

辐射合成镧系基导电金属有机骨架及其赝电容性能

张凯^{1,2} 颜伟^{1,2} 迟焕哲^{1,4} 龙译文^{1,5} 韩泓炜^{1,5} 吴茂生^{1,4} 张明星³ 吴国忠^{1,2}

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (中国科学院大学 北京 100049)

³ (苏州大学放射医学与辐射防护国家重点实验室 放射医学及交叉研究院(RAD-X)

江苏省高等学校医学协同创新中心 苏州 215123)

⁴ (上海科技大学物质科学与技术学院 上海 201210)

⁵ (兰州大学核科学与技术学院 兰州 730000)

摘要 本研究采用伽马辐射技术合成镧系基导电金属有机骨架 (Ho-HHTP), 并探讨其赝电容性能。粉末X射线衍射证明Ho-HHTP的成功合成。高分辨透射电子显微镜进一步揭示其纳米片状形貌和一维孔道结构。电化学性能测试表明Ho-HHTP的循环伏安曲线呈现典型对称氧化还原峰, 且电荷存储以表面赝电容为主导, 在30 mV/s扫速下赝电容占比达82.18%; 此外, 在1 A/g电流密度下, Ho-HHTP的比电容达215.5 F/g, 且高电流密度下仍保持良好倍率性能。电化学阻抗谱测试表明Ho-HHTP的欧姆阻抗 (~2.5 Ω) 与电荷转移阻抗 (~3.8 Ω) 较低, 且充电过程中电荷转移和离子扩散保持平稳。本研究为镧系基导电MOF的高效合成提供新的策略, 且所合成的Ho-HHTP展现出优异的电化学性能, 为高性能超级电容器的开发提供新型候选材料。

关键词 辐射合成, 镧系元素, 导电MOF, 超级电容器

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0014

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0014

引用该文:

张凯, 颜伟, 迟焕哲, 等. 辐射合成镧系基导电金属有机骨架及其赝电容性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(2): 021508. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0014.

ZHANG Kai, YAN Wei, CHI Huanzhe, *et al.* Radiation synthesis of lanthanide-based conductive metal-organic framework and their pseudocapacitive performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021508. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0014.



基金资助: 国家自然科学基金 (22176194、12305397)、科学挑战专题基金 (TZ2018004) 与新型海水提铀材料设计制备及性能验证研究

第一作者: 张凯, 男, 1998年2月出生, 2023年6月于湘潭大学获得硕士学位, 目前在上海应用物理研究所攻读博士学位, 主要从事无机材料的辐照技术合成

通信作者: 吴国忠, 博士, 研究员, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn; 张明星, 博士, 副教授, E-mail: zhangmx10@lzu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-01-17; 修回 2026-03-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (22176194, and 12305397), Science Challenge Project (TZ2018004), and Design, Preparation and Performance Verification of New Uranium Extraction Materials from Seawater

First author: ZHANG Kai (male) was born in February 1998, and obtained his master's degree from Xiangtan University in June 2023. Now he is a doctoral student at Shanghai Institute of Applied Physics, mainly engaged in the synthesis of inorganic materials by irradiation technology

Corresponding author: WU Guozhong, doctoral degree, researcher, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn; ZHANG Mingxing, doctoral degree, associate professor, E-mail: zhangmx10@lzu.edu.cn

Received 17 January 2026; accepted 15 March 2026

Radiation synthesis of lanthanide-based conductive metal-organic framework and their pseudocapacitive performance

ZHANG Kai^{1,2} YAN Wei^{1,2} CHI Huanzhe^{1,4} LONG Yiwen^{1,5} HAN Hongwei^{1,5}
WU Maosheng^{1,4} ZHANG Mingxing³ WU Guozhong^{1,2}

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

³(State Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, Soochow University, Institute of Radiation Medicine and Interdisciplinary Research (RAD-X), Jiangsu Co-Innovation Center of Medical Sciences, Higher Education Institutions of Jiangsu Province, Suzhou 215123, China)

⁴(School of Physical Sciences and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

⁵(College of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China)

