

参赛学生姓名：伍承汉

中学：重庆市育才中学校

省份：重庆市

国家/地区：中国

指导老师姓名：张育新，陈沁萌

指导老师单位：重庆大学材料科学与工程学院，重庆市育才中学校

论文题目：
三元协同石墨烯复合气凝胶的制备及其高性能超级电容器应用

三元协同石墨烯复合气凝胶的制备及其高性能超级电容器应用

伍承汉

摘要

本文通过多步合成法制备了三维多孔 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶电极材料。采用溶剂热法合成 MnOOH 纳米棒，通过原位生长将 ZIF-67 负载于氧化石墨烯片层上，并进一步转化为花状 NiCo-LDH。材料表征表明，花状 NiCo-LDH 和 MnOOH 纳米棒作为有效间隔物，显著抑制了石墨烯片层的堆叠，形成了多级孔结构。电化学测试显示，该复合材料在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容高达 $408.83\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 $10\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 高电流密度下仍保持 $265\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，且具有极低的电荷转移电阻 ($0.4\text{ }\Omega$)。该复合材料在 0.3 V 和 0.5 V 附近分别显示出明显的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原峰，表明其同时具备双电层电容与赝电容行为，两者协同作用显著。得益于高比电容、卓越的倍率性能以及快速的电荷传输动力学，该材料在电磁弹射系统等高功率密度、快速充放电需求的储能应用方面展现出重要潜力。

关键词 超级电容器；石墨烯气凝胶；金属有机框架；电磁弹射

Abstract

This study prepared three-dimensional porous GO/MnOOH/ZIF-67 composite aerogel electrode materials via a multi-step synthesis approach. MnOOH nanorods were synthesised using a solvothermal method, with ZIF-67 loaded onto graphene oxide sheets through in situ growth and subsequently converted into flower-like NiCo-LDH. Characterisation revealed that the flower-like NiCo-LDH and MnOOH nanorods acted as effective spacers, significantly suppressing graphene layer stacking and forming a multi-level pore structure. Electrochemical testing revealed the composite exhibited a high specific capacitance of $408.83\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density,

maintaining $265 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ even at $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ high current density, alongside an exceptionally low charge transfer resistance ($0.4 \text{ } \Omega$). The composite material exhibits distinct $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ and $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox peaks near 0.3 V and 0.5 V respectively, indicating concurrent double-layer capacitance and pseudocapacitive behaviour with significant synergistic effects. Benefiting from high specific capacitance, outstanding rate performance, and rapid charge transfer kinetics, this material demonstrates significant potential for energy storage applications requiring high power density and rapid charge-discharge cycles, such as electromagnetic catapult systems.

Keywords Supercapacitor; Graphene aerogel; Metal organic framework (MOF); Electromagnetic catapult

目录

摘 要	2
Abstract	2
1 引言	5
2 实验部分	7
2.1 实验试剂与材料	7
2.2 电极材料的制备	7
2.2.1 MnOOH 纳米棒的制备	8
2.2.2 ZIF-67 和 NiCo-LDH 的制备	8
2.2.3 GO 的制备	8
2.2.4 三元 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶的制备	8
2.3 电极片的制备	9
2.4 固态对称超级电容器的组装	9
2.5 柔性超级电容器的组装	9
2.6 电化学性能测试	10
3 结果与讨论	10
3.1 材料的形貌、结构和成分表征	10
3.1.1 扫描电子显微镜 (SEM)	11
3.1.2 透射电子显微镜 (TEM)	12
3.1.3 傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR)	13
3.1.4 拉曼光谱分析 (Raman)	14
3.1.5 X 射线衍射分析 (XRD)	15
3.1.6 热重分析 (TGA)	16
3.2 材料的电化学性能分析	17
3.2.1 电极材料电化学性能分析	17
3.2.2 器件电化学性能分析	21
3.2.3 超级电容器储能的电磁炮的组装和性能测试	22
4 结论	22
5 进一步研究方向和规划	23
参考文献	24
致谢	33

1 引言

电磁弹射技术作为新一代航母的核心系统，其性能在很大程度上受限于储能装置的功率与能量密度[1]。当前，美国福特级航母采用的飞轮储能方案存在可靠性与体积问题，而中国福建舰应用的超级电容器则在能量密度方面面临挑战，难以满足大载荷舰载机的弹射需求[2]。发展高功率、高能量密度的储能系统已成为提升航母作战能力的关键，也对民用高功率供能领域具有重要战略意义。

超级电容器兼具高功率密度、快速充放电能力及长循环寿命等优势，被认为是一类具有广阔应用前景的高功率储能器件，尤其适用于电磁弹射等瞬时高功率应用场景[3, 4]。然而，其较低的能量密度仍在一定程度上限制了更广泛的应用。为突破这一瓶颈，研究重点聚焦于电极材料的创新设计与性能优化，旨在通过材料层面的革新实现器件整体性能的提升。电极材料是决定超级电容器电化学性能的关键因素，目前广泛应用的包括碳纳米管、石墨烯及活性炭等碳基材料。[5-7]；金属氧化物和氢氧化物，包括 MnO_2 、 RuO_2 等[8, 9]；导电聚合物，包括聚吡咯、聚苯胺等[10, 11]。

石墨烯因具有高比表面积和优异导电性，被广泛认为是超级电容器电极的理想选择[12]。然而，石墨烯片层间存在的范德华力与 π - π 相互作用易导致堆叠团聚，从而显著降低其电化学性能[13, 14]。

针对这一问题，提出多种改性方法。以氧化石墨烯（GO）为例，其表面引入的含氧官能团（包括羧基和羟基等）不仅增强了材料的亲水性，提供了更多的电化学活性位点，还进一步缓解了石墨烯片层的团聚，从而提高了孔隙率，并增大了与电解液的接触界面[15]。Lama 等人[16]通过水热还原法将 GO 转化为还原氧化石墨烯（rGO），有效的恢复了材料的石墨化 sp^2 共轭网络，从而使其导电性得到显著提升。

此外，因其高比表面积、可调孔径和丰富活性位点等显著优势，金属有机框架（MOF）被视为一类极具潜力的电极材料。Sheberla 等人[17]开发了由 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 构成的导电 MOF 电极，表现出优异的电化学性能。Feng 等人[7]则利用二维导电 MOF 材料，在酸碱性环境中均表现出高稳定性和循环耐久性。其中，ZIF-67 的高比表面积和丰富微孔结构提供了大量离子吸附位点，有效提升了双

电层电容；同时，其金属中心 Co^{2+} 可发生可逆氧化还原反应，通过贡献赝电容进一步增强了整体储能能力。Xu 等人[18]以 ZIF-67 为前驱体，通过水热-煅烧法成功制备了 Mo 掺杂 NiCo-LDH 纳米花材料。最优样品在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比电容达 $1368.4 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ，并表现出优异的倍率性能。另一类代表性赝电容材料羟基氧化锰 (MnOOH) 则通过 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原反应实现法拉第过程，具有高理论比电容[19]。Wang 等人开发了一种将 MnO_2 转化为空心棱柱 FeOOH 的新方法，成功保留了前驱体的形貌。该转化通过低温与逐滴策略实现，所得 FeOOH 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比电容为 $186.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所得 FeOOH 为负极、 MnO_2 为正极组装的非对称超级电容器，其电化学性能显著优于传统电极，能量密度在 $0.5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时达 $46.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，在 $10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时仍保持 $20.7 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

气凝胶是一种独特的多孔固体材料，其典型特征在于具有三维 (3D) 纳米网状结构[20]。由于其高孔隙率、高比表面积、高孔体积、极低导热系数和高密度[21]，已广泛应用于电子储能[22-24]、航空航天[25]、生物医学[26]和环境管理[27]等各个领域。同时，气凝胶是世界上最轻的固体材料，是在一定的干燥过程中用气相代替液相而形成的。[28]。在各类气凝胶材料中，石墨烯基气凝胶近年来已成为一个研究热点[29,30]。相较于传统气凝胶，它既保留了石墨烯的本征优异性质，又兼具气凝胶的独特结构优势，同时，还具备卓越的机械性能[31]（如高强度和弹性）和突出的电化学性能（如高导电性和高比电容）[32,33]。该材料的三维分级多孔结构协同整合了微孔、介孔与大孔：微孔可提供高比表面积与丰富活性位点，介孔促进了离子的高效传输，大孔则显著降低了离子迁移阻力。此外，赝电容组分的引入实现了双电层储能与法拉第过程的协同增效，从而显著提高了比电容与整体储能性能。

基于以上研究背景，本研究创新性地构建了 GO/ZIF-67/ MnOOH 三元复合气凝胶电极材料，通过三者协同作用显著提升电化学性能。该材料充分利用各组分的优势，GO 构建高导电三维大孔骨架，ZIF-67 转化为 LDH 提供高比表面积与微孔结构， MnOOH 贡献高比容量及赝电容效应。采用冰模板辅助冷冻干燥法制备，三元复合气凝胶实现了大孔-介孔-微孔多级孔道协同结构，可有效缓解石墨烯片层的堆叠问题，从而增强电子传导与离子扩散速率，最终提高其电化学性能。为开发适用于高功率应用（如电磁弹射）的高功率超级电容器电极的设计提供了

