

# ZIF-8 衍生柔性多孔炭材料的制备及其电容性能研究

赵广震<sup>1</sup>, 宁珂<sup>1</sup>, 史慧敏<sup>2</sup>, 姜振龙<sup>1</sup>, 江涛<sup>1</sup>, 赵健<sup>1</sup>, 朱光<sup>1\*</sup>, 杨杰<sup>1</sup>, 王红艳<sup>1\*</sup>

(1. 宿州学院自旋电子与纳米材料安徽省高校重点实验室, 安徽 宿州 234000; 2. 宿州供电公司宿南中心, 安徽 宿州 234000)

**摘要:** 随着柔性可穿戴电子器件的迅速发展, 柔性储能电极材料引起众多学者们的广泛关注。金属有机框架结构(MOFs)衍生物具有优异的储能性能, 但其本征无柔性的物理特性亟需解决。采用静电纺丝技术将 ZIF-8 结构单元嵌入纤维结构中, 获得高电容性能柔性多孔炭纤维。同时, 探究了 ZIF-8 的嵌入量 (CF-ZIF-8-1.2) 对柔性多孔炭纤维结构及电容性能的影响。实验结果表明: 柔性多孔炭纤维 CF-ZIF-8-1.2 的比电容可以达到  $425.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  (电流密度为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 并呈现出较小的电荷转移电阻 ( $R_s = 0.06 \Omega$ ) 和接触电阻 ( $R_{ct} = 2.31 \Omega$ ), 这主要归因于 CF-ZIF-8-1.2 具有较大的比表面积 ( $212.83 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )、相对丰富的孔隙结构和丰富的 N 和 O 原子共掺杂。随后, 进一步将其组装成对称柔性超级电容器 (CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2), 其能量密度高达  $7.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (功率密度为  $250 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 在不同弯曲角度和扭曲下呈现出优异的电容保持率 (97% 以上), 说明柔性多孔炭纤维电极材料具有优异的柔性和稳定性。因此, CF-ZIF-8-1.2 柔性多孔炭纤维材料具有潜在应用前景。

**关键词:** ZIF-8; 多孔炭纤维; 比电容; 超级电容器

**中图分类号:** TB383.2; TM53

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2022)04-0537-09

**引文格式:** 赵广震, 宁珂, 史慧敏, 等. ZIF-8 衍生柔性多孔炭材料的制备及其电容性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(4): 537-545.

ZHAO Guangzhen, NING Ke, SHI Huimin, et al. Flexible Porous Carbon Material Derived from ZIF-8 for Supercapacitive Performance[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 537-545.

随着科技的快速发展, 人们对于储能器件的需求也在不断增长。具有笨重、刚性和体积大等特点的传统储能器件已经不能满足便携式电子器件及可穿戴设备快速发展的需求<sup>[1-2]</sup>。目前, 储能器件不仅需要满足社会要求的环保、安全稳定和高效等特性, 同时还应具有轻质和良好的机械性能(弯折、扭曲和拉伸)等特征<sup>[2]</sup>。因此, 开发优异机械性能、高效率性、高功率密度和高能量密度的储能器件, 将可以满足未来电子设备快速发展的必然需求。

众所周知, 储能器件主要部件包括电极材料、隔

膜和电解液, 其中电极材料的电化学性能对于储能器件的电化学储能性能具有决定性作用<sup>[3]</sup>, 炭基材料、过渡金属氧/硫/硒化物及导电聚合物材料等电极材料受到学者们的广泛关注<sup>[4-5]</sup>。过渡金属氧/硫/硒化物和导电聚合物存在成本高、稳定性差、导电性差等劣势<sup>[6-7]</sup>, 相比于过渡金属氧/硫/硒化物和导电聚合物等电极材料, 炭基电极材料具有导电性能优异、比表面积大、价格相对较低和耐腐蚀性好等优点<sup>[8]</sup>。近年来, 石墨烯、碳纳米管和碳纤维等柔性炭基电极材料受到广泛关注<sup>[9-10]</sup>, 但是石墨烯和碳纳

**收稿日期:** 2022-06-01

**基金项目:** 宿州学院博士启动基金项目(2020BS015); 安徽省高等学校自然科学基金项目(KJ2017A437, KJ2020A0727, KJ2020A0738, KJ2020A0730), 安徽省自然科学基金项目(1908085ME120); 安徽省重点研发计划项目(201904a05020087)

**作者简介:** 赵广震(1989-), 男, 山东省东明县人, 博士, 讲师, 主要从事炭材料的应用研究与开发, E-mail: zhaogzgold@126.com。

**通信作者:** 朱光(1978-), 男, 安徽省宿州市人, 博士, 教授, 主要研究方向为光电信息材料及器件, E-mail: guangzhu@ahszu.edu.cn;

王红艳(1973-), 女, 安徽省宿州市人, 硕士, 教授, 主要研究方向为材料化学, E-mail: suzhouwhy@163.com。

米管的制备过程复杂、成本相对较高。与石墨烯、碳纳米管等柔性炭电极材料相比,利用静电纺丝技术制备多孔炭纤维材料具有成本低、操作简单、材料轻便和结构稳定性高等优点<sup>[11-12]</sup>,成为柔性多孔炭基电极材料的重要发展方向。