ABSTRACT In this study, a lanthanide-based conductive metal – organic framework (Ho-HHTTP) was synthesized via gamma-ray irradiation technology and systematically evaluated for its pseudocapacitive behavior. Powder X-ray diffraction confirmed the successful synthesis of Ho-HHTTP, while high-resolution transmission electron microscopy revealed its ultrathin nanosheet-like morphology and well-defined one-dimensional channel architecture. Cyclic voltammetry analysis showed typical symmetric redox peaks indicating dominant surface-controlled pseudocapacitive charge storage. Quantitative kinetic analysis revealed that the pseudocapacitive contribution accounted for 82.18% of the total capacitance at a scan rate of 30 mV/s. Electrochemical measurements further demonstrated a high specific capacitance of 215.5 F/g at 1 A/g, along with robust rate capability—retaining substantial capacitance even at elevated current densities. Electrochemical impedance spectroscopy indicated low ohmic resistance ($\sim 2.5\ \Omega$) and charge-transfer resistance ($\sim 3.8\ \Omega$), corroborating efficient interfacial charge transfer and rapid ion diffusion kinetics. Collectively, this work presents a radiation-enabled synthetic route for lanthanide-based conductive MOFs and establishes Ho-HHTTP as a highly promising electrode material for next-generation supercapacitors.

KEYWORDS Radiation synthesis, Lanthanides, Conductive MOF, Supercapacitor

CLC TL13

超级电容器作为一类重要的储能器件，凭借其高功率密度、快速充放电能力和超长循环寿命等显著优势，能够有效弥补传统电容器能量密度低以及二次电池功率密度不足的短板，在电动汽车启停系统、便携电子设备应急供电、智能电网储能等领域展现出广阔的应用前景^[1-2]。根据储能机制的不同，超级电容器主要分为双电层电容器和法拉第赝电容器两类。双电层电容器依靠电极表面与电解质界面间的静电吸附来储存电荷，常采用碳基材料作为电极，但其比电容受限于电极表面可吸附的电荷总量；而法拉第赝电容器则通过电极材料表面或近表面发生快速、可逆的氧化还原反应来实现电荷存储，典型材料包括过渡金属氧化物、氢氧化物等。这类材料虽能提供更高的比电容和能量密度，却普遍面临导电性较差、

循环过程中结构易发生退化等问题^[3-4]。因此，开发兼具高比电容、良好导电性与结构稳定性的新型电极材料，已成为推动超级电容器性能突破的关键研究方向^[5-6]。

镧系金属离子 (Ln^{3+}) 因其高度屏蔽的4f电子层，在与有机配体成键时表现出显著的离子性特征。此外，镧系元素自身丰富且可调的4f电子能级，为精细调控金属有机框架 (MOF) 的能带结构与导电行为提供独特的工具^[7-9]。另一方面，2, 3, 6, 7, 10, 11-六羟基三苯 (HHTTP) 作为一类典型的多齿稠环芳香配体，不仅能够与金属离子形成稳定的配位键，其扩展的 π 共轭骨架也有利于电荷在框架内的快速离域与传输^[10-12]。因此，镧系元素与HHTTP配体相结合构筑MOF，有望通过金属节点与有机配体之间的协同作用，同步优化材

料的导电性与电化学活性, 从而为高性能超级电容器电极材料的设计提供新思路^[13]。此外, MOF的性能与其合成方法密切相关^[14-15]。传统的溶剂热/水热合成通常需要在高温、高压及密闭条件下进行, 不仅过程能耗较高, 且产物的结晶度、缺陷结构等难以精确调控, 一定程度上限制MOF本征性能的提升

辐射合成技术作为一种绿色、高效的材料制备与改性方法, 可在常温常压下实现材料原位生长与精细结构调控。其高能射线与物质相互作用时, 能够瞬时产生大量自由基及激发态分子等高活性物种。这些活性物种可促进金属离子与有机配体间的定向配位, 同时精准引入可控的活性位点, 优化材料的电荷传输效率, 为高性能MOF的制备提供新思路^[16-19]。最近的研究进一步表明, 利用辐射技术可实现金属离子与有机配体的可控配位, 构筑富含缺陷的导电MOF材料, 并显著提升其比电容与循环稳定性^[20]。

本研究将辐射合成技术应用于镧系基导电MOF的制备。在钴-60伽马射线辐照下, 于室温、常压条件下成功合成具有高效电荷传输通道的镧系基晶态多孔材料(Ho-HHTP)。该辐射诱导合成的Ho-HHTP表现出优异的赝电容储能特性。这为镧系基导电MOF的合成提供了新路径, 也为高性能超级电容器电极材料的设计与开发提供新思路。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

