·研究论文·

文章编号：1001-5493(2024)01-0081-10 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024010081

一种多羰基氮杂环镍基配位聚合物的合成及其超电容性能*

宋秀停#,高葛祥#,姜清艳,张慧敏,陆逸雯,刘琦**

(常州大学石油化工学院,江苏省精细石油化工重点实验室,常州 213164)

摘 要：过渡金属配位聚合物的结构中包含具有氧化-还原活性的过渡金属离子或原子簇，还可以包含具有氧化-还原活性的有机配体，这些特征使其具有作为高性能超级电容器电极材料的应用潜力。本文通过简单的溶剂热反应合成了一种镍基配位聚合物Ni-PAD (PAD = *N*,*N*′-二 (1,2,4-三唑基)均苯四甲酰二亚胺)，并首次研究了它作为超级电容器的电极材料的性能。研究结果表明：三电极体系下，Ni-PAD电极展示了高的放电比容量，较高的倍率性能和较好的循环稳定性。在1 A·g^{-1}电流密度下和1M KOH溶液中，其比电容最大可达1145 F·g^{-1}。在2 A·g^{-1}的电流密度下，循环1000次以后的电容保持率为43%。在1 A·g^{-1}下，由Ni-PAD和还原性氧化石墨烯 (rGO) 构筑的不对称超级电容器的能量密度和功率密度分别为28.13 Wh·kg^{-1}和0.76 kW·kg^{-1}。良好的超电容性能与Ni-PAD结构中含有氧化-还原活性的镍离子和配体，以及小尺寸的纳微米粒子有关。

关键词：镍，配位聚合物，电极材料，超级电容器，电化学性能

中图分类号：O614.24^{+}2 **文献标志码：**A

1 引 言

为了社会的可持续发展，减少化石燃料的使用，增加可再生能源的使用是一条有效途径，但要充分利用太阳能和风能等可再生能源，发展具有良好能量储存和转换的技术是不可或缺的[1,2]。近年来，多孔金属配位聚合物 (常被称为金属有机框架化合物，MOFs) 及其衍生物已经广泛应用于电化学能量存储领域，例如超级电容器和锂离子电池[3~5]。超级电容器具有高功率密度、长循环寿命和快速充电能力的特点，已经广泛应用在计算机和工业设备等方面[6~9]。然而，与锂离子电池对比，超级电容器的能量密度相对较差，这阻碍了它们的进一步应用[10]。为了提高超级电容器的能量密度，人们开发了各种电极材料，诸如碳材料、导电聚合物和过渡金属氧化物等[11,12]，因为电极材料是影响超级电容器能量密度的因素之一[13,14]。然而，它们无法满足对具有更高电容、电化学稳定性和高倍率能力的超级电容器不断增长的需求。因此，开发能够改善超级电容器电化学性能的先进材料至关重要。

过渡金属配位聚合物，作为一类由过渡金属离子或金属簇与有机配体构筑的无机有机杂化材料，具有结构可调的特点。近年来，在超级电容器中，直接使用配位聚合物作为电极材料受到人们的极大关注[15~32]。人们对于开发基于过渡金属配位聚合物基超级电容器的兴趣正在快速增长。例如，Yang课题组报道了一系列

* 收稿日期：2023-06-08
项目基金：国家自然科学基金 (基金号 21975034).
作者简介：宋秀停 (1997~)，硕士研究生；高葛祥 (1991~)，硕士研究生；宋秀停和高葛祥对本文具有相同的贡献.
**通信联系人：Email: liuqi@cczu.edu.cn；liuqi62@163.com
引用本文：宋秀停, 高葛祥, 姜清艳, 等. 一种多羰基氮杂环镍基配位聚合物的合成及其超电容性能[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(1):81-90.
Citation: SONG Xiu-ting, GAO Ge-xiang, JIANG Qing-ya, *et al*. Synthesis of Nickel-Based Coordination Polymers From Multicarbonyl Cyclic Aza-Ligands and Their Supercapacitance Performance[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(1): 81-90.

具有良好的电化学性能的镍和钴配位聚合物基电极材料[20~22]。我们课题组在配位聚合物基超级电容器电极材料方面也进行了一系列研究，例如，在2016年报道了层状Co-LMOF[16]作为电极材料，在电流密度为1 A·g^{-1}时，比电容高达2474 F·g^{-1}, 2000次循环后电容的保持率为94.3%。随后，我们课题组还报道了铜基配合物(Cu-MOF)[23]和锰基配合物(Mn-LMOF)[17]作为超级电容器电极材料的性能。总的来说，虽然这些过渡金属配位聚合物(MOFs)材料具有良好的电化学性能，但是直到现在，高性能的过渡金属配位聚合物基电极材料的报告数量仍然有限。目前的研究表明，这些材料的超级电容性能与其自身结构特征直接相关[25]。因此，为了发展具有优良超级电容性能的电极材料，设计出更多新颖的过渡金属配位聚合物是很有必要的。

考虑到金属镍离子具有可变的化合价，可以参与氧化-还原反应，以及有机配体也可以参与氧化-还原反应的情况，我们设想将具有氧化-还原活性的镍离子和有机配体组装在一种配位聚合物中，期望获得高性能电极材料。因此，在本文中，我们首先设计合成了一种本身就含有氧化-还原基团(羰基C═O)的有机配体-*N*,*N*′-二(1,2,4-三唑基)均苯四甲酰二亚胺(PAD)，然后利用PAD与硝酸镍通过水热反应合成了镍基配合物Ni-PAD，并首次研究了Ni-PAD作为超级电容器电极材料的性能。Ni-PAD电极展示了高的比容量和较好的倍率性能，在1 A·g^{-1}电流密度下和1M KOH溶液中，其比电容最大可达1145 F·g^{-1}。在1 A·g^{-1}下，由Ni-PAD和还原性氧化石墨烯(rGO)构筑的不对称超级电容器的能量密度和功率密度分别为28.13 Wh·kg^{-1}和0.76 kW·kg^{-1}。