新思路。

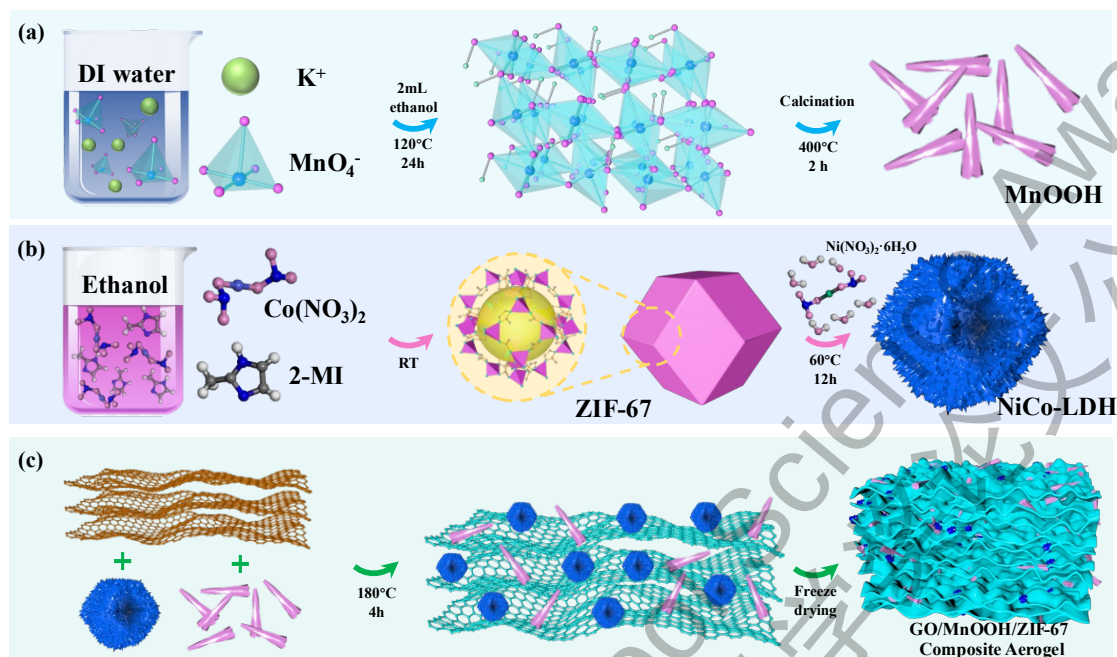


图1 (a) 采用溶剂热法和煅烧法制备 MnOOH 纳米棒流程示意图；(b) ZIF-67 和 NiCo-LDH 的制备流程示意图；(c) GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶的制备流程示意图。

2 实验部分

2.1 实验试剂与材料

本实验所采用化学试剂与材料如下：浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%)、过氧化氢溶液 (H_2O_2 , 30%)、高锰酸钾 ($KMnO_4$) 和甲醇 (分析纯)，硝酸钠 ($NaNO_3$)、无水乙醇和 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，重庆川东化工集团有限公司；石墨、六水硝酸钴 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、2-甲基咪唑 (2-MI) 和六水硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)，聚乙烯醇 (PVA)，上海麦克林生化科技股份有限公司；聚偏氟乙烯 (PVDF)；乙炔黑 (电池级)，泡沫镍 (厚度 0.5 mm)，耐酸碱的无纺布隔膜，兴化市贝诺特电池材料有限公司；去离子水为实验室所制。

2.2 电极材料的制备

2.2.1 MnOOH 纳米棒的制备

采用溶剂热法制备 MnOOH 纳米棒。具体步骤如下：将 0.237 g KMnO_4 溶解于 35 mL 去离子水中，再加入 2 mL 无水乙醇，混合均匀后转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中密封，于 120°C 条件下反应 24 h。反应完成后，分别用乙醇和去离子水多次洗涤生成的固体沉淀，并在 60°C 下干燥 12 h。随后，将所得 MnOOH 前体置于管式炉中，在氮气气氛下以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 400°C ，并在此温度下煅烧 2 h，最终获得 MnOOH 纳米棒样品。图 1a 展示了经由上述溶剂热结合煅烧过程制备 MnOOH 纳米棒的流程示意图。

2.2.2 ZIF-67 和 NiCo-LDH 的制备

将 1.621 g 2-MI 溶解于 20 mL 甲醇中，形成 A 液；另将 1.455 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 甲醇，得到 B 液。在持续搅拌下，将 A 液缓慢滴加至 B 液中，反应 20 分钟后，于室温静置老化 24 h。所得紫色沉淀经甲醇多次离心洗涤，并在 80°C 下干燥 12 小时，最终制得 ZIF-67 材料。将所制备的 ZIF-67 与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别分散于乙醇中，得到相应溶液与悬浮液。随后，将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液在 80°C 搅拌条件下滴加至 ZIF-67 悬浮液中，反应 30 min。最终，通过离心分离出沉淀，经乙醇多次洗涤后， 60°C 下干燥 12 h，得到花状 NiCo-LDH。

2.2.3 GO 的制备

GO 通过改进的 Hummers 方法合成[34]。首先，将 38.6 mL 浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%) 缓慢加入 7.4 mL 去离子水中，搅拌混合，配制成 46 mL 质量分数为 85% 的 H_2SO_4 溶液。随后，将 2 g 石墨粉末与 2 g NaNO_3 加入该酸溶液中，冰浴条件下搅拌 1 h。之后缓慢加入 6 g KMnO_4 ，并于室温继续搅拌 2 h。反应完毕后，向体系中加入 200 mL 去离子水与 15 mL 过氧化氢溶液 (H_2O_2 , 30%)，继续搅拌 30 min 至溶液变为亮黄色。反应结束后，先后使用无水乙醇洗涤两次，再以去离子水反复离心洗涤直至上清液 pH 约为 6。将所得 GO 分散在 200 mL 去离子水中定容，测定浓度后备用。

2.2.4 三元 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶的制备

首先将 0.3 g GO（通过质量和浓度计算所需体积）超声处理 1 小时以确保均

匀分散。将 1.4552 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.621 g 2-MI 分别溶于 10 mL 甲醇中，经超声处理使其充分溶解。然后在剧烈搅拌条件下，向 GO 溶液中滴加 10 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液，并连续搅拌 1 h。接着，将 2-MI 溶液加入到混合溶液中。应注意的是，反应过程中所有溶液需缓慢滴加，保持 5 min 加完。将所得混合物在室温下搅拌 2 h，将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加到混合溶液中，再加入 50 mg MnOOH 纳米棒，随后转移至反应釜中，在 160°C 反应 10 h。反应釜冷却至室温后，取出生成的水凝胶，分别经乙醇和去离子水多次浸泡与洗涤，最后冷冻干燥 48 h，得到气凝胶电极材料，并标记为 GO/MnOOH/ZIF-67。图 1c 为 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶的制备流程机理图。

2.3 电极片的制备

将所制备的电极材料、乙炔黑与聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按 7:2:1 的质量比混合，加入适量 NMP 溶解后充分研磨，形成均匀浆料。随后将其涂覆于泡沫镍基板 (1 cm × 2 cm) 上，并于 120°C 真空干燥箱中干燥 12 h。通过称量涂覆前后泡沫镍的质量差，以差值乘以 0.7 (基于活性物质占比) 计算电极上活性物质的负载量，并控制其处于 1.5–2.0 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内。

2.4 固态对称超级电容器的组装

采用 GO/MnOOH/ZIF-67 作为固态对称超级电容器的正负极材料，活性物质、乙炔黑和 PVDF 的质量比为 7:2:1。将混合浆料涂覆于泡沫镍集流体上，经 60°C 真空干燥及 10 MPa 压片处理，电极活性负载量控制在 3–5 mg。电解液为 1 M KOH，隔膜为经电解液充分浸润的 NKK-MPF30AC-100 无纺布圆片 (直径 18 mm)。在氮气手套箱中完成电池组装，依次将不锈钢垫片、电极片及隔膜等组件以三明治结构置入 CR2032 纽扣电池壳内，静置 24 h 后进行电化学测试。

2.5 柔性超级电容器的组装

柔性超级电容器的组装以碳布为集流体，首先对碳布依次进行乙醇、丙酮及去离子水超声清洗并 60°C 烘干预处理。将活性物质、乙炔黑和 PVDF 均匀混合

于 NMP 中制成浆料，涂覆于预处理后的碳布上，经真空干燥后得电极片。电解质为聚乙烯醇（PVA）-KOH 凝胶，通过将 PVA 溶于去离子水，在 85°C 搅拌条件下滴加 3 M KOH 溶液至澄清后冷却制得。最终，将两片负载活性物质的碳布与电解质层组装为三明治结构，并用聚乙烯薄膜进行封装。

2.6 电化学性能测试

电化学性能测试采用上海辰华 CHI-660E 型电化学工作站，以自制电极（制备方法见 2.3 节）作为工作电极，铂片为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，电解液为 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液（自配）。分别对电极及超级电容器进行循环伏安（CV）、恒电流充放电（GCD）、交流阻抗（EIS）以及循环稳定性测试。并基于以下相应公式计算比电容（ C_m , F·g⁻¹）、能量密度（ E , Wh·kg⁻¹）和功率密度（ P , W·kg⁻¹）：

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{C\Delta V^2}{7.2} \quad (2)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (3)$$

其中， I 表示放电电流（A）， Δt 为放电时间（s）， m 代表电极上活性物质的质量（g）， ΔV 是放电过程中的电压窗口（V）。EIS 测试在开路电位下进行，频率扫描范围设定为 0.01 Hz 至 100 kHz。循环稳定性指的是电极材料经历多次 GCD 后，可以部分或完全保持最初的比电容。这个特性对于评估材料的寿命至关重要。

3 结果与讨论

3.1 材料的形貌、结构和成分表征

3.1.1 扫描电子显微镜 (SEM)

