特性的良好平衡。该性能优于已报道的多种 LIC 体系，例如 $\text{Nb}_2\text{O}_5//\text{AC}$ ^[28]、 $\text{TiO}_2//\text{AC}$ ^[29]、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CNT//AC}$ ^[30]、 $\text{TiO}_2(\text{B})//\text{CNT}$ ^[31]、 $\text{TiP}_2\text{O}_7//\text{AC}$ ^[32] 及 $\text{LiTiO}_2//\text{AC}$ ^[33] 等。

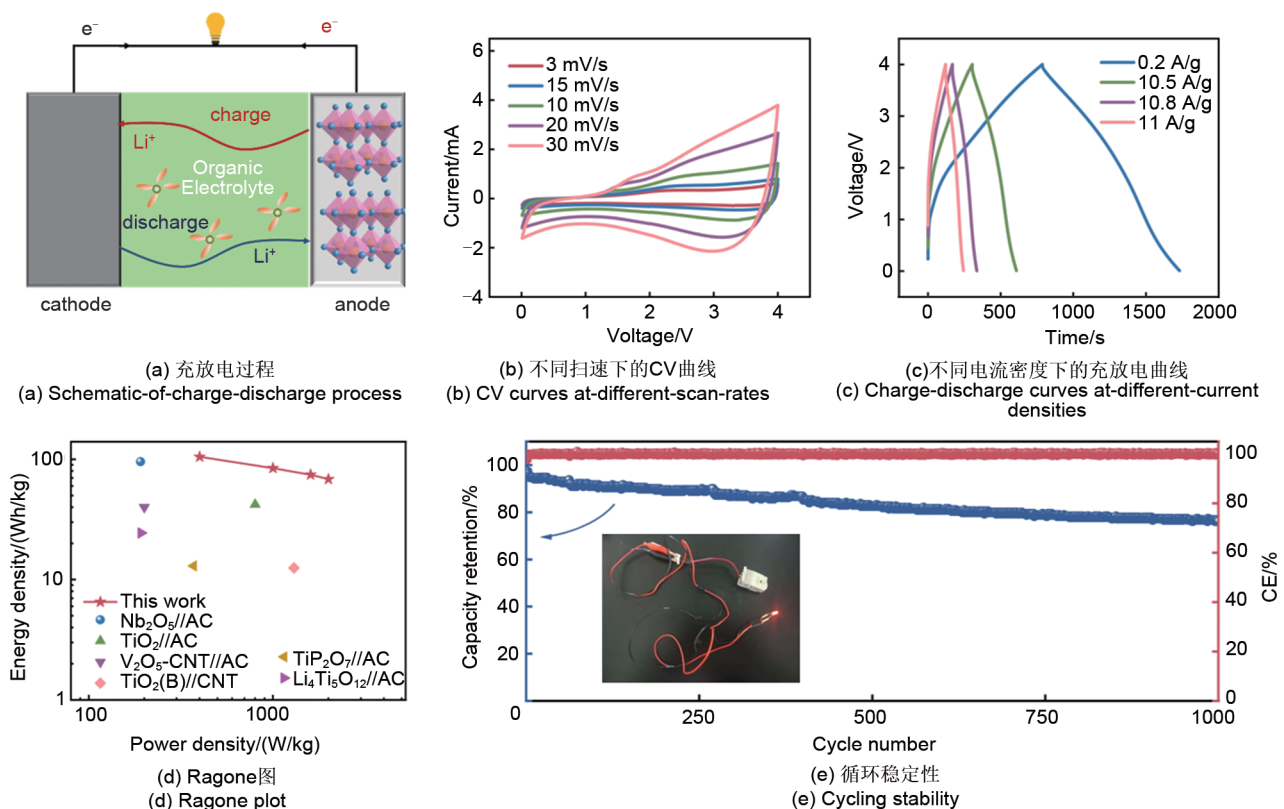


图 6 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2//\text{AC}$ LIC 的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2//\text{AC}$ LIC

值得注意的是，该 LIC 器件在展现优异能量/功率密度的同时，也具备良好的循环稳定性[图 6(e)]。在 0.1 A/g 电流密度下循环 1000 次后，容量保持率仍可达 76.2%，表明器件具有出色的长效循环能力。这一结果进一步证实了 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 作为高性能 LIC 负极的应用潜力。器件优异的综合性能源于电极材料合理的结构设计： $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 负极自身的高导电性与多级孔道结构，显著促进了 Li^+ 的快速传输与在电极中