2 实验部分

2.1 实验试剂

氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司，分析纯)；二氯甲烷(国药集团化学试剂有限公司，分析纯)；浓盐酸(国药集团化学试剂有限公司，分析纯)；去离子水(自制)；Ni $(NO_3)_2·6H_2O$ (阿拉丁，分析纯)；3-氨基-1,2,4-三唑(阿拉丁，98%)；无水乙醇(南京化学试剂厂，分析纯)；丙酮(国药集团化学试剂有限公司，分析纯)；聚四氟乙烯(PTFE)(阿拉丁，60%)；乙炔黑(国药集团化学试剂有限公司，分析纯)；泡沫镍(安耐吉，含镍99.8%，1.0 mm厚)。

2.2 *N*,*N*'-二(1,2,4-三唑基)均苯四甲酰二亚胺(PAD)的合成

参考相关文献方法合成[33, 34]。其合成路线见图1，具体步骤：分别称取均苯四甲酸酐(0.500 g，2.290 mmol)，3-氨基-1, 2, 4-三唑(0.385 g，4.580 mmol)，放入250 mL三口烧瓶中，量取50 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)倒入三口烧瓶中，开启磁力搅拌，通氮气。通氮气15 min后，加热至回流。回流8 h后，停止加热，自然冷却至室温，过滤，用二氯甲烷洗涤，收集固体产物，在130 ℃下进行真空干燥，得到白色粉末即为产物PAD。IR (KBr，cm^{-1})：3435 (s)，1740 (s)，1715 (m)，1250 (m)。

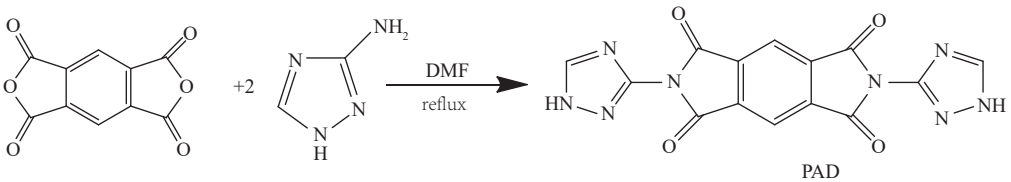

图1 PAD合成路线图.

Figure 1 Synthetic route of PAD.

2.3 Ni-PAD的合成

称量PAD (0.1 mmol 0.035 g)于烧杯中，加入10 mL氢氧化钠溶液(0.1 mol L^{-1})并且超声5 min，转移到内衬聚四氟乙烯的高压釜(25 mL)中，往高压釜中加入Ni $(NO_3)_2·6H_2O$ (0.1 mmol 0.0291 g)，在烘箱中温度90 ℃下反应24 h，之后以5 ℃·h^{-1}的降温速率降至室温，取釜，溶液中有淡绿色小块状固体或粉末生成，过滤后收集，50 ℃下真空干燥8 h得到产品Ni-PAD。合成路线如式(1):

$$Ni(NO_3)_2 + PAD \rightarrow Ni\text{-}PAD \quad (1)$$

2.4　材料表征

利用Nicolet 460型红外光谱仪测试合成的Ni-PAD样品的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)。采用X-射线衍射仪 (D/max、2500 PC，Rigaku) 对样品结构进行分析，采用Cu *K*α辐射 (λ= 0.15406 nm)，管电流为300 mA，管电压是60 kV，扫描范围为2θ=10°~80°。采用ESCALABMK II型X-射线光电子能谱仪对样品进行X射线光电子能谱 (XPS) 的测定。使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM，日立S-4800，加速电压20 kV) 研究样品的形貌和微观结构。在液氮温度为77 K的条件下，以氮气为吸附质，使用ASAP2010C表面孔径吸附仪测定样品N_2吸附-脱附等温线，通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)， Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 分析确定样品的比表面积、孔径大小和孔体积。在N_2气氛和升温速率为10 ℃ min^{-1}条件下，使用Q600-TGA/DSC热分析仪 (美国TA公司) 上测定样品的热失重曲线。

2.5　电极制备和电化学表征

电极材料的制备：将电极活性材料 (Ni-PAD)、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 三者以质量比为75 : 15 : 10进行混合，滴入一定量无水乙醇充分搅匀，进行和浆处理。用辊压机将其制成1 mm厚的糊状电极膜，80 ℃真空干燥1 h。接着用打孔器将糊状电极膜打孔成圆片状薄片 (直径1 cm)，然后用粉末压片机压在集流体泡沫镍上。在10 MPa下保持30 s，最后将压好的电极材料置于真空干燥箱内，60 ºC下恒温8 h，得到研究电极材料。实验中需准确称量圆形泡沫镍电极片前后的质量，利用其质量差来确定电极中活性物质的质量。

电化学性能测试：采用CHI660D型电化学工作站 (北京华科普天科技有限公司产品)，在室温条件下进行电化学测试。在三电极体系中，前面所制备的泡沫镍电极、铂片和饱和甘汞 (SCE) 分别作为工作电极、辅助电极 (对电极) 和参比电极，1M KOH溶液作为电解液。在0.2～0.6 V (*vs*. SCE) 电位范围内，分别以2、5和10 mV·s^{-1}的扫描速度对电极作循环伏安法测试；在0～0.6 V (*vs*. SCE) 电位范围内，分别以1～20 A·g^{-1}的电流密度对电极进行恒流充放电测试，并在2 A·g^{-1}的电流密度下对电极循环1000次进行循环寿命测试；在振幅为5 mV和开路电位条件下，测试电极在频率为10^{-2}~10^5 Hz之间的交流阻抗。

Ni-PAD电极材料的比容量基于下面的公式 (2) 计算：

$$C = \frac{It}{m\Delta V} \quad (2)$$

其中，C为比容量 (F·g^{-1})，I为电极活性材料的放电电流 (A)，t为恒电流充放电的放电曲线时长 (s)，m为电极活性材料Ni-PAD的质量 (g)，ΔV为电压窗 (V)。