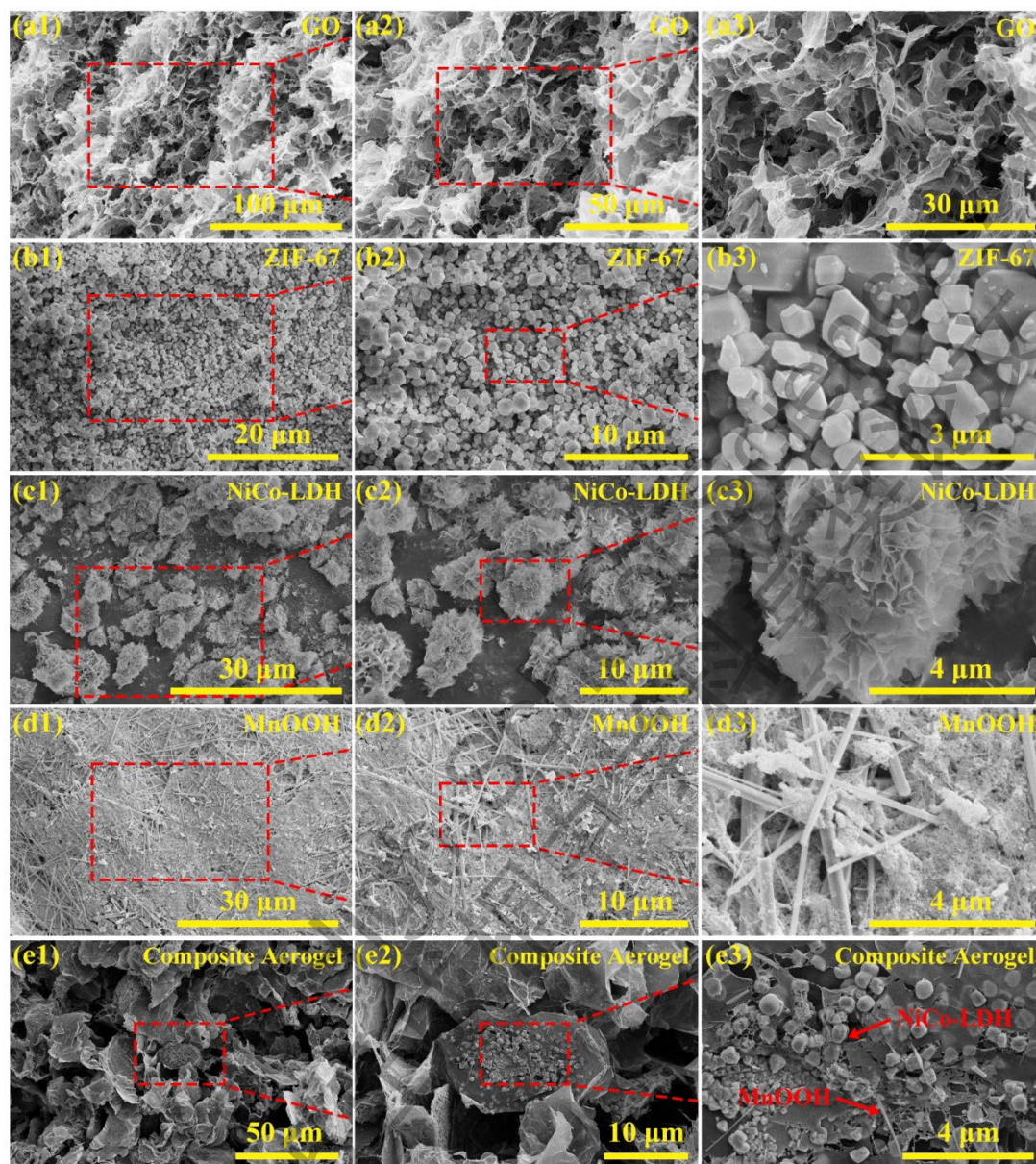


图2 (a) GO, (b) ZIF-67, (c) NiCo-LDH, (d) MnOOH 和
GO/MnOOH/ZIF-67 的 SEM 图谱

为了探究 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合气凝胶的微观形貌和结构特征, 我们进行了扫描电子显微镜 (SEM) 测试。如图 2 所示, SEM 表征结果显示, 所制备的 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶呈现出典型的三维多孔网络结构 (图 c1)。高倍镜观察 (图 c2, c3) 表明, 以 ZIF-67 为前驱体, 通过一步水热法成功实现了其在石墨烯片层上的原位转化, 形成了由超薄纳米片组装而成的花状 NiCo-LDH 微球。这些微球均匀分布在褶皱的石墨烯片层上, 二者相互交织, 共同构建了稳

定的三维框架[35]。尤为重要的是，花状 NiCo-LDH 微球作为有效的“间隔物”，插入石墨烯片层之间，抑制了石墨烯在反应过程中的 π - π 堆叠和紧密聚集[36]。同时，引入的 MnOOH 纳米棒进一步增强了结构的机械稳定性并丰富了多级孔道[37]。这种独特的复合策略成功地缓解了传统石墨烯气凝胶比表面积低的问题，为离子/电子传输提供了丰富通道，为获得优异电化学性能奠定了结构基础[38]。

3.1.2 透射电子显微镜 (TEM)

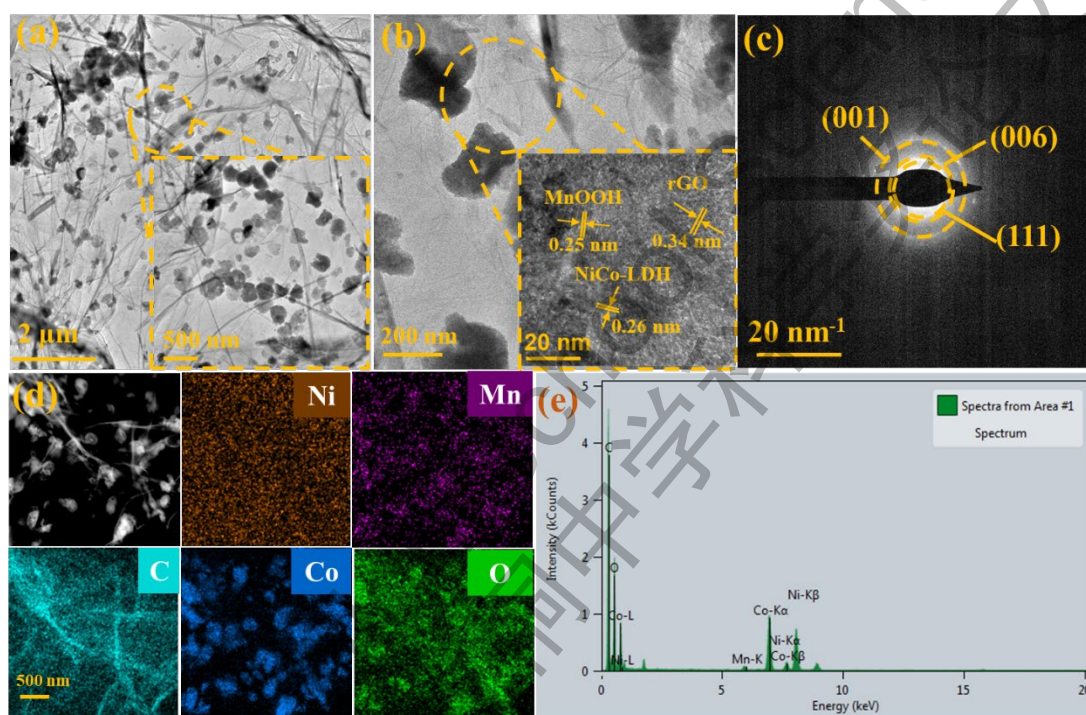


图 3 (a) GO/MnOOH/ZIF-67 的 TEM 图谱 (b) HR-TEM (b 中插图为 rGO, NiCo-LDH, 和 MnOOH 的晶格间距) (c) SAED (d) EDS mapping 和 (e) EDS 能谱。

图 3 (a) 展示了 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶的 TEM 图像，可见其具有多孔且层次分明的三维结构，MnOOH 纳米棒与 ZIF-67 衍生的花状 NiCo-LDH 均匀分布在石墨烯片层上，这表明各组分成功复合，构建了稳定的三维网络结构。高分辨 TEM 图像 (图 3b) 进一步显示出清晰的晶格条纹，对应的晶格间距分别为 0.36 nm、0.26 nm 和 0.25 nm，分别对应于 rGO 的 (002) 晶面、NiCo-LDH 的 (012) 晶面和 MnOOH 的 (001) 晶面，证实了三者共存且结构完整[39, 40]。图 3 c, 选区电子衍射 (SAED) 图像显示出多晶衍射环，与各组分的晶体结构相符。EDS 能谱 (图 3 d) 中可见 C、O、Mn、Co、Ni 等元素的特征峰，表明目标元素

均存在于复合材料中。元素 mapping 图像（图 3 e）进一步显示各元素（C、N、O、Mn、Co、Ni）在材料中分布均匀，无显著团聚，说明 MnOOH、ZIF-67 衍生的 NiCo-LDH 与 GO 在三元气凝胶中实现了良好复合。以上结果共同表明，通过所述溶剂热和原位生长方法成功合成了结构有序、组分均匀的 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶材料。

3.1.3 傅里叶变换红外光谱分析（FT-IR）

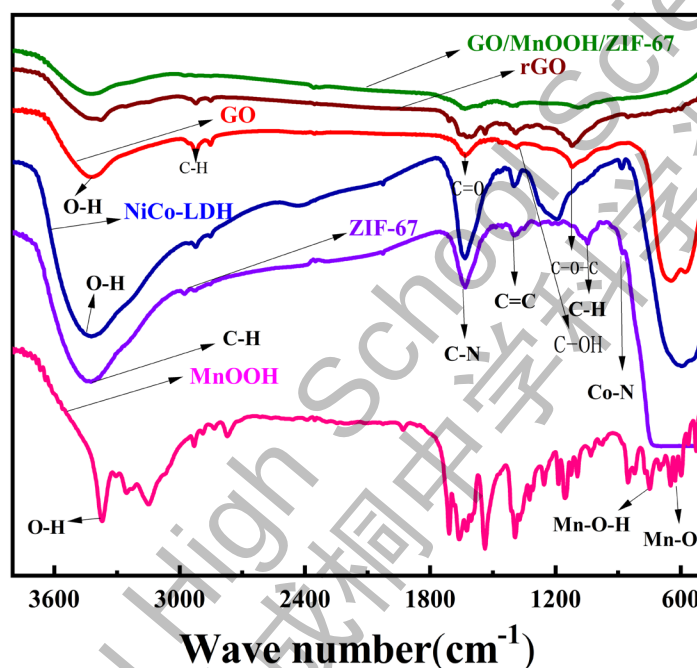


图 4 GO, rGO, ZIF-67, NiCo-LDH, MnOOH 和 GO/MnOOH/ZIF-67 的 FT-IR 光谱

为了验证 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合气凝胶的成功制备，并分析其化学组成与官能团，对其进行了 FT-IR 测试，并与单一组分（rGO, ZIF-67, NiCo-LDH）的光谱进行了对比，结果如图 4 所示。GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料的 FTIR 光谱集成了各组分特征峰，证实其成功合成。在 3400 cm^{-1} 处宽强峰归属于 NiCo-LDH 层板羟基、MnOOH 结构水及吸附水的 O-H 伸缩振动[41]。 1380 cm^{-1} 处尖锐强峰是 NiCo-LDH 层间 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动特征峰，为 LDH 形成的明确证据[42]。 $900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 区间残留的 C=N/C=C 及 C-N 振动表明 ZIF-67 结构已转化但含碳物种得以保留[43]。 $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 区的宽化吸收带源于 NiCo-LDH 的

M-O 振动与 MnOOH 的 Mn-O/ Mn-O-H 晶格振动[44]。rGO 的 C-O-C 等含氧官能团信号表明其被部分还原但仍存在于复合石墨烯气凝胶网状孔洞中,表明各组分通过有效复合形成了三元协同结构[45]。