的嵌入/脱出，其较短的离子扩散路径与以吸附机制为主的 AC 正极实现了良好的动力学匹配；另外，正负极材料的优化配比进一步协调了整体反应动力学与容量平衡。这些因素的协同作用，使该 LIC 器件在能量密度、功率密度和循环寿命之间取得了良好平衡。

3 结论

采用简单的一步水热法制备了 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$

导电 MOF 材料, 并借助 XRD、SEM、TEM 及 XPS 等分析手段对其物相组成及微观结构进行详细表征。结果表明, 所制备的 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 具有六边形孔状蜂窝结构, 金属离子与配体的 π -d 共轭使其具有良好的电子导电性, 2D 平面沿 c 轴方向上按照层层堆叠模式排列形成 1D 纳米棒状结构。该材料丰富的孔道结构能够有效促进 Li^+ 的嵌入与脱出过程, 显著提升离子扩散速率和电子转移特性, 从而使其表现出良好的比容量、倍率性能和循环稳定性。电化学测试结果表明, 在 5 A/g 的高倍率下, 其容量能保持在 213.7 mAh/g; 其在 1.0 A/g 的较大电流密度下每圈的放电容量损失极少, 而长循环 500 圈之后, 仍能达到约 325 mAh/g 的放电比容量, 对应约 74.9% 的容量保持率。循环 50 次后电极的 XPS 分析证明, 除 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 的层间及蜂窝状孔道外, 有机配体也是重要的储锂活性位点。以 $\text{Zn}_3(\text{HHTP})_2$ 作为负极、AC 作为正极, 构筑的 LIC 器件达 104.8 Wh/kg 的能量密度 (400 W/kg), 并且在 2 kW/kg 的高功率密度下其能量密度仍能达到约 68 Wh/kg, 且经过 1000 次充放电循环后的容量保持率约为 76.2%。该工作为导电 MOF 材料在电化学储能领域的进一步研究与应用提供了新的思路 and 方向。

参考文献

- [1] WANG X C, CHEN Z H, LIU S Y, et al. Anode interphase design for fast-charging lithium-based rechargeable batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(6): 2648-2667.
- [2] DU X W, CHEN S, KANG Z Y, et al. Long-lifespan and high-rate energy storage enabled by lithium-free batteries with external Li supply[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(34): 2504553. DOI: 10.1002/adma.202504553.
- [3] QIAO Y D, JIA Y F, REN G P, et al. Crystal-defect enriched graphite sieve for lithium-ion capacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 532: 174517. DOI: 10.1016/j.cej.2026.174517.
- [4] JIN L M, GONG R Q, ZHANG W C, et al. Toward high energy-density and long cycling-lifespan lithium ion capacitors: A 3D carbon modified low-potential $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ anode coupled with a lignin-derived activated carbon cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8234-8244.
- [5] XUAN TRAN M, KIM A Y, LEE J K. Employment of ultra-thin carbon layer-coated porous tin oxide as anode in lithium-ion capacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 461: 161-170. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.259.
- [6] FENG M, WANG W L, HU Z W, et al. Engineering chemical-bonded Ti_3C_2 MXene@carbon composite films with 3D transportation channels for promoting lithium-ion storage in hybrid capacitors[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(3): 944-954. DOI: 10.1007/s40843-022-2268-9.
- [7] KONG L P, WILLIAMS P J, BRUSHETT F, et al. Unveiling coexisting battery-type and pseudocapacitive intercalation mechanisms in lithium titanate[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(37): e03080. DOI: 10.1002/aenm.202503080.
- [8] 毛尔洋, 王莉, 孙永明. 锂离子电池高容量合金基含锂负极材料的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(5): 1552. DOI: 10.7503/cjcu20200750.
- MAO E Y, WANG L, SUN Y M. Advances in alloy-based high-capacity Li-containing anodes for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(5): 1552. DOI: 10.7503/cjcu20200750.
- [9] MA J Y, GUO X T, YAN Y, et al. FeO_x -based materials for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(6): 1700986. DOI: 10.1002/adv.201700986.
- [10] LIU J J, SONG X Y, ZHANG T, et al. 2D conductive metal-organic frameworks: An emerging platform for electrochemical energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(11): 5612-5624. DOI: 10.1002/anie.202006102.
- [11] NAM K W, PARK S S, DOS REIS R, et al. Conductive 2D metal-organic framework for high-performance cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4948. DOI: 10.1038/s41467-019-12857-4.
- [12] SANG Z Y, LIU J X, ZHANG X Q, et al. One-dimensional π -d conjugated conductive metal-organic framework with dual redox-active sites for high-capacity and durable cathodes for aqueous zinc batteries[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(3): 3077-3087.
- [13] YI P S, LI Z H, LIU Y S, et al. Taming "voltage valley" in conversion-type Cu_2O cathode via epitaxial MOF integration for high-performance zinc-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, e26891. DOI: 10.1002/adfm.202526891.
- [14] ZHOU W, LÜ S, LIU X L, et al. A directly grown pristine Cu-CAT metal-organic framework as an anode material for high-energy sodium-ion capacitors[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(75): 11207-11210.
- [15] WANG Z L, ZHAO Z W, ZHANG Y R, et al. Hierarchical flower-like conductive CoNiO_2 microspheres constructed with ultrathin mesoporous nanosheets towards long-cycle-life hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 81-90. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.249.
- [16] ABU-ZIED B M, HUSSEIN M A, KHAN A, et al. Cu-Cu₂O@graphene nanoplatelets nanocomposites: Facile synthesis, characterization, and electrical conductivity properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 213: 168-176. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.036.
- [17] KHAN J S, ZHU J H, ABBAS Z, et al. High-performance synergistic effect of polypyrrole/carbon black on the electrochemical behavior of ZnO-based anode for lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 140: 118974. DOI: 10.1016/j.est.2025.118974.