构建一种用于两电极系统研究的不对称超级电容器 (ASC)，该电容器由基于Ni-PAD的正极、rGO负极和6 M KOH电解质组装而成。通过以下步骤制备Ni-PAD正电极：将Ni-PAD、乙炔黑和PTFE以75 : 20 : 5的质量比在乙醇中混合，然后将获得的浆料涂覆在泡沫镍上，并在60 ℃下真空干燥8 h，然后在10 MPa下压制。石墨烯负极的制备与Ni-PAD正极的制备相同，但rGO和Ni-PAD的质量负载不同，以实现负极和正极之间的电荷平衡。

ASC的能量密度 (E，Wh·kg^{-1}) 和功率密度 (P，W·kg^{-1}) 根据公式 (3)、(4) 计算：

$$E = 1/2\ C\Delta V^2/3.6 \quad (3)$$

$$P = 3600 \times E/t \quad (4)$$

其中，C (F·g^{-1})，V (V) 和t (s) 是ASC的比电容，分别基于两个电极中Ni-PAD和rGO的总重量、电压范围和放电时间计算。

3　结果与讨论

3.1　Ni-PAD的表征

图2是PAD和Ni-PAD的红外光谱图，对PAD而言，在3435 cm^{-1}处有一个较强的峰，这个峰是属于N-H的伸缩振动峰，C═O的伸缩振动峰出现在1740 cm^{-1}和1715 cm^{-1}处，C—N的伸缩振动峰出现在1250 cm^{-1}。PAD的红外光谱与文献一致[33, 34]，表明成功合成了有机配体PAD。对Ni-PAD来说，出现在3250 cm^{-1}附近的强峰应该归属于来自配位水分子中的O—H的伸缩振动峰。来自配体的C═O的伸缩振动峰出现在1750 cm^{-1}，而在1500 cm^{-1}处出现明显的强吸收峰，可能要归于PAD与镍离子发生了配位反应的缘故。

图3 (a) 为Ni-PAD的XRD谱图，从图中可

看出，几个衍射峰都不明显，峰强度也弱，这说明Ni-PAD的结晶度不高。图3 (b)是所合成的Ni-PAD的XPS图谱，该图谱中存在O1s、C1s、N1s和Ni2p特征峰，这证实了Ni-PAD中存在C、O、N和Ni元素。从图3 (c)、3 (d)和3 (f)中可以发现，C1s、O1s和N1s轨道的结合能分别为284.80、531.58和399.86 eV，这与文献报道的结合能值相符合[35, 36]。依据Ni2p的高分辨XPS谱图(图3 (e))，我们发现856.02 eV和873.57 eV处的两个峰分别对应的是$Ni2p_{3/2}$和$Ni2p_{1/2}$轨道，此外还可以观察到在这两个峰都有一个伴峰存在，这结果证实了Ni^{2+}存在于Ni-PAD中。

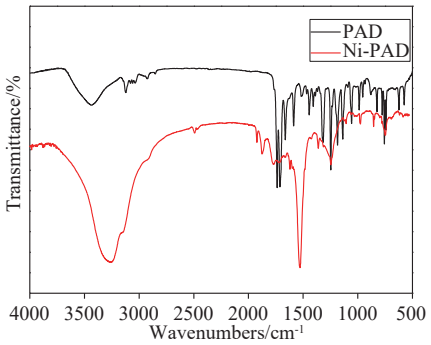

图2 PAD和Ni-PAD的红外光谱图.

Figure 2 IR spetra of PAD and Ni-PAD.