3.1.4 拉曼光谱分析 (Raman)

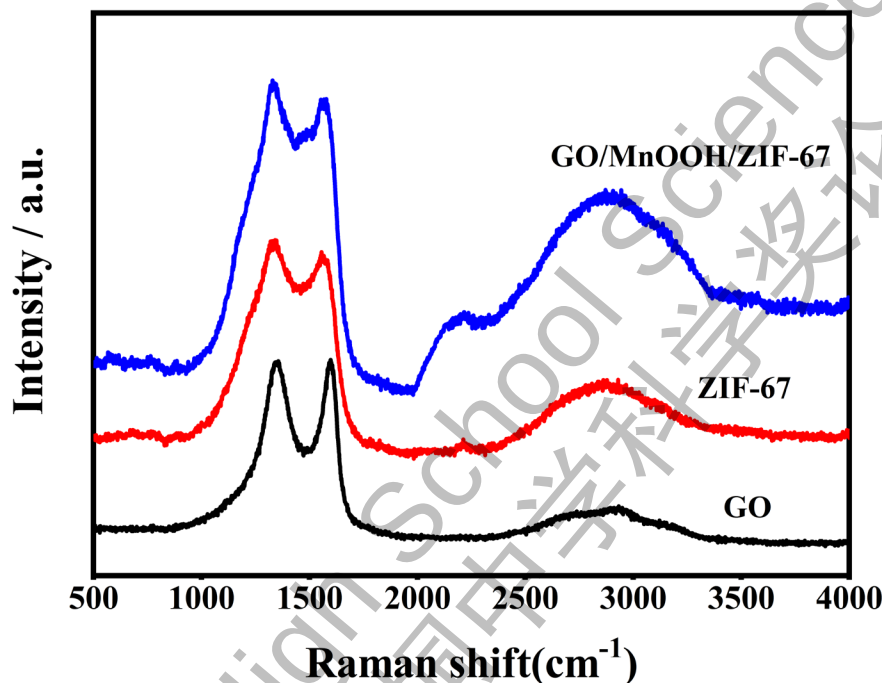


图 5 GO, ZIF-67, 和 GO/MnOOH/ZIF-67 的复合材料的 Raman 谱图

图 5 展示了 GO、ZIF-67 及 GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料的拉曼光谱。在 GO 的光谱中,可以观察到位于 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 的两个特征峰,分别对应于碳材料的 D 峰(sp^3 杂化碳原子的无序结构或缺陷)和 G 峰(sp^2 杂化碳原子的面内振动)[46]。ZIF-67 的光谱在 $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内显示出多个特征峰,这些峰来源于 2-MI 配体中 C-N、C=C 等键的振动以及咪唑环的骨架振动。GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料的光谱同时包含了 GO 和 ZIF-67 的特征峰,表明各组分成功复合。与纯 GO 相比,复合材料中 D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)改变,表明在复合过程中 GO 发生部分还原, sp^2 碳域尺寸及缺陷程度均产生变化,从而有助于增强材料的电化学活性[47]。此外,在 $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 范围内可观察到较宽的弱峰,这对应于 MnOOH 和 NiCo-LDH 中金属-氧键(Mn-O, Co-O, Ni-O)的振动峰,进一步证实了金属氧化物/氢氧化物的成功引入[48, 49]。

拉曼光谱分析结果表明，GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料成功整合了各组分的特征，GO、ZIF-67 转化产物以及 MnOOH 均存在于最终复合材料中，证明材料制备成功。

3.1.5 X 射线衍射分析 (XRD)

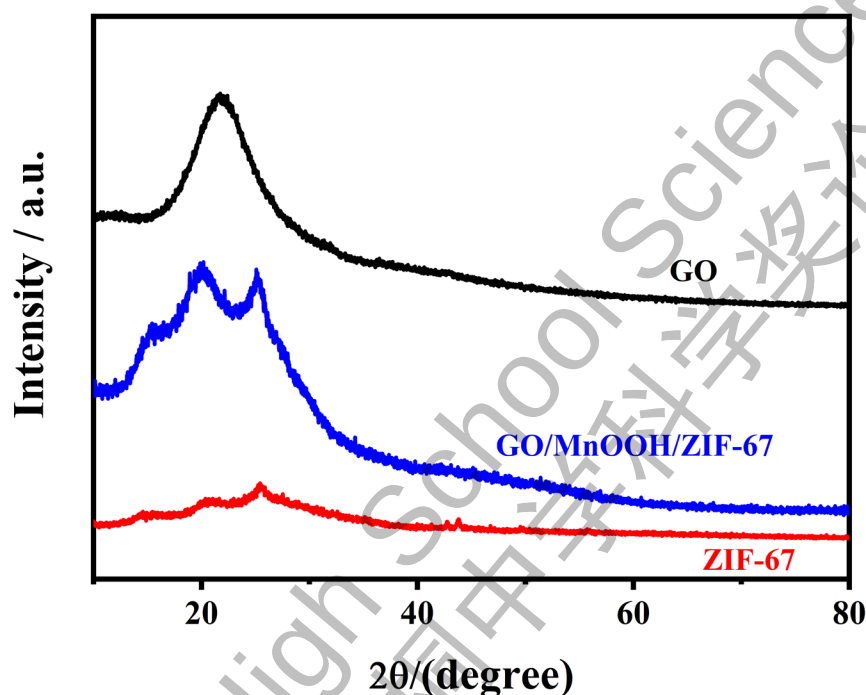


图 6 GO, ZIF-67, 和 GO/MnOOH/ZIF-67 的复合材料的 XRD 图谱

图 6, 通过对衍射峰的分析, 可以明确证实三元复合材料中各物相的成功制备。在复合材料的 XRD 图谱中, 出现几个明显的特征衍射峰, 位于 $2\theta = 10\text{--}15^\circ$ 的强衍射峰来自 GO 的 (001) 晶面, 证实 GO 的成功制备与层状结构得以保留 [50]。20 – 40° 范围内的一系列衍射峰与 MnOOH 标准谱 (JCPDS No. 74-1632) 一致, 说明 MnOOH 纳米棒已成功合成[51]。在 $2\theta = 11.6^\circ$ 、 23.4° 、 34.5° 和 39.2° 等位置出现的衍射峰分别对应 NiCo-LDH 的 (003)、(006)、(012) 和 (015) 晶面, 与标准卡片 (JCPDS No. 40-0216) 完全吻合, 表明 ZIF-67 前驱体已成功转变为具有典型层状结构的 NiCo-LDH[52, 53]。

复合材料中同时存在各组分的特征衍射峰, 且无杂峰出现, 表明通过我们的合成策略成功实现了 GO、MnOOH 和 NiCo-LDH 的三元复合。此外, 与单一组

分相比，复合材料中某些衍射峰的强度有所变化，峰形也有所宽化，这表明各组分之间存在较强的相互作用，源于界面结合与协同效应。XRD 分析结果与之前的 FTIR、SEM、拉曼光谱以及电化学测试结果相互印证，共同证明了 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合材料的成功制备。

3.1.6 热重分析 (TGA)

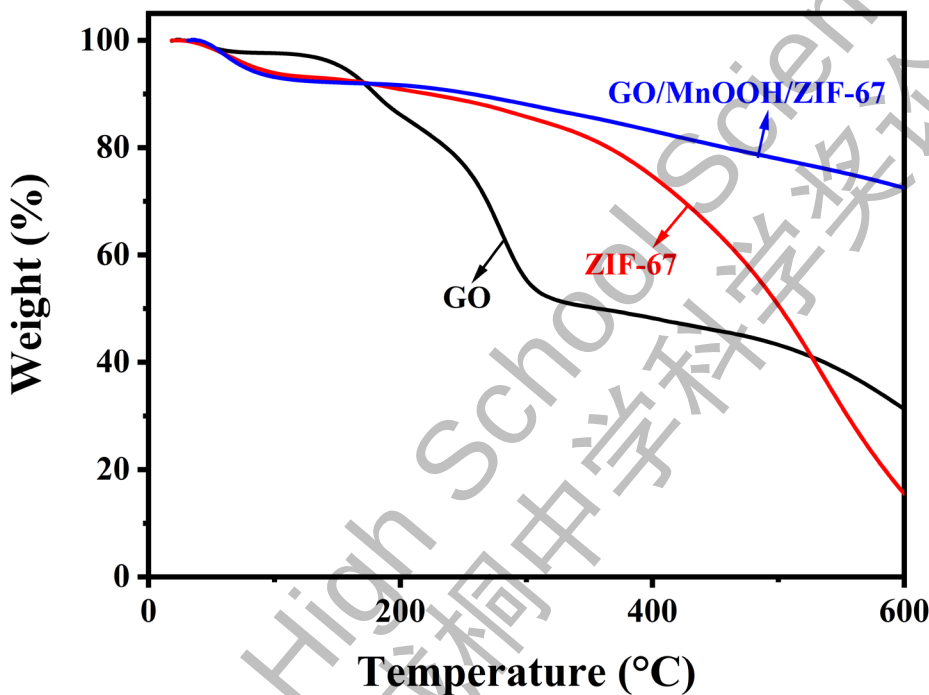


图 7 GO, ZIF-67, 和 GO/MnOOH/ZIF-67 的复合材料的 TGA 曲线

图 7，通过对热分解行为的分析，可以证实三元复合材料的成功制备并评估其热稳定性。ZIF-67 的 TGA 曲线呈现三个典型失重阶段：室温至 150°C 间的初始质量损失（约 10%）源于吸附水和溶剂的脱除；200–400°C 的主要失重阶段（约 35%）源于 2-MI 配体的热分解和骨架结构的坍塌；400°C 后的缓慢失重则与钴物种的进一步氧化和分解相关[54]。

相比之下，GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料展现出明显不同的热行为：第一失重阶段（室温至 150°C）的重量损失较小，表明复合材料具有较低的吸水性；在 200–400°C 温度区间的失重速率显著减缓，且残余量明显高于纯 ZIF-67，这证明了 GO 骨架的存在有效提高了材料的热稳定性；尤其在 400–600°C 区间，复合材

料热稳定性优异，这主要是 GO 碳骨架的保护作用以及金属组分（MnOOH 和 NiCo-LDH）的热稳定性[55]。各组分特征热分解温度的保持以及复合后热稳定性的显著提升，表明我们成功实现了 GO、MnOOH 和 ZIF-67 衍生 LDH 的有效复合，且组分间协同效应显著。TGA 分析结果与 XRD、FTIR 等表征手段相互印证，共同证明了 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合材料的成功制备。