五水硝酸钬($\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)采购于阿尔法阿萨尔公司, 2, 3, 6, 7, 10, 11-六羟基三苯(HHTP, 化学式 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$, 99%)购于上海麦克林有限公司。1, 3-二甲基-咪唑烷酮(DMI, 化学式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, 99%), 醋酸钠(化学式 $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, 99%)购于赛默飞世尔公司。商用活性炭(AC)、聚偏二氟乙烯、乙炔黑和N-甲基吡咯烷酮($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$)均出自上海阿拉丁生化技术有限公司。泡沫镍集流体(NF)生产于金川股份有限公司。

1.2 制备Ho-HHTP/NF电极

将1.39 g的 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在15 mL的去离子水中, 溶解完全后得到A溶液。将0.1 g的HHTP溶解到2 mL DMI溶液中, 超声保证粉末完

全溶解, 随后将该溶液加入到A溶液中, 混匀后得到B溶液。75 mg的醋酸钠溶于3 mL去离子水中, 随后加入到B溶液中得到最终的混合溶液^[21]。将溶液置于30 mL的西林瓶中进行钴源辐照处理, 辐照时间为17 h, 累积吸收剂量为200 kGy, 吸收剂量率为11.7 kGy/h。辐照结束后将样品于去离子水、丙酮中清洗3次后, 干燥收集得到黑色样品, 命名为Ho-HHTP。

将Ho-HHTP、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按照8:1:1的质量比充分混合, 使用N-甲基吡咯烷酮进行分散, 形成均匀的浆料。随后将浆料涂覆于1 cm×1 cm×0.2 cm的泡沫镍基底上, 80 °C干燥12 h后得到电极Ho-HHTP/NF, 用于后续电化学测试。经称量后得到极片的活性负载量约为15 mg/cm³。

1.3 物理表征

德国卡尔蔡司公司的扫描电子显微镜(Merlin Compact)及美国FEI公司的透射电子显微镜(FEI Tecnai G2)表征材料的微观形貌。使用日本理学株式会社的D/max 2550 V设备进行粉末X射线衍射(PXRD)分析确定材料晶型结构。此外使用美国Thermo的傅里叶变换拉曼光谱仪(DXR532)及德国耐驰仪器制造有限公司的热重分析仪(TG 209 F3)

1.4 电化学测试

电化学性能测试采用CHI-660E型电化学工作站(辰华仪器, 中国上海), 测试分为三电极体系与两电极体系。三电极体系用于单电极性能评估, 工作电极为Ho-HHTP/NF, 参比电极为Hg/HgO电极, 对电极为Pt电极, 电解液为1 mol/L Na_2SO_4 水溶液, 该体系能精准反映单电极的氧化还原活性与电荷存储能力。两电极体系用于超级电容器器件性能测试。

恒流充放电测试中, 电极材料的比电容(Specific capacitance, C_F , F/g)通过公式(1)计算得出。

$$C_F = i \Delta t / m \Delta V \quad (1)$$

式中: i 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; ΔV 为电压窗口; m 为活性物质质量, g^[22]。

2 结果与讨论

2.1 Ho-HHTP的物理-化学性能表征

粉末X射线衍射(PXRD)图谱(图1(a))显示,样品在特定角度处出现一系列特征衍射峰,分别对应Ho-HHTP的(100)、(200)和(210)晶面。这些峰位与已报道的水热法合成的Ho-HHTP的衍射峰高度吻合,且无杂峰出现,表明所制备材料具有良好的结晶度和相纯度^[21, 23]。傅里叶变换红外光谱(FTIR)进一步从分子振动层面验证了Ho-HHTP的化学组成与配位模式(图1(b))。在 $3\ 200\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的宽吸收峰归属于HHTP中酚羟基(-OH)的伸缩振动。与纯HHTP配体(羟基峰约 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$)相比,该峰略微向低波数移动,表明-OH与 Ho^{3+} 配位后O-H键力常数下降,证实金属-氧配位键的形成^[24-25]。位于 $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 485\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 390\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应HHTP苯环骨架的C=C伸缩振动,峰形完整且无分

裂,说明配体的共轭结构在辐照合成过程中得以保持。此外, $750\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的弱吸收峰可归属为Ho-O配位键的伸缩振动,再次证明Ho-HHMOF的成功合成。热重(TG)曲线表明(图1(c)),Ho-HHTP在升温过程中表现出两个阶段的失重特征:第一阶段(约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)的快速失重主要源于材料表面物理吸附的残留溶剂与去离子水的脱附;第二阶段($100\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)持续而缓慢的失重,对应HHTP有机配体的逐步热分解。由于 Ho^{3+} 与配体