图4是PAD和Ni-PAD的热重图。从图中可知，PAD质量损失分为两段，温度468 ℃前没

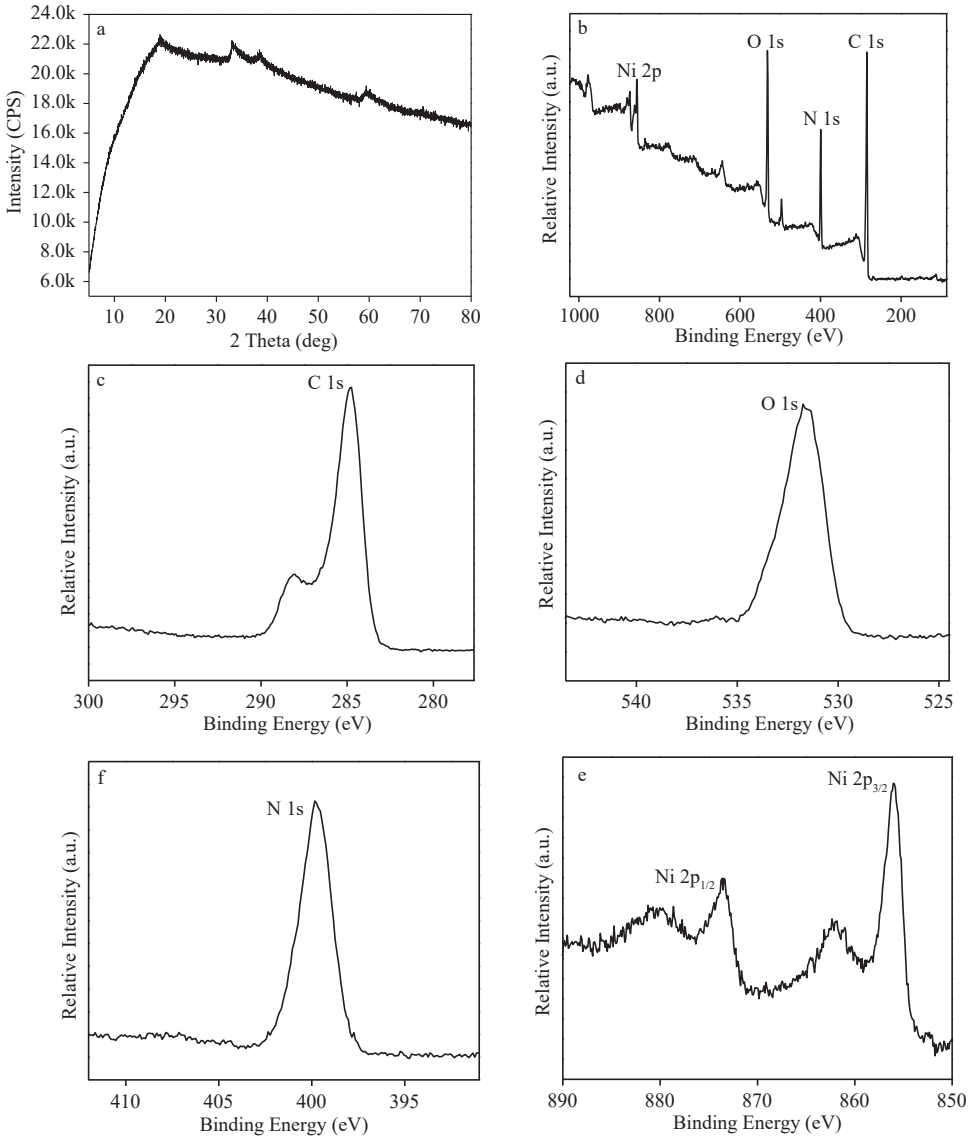

图3 (a) Ni-PAD的XRD谱图; (b) Ni-PAD的XPS谱图; (c~e) C1s, O1s, N1s和Ni2p的高分辨XPS谱图.

Figure 3 (a) XRD pattern of Ni-PAD; (b) XPS spectrum of Ni-PAD; (c~e) high resolution XPS spectra of C1s, O1s, N1s and Ni2p.

有质量损失，说明该有机物具有很高的热稳定性，500 ℃时质量损失39%，这可能是因为C—N键断裂导致两个三氮唑基团失去而引起的。在500 ℃后，PAD随着温度的升高质量进一步损失，这是由于碳骨架的分解而造成的。而样品Ni-PAD随着温度的增加质量不断减少，在219、200和599 ℃时的质量损失分别是16.6%、28.6%和66.8%，这可能是由于镍基配合物不断分解，最终剩余物质为氧化镍。

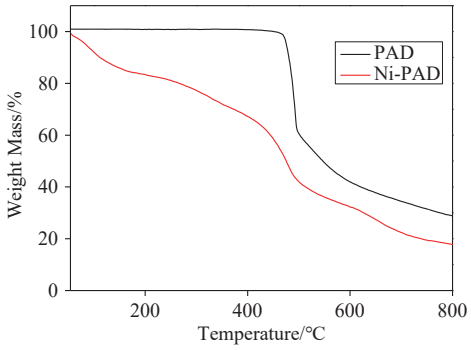

图4　PAD和Ni-PAD热重图.

Figure 4　Thermogravimetric curves of PAD and Ni-PAD.

考虑到合成Ni-PAD是在强碱性条件下进行，有机配体PAD中的吡唑基上的氢原子容易脱去，并结合上述物理表征的实验事实，我们推测每个金属镍离子与来自两个PAD配体的4个氮原子和来自两个水分子的两个氧原子配位，形成一个六配位的八面体构型，每个PAD配体桥联邻近的金属镍离子形成一个多羰基氮杂环镍基配位聚合物Ni-PAD。Ni-PAD可能的配位结构图如图5所示。

为了探究样品的形貌特征，我们对样品进行了SEM测试，图6 (a) 和6 (b) 分别是Ni-PAD的高倍和低倍的扫描电镜图，从图中可以看出，Ni-PAD由大小为0.01~0.3 μm左右的纳微米级颗粒堆叠而成。

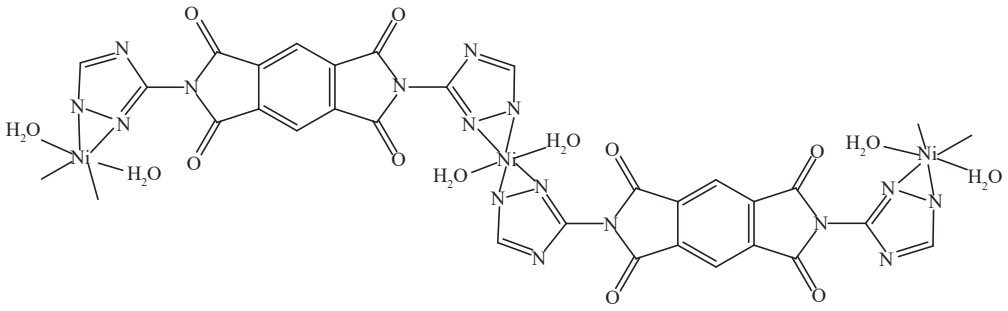

图5　Ni-PAD可能的配位结构.

Figure 5　Possible coordinated structure of Ni-PAD.

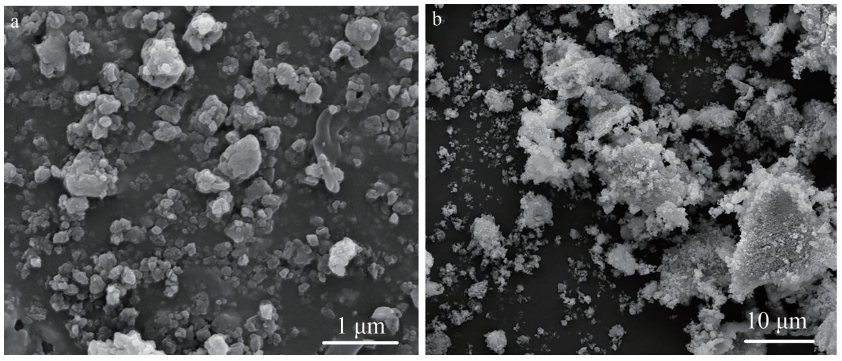

图6　Ni-PAD的高倍的SEM图 (a)和低倍的SEM图 (b).