3.2 材料的电化学性能分析

3.2.1 电极材料电化学性能分析

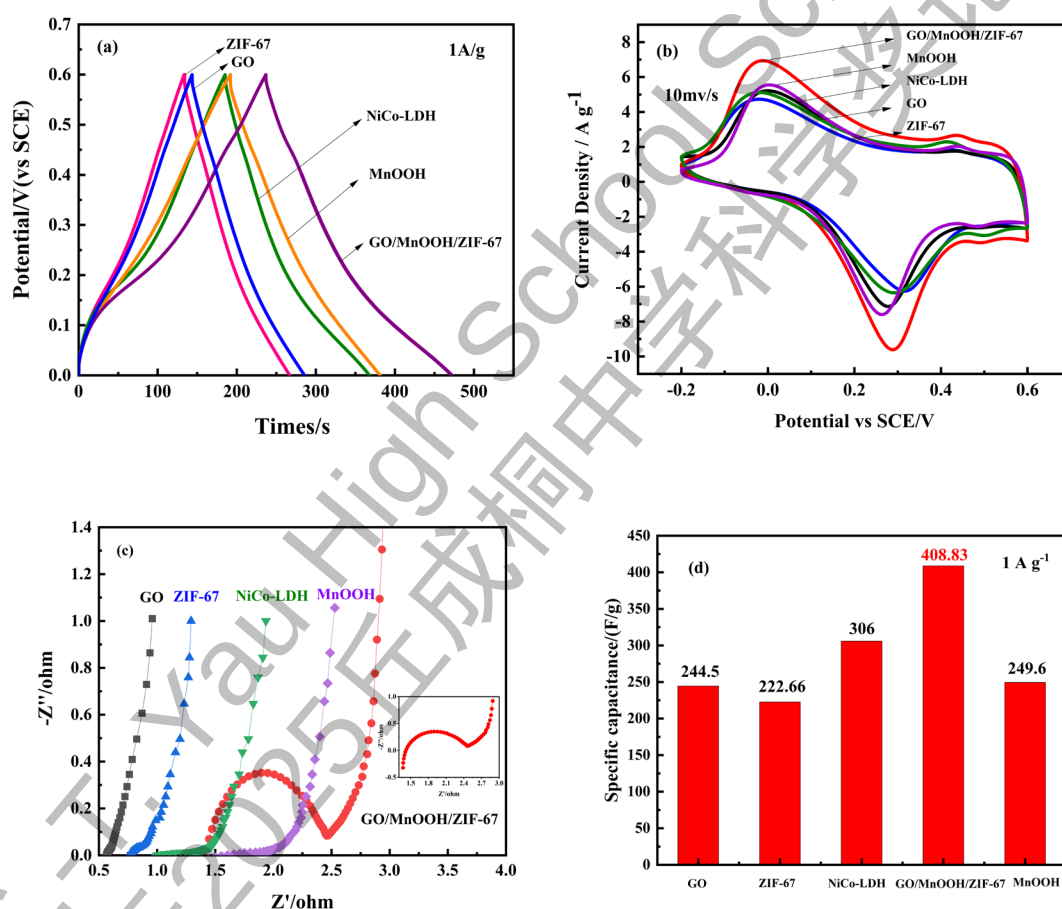


图 8 GO, ZIF-67, NiCo-LDH, MnOOH 和 GO/MnOOH/ZIF-67 的电化学性能分析: (a) 不同材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线; (b) $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下各材料的 CV 曲线; (c) EIS 图谱, 插图为高频区局部放大; (d) $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下不同材料的比电容对比柱状图。

为了系统评估 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合气凝胶的电化学性能，我们通过

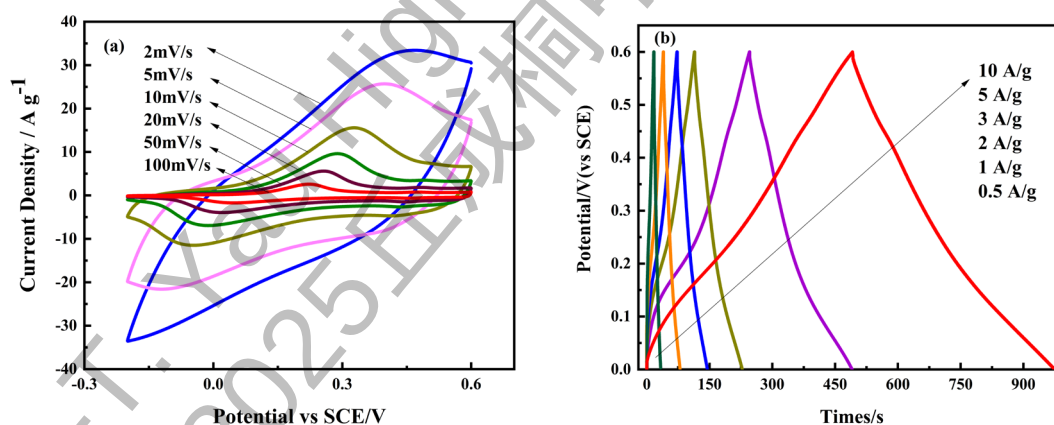
CV 和 GCD 测试了该电极材料，并计算了比电容，结果如图 8 所示。图 8 (a)，GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料的充放电时间显著长于其他单一组分(GO、ZIF-67、NiCo-LDH、MnOOH) 及其物理混合物，这表明该材料表现出最高的比容量。其充放电曲线高度对称，反映出卓越的可逆性和库伦效率[56]。此外，曲线并非呈现理想的直线三角形，而是在充放电区间内显示出轻微电压平台，这明确证实了其电容行为由双电层电容和赝电容共同贡献[57]。其中，双电层电容主要来源于高比表面积 of 石墨烯骨架，而赝电容则源自 NiCo-LDH 和 MnOOH 在电化学过程中发生的高可逆性法拉第氧化还原反应[58]。

图 8 (b)，纯 GO 的曲线呈现近似矩形，表明其典型的双电层电容行为。而 ZIF-67 的 CV 曲线包围面积很小，电容贡献微弱。相比之下，GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料的 CV 曲线包围面积最大，表明其具有最高的储能能力。其 CV 曲线在约 0.3 V 和 0.5 V 处呈现一对明显的氧化还原峰，证实了赝电容行为的存在。该对氧化还原峰对应于 NiCo-LDH 中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原电对的法拉第反应，这直接证实了 ZIF-67 已成功转化为具有电化学活性的 NiCo-LDH。MnOOH 的加入也提供了额外的赝电容贡献。复合材料 CV 曲线的形状是矩形特征与氧化还原峰的叠加，完美证明了双电层电容与赝电容的协同效应[59]。

图 8 (c) 为不同材料的交流阻抗测试结果如图所示。所有材料的 Nyquist 图均包含一个高频区半圆弧和一条低频区斜线。其中，前者直径对应电极材料的电荷转移电阻 (R_{ct})，而后者的斜率则反映了离子在材料中的扩散速率[60]。从图中可以明显看出，GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合气凝胶的 Nyquist 曲线表现出最小的半圆直径和最陡的斜线斜率。这表明该复合材料表现出极低的电荷转移阻抗与优异的离子扩散能力。具体而言，复合材料的 R_{ct} 值显著低于单一组分的 ZIF-67、NiCo-LDH 和 MnOOH，这主要归因于材料独特的三维导电网络结构，石墨烯骨架为电子传输提供了高效通路，而均匀分布的花状 NiCo-LDH 和 MnOOH 纳米棒与石墨烯片层形成紧密接触，有效降低了界面电荷转移阻力。复合材料在低频区接近垂直的曲线，反映出其优异的电容特性与快速的离子传输动力学[61]。这一特性源于复合材料的多级孔结构：石墨烯片层间的开放空间被花状 NiCo-LDH 微球和 MnOOH 纳米棒有效分隔，形成了丰富的离子传输通道，显著提升了电解液中的离子传输效率[62]。与各单一组分相比，复合材料的阻抗谱显示出

最小的本征电阻和最佳的电容特性。这种优异的电化学性能可归因于各组分的协同效应，石墨烯提供导电基底并抑制活性物质的聚集，NiCo-LDH 提供丰富的赝电容活性位点，而 MnOOH 纳米棒则进一步增强结构稳定性并贡献额外电容。这种多组分协同设计使得 GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料在保持高比电容的同时，显著提升了电荷传输性能，展现出优异的综合电化学特性。

根据图 8(d)，可以看出单一组分材料的比电容均低于复合材料。GO ($222.66 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、ZIF-67 ($244.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、NiCo-LDH ($306 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、MnOOH ($249.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)。而 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合材料的比电容高达 $408.83 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，远高于各单一组分，这充分体现了多元复合的协同增强效应。石墨烯气凝胶框架为电子的高速传输提供了通路，在石墨烯片层上原位生长 ZIF-67 并将其转化为花状 NiCo-LDH，确保了活性物质与导电基底充分接触，从而有效降低了电荷传输阻抗[63]。花状 NiCo-LDH 微球和 MnOOH 纳米棒作为间隔物，有效抑制了石墨烯片层的再堆叠，极大地增加了活性比表面积，从而为离子迁移和电荷存储提供了更多空间。石墨烯提供稳定的双电层电容，而 NiCo-LDH 和 MnOOH 贡献高容量的赝电容，三者协同工作，共同提升了整体的电化学性能。



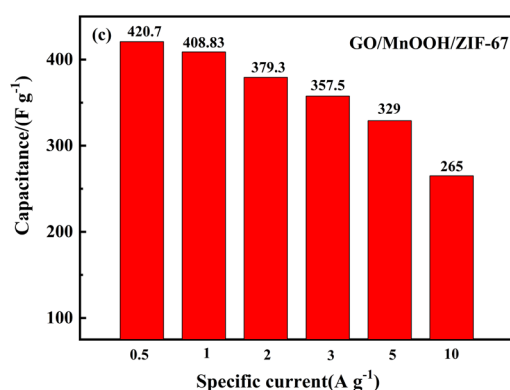


图 9 GO/MnOOH/ZIF-67 气凝胶电极的 (a) 不同扫描速率下的 CV 曲线, (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (c) 比电容随电流密度变化的对比图。