目前,金属有机骨架材料(MOFs)是一种由无机金属离子和有机配体连接构成的金属团簇材料<sup>[13]</sup>,具有规则的形态、孔隙率较高、结构可调、比表面积大等特点,在生物载药、气体吸附分离和能源应用等领域引起了众多研究者的广泛关注<sup>[14]</sup>。张方等<sup>[15]</sup>采用热处理方法获得的Co-MOFs衍生物显示出良好的电容性能(比电容为 $208\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ )。另外,众多学者研究发现以MOFs为碳源,直接碳化后所制备的碳材料,其继承了MOFs的外观形貌和多孔结构,也具有丰富的活性位点,是优异的电极材料<sup>[16-17]</sup>。但是绝大部分的MOFs材料都是颗粒状或块状结构,不具有本征柔性,无法应用于柔性储能器件中。在使用过程中需要引入高分子化合物粘结剂<sup>[17]</sup>,这不利于提高柔性电极材料的电容性能。

综上所述,本文利用静电纺丝技术将ZIF-8结构单元嵌入在纤维材料中,随后将其直接碳化而获得其衍生柔性多孔炭纤维材料,同时对其电化学性能进行了研究。该方法解决了ZIF-8衍生炭材料不具有柔性、部分容易团聚等问题,使其具有一定的潜在应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、无水甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、氢氧化钾(KOH)和二甲基甲酰胺(DMF)都属于分析纯级别,均购于国药试剂集团。二甲基咪唑和聚丙烯腈,均属于分析纯,购自于阿拉丁试剂。

### 1.2 ZIF-8的制备

根据文献<sup>[16]</sup>中的方法制备ZIF-8。称取 $2.975\text{ g}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,将其完全溶解于 $113\text{ mL}$ 的甲醇溶液,该溶液标记为溶液A。取 $6.8\text{ g}$ 的二甲基咪唑完全溶解于 $113\text{ mL}$ 的甲醇溶液,该溶液标记为溶液B。将溶液A和溶液B混合,并剧烈搅拌 $5\text{ min}$ ,待溶液由澄清透明变为白色浑浊后静置 $24\text{ h}$ ,然后将上层清液倒出,将沉淀物转移到离心管中进行离心,用甲醇进行洗涤并离心(5次)。最后将白色沉淀物转移至烘箱中,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥处理 $12\text{ h}$ ,收集白色固体(ZIF-8)备用。

### 1.3 ZIF-8衍生多孔炭纤维材料的制备

将 $1.2\text{ g}$ 的ZIF-8样品通过超声分散于 $9\text{ g}$ 的二甲基甲酰胺溶液(DMF)中,待完全分散后加入 $0.8\text{ g}$ 的聚丙烯腈(PAN),在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解并进行充分搅拌,即可获得待用的纺丝液。

将纺丝液移至注射器中并放置于静电纺丝装置中,装置的相关参数为推进速度 $0.07\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、高压 $18\text{ kV}$ 、针头和铝箔接收滚轮的距离 $16\text{ cm}$ 、环境温度和相对湿度分别设置 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60\%$ ,在静电纺丝装置上纺丝,待纺丝完毕后获得一定厚度的纺丝样品,将其放进真空干燥箱中烘干、备用。

将纺丝样品转移至刚玉舟中,随后将刚玉舟放置于管式炉中,在氮气气氛下进行热处理,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 $2\text{ h}$ 。冷却以后,将黑色样品转移至烧杯中进行酸洗( $60\text{ }^\circ\text{C}$ , $24\text{ h}$ ),随后用去离子水洗涤至中性,然后放置在烘箱中干燥、备用,样品标记为CF-ZIF-8-1.2。将未使用ZIF-8的纺丝样品作为对照组实验,该样品标记为CF-DZ。图1为ZIF-8衍生多孔炭纤维材料的制备工艺示意图。

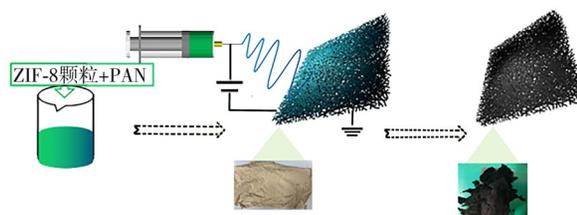


图1 ZIF-8衍生多孔炭纤维材料的制备工艺示意图

Figure 1 Schematic diagram of the preparation process of CF-ZIF-8

### 1.4 电化学性能测试

将电极材料(CF-DZ或CF-ZIF-8-1.2)、聚偏氟乙烯(粘结剂)和乙炔黑按质量比为 $8:1:1$ 称取,然后放置于搅浆机样品盒中进行充分混合,随后加入一定量的N-甲基吡咯烷酮并持续搅拌,最后将浆料均匀涂在碳纸上,转移至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干 $6\text{ h}$ 以上。活性物质的质量 $m=(m_2-m_1)\times 0.8$ ,其中 $m_1$ 是未涂浆料时碳纸的质量, $m_2$ 是干燥后碳纸和浆料的质量。