Figure 6　SEM images of Ni-PAD (a) high magnification; (b) low magnification.

利用氮气吸附脱附仪来探究Ni-PAD的比表面积和孔径分布。图7为Ni-PAD的吸脱附曲线和孔径分布曲线，通过氮气吸脱附等温曲线可以看出，Ni-PAD具有III型和IV型之间类型的吸附脱附等温线。当P/P_0位于0.4~1.0之间时，存在H3的混合迟滞回线，这些数据表明Ni-PAD材料具有一定的孔隙。其中Ni-PAD的比表面积为49.44 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔体积为0.91 $cm^3 \cdot g^{-1}$。通过BJH计算所得平均孔径尺寸约为13.12 nm。材料中存在孔洞，这有利于电解质离子的传输。

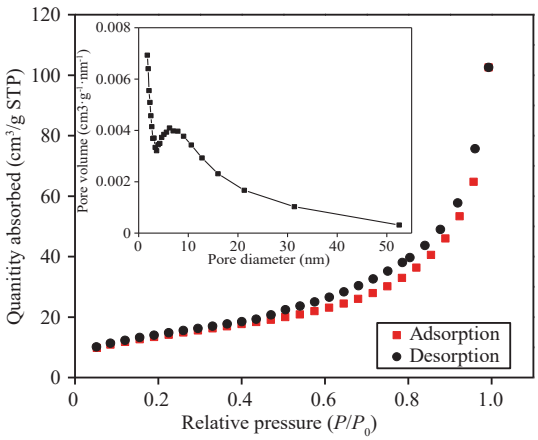

图7 Ni-PAD的氮气吸附脱附曲线图,插图为孔径分布图.

Figure 7 Nitrogen adsorption-desorption curve of Ni-PAD, illustrated by pore size distribution diagram.

3.2 Ni-PAD的电化学性能

在碱性条件下，对用作超级电容器电极材料的Ni-PAD在三电极体系中的电化学行为进行了评价。图8 (a) 是Ni-PAD电极在1M KOH中，通过2、5以及10 mV·s^{-1} 3种扫描速度下的的循环伏安曲线 (CV) 图，从图中能看到，每条曲线上都有一对氧化还原峰，随着扫描速率的增加，还原峰和氧化峰之间的距离明显增大，这可能与Ni-PAD电极极化有关[17,18]。此外，明显的氧化还原峰可归因于镍不同价态的转变，如方程 (5) 和 (6) 所示，表明电极具有赝电容行为。在许多报道的基于镍基配位聚合物的电极中也出现了类似的行为，例如,[Mn (tfbdc) (4,4′-bpy) $(H_2O)_2$][17]、Co (Hmt) (tfbdc) $(H_2O)_2]\cdot(H_2O)_2\}_n$[16]和$[Cu_4(\mu_3\text{-}OH)_2(atrz)_2(1,3\text{-}BDC)_3]\cdot 2H_2O$[20]。Ni-PAD的充放电性能图展示在图8 (b) 中，通过该图并结合公式 (2) 来计算Ni-PAD电极的放电比电容，结果表明当电流密度从1到20 A·g^{-1}，放电比电容分别为1145、836、720、646、580、500、400和298 F·g^{-1}，显示了高的放电比容量。如图8 (c)所示，即使电流密度提高了20倍，此时的比电容仍为1 A·g^{-1}比容量的26%，表明该电极的倍率性能良好。图8 (d) 为Ni-PAD电极的循环寿命图，在电流密度为2 A·g^{-1}时，循环1000次以后电容保持率为43%，显示了一定的循环稳定性。

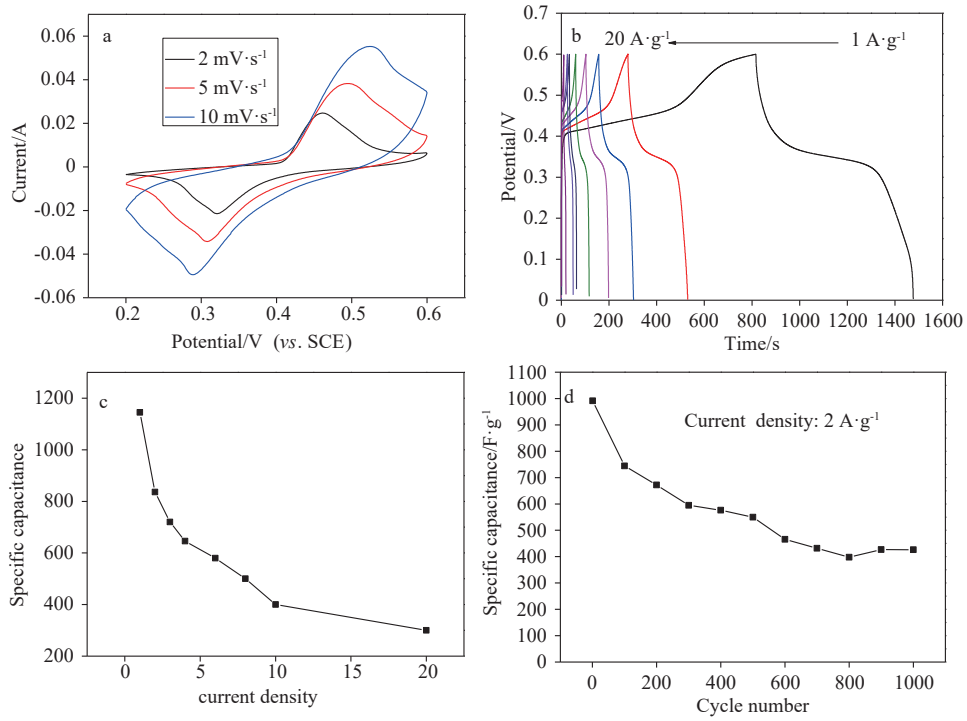

图8 Ni-PAD电极的电化学性能图 (a)扫描速度2、5、10 mV·s^{-1}时的CV曲线图; (b)充放电曲线图; (c)电流密度与比电容关系图; (d) 1000次的循环寿命图.