图 9 (a) 为 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶在不同扫描速率下的循环伏安曲线。图中所有曲线均在 0.3 V 和 0.5 V 附近出现一对明显的可逆氧化还原峰, 这源于 NiCo-LDH 中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 与 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电子对的法拉第反应, 进一步验证了材料以赝电容为主导的储能机制[64]。在扫描速率从 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 逐渐升高至 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的过程中, CV 曲线形状基本保持不变, 氧化还原峰仅出现轻微偏移, 反映出该电极材料具有优异的倍率特性和快速的反应动力学。这一性能优势主要源于材料的三维多孔结构, 其为电荷传输提供了高效通道[65]。

图 9 (b) 为不同电流密度下的 GCD 曲线。所有曲线均显示出高度对称的充放电平台, 与 CV 图中明显的氧化还原峰相互呼应, 印证了电极反应的可逆性及赝电容主导的储能特性。即使在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下, 充放电曲线依然保持高度对称, 展现出该材料出色的倍率特性与稳定的结构性质。充放电平台的存在明确显示了 NiCo-LDH 的法拉第反应特征, 而石墨烯骨架则提供了双电层电容贡献[66]。

图 9 (c) 的系统比电容计算表明, GO/MnOOH/ZIF-67 复合材料在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出最高的比电容, 达到 $420.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着电流密度从 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 比电容仍保持 $265 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 其容量保持率约为 63%, 该优异的倍率性能可归因于材料独特的多级结构: 石墨烯骨架提供高导电性, 花状 NiCo-LDH 提供丰富的活性位点, 而 MnOOH 纳米棒作为间隔物防止石墨烯堆叠, 三者协同作用共同优化了离子的传输路径和电子的传导网络[67]。

GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶通过合理的结构设计和组分优化，成功整合了双电层电容和赝电容的协同优势，该材料优异的电化学性能，是一种颇具应用潜力的高性能超级电容器电极材料。

3.2.2 器件电化学性能分析

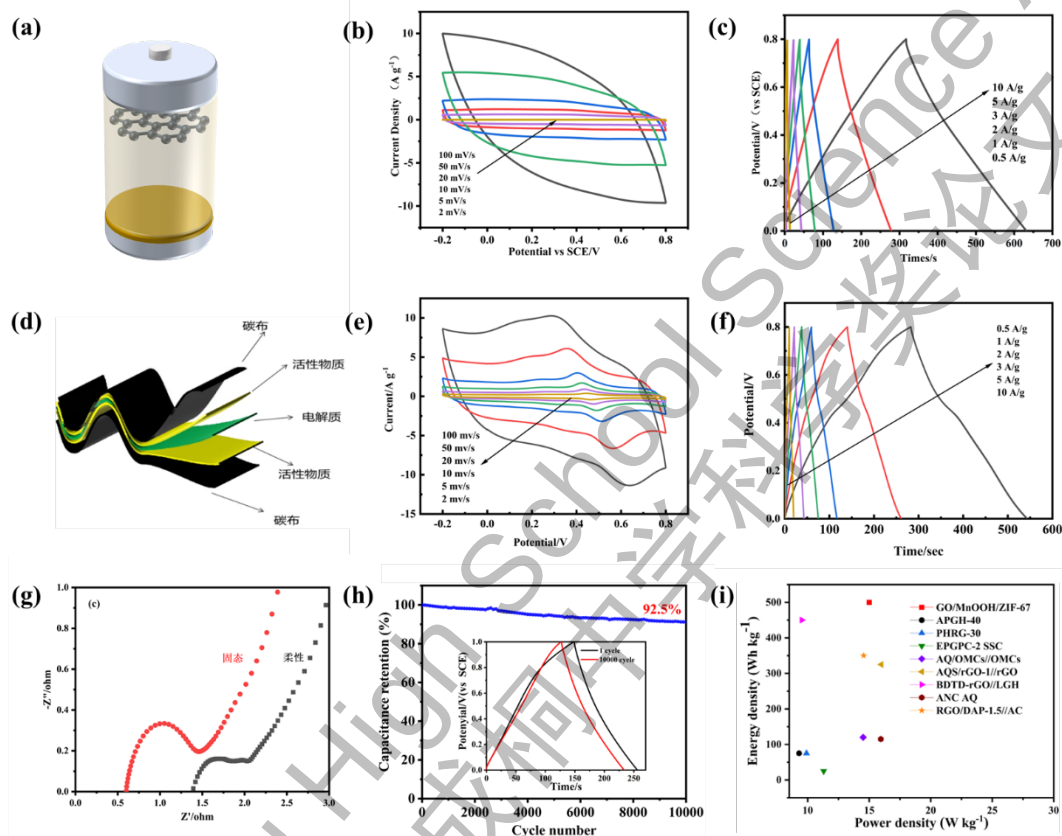


图 10 (a) 固态超级电容器的结构设计示意图；(b-c) GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶组装的固态超级电容器的在不同扫描速率下的 CV 曲线和在不同电流密度下的 GCD 曲线；(d) 柔性超级电容器的组装示意图；(e-f) GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶组装的柔性超级电容器的在不同扫描速率下的 CV 曲线和在不同电流密度下的 GCD 曲线；(g) 固态和柔性超级电容器的交流阻抗图；(h-i) 对称性柔性超级电容器的循环稳定性，功率密度和能量密度。

为进一步评估 GO/MnOOH/ZIF-67 复合气凝胶电极材料的电化学储能性能与应用潜力，我们将其组装为对称型固态和柔性超级电容器，器件结构如图 10 (a) 和 (d) 所示。图 10 系统展示了该类器件的电化学性能。CV 测试结果表明 (图 10 (b) 和 (e))，在不同扫描速率下，两种器件的 CV 曲线均呈现近似矩形形状，反映出典型的电容特性与快速的离子迁移动力学行为[68]。GCD 曲线

(图 10 (c) 和 (f)) 显示出高度对称的三角形状, 且无明显电压平台, 进一步表明该电极材料的储能机制以双电层电容为主, 并伴随赝电容贡献, 同时表现出较高的库仑效率。此外, 从 EIS (图 10 (g)) 可以看出, 柔性器件相比固态器件具有更小的等效串联电阻及电荷转移阻抗, 表明其电极-电解质界面接触更佳, 离子传输动力学更为迅速。[69]。循环稳定性测试结果 (图 10h) 显示, 该柔性超级电容器在 10,000 次循环后电容保持率仍达 92.5%, 表明其具有优异的长期电化学稳定性。此外, Ragone 图 (图 10i) 将本器件与近年来报道的其他超级电容器进行了能量密度与功率密度的比较, 结果显示 GO/MnOOH/ZIF-67 基器件即使在较高功率输出条件下, 仍能保持较高的能量密度, 体现出其在储能装置中的应用潜力。

3.2.3 超级电容器储能的电磁炮的组装和性能测试

基于电磁弹射基本原理, 通过大容量电容器组模拟超级电容储能装置, 构建微型电磁弹射验证平台, 为理解舰载电磁弹射技术提供实践参考。相比传统蒸汽弹射方式, 该装置具有能量转换效率高、加速曲线可控等优势。(用大容量电容器模拟超级电容器, 制作简易电磁弹射装置。将一颗软磁体子弹放置在靠近开关的端口, 打开充电开关, 当电容器充好电后, 打开开关发射, 子弹快速弹射出去) 该验证系统虽为简化模型, 但完整展示了电磁弹射的核心技术特征。通过调节电容配置、优化轨道结构 (引入分段供电技术)、改进弹射体气动外形, 可将弹射效率提升至 35% 以上, 为未来研发兆焦耳级舰载电磁弹射系统提供基础实验数据, 解决电磁兼容性优化以及多级同步加速等关键技术难题。



图 11 模拟超级电容器储能的电磁炮的组装

4 结论

本研究成功构建了 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合气凝胶，通过结构与组分优化实现了优异的电化学性能。研究表明，以 ZIF-67 为前驱体原位转化形成的花状 NiCo-LDH 与 MnOOH 纳米棒协同作用，这有效抑制了石墨烯片层的堆叠，构建出具有多级孔道的三维导电网络。该结构不仅增加了活性位点数量，同时显著提升了电极材料中离子与电子的传输动力学性能。电化学测试结果表明，复合材料同时具备高比电容和优异倍率性能，其电荷转移电阻显著低于单一组分材料。这种通过多元协同策略构建的新型电极材料，解决了传统石墨烯基材料比表面积低和活性物质易聚集的问题，为开发高功率密度储能器件提供了新思路，在电磁弹射等需要快速充放电特性的先进储能系统中展现出重要的应用价值。

5 进一步研究方向和规划

本研究成功构建了兼具多级孔道结构和多重组分协同效应的 GO/MnOOH/ZIF-67 三元复合气凝胶，其显著抑制石墨烯堆叠、实现高效离子传输与电子传导的特性，在材料层面已表现出高比电容、优异倍率性能和极低内阻等突出优势，具备显著的创新性和进一步开发为实用器件的必要性。

基于现有成果，下一步研究将着力推进材料向器件化与集成化应用转化：初期重点围绕柔性全固态器件构建、非对称体系设计及极端环境性能评估开展纵深研究，深化基础应用潜力；后期则聚焦于材料放大制备工艺优化、模块化器件集成与原型演示，并针对电磁弹射、新能源等具体场景开展产学研联合验证，最终完成从高性能材料到高可靠性器件的全链条技术覆盖。

参考文献

- [1] 王婧贤, 电磁弹射的发展和应用前景, 中国设备工程 (12) (2018) 153-154.
- [2] 李启国, 超级电容器储能脉冲电源的研究, 2008.
- [3] Q. Zhu, D. Zhao, M. Cheng, J. Zhou, K.A. Owusu, L. Mai, Y. Yu, A New View of Supercapacitors: Integrated Supercapacitors, *Advanced Energy Materials* 9(36) (2019) 1901081. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201901081>.
- [4] S. Seenivasan, S. Adhikari, A.T. Sivagurunathan, D.-H. Kim, Supercapatteries: unlocking the potential of battery-supercapacitor fusion, *Energy & Environmental Science* 18(3) (2025) 1054-1095. <https://doi.org/10.1039/D4EE04348K>.
- [5] J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, *Carbon* 40(8) (2002) 1193-1197. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00266-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00266-4).
- [6] J. Yan, J. Liu, Z. Fan, T. Wei, L. Zhang, High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets, *Carbon* 50(6) (2012) 2179-2188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.028>.
- [7] D. Feng, T. Lei, M.R. Lukatskaya, J. Park, Z. Huang, M. Lee, L. Shaw, S. Chen, A.A. Yakovenko, A. Kulkarni, J. Xiao, K. Fredrickson, J.B. Tok, X. Zou, Y. Cui, Z. Bao, Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance, *Nature Energy* 3(1) (2018) 30-36. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0044-5>.
- [8] B. Ming, J. Li, F. Kang, G. Pang, Y. Zhang, L. Chen, J. Xu, X. Wang, Microwave-hydrothermal synthesis of birnessite-type MnO₂ nanospheres as supercapacitor electrode materials, *Journal of Power Sources* 198 (2012) 428-431. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.003>.
- [9] C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin, Y.-T. Wu, Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors, *Nano Letters* 6(12) (2006) 2690-2695. <https://doi.org/10.1021/nl061576a>.