电化学性能测试采用三电极体系,其中制备的样品电极为工作电极、Hg/HgO为参比电极、Pt片( $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ )为对电极,通过瑞士万通公司的AutoLab电化学工作站在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH电解液中进行电化学性能测试,主要获取包括交流阻抗谱图(EIS)、循环伏安曲线(CV, $-1-0\text{ V}$ )、恒流充放电

曲线(GCD,  $1-15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ )。根据 GCD 数据,通过公式  $C=I\cdot\Delta t/m\cdot\Delta V$ , 获得比电容  $C(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$ , 式中  $I$  是电流密度(A)、 $m$  是活性物质的质量(g)、 $\Delta t$  是放电时间(s)、 $\Delta V$  是电压压差(V)。

为了更好的探究柔性多孔炭纤维材料的电容性能,进一步进行了两电极测试。用 CF-ZIF-8-1.2 电极组装成对称 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 双层电容器,测试其电容性能,电解液为  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液。主要的测试参数包括 CV( $0-1.0 \text{ V}$ )、GCD 和循环稳定性,其中能量密度  $E(\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$  及功率密度  $P(\text{W}\cdot\text{kg}^{-1})$  的计算公式分别为  $E=C\cdot\Delta V^2/7.2$  和  $P=3600E/\Delta t$ , 式中  $C$  是比电容、 $\Delta t$  为放电时间、 $\Delta V$  为电压压差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征与测试

图 2 为 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的 SEM 图像。从图 2 可见:CF-DZ 呈现出纤维网状结构,并且具有明显的块状团聚节点及断裂,表面没有明显的孔隙结构;CF-ZIF-8-1.2 呈现出较为优异的纤维网状结构,并且没有明显的断裂或块状聚节点,但有更多的孔隙结构,这些孔隙结构一部分来源于 ZIF-8 衍生碳材料本身的框架结构,另一部分来源于在碳化过程中 ZIF-8 中  $\text{Zn}^{2+}$  离子的活化造孔作用。

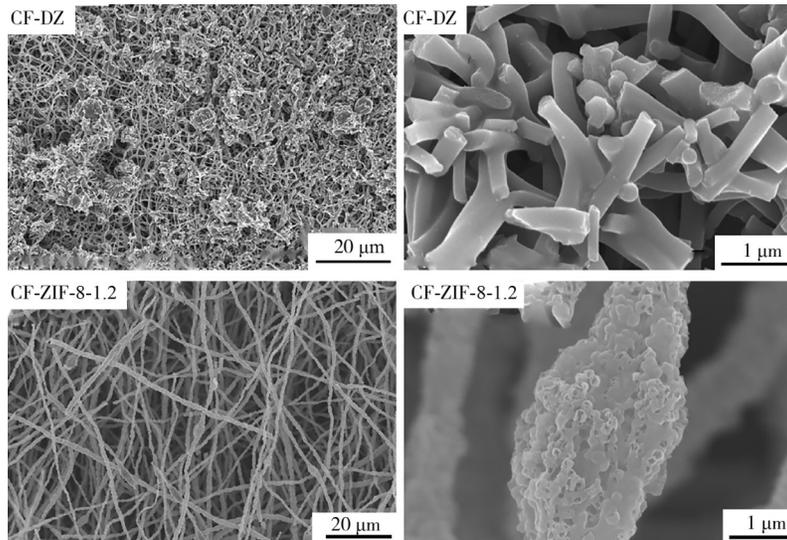


图 2 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的 SEM 图像

Figure 2 SEM images of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

为进一步探究 CF-ZIF-8-1.2 的孔隙结构,采用 HRTEM 进行表征,结果如图 3 所示。从图 3 可见:CF-ZIF-8-1.2 有更多微孔结构,并且没有明显的晶格条纹,说明 CF-ZIF-8-1.2 为无定型碳材料。进一步采用 X 射线选区衍射(SAED, 图 3 插图)发现,

SAED 图像中没有明显明亮的衍射环,进一步说明 CF-ZIF-8-1.2 属于无定型碳结构,具有丰富的孔隙结构。CF-ZIF-8-1.2 呈现出的丰富孔隙结构,有利于提高材料的电容性能。

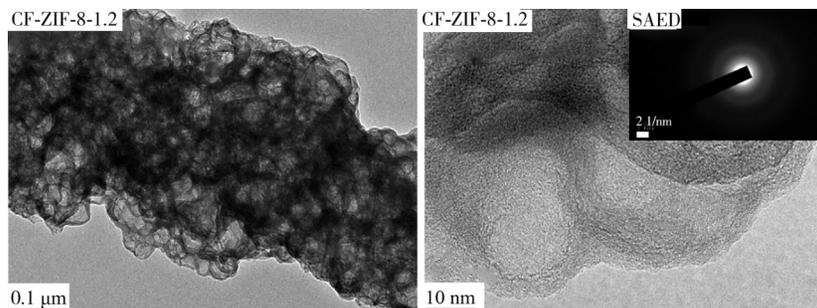


图 3 CF-ZIF-8-1.2 的 HRTEM 图像

Figure 3 HRTEM images of CF-ZIF-8-1.2

采用XRD、 $N_2$ 吸脱附曲线和X射线光电子能谱对CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的物化特性进行表征,其结果如图4所示。从图4可见:CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2在 $2\theta$ 为26和 $43^\circ$ 处出现一个宽峰和