Figure 8 Electrochemical performance of Ni PAD electrode (a) CV curves at scanning speeds of 2, 5, and 10 mV·s^{-1}; (b) charge-discharge curves; (c) diagram of the relationship between current density and specific capacitance; (d) diagram of 1000 cycle life.

$$Ni(II)_s + OH^- \leftrightarrow Ni(II)(OH)_{ad} + e^- \quad (5)$$

$$Ni(II)(OH)_{ad} \leftrightarrow Ni(III)(OH)_{ad} + e^- \quad (6)$$

而上述 Ni-PAD 电极的较大电容衰减 (图 8 (d)) 可能归因于电极上某些活性材料在长期循环中的损失或损坏。Ni-PAD 电极的高性能可归因于以下因素：(1) Ni-PAD 电极中的 Ni^{2+}和 PAD 都能提供氧化还原反应活性位点；(2) 纳微米尺寸的 Ni-PAD 颗粒可以提供更多的活性位点并减小 OH^-的扩散距离。

交流阻抗也是评价电极材料性能的关键数据。如图 9 所示。其插图是用于拟合交流阻抗数据的等效电路。其中内阻 R_s 为 2.6 Ω，电荷转移电阻 R_{ct} 为 0.01 Ω。该内阻由活性材料的内在电阻、电解质的离子电阻和活性材料与集流体的接触电阻引起的。较小的 R_s 和 R_{ct} 值有助于更好的电化学行为。

为了评估 Ni-PAD 作为超级电容器电极的潜在应用，本文以 Ni-PAD 作为正极材料，以还原性石墨烯 (rGO) 作为负极材料，组装成非对称电容器 (ASC),并将其表示为 Ni-PAD//rGO。进行电化学性能测试。

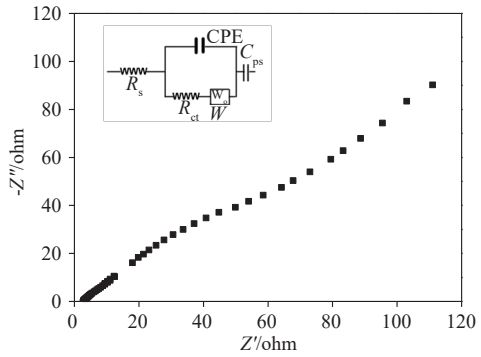

图 9　Ni-PAD 在 1M KOH 中的交流阻抗图.

Figure 9　AC impedance diagram of Ni-PAD in 1M KOH.

图 10 (a) 为 2~200 mV s^{-1} 扫速下 Ni-PAD 的非对称电容器的 CV 图。从图中可以看出，在 1.2 V 左右出现一个氧化还原峰，且各扫速下的峰位置变化不大，说明 Ni-PAD 所组装成的 Ni-PAD//rGO，在大电流充放电条件下其性能依然稳定。图 10 (b) 为 Ni-PAD//rGO 的充放电曲线图，该曲线接近典型的三角形形状，代表有着平衡且良好的电荷存储。在电势窗为 0~1.5 V 范围内，根据公式 (2) 计算可得，在电流密度为 1、2、3、4 和 6 A·g^{-1} 下，Ni-PAD//rGO 的比电容分别为 86、81、75、32 和

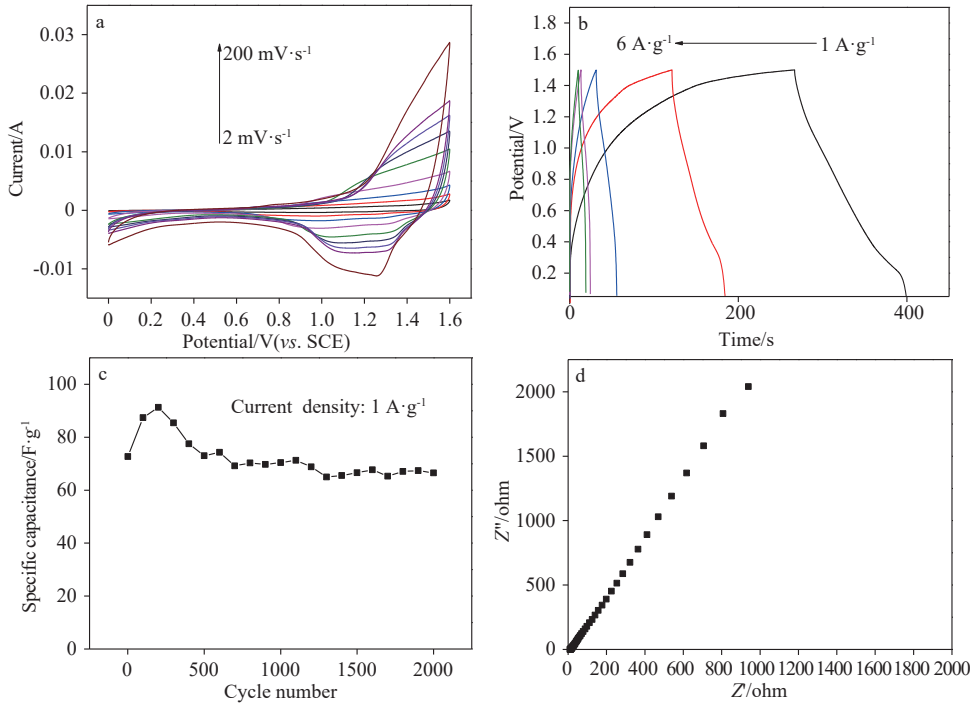

图 10　Ni-PAD 组装成不对称电容器的电化学性能图, (a)不同扫描速度下的 CV 图; (b)不同电流密度下的充放电图; (c) 1 A·g^{-1} 下的循环寿命图; (d)交流阻抗图.