- [10] H. Guan, L.-Z. Fan, H. Zhang, X. Qu, Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors, *Electrochimica Acta* 56(2) (2010) 964-968. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.078>.
- [11] B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, N.G. Renganathan, Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors, *Journal of Power Sources* 158(2) (2006) 1533-1537. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.013>.
- [12] M. Fu, W. Chen, Y. Lei, H. Yu, Y. Lin, M. Terrones, Biomimetic Construction of Ferrite Quantum Dot/Graphene Heterostructure for Enhancing Ion/Charge Transfer in Supercapacitors, *Advanced Materials* 35(21) (2023) 2300940. <https://doi.org/10.1002/adma.202300940>.
- [13] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science* 332(6037) (2011) 1537-1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>.
- [14] M. Fu, Z. Zhu, Q. Zhuang, Z. Zhang, W. Chen, Q. Liu, In situ growth of manganese ferrite nanorods on graphene for supercapacitors, *Ceramics International* 46(18, Part A) (2020) 28200-28205. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.319>.
- [15] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews* 39(1) (2010) 228-240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>.
- [16] G.C. Lama, C. Santillo, F. Recupido, J. Liu, L. Verdolotti, R. Marzella, T. Polichetti, S. Kaciulis, M. Lavorgna, Autoclave-mediated reduction of graphene oxide for enhanced conductive films, *Applied Surface Science* 657 (2024) 159741. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159741>.
- [17] D. Sheberla, J.C. Bachman, J.S. Elias, C.-J. Sun, Y. Shao-Horn, M. Dincă, Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance, *Nature Materials* 16(2) (2017) 220-224. <https://doi.org/10.1038/nmat4766>.
- [18] L. Xu, Y. Li, M. Li, N. Yu, W. Wang, F. Wei, J. Qi, Y. Sui, L. Li, L. Zhang, Mo-

- doped NiCo-LDH nanoflower derived from ZIF-67 nanosheet arrays for high-performance supercapacitors, *Journal of Energy Storage* 77 (2024) 109781. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109781>.
- [19] Y. Zhang, Z. Hu, Y. An, B. Guo, N. An, Y. Liang, H. Wu, High-performance symmetric supercapacitor based on manganese oxyhydroxide nanosheets on carbon cloth as binder-free electrodes, *Journal of Power Sources* 311 (2016) 121-129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.017>.
- [20] B. Wu, Q. Qi, L. Liu, Y. Liu, J. Wang, Wearable Aerogels for Personal Thermal Management and Smart Devices, *ACS Nano* 18(14) (2024) 9798-9822. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c00967>.
- [21] T. Wang, M.-C. Long, H.-B. Zhao, B.-W. Liu, H.-G. Shi, W.-L. An, S.-L. Li, S.-M. Xu, Y.-Z. Wang, An ultralow-temperature superelastic polymer aerogel with high strength as a great thermal insulator under extreme conditions, *Journal of Materials Chemistry A* 8(36) (2020) 18698-18706. <https://doi.org/10.1039/D0TA05542E>.
- [22] S. Chandrasekaran, D. Lin, Y. Li, M.A. Worsley, Aerogels, additive manufacturing, and energy storage, *Joule* 7(5) (2023) 866-883. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.03.021>.
- [23] X. Bi, Y. Shi, S. Ge, B.B. Xu, X. Li, X. He, R. Huang, 3D macroporous Ti₃C₂T_x MXene/cellulose nanofibre/rGO hybrid aerogel electrode with superior energy density, *Advanced Composites and Hybrid Materials* 7(2) (2024) 65. <https://doi.org/10.1007/s42114-024-00877-8>.
- [24] W. Yang, W. Yang, J. Zeng, Y. Chen, Y. Huang, J. Liu, J. Gan, T. Li, H. Zhang, L. Zhong, X. Peng, Biopolymer-based gel electrolytes for electrochemical energy Storage: Advances and prospects, *Progress in Materials Science* 144 (2024) 101264. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101264>.
- [25] Y. Lv, F. He, R. Ding, N. Wu, T. Liu, J. Wang, Design of the Thermal Restructured Carbon-Inorganic Composite Aerogel for Efficient Thermal Protection of Aero-Engines, *ACS Applied Materials & Interfaces* 14(33) (2022) 38185-38195. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c09891>.
- [26] S. Milovanovic, D. Markovic, I. Jankovic - Castvan, I. Lukic, Cornstarch aerogels

- with thymol, citronellol, carvacrol, and eugenol prepared by supercritical CO₂-assisted techniques for potential biomedical applications, *Carbohydrate Polymers* 331 (2024) 121874. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.121874>.
- [27] M. Mahmoudpour, J.E.-N. Dolatabadi, M. Hasanzadeh, J. Soleymani, Carbon-based aerogels for biomedical sensing: Advances toward designing the ideal sensor, *Advances in Colloid and Interface Science* 298 (2021) 102550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102550>.
- [28] X. Zhang, J. Zhou, Y. Zheng, H. Wei, Z. Su, Graphene-based hybrid aerogels for energy and environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 420 (2021) 129700. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129700>.
- [29] D. Kuruahmet, A. Guler, S. Yildirim, M.M. Singil, H. Gungor, E. Uzun, E. Alkan, M.O. Guler, H. Akbulut, Graphene aerogel based positive electrode for lithium ion batteries, *Journal of Energy Storage* 88 (2024) 111479. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111479>.
- [30] N. Luo, Y.-y. Zhang, H. Zhang, T.-l. Liu, Y. Wang, F. Chen, Q. Fu, Electromagnetic interference shielding performance of lightweight aramid nanofiber/graphene composite aerogels, *Journal of Materials Chemistry A* 12(17) (2024) 10359-10368. <https://doi.org/10.1039/D3TA07473K>.
- [31] K. Xiao, W. Zhang, M. Zhu, Q. Yin, A. Fortunelli, W.A. Goddard III, X. Wu, Dynamical Performance of Graphene Aerogel with Ductile and Brittle Characteristics, *Advanced Functional Materials* 34(29) (2024) 2401473. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202401473>.
- [32] L. Cao, C. Wang, Y. Huang, Structure optimization of graphene aerogel-based composites and applications in batteries and supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 454 (2023) 140094. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140094>.
- [33] Z. Liao, J. Cheng, J.-H. Yu, X.-L. Tian, M.-Q. Zhu, Graphene aerogel with excellent property prepared by doping activated carbon and CNF for free-binder supercapacitor, *Carbohydrate Polymers* 286 (2022) 119287. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119287>.

- [34] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing, High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method, *Scientific Reports* 6(1) (2016) 36143. <https://doi.org/10.1038/srep36143>.
- [35] X. Zhao, Q. Ma, K. Tao, L. Han, ZIF-Derived Porous CoNi₂S₄ on Intercrosslinked Polypyrrole Tubes for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ACS Applied Energy Materials* 4(4) (2021) 4199-4207. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00516>.
- [36] H. Kuang, H. Zhang, X. Liu, Y. Chen, W. Zhang, H. Chen, Q. Ling, Microwave-assisted synthesis of NiCo-LDH/graphene nanoscrolls composite for supercapacitor, *Carbon* 190 (2022) 57-67. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.097>.
- [37] Y. Cao, Y. Xiao, Y. Gong, C. Wang, F. Li, One-pot synthesis of MnOOH nanorods on graphene for asymmetric supercapacitors, *Electrochimica Acta* 127 (2014) 200-207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.025>.
- [38] S.P. Varghese, B. Babu, V. Surendran, D. Damien, R. Antony, M.M. Shaijumon, γ -MnOOH-graphene nanocomposite as promising anode material for Li-ion capacitors, *Journal of Energy Storage* 47 (2022) 103636. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103636>.
- [39] Y. Wang, J. Lu, Y. Zhao, H. Lv, Z. Zhou, H. Wei, Z. Chen, Well-designed sophisticated structure of sandwich-like CC@NiAl-LDH@GO@NiCo-LDH material with unique advantages for high performance and practicality hybrid quasi-solid-state supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science* 609 (2022) 114-129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.128>.
- [40] S. Yadav, A.S. Ghrera, A. Devi, A novel composite based on NiCo₂O₄@NG/MnOOH nanorods for high-performance supercapacitor electrodes, *Journal of Energy Storage* 56 (2022) 105949. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105949>.
- [41] Y. Liu, W. Li, J. Li, H. Shen, Y. Li, Y. Guo, Graphene aerogel-supported and graphene quantum dots-modified γ -MnOOH nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *RSC Advances* 6(49) (2016) 43116-

43126. <https://doi.org/10.1039/C6RA04695A>.

- [42] C. Zhang, L. Zhang, Q. Liu, Y. Ding, L. Cheng, M. Wu, Z. Li, Enhanced interfacial electron transfer by constructing NiCo-LDH hollow nanocages decorated N-doped graphene quantum dots heterojunction for high-performance supercapacitors, *Applied Surface Science* 602 (2022) 154352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154352>.
- [43] T. Nakkhong, T. Inprasit, A. Pangoon, Zeolite imidazole framework-67 (ZIF-67)/phosphorus-doped carbon nanofiber hybrid materials for binder-free supercapacitor electrodes, *Chemical Engineering Journal* 497 (2024) 154655. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154655>.
- [44] L. Liu, L. Fang, F. Wu, J. Hu, S. Zhang, H. Luo, B. Hu, M. Zhou, Self-supported core-shell heterostructure MnO₂/NiCo-LDH composite for flexible high-performance supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds* 824 (2020) 153929. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153929>.
- [45] C. Lai, Y. Guo, H. Zhao, H. Song, X. Qu, M. Huang, S.W. Hong, K. Lee, High-performance double “ion-buffering reservoirs” of asymmetric supercapacitors enabled by battery-type hierarchical porous sandwich-like Co₃O₄ and 3D graphene aerogels, *Advanced Composites and Hybrid Materials* 5(3) (2022) 2557-2574. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00532-0>.
- [46] Y. Gao, S. Zheng, H. Fu, J. Ma, X. Xu, L. Guan, H. Wu, Z.-S. Wu, Three-dimensional nitrogen doped hierarchically porous carbon aerogels with ultrahigh specific surface area for high-performance supercapacitors and flexible micro-supercapacitors, *Carbon* 168 (2020) 701-709. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.063>.
- [47] P.A.K. Reddy, H. Han, K.C. Kim, S. Bae, Synthesis of ZIF-67-derived CoS₂@graphitic carbon/reduced graphene oxide for supercapacitor application, *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144608>.
- [48] W. Liang, M. Wang, C. Ma, J. Wang, C. Zhao, C. Hong, NiCo-LDH Hollow Nanocage Oxygen Evolution Reaction Promotes Luminol

Electrochemiluminescence, Small 20(11) (2024) 2306473.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.202306473>.

- [49] Z. Ma, F. Jing, Y. Fan, L. Hou, L. Su, L. Fan, G. Shao, High-Stability MnOx Nanowires@C@MnOx Nanosheet Core-Shell Heterostructure Pseudocapacitance Electrode Based on Reversible Phase Transition Mechanism, Small 15(20) (2019) 1900862.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201900862>.

- [50] Y. Han, T. Wang, T. Li, X. Gao, W. Li, Z. Zhang, Y. Wang, X. Zhang, Preparation and electrochemical performances of graphene/polypyrrole nanocomposite with anthraquinone-graphene oxide as active oxidant, Carbon 119 (2017) 111-118.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.030>.

- [51] A.A. Lobinsky, V.P. Tolstoy, Synthesis of γ -MnOOH nanorods by successive ionic layer deposition method and their capacitive performance, Journal of Energy Chemistry 26(3) (2017) 336-339.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.04.015>.

- [52] P.S. Dighe, R.S. Redekar, N.L. Tarwal, P.B. Sarawade, Unveiling the performance of nickel cobalt-layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite for high performance aqueous supercapacitor, Journal of Power Sources 634 (2025) 236474. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236474>.

- [53] Y. Liu, Y. Wang, C. Shi, Y. Chen, D. Li, Z. He, C. Wang, L. Guo, J. Ma, Co-ZIF derived porous NiCo-LDH nanosheets/N doped carbon foam for high-performance supercapacitor, Carbon 165 (2020) 129-138.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.084>.

- [54] D. Aliyari, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Assessment of synthesis conditions on the corrosion inhibitive features of ZIF-67 MOF, Surface and Coatings Technology 474 (2023) 130060.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130060>.

- [55] P. Yin, G. Wu, X. Wang, S. Liu, F. Zhou, L. Dai, X. Wang, B. Yang, Z.-Q. Yu, NiCo-LDH nanosheets strongly coupled with GO-CNTs as a hybrid electrocatalyst for oxygen evolution reaction, Nano Research 14(12) (2021) 4783-

4788. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3424-x>.

- [56] F. Chen, J. Li, Y. Shao, Z. Zhu, T. Shen, K. Chen, Y. Chen, Y. Chen, ZIF-67 wraps Ni-Mn LDHs nanosheets to enhance the capacitive contribution of supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 507 (2025) 160454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160454>.
- [57] W.-L. Song, X. Li, L.-Z. Fan, Biomass derivative/graphene aerogels for binder-free supercapacitors, *Energy Storage Materials* 3 (2016) 113-122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.010>.
- [58] H. Jia, M. Wang, M. Feng, G. Li, L. Li, Y. Liu, Synergistic enhancement of supercapacitor performance: Modish designation of BPQD modified NiCo-LDH/NiCo₂S₄ hybrid nanotube arrays with improved conductivity and OH⁻ adsorption, *Chemical Engineering Journal* 484 (2024) 149591. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149591>.
- [59] W. Qin, J. Li, X. Liu, N. Zhou, C. Wu, M. Ding, C. Jia, Formation of needle-like porous CoNi₂S₄-MnOOH for high performance hybrid supercapacitors with high energy density, *Journal of Colloid and Interface Science* 554 (2019) 125-132. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.010>.
- [60] H. Watanabe, S. Omoto, Y. Hoshi, I. Shitanda, M. Itagaki, Electrochemical impedance analysis on positive electrode in lithium-ion battery with galvanostatic control, *Journal of Power Sources* 507 (2021) 230258. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230258>.
- [61] H. Liang, J. Lin, H. Jia, S. Chen, J. Qi, J. Cao, T. Lin, W. Fei, J. Feng, Hierarchical NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH hybrid electrodes on carbon cloth for excellent supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A* 6(31) (2018) 15040-15046. <https://doi.org/10.1039/C8TA05065A>.
- [62] X. Cao, M. Yuan, C. Ding, X. Tang, Rapid synthesis of MnS/NiCo-LDH heterostructures for high-performance supercapacitors, *New Journal of Chemistry* 47(21) (2023) 10245-10254. <https://doi.org/10.1039/D3NJ01225E>.
- [63] K. Le, M. Gao, D. Xu, Z. Wang, G. Wang, G. Lu, W. Liu, F. Wang, J. Liu, In situ transformation of ZIF-67 into hollow Co₂V₂O₇ nanocages on graphene as a high-

performance cathode for aqueous asymmetric supercapacitors, *Inorganic Chemistry Frontiers* 7(19) (2020) 3646-3656.
<https://doi.org/10.1039/D0QI00730G>.

- [64] X. Li, H. Wu, C. Guan, A.M. Elshahawy, Y. Dong, S.J. Pennycook, J. Wang, (Ni,Co)Se₂/NiCo-LDH Core/Shell Structural Electrode with the Cactus-Like (Ni,Co)Se₂ Core for Asymmetric Supercapacitors, *Small* 15(3) (2019) 1803895.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201803895>.
- [65] S.C. Caroline, A. Ravindran, K. Ghosh, S.K. Batabyal, Growth of Succulent Shaped Fluorine Incorporated Ni—Co LDH (F-NiCo(OH)₂): Elevating Supercapacitor Efficiency, *Small* 21(34) (2025) 2411641.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.202411641>.
- [66] D. Jia, D. Jiang, Y. Zheng, H. Tan, X. Cao, F. Liu, L. Yue, Y. Sun, J. Liu, Electrochemical synthesis of NiCo layered double hydroxide nanosheets decorated on moderately oxidized graphene films for energy storage, *Nanoscale* 11(6) (2019) 2812-2822. <https://doi.org/10.1039/C8NR08869A>.
- [67] S. Yang, X. Song, P. Zhang, L. Gao, A MnOOH/nitrogen-doped graphene hybrid nanowires sandwich film for flexible all-solid-state supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A* 3(11) (2015) 6136-6145.
<https://doi.org/10.1039/C4TA07186G>.
- [68] D. Liu, J. Wang, M. Wang, R. Sultana, L. Cui, X. Zhang, Y. Han, GO based nanocomposite hydrogel enabled high performance wearable all-solid supercapacitor based on hierarchical structure electrodes derived from ZIF-67, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 961 (2024) 118236.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118236>.
- [69] S. Sundriyal, V. Shrivastav, S. Mishra, A. Deep, Enhanced electrochemical performance of nickel intercalated ZIF-67/rGO composite electrode for solid-state supercapacitors, *International Journal of Hydrogen Energy* 45(55) (2020) 30859-30869. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.075>.

致谢

本研究的选题来源于一次偶然的机会了解到我国最先进的航母福建舰上不同寻常的舰载机发射方式——电磁弹射。这是我国军工科技迈出的重要一步，同时也深深地吸引了我。在阅读了不少科普文章后，了解到我国的电磁弹射技术由超级电容器提供供能基础。于是我将目光投向超级电容器，发现它的应用远不止于此，从舰载机电磁弹射到新能源风力发电再到集成电路都有它的身影，彰显出超级电容器在储能系统的重要地位。

查阅大量文献后我发现，现在学术界已经研究出了数不胜数的超级电容器电极材料，然而多数的电化学性能并不理想。于是，设计一种应用于高性能的超级电容器电极材料这个大胆的念头从我的脑中冒出。我向指导老师张育新教授和陈沁萌老师提出了这个想法，两位老师都十分支持我开展更多研究。在他们的耐心地指导和帮助下，我完成了本研究。

本研究的主要内容 by 作者伍承汉完成，包括选题确定、文献查阅与学习、实验设计与实施、电化学性能测试、数据分析、研究反思与论文撰写。表征测试由重庆大学电子显微镜中心和明月湖实验室完成。

值此本文完成之际，谨向所有为本研究提供帮助的人致以诚挚的谢意。首先，我要感谢我的指导老师，重庆大学材料科学与工程学院张育新教授和重庆市育才中学校陈沁萌老师。老师们的渊博学识与宝贵经验，为我的研究提供了巨大支持，令我助益良多。从选题的确定，到理论知识学习与实验方案设计，再到电化学性能测试、表征测试数据分析以及论文撰写，他们为我提供了专业而全面的指导，同时也让我深刻理解了开展科学研究的求是精神与严谨品质，为我将来的学习道路奠定了坚实的基础。

其次，我要感谢重庆大学的在读博士生弓小宾师兄。弓师兄在电化学性能测试技术以及科研绘图上为我提供了指导，同时以过来人的角度向我分享了不少科研人的经验并鼓励我克服重重困难继续研究。

另外，感谢重庆大学电子显微镜中心和明月湖实验室的工作人员。他们的专业能力帮助我完成了电极材料的表征测试。

感谢这几个月来奋斗的自己，无数次在学校与重大实验室之间奔波，无数次因为实验和论文熬到深夜，又无数次因为压力崩溃甚至想放弃。最后，一切都过去了，我也迎来了属于我自己的学术果实。

最后，非常感谢我的父母。多亏了他们的资金支持，我才有机会购置材料开展研究；也多亏他们一如既往的鼓励，我才能顺利完成课题。同时也感谢重庆大学其他师兄师姐还有重庆市育才中学校全体老师与同学们，感谢各位一路上的支持与鼓励。