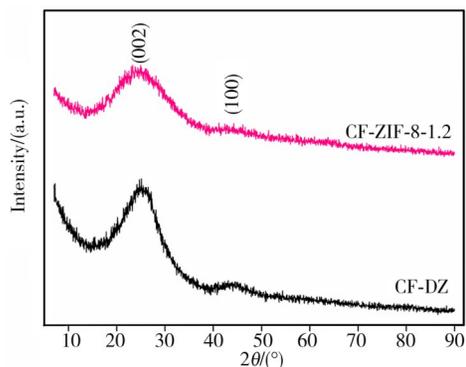


图4 CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的XRD图谱  
Figure 4 XRD patterns of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

一个弱峰,其中宽峰对应无定型碳材料的(002)晶面,弱峰对应无定型碳材料的(100)晶面,说明二者都属于无定型碳材料<sup>[18]</sup>;CF-ZIF-8-1.2在 $2\theta$ 为 $26^\circ$ 处宽峰的半峰宽明显大于CF-DZ,说明CF-ZIF-8-1.2具有更丰富的孔隙结构或缺陷,可提供较为丰富的电解质离子吸附位点,进而提高材料的比电容性能。

为进一步探究CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的孔隙结构,采用物理吸脱附仪测试了 $N_2$ 吸脱附,通过 $N_2$ 吸脱附曲线进一步得到孔径分布,结果如图5所示。从 $N_2$ 吸脱附曲线可见,CF-ZIF-8-1.2具有更大的 $N_2$ 吸脱附量,说明其具有较大的比表面积;从孔径分布图明显发现,CF-ZIF-8-1.2具有微孔、介孔和大孔,微孔在提升电容性能方面可以为电解质离子提供丰富的吸附位点,介孔和大孔主要是为电解质离子提供快速的传递通道使离子传递阻力降低。

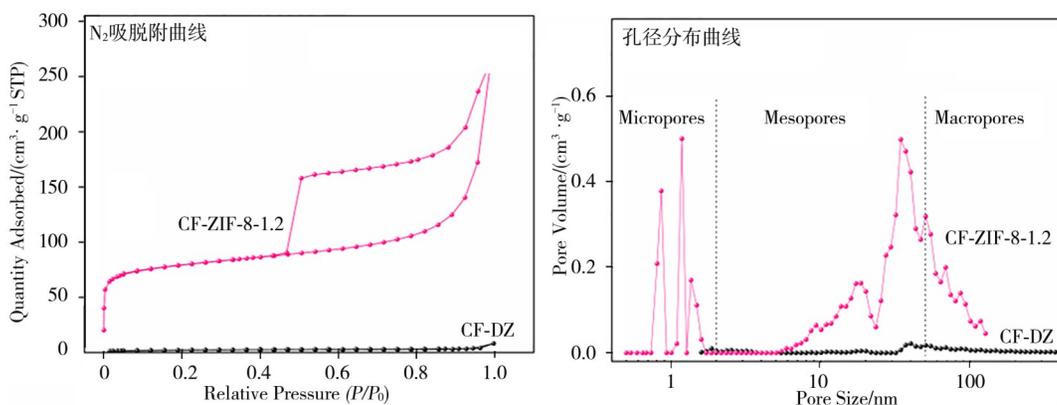


图5 CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的 $N_2$ 吸脱附曲线及孔径分布图

Figure 5  $N_2$  adsorption/desorption curve and pore size distribution of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的比表面积、孔体积、元素组成及原子百分比列于表1。由表1可知,通过BET模型计算,CF-DZ及CF-ZIF-8-1.2的比表面积分别为7.65和 $212.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而孔体积分别为 $0.0052$ 和 $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果表明,CF-ZIF-8-1.2具有相对较大的比表面积,可以为电解质提供更多的吸附位点。

为进一步探究材料的元素组成,采用X射线光电子能谱(XPS)对CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2进行了

表1 CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的比表面积和孔体积  
Table 1 The specific surface area and pore volume of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
CF-DZ	7.65	0.0052
CF-ZIF-8-1.2	212.83	0.28

表征,结果如图6所示。从图6可以看出,CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的XPS图谱中有明显的C1s、N1s和

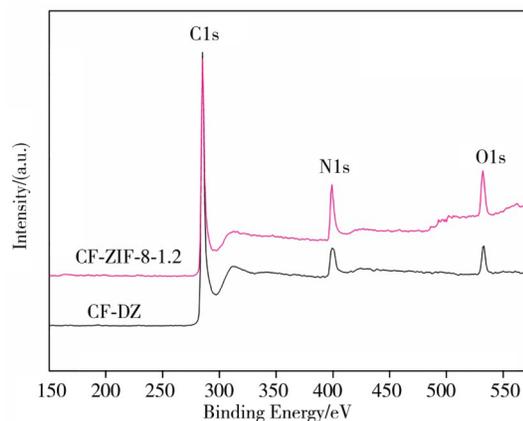


图6 CF-DZ和CF-ZIF-8-1.2的X射线光电子能谱图  
Figure 6 X-ray photoelectron spectroscopies (XPS) of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