Figure 10　Electrochemical performance of the asymmetric capacitor assembled Ni-PAD, (a) CV curves at different scanning speeds; (b) charge-discharge curves at different current densities; (c) cycle life at 1 A·g^{-1}; (d) AC impedance diagram.

31 F·g^{-1}。增加6倍的电流密度后，Ni-PAD//rGO的比电容保留了36%，说明材料Ni-PAD//rGO在大电流的充放电下性能依然良好，大的比电容量可归因于正负极活性物质被均匀的覆盖在集流体表面上的原因，活性物和集流体的充分接触可以改善电子的传输。根据公式(3)和(4)计算可得，当电流密度为1 A·g^{-1}时，Ni-PAD//rGO的能量密度为28.13 Wh·kg^{-1}，功率密度为0.76 kW·kg^{-1}。图10 (c)是Ni-PAD//rGO的循环寿命图，在电流密度为1 A·g^{-1}下，循环2000次后，Ni-PAD//rGO的比容量损失仅为8.5%，表明该Ni-PAD//rGO具有良好的循环性能。图10 (d)是Ni-PAD//rGO的交流阻抗图，从图中可以看到奈奎斯特曲线图近乎一条直线，说明Ni-PAD//rGO的内阻低，有利于电荷的转移。

4 结论

通过简单的溶剂热法成功地合成了一种镍基配位聚合物Ni-PAD，电化学研究表明，在三电极系统中，Ni-PAD电极在1A·g^{-1}下可提供1145 F·g^{-1}的高比电容。在双电极系统中，Ni-PAD/rGO在1 A·g^{-1}下具有86 F·g^{-1}的比电容，并且在2000次循环后具有91.5%的电容保持率，表现出优异的循环稳定性。在1 A·g^{-1}时可以达到28.13 Wh·kg^{-1}的能量密度。我们的研究为高性能超级电容器提供了一个基于过渡金属配位聚合物的电极的新例子。

参考文献

1 Shao Y L, El-Kady M F, Sun J Y, Li Y G, Zhang Q H, Zhu M F, Wang H Z, Dunn B, Kaner R B. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors [J]. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(18): 9233-9238

2 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nat. Mater.*, **2008**, 7(11): 845-854

3 Zheng S S, Li X R, Yan B Y, Hu Q, Xu Y X, Xiao X, Xue H G, Pang H. Transition-metal (Fe, Co, Ni) based metal-organic frameworks for electrochemical energy storage [J]. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(18): 1602733

4 Gao G X, Wang X M, Ma Y W, Rong H R, Lai L F, Liu Q. A three-dimensional Co_5-cluster-based MOF as a high-performance electrode material for supercapacitor [J]. *Ionics*, **2020**, 269(119): 5189-5197

5 Song Y D, Yu L L, Gao Y R, Shi C D, Cheng M L, Wang X M, Liu H J, Liu Q. One-dimensional zinc-based coordination polymer as a higher capacity anode material for lithium ion batteries [J]. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56(17): 11603-11609

6 Wang S L, Liu N S, Su J, Li L Y, Long F, Zou Z G, Jiang X L, Gao Y H. Highly stretchable and self-healable supercapacitor with reduced graphene oxide based fiber springs [J]. *ACS Nano*, **2017**, 11: 2066-2074

7 Han X, Tao K, Wang D, Han L. Design of a porous cobalt sulfide nanosheet array on Ni foam from zeolitic imidazolate frameworks as an advanced electrode for supercapacitors [J]. *Nanoscale*, **2018**, 10: 2735-2741

8 Xiong D B, Li X F, Bai Z M, Lu S G. Recent advances in layered $Ti_3C_2T_x$ MXene for electrochemical energy storage [J]. *Small*, **2018**,14(17): 1703419

9 Li B, Zheng M B, Xue H G, Pang H. High performance electrochemical capacitor materials focusing on nickel based materials [J]. *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3: 175-202

10 Wang G P, Zhang L, Zhang J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(2): 797-828

11 Zhou Y J, Mao Z M, Wang W, Yang Z K, Liu X. *In-situ* fabrication of graphene oxide hybrid Ni-based metal-organic framework (Ni-MOFs@GO) with ultrahigh capacitance as electrochemical pseudocapacitor materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8: 28904-28916

12 Wang L, Feng X, Ren L T, Piao Q H, Zhong J Q, Wang Y B, Li H W, Chen Y F, Wang B. Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(15): 4920-4923

13 Xu K B, Li W Y, Liu Q, Li B, Liu X J, An L, Chen Z G, Zou R J, Hu J Q. Hierarchical mesoporous $NiCo_2O_4$@MnO_2 core-shell nanowire arrays on nickel foam for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2: 4795-4802

14 Tao K, Han X, Cheng Q H, Yang Y J, Yang Z, Ma Q X, Han L. Zinc cobalt sulfide nanosheets array derived from 2D bimetallic metal-organic frameworks for high-performance supercapacitor [J]. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24: 12584-

12591

15 Wang L, Han Y Z, Feng X, Zhou J W, Qi P F, Wang B. Metal-organic frameworks for energy storage: batteries and supercapacitors [J]. *Coordin Chem. Rev.*, **2016**, 307: 361-381

16 Liu X X, Shi C D, Zhai C W, Cheng M L, Liu Q, Wang G X. Cobalt-based layered metal-organic framework as an ultrahigh capacity supercapacitor electrode material [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8: 4585-4591

17 Wang X M, Liu X X, Rong H R, Song Y D, Wen H, Liu Q. Layered manganese-based metal-organic framework as a high capacity electrode material for supercapacitors [J]. *RSC Adv.*, **2017**, 7: 29611-29617

18 Yu L L, Wang X M, Cheng M L, Rong H R, Song Y D, Liu Q. A 3D copper coordination polymer constructed by 3-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid with higher capacitance for supercapacitors [J]. *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18: 280-285