- [18] CHEN J, ZHAO N, TANG C J, et al. Facile synthesis of ZnO@C/N-doped carbon composite with enhanced lithium storage properties in lithium ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 130: 117460. DOI: 10.1016/j.est.2025.117460.
- [19] WANG X, HUANG L Y, ZHAO Y, et al. Synthesis of mesoporous ZnO nanosheets *via* facile solvothermal method as the anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 37. DOI: 10.1186/s11671-016-1244-9.
- [20] YUAN G H, WANG G, WANG H, et al. Synthesis and electrochemical investigation of radial ZnO microparticles as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2015, 21(2): 365-371. DOI: 10.1007/s11581-014-1188-y.
- [21] GAO C W, JIANG Z J, QI S B, et al. Metal-organic framework glass anode with an exceptional cycling-induced capacity enhancement for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2110048. DOI: 10.1002/adma.202110048.
- [22] RAJ M R, KRISHNAIAH P, BAEK J, et al. Zirconium-based metal-organic frameworks/porous carbon hybrids as high-performance anode materials for highly stable lithium- and potassium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 991: 174448. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174448.
- [23] DAI L H, XIE M F, LIU J Y, et al. A bimetallic Ni-Fe MOF nanofiber as high performance anode for enhancing lithium storage[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(23): 12114-12119. DOI: 10.1021/acsaem.3c02423.
- [25] WU N, JIA T, SHI Y R, et al. High-performance Sn-based metal-organic frameworks anode materials synthesized by flexible and controllable methods for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2020, 26(3): 1547-1553. DOI: 10.1007/s11581-019-03392-9.
- [26] CHEN X D, LI Y S, WANG L, et al. High-lithium-affinity chemically exfoliated 2D covalent organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(29): 1901640. DOI: 10.1002/adma.201901640.
- [27] GUO L Z, SUN J F, ZHANG W H, et al. Bottom-up fabrication of 1D Cu-based conductive metal-organic framework nanowires as a high-rate anode towards efficient lithium storage[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(22): 5051-5058. DOI: 10.1002/cssc.201902194.
- [28] DENG B H, LEI T Y, ZHU W H, et al. In-plane assembled orthorhombic Nb₂O₅ nanorod films with high-rate Li⁺ intercalation for high-performance flexible Li-ion capacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(1): 1704330. DOI: 10.1002/adfm.201704330.
- [29] KIM H, CHO M Y, KIM M H, et al. A novel high-energy hybrid supercapacitor with an anatase TiO₂-reduced graphene oxide anode and an activated carbon cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(11): 1500-1506. DOI: 10.1002/aenm.201300467.
- [30] CHEN Z, AUGUSTYN V, WEN J, et al. High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V₂O₅ nanowire nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 791-795. DOI: 10.1002/adma.201003658.
- [31] WANG Q, WEN Z H, LI J H. A hybrid supercapacitor fabricated with a carbon nanotube cathode and a TiO₂-B nanowire anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(16): 2141-2146. DOI: 10.1002/adfm.200500937.
- [32] ARAVINDAN V, REDDY M V, MADHAVI S, et al. Hybrid supercapacitor with nano-TiP₂O₇ as intercalation electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 8850-8854. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.074.
- [33] LEE B G, LEE S H, YOON J R, et al. Formation of holes into granule Li₄Ti₅O₁₂ anode for enhanced performance of hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 555-560. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.042.