O1s 的衍射峰,说明其主要元素构成是 C、N 和 O。其中 N 和 O 元素可以提高材料的亲水性,也可以产生赝电容以进一步提高材料的电容性能。

表 2 为 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 中的原子百分比。由表 2 发现,CF-ZIF-8-1.2 中的 N 原子百分比(9.84%)和 O 原子百分比(8.8%)明显高于 CF-DZ 中的 N 原子(9.84%)和 O 原子(5.57%)。

表 2 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的元素组成及原子百分比  
Table 2 Element composition and atomic percentages of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

样品	原子百分比/%		
	C	N	O
CF-DZ	84.59	9.84	5.57
CF-ZIF-8-1.2	76.39	14.81	8.8

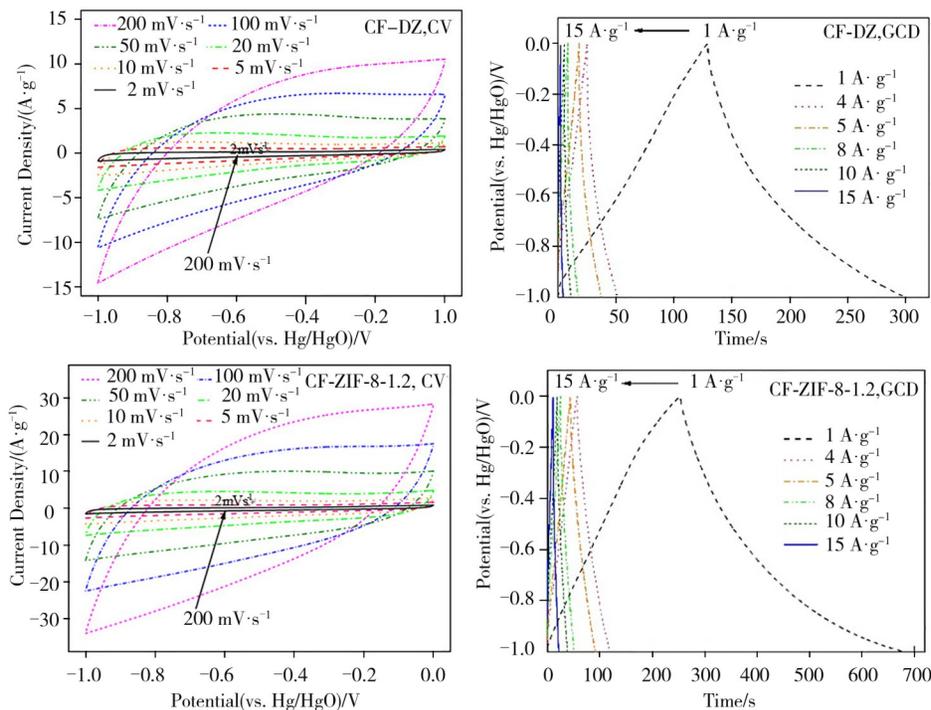


图 7 CF-DZ 及 CF-ZIF-8-1.2 的 CV 曲线和 GCD 曲线

Figure 7 CV curves and GCD curves of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2

为了进一步对比 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的电容性能,图 8 为相同条件下在  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的电化学性能。从图 8 中 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的交流阻抗谱图可见:CF-ZIF-8-1.2 的 EIS 曲线在低频区域,具有最接近于垂直的斜率,说明相对于 CF-DZ,CF-ZIF-8-1.2 为最接近于理想的双电层电容;在高频区域(插图),CF-ZIF-8-1.2 具有最小的接触电阻(与横坐标的交点最小,  $R_s=2.31 \Omega$ )和最小的电荷转移电阻(半圆的直径,  $R_{ct}=0.06 \Omega$ )。从图 8 中的 CV 曲线 ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )可见,CF-ZIF-8-1.2 的 CV 曲线面积较

综上所述,CF-ZIF-8-1.2 具有较大的比表面积、丰富多层次孔隙结构和较丰富的 N 和 O 杂元素掺杂,这有利于提高 CF-ZIF-8-1.2 的电容性能。

## 2.2 电化学性能测试

在三电极体系和  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中,测试了 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的 CV 曲线和 GCD 曲线,其结果如图 7 所示。从图 7 中明显发现,CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的 CV 曲线没有明显的氧化还原峰,相较于 CF-DZ,CF-ZIF-8-1.2 的 CV 曲线更接近于矩形,表明 CF-ZIF-8-1.2 也更接近于双电层电容模型;CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的 GCD 曲线也都更接近于等腰三角形,也说明其更接近于理想的双电层模型,这主要归因于 CF-ZIF-8-1.2 较大的比表面积、丰富的孔隙结构和丰富的杂元素。

大,说明 CF-ZIF-8-1.2 在相同条件下具有相对较大的电容性能。从图 8 中 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的 GCD 曲线可见,在灌流密度为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  条件下,CF-ZIF-8-1.2 具有更长的放电时间,说明 CF-ZIF-8-1.2 具有优异的比电容,这一结果与 CV 曲线结果相一致。从图 8 中通过计算得到的 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 比电容随电流密度变化的曲线可见:在电流密度为  $1\text{—}15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时 CF-ZIF-8-1.2 均具有比较大的比电容,在电流密度为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的比电容值分别为  $170.77$  和  $425.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这主要归因于 CF-ZIF-8-1.2 较大的比表面积和丰富

的孔隙结构,增大了电解质离子吸附位点及降低了离子的转移电阻,同时丰富的杂原子掺杂也可以提

高亲水性和增加赝电容性能。

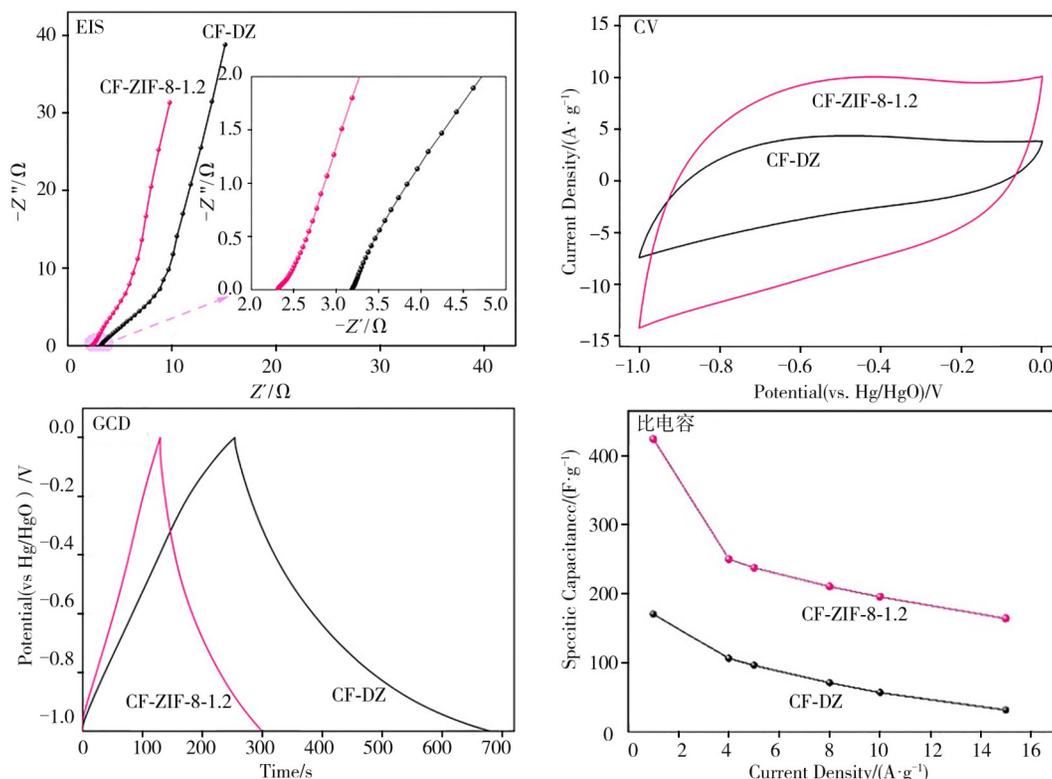


图8 在  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中 CF-DZ 和 CF-ZIF-8-1.2 的电化学性能

Figure 8 Electrochemical properties of CF-DZ and CF-ZIF-8-1.2 in  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH electrolyte

为了进一步了解 CF-ZIF-8-1.2 的电容性能,组装了 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称双电层电容

器,并测试其电容性能,结果如图9所示。从图9可见:在不同扫描速率下,CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2

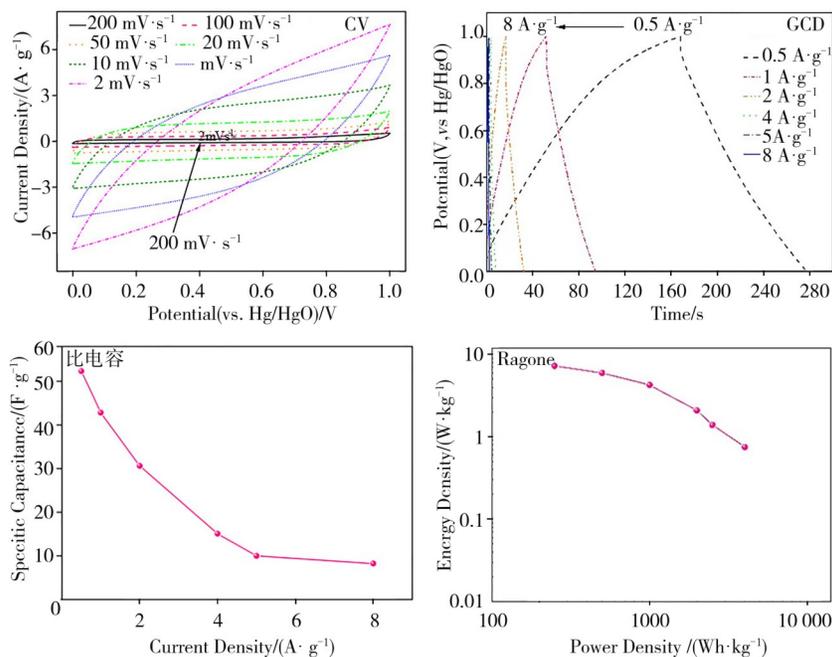


图9 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称双电层电容器的电容性能

Figure 9 The capacitance performance of CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 symmetric double-layer capacitor

对称双电层电容器的 CV 曲线表现出较好的对称矩形形状,说明 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称双电层电容器更加接近于理想的双电容器;在不同电流密度下,对称双电层电容器的 GCD 曲线都近似于等腰三角形并有比较小的压降,说明其更加接近于理想双电层电容器及有较小的内阻;在电流密度为  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,电容器的比电容值为  $54.75 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ;在功率密度  $P$  为  $250 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  时,CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称的双电层电容器的能量密度高达  $7.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,并随着功率密度增大,能量密度逐渐降低。结果显示,在柔性电极材料方面,CF-ZIF-8-1.2 具有潜在应用价值。

为了探究 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称

双电层电容器的柔性电容性能,对 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称双电层电容器进行了柔性电容性能测试,结果如图 10 所示。从图 10 可见:从不同角度弯曲和扭曲时对称的双电层电容器的 CV 曲线没有明显的变化,经过弯曲和扭曲并恢复原先状态后其 CV 曲线也没有明显变化,说明该器件具有优异的弯曲和扭曲稳定性;根据 CV 曲线面积,计算了不同弯曲度 ( $30^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $120^\circ$  和  $180^\circ$ )、扭曲和复原的电容保持率发现,在不同弯曲度下电容保持率可以达到 100%,而扭曲和扭曲复原的电容保持率也基本不变(电容保持率在 97% 左右),说明该电容器具有优异的柔性稳定性。综上所述,ZIF-8 衍生多孔炭纤维材料在柔性电极材料上具有一定的应用价值。

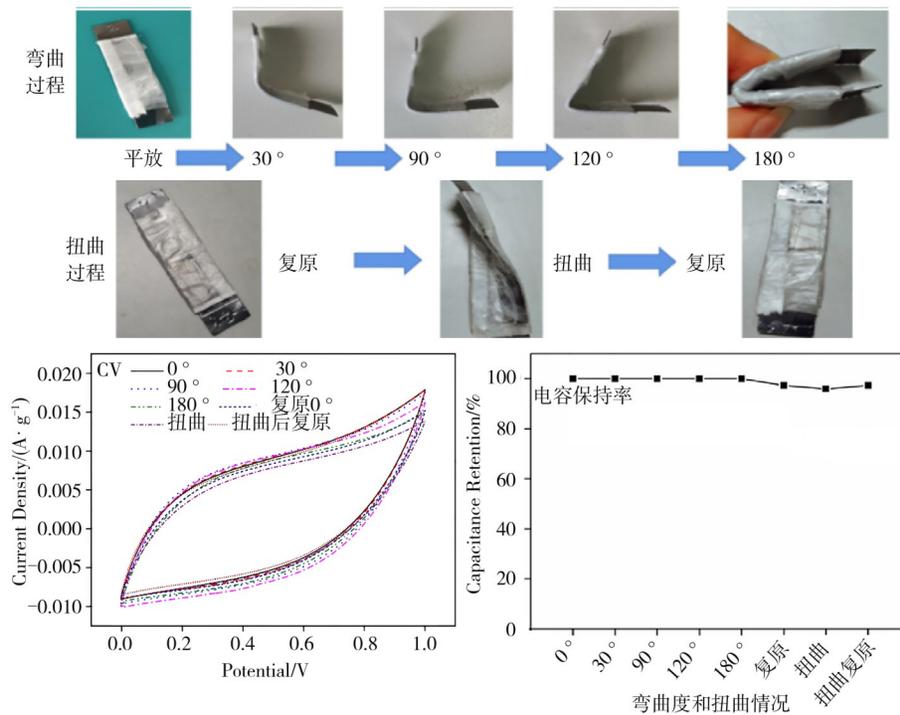


图 10 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称双电层电容器的柔性电容性能

Figure 10 Flexible capacitance performances of CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 symmetrical double-layer capacitor in bending and twisting processes

### 3 结论

采用静电纺丝技术将 ZIF-8 结构单元融合在纤维结构中,随后进行高温碳化处理,获得了高电容性能柔性多孔炭纤维电极材料。CF-ZIF-8-1.2 柔性多孔炭纤维保持纤维网状结构,具有较大的比表面

积 ( $212.86 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )、丰富的孔隙结构(微孔、介孔和大孔)和丰富的杂原子掺杂(N和O),呈现出优异的比电容 ( $425.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ )、较小的离子转移电阻 ( $R_s = 2.31 \Omega$ ) 和接触电阻 ( $R_{ct} = 0.06 \Omega$ )。组装的 CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 对称双电层电容器的能量密度为  $7.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (功率密度为  $250 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),同时不同弯曲度、扭曲和扭曲复原下,电容保持率

97%以上,具有较好的稳定性。综上所述,所制备的柔性CF-ZIF-8-1.2电极材料具有潜在的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] KIM B C, HONG J Y, WALLACE G G, et al. Recent progress in flexible electrochemical capacitors: electrode materials, device configuration, and functions[J]. *Adv Energy Mater*, 2015(5): 1500959.
- [2] LI Y, OU-YANG W, XU X, et al. Micro-/mesoporous carbon nanofibers embedded with ordered carbon for flexible supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2018, 271: 591-598.
- [3] SONG N, TAN H, ZHAO Y. Carbon fiber-bridged polyaniline/graphene paper electrode for a highly foldable all-solid-state supercapacitor[J]. *J Solid State Electrochem*, 2019, 23: 9-17.
- [4] ZHENG J, SUN B, WANG X X, et al. Magnetic-electrospinning synthesis of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle embedded flexible nanofibrous films for electromagnetic shielding [J]. *Polymers*, 2020, 12: 695.
- [5] WANG H, LIU D, LIU P. Porous polyvinyl chloride films as substrate for polyaniline based flexible and robust free-standing electrodes for high performance supercapacitors[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 284: 141-150.
- [6] THAKUR A, LOKHANDE B. Dip time-dependent SILAR synthesis and electrochemical study of highly flexible PPy-Cu(OH)<sub>2</sub> hybrid 0 for supercapacitors [J]. *J Solid State Electrochem*, 2017, 21: 2577-2584.
- [7] 吴燕. 生物质基多孔炭的结构调控及其电容特性研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2021.
- [8] 陈志敏. 生物质基分级多孔炭的制备及电化学性能研究[D]. 长春:吉林大学, 2020.
- [9] CHEN S, QIU L, CHENG H M. Carbon-based fibers for advanced electrochemical energy storage devices[J]. *Chem Rev*, 2020, 120: 2811-2878.
- [10] SHI H, WEN G, NIE Y, et al. Flexible 3D carbon cloth as a high performing electrode for energy storage and conversion [J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 5261-5285.
- [11] KIM C, YANG K S, KOJIMA M, et al. Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium ion secondary batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2393-2397.
- [12] MA Chang, WU Liqiang, MAHMUT Dirican, et al. Carbon black-based porous submicron carbon fibers for flexible supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147914.
- [13] 姚显芳, 李映伟. MOFs作为牺牲模板制备纳米多孔碳材料的方法及其应用[J]. *科学通报*, 2015, 60: 906-914.
- [14] ZHANG F, HAO L, ZHANG L J, et al. Solid-state thermolysis preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano/micro superstructures from metal-organic framework for supercapacitors [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011(6):943-954.
- [15] MEHTAB T, YASIN G, ARIF M, et al. Metal-organic frameworks for energy storage devices batteries and supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 632-646.
- [16] MARPAUNG F, KIM M J, KHAN J H, et al. Metal-organic framework (MOF) -derived nanoporous carbon materials [J]. *Chem Asian J*, 2019, 14: 1331-1343
- [17] LIU Y, XU J, LIU S C. Porous carbon nanosheets derived from Al-based MOFs for supercapacitors[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 236: 94-99.
- [18] ZHAO G Z, XU X T, ZHU G J. Flexible nitrogen-doped carbon heteroarchitecture derived from ZIF-8/ZIF-67 hybrid coating on cotton biomass waste with high supercapacitive properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 303: 110257.

## Flexible Porous Carbon Material Derived from ZIF-8 for Supercapacitive Performance

ZHAO Guangzhen<sup>1</sup>, NING Ke<sup>1</sup>, SHI Huimin<sup>2</sup>, JIANG Zhenlong<sup>1</sup>, JIANG Tao<sup>1</sup>, ZHAO Jian<sup>1</sup>, ZHU Guang<sup>1\*</sup>, YANG Jie<sup>1</sup>, WANG Hongyan<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials of Anhui Higher Education Institutes, Suzhou University, Suzhou 234000, China; 2. Sunan Center, Suzhou Power Supply Company, Suzhou 234000, China)

**Abstract:** With the rapid development of flexible wearable electronic devices, flexible energy storage electrode materials have attracted extensive attention. Metal-organic framework (MOFs) derivatives have excellent energy storage performance, but their intrinsic issue of non-flexible physical properties needs to be addressed. In this work, ZIF-8 structural units were embedded into the fiber structure using electrostatic spinning to obtain flexible porous carbon fibers with high capacitance performance. Meanwhile, the effect of intercalation amount of ZIF-8 (CF-ZIF-8-1.2) on the structure and capacitive properties of flexible porous carbon fibers was investigated. Results showed that the flexible porous carbon fiber (CF-ZIF-8-1.2) displayed a high capacitance performance of  $425.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  (current density is  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) as well as low charge transfer resistance ( $R_s=0.06 \Omega$ ) and contact resistance ( $R_{ct}=2.31 \Omega$ ), owing to its large specific surface area ( $212.83 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), relatively rich pore structure and abundant N and O atom co-doping. The porous carbon fiber was further assembled into a symmetric flexible supercapacitor (CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2), which exhibited an energy density of  $7.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (power density is  $250 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Meanwhile, CF-ZIF-8-1.2//CF-ZIF-8-1.2 symmetric flexible supercapacitor showed excellent capacitance retention (above 97%) at different bending angles and warps, indicating the flexible porous carbon fiber has excellent flexibility and stability. Therefore, the CF-ZIF-8-1.2 flexible porous carbon fiber has potential application prospects.

**Keywords:** ZIF-8; porous carbon fiber; specific capacitance; supercapacitors

(学术编辑:褚欣)