19 Wang K B, Cao X R, Wang S, Zhao W, Xu J Y, Wang Z K, Wu H. Interpenetrated and polythreaded Co-II-organic frameworks as a supercapacitor electrode material with ultrahigh capacity and excellent energy delivery efficiency [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10: 9104-9115

20 Yang J, Ma Z H, Gao W X, Wei M. Layered structural Co-based MOF with conductive network frames as a new supercapacitor electrode [J]. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 23(3): 631-636

21 Yang J, Xiong P X, Zheng C, Qiu H Y, Wei M D. Metal-organic frameworks: a new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode [J]. *J. Mater. Chem.*, **2014**, 2(39):16640-16644

22 Yang J, Zheng C, Xiong P X, Li Y F, Wei M D. Zn-doped Ni-MOF material with a high supercapacitive performance [J]. *J. Mater. Chem.*, **2014**, 2(44):19005-19010

23 Liu Q, Liu X X, Shi C D, Zhang Y P, Feng X J, Cheng M L, Su S, Gu J D. A copper-based layered coordination polymer: synthesis, magnetic properties and electrochemical performance in supercapacitors [J]. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(44): 19175-19184

24 Sanati S, Abazari R, Morsali A, Kirillov A M, Junk P C, Wang J. An asymmetric supercapacitor based on a non-calcined 3D pillared cobalt(II) metal−organic framework with long cyclic stability [J]. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58(23): 16100-16111

25 Sheberla D, Bachman J C, Elias J S, Sun C J, Yang S H, Dinca M. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nat. Mater.*, **2017**, 16(2): 220-224

26 Choi K M, Jeong H M, Park J H, Zhang Y B, Kang J K, Yaghi O M. Supercapacitors of nanocrystalline metal organic frameworks [J]. *ACS Nano*, **2014**, 8(7): 7451-7457

27 Kazemi S H, Hosseinzadeh B, Kazemi H, Kiani M A, Hajati S. Facile synthesis of mixed metal organic frameworks: electrode materials for supercapacitor with excellent areal capacitance and operational stability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(27): 23063-23073

28 Wang Y Z, Liu Y X, Wang H Q, Liu W, Li Y, Zhang J F, Hou H, Yang J L. Ultrathin NiCo-MOF nanosheets for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *ACS Appl Energy Mater.*, **2019**, 2(3): 2063-2071

29 Lee D Y, Yoon S J, Shrestha N K, Lee S H, Ahn H, Han S H. Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal-organic-frameworks [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 153: 163-165

30 戎红仁, 王先梅, 马艳伟, 高葛祥, 苏豪祺, 赖梨芳, 刘琦. 三维钴基MOF[$KCo_7(OH)_3(ip)_6(H_2O)_4$]•$12H_2O$作为超级电容器的高容量电极材料 [J]. 无机化学学报, **2021**, 37(2): 206-212

31 Li W H, Ding K, Tian H R, Yao M S, Nath B, Deng W H, Wang Y B, Xu G. Conductive metal-organic framework nanowire array electrodes for high-performance solid-state supercapacitors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(27): 1702067

32 Wang K B, Wang Z K, Wang X, Zhou X Q, Tao Y H, Wu H. Flexible Long-chain-linker constructed Ni-based metal-organic frameworks with 1d helical channel and their pseudo-capacitor behavior studies [J]. *J Power Sources*, **2018**, 377: 44-51

33 Masciocchi N, Galli S, Colombo V, Maspero A, Palmisano G, Seyyedi B, Lamberti C, Bordiga S. Cubic octanuclear Ni(II) clusters in highly porous polypyrazolyl-based materials [J]. *J. Am. Chem. Soc*, **2010**, 132(23): 7902-7904

34 温豪. 多羰基化合物/石墨烯复合材料的合成及其电化学性能研究 [D], 常州大学, **2019**.

35 刘世宏, 王当憨, 潘承璜. *X*射线光电子能谱分析. 北京:科学出版社,**1998**

36 Shi C, Wang X, Gao Y, Rong H, Song Y, Liu H J, Liu Q. Nickel metal-organic framework nanoparticles as electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors [J]. J. *Solid State Electrochem*. **2017**, 21(8):2415-2423.

Research paper

Synthesis of Nickel-Based Coordination Polymers From Multicarbonyl Cyclic Aza-Ligands and Their Supercapacitance Performance

SONG Xiu-ting, GAO Ge-xiang, JIANG Qing-ya, ZHANG Hui-min, LU Yi-wen, LIU Qi*

(*School of Petrochemical Engineering, Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

Abstract Transition metal coordination polymers (CPs) contain transition metal ions or clusters with redox activity, and organic ligands with redox activity, thus giving rise to their great potential as the electrode materials in supercapacitors. A nickel-based coordination polymer Ni-PAD (PAD=*N*,*N*′-bis (1,2,4-triazolyl) pyromellidiimide) was synthesized by a simple solvothermal reaction, and its performance was, for the first time, investigated as the electrode materials for supercapacitors. The results show that the Ni-PAD electrode exhibits high discharge specific capacitance, great rate performance and reliable cycle stability in three-electrode systems. In the 1 M KOH solution, the maximum specific capacitance is estimated to be 1145 $F\cdot g^{-1}$ at a current density of 1 $A\cdot g^{-1}$. Upon increasing the current density to 2 $A\cdot g^{-1}$, the capacitance retention of the electrode is 43% after 1000 cycles. The asymmetric supercapacitors constructed by Ni-PAD as the positive electrode and rGO as the negative electrode display the energy density of 28.13 $Wh\cdot kg^{-1}$ and the power density of 0.76 $kW\cdot kg^{-1}$ at 1 $A\cdot g^{-1}$. The corresponding good supercapacitance performance is related to the redox activity and the small-sized nano/micro-particles for Ni-PAD.

Keywords Nickel, Coordination polymers, Supercapacitor, Electrode materials, Electrochemical performances

* **Corresponding author:** LIU Qi, Email: liuqi@cczu.edu.cn；liuqi62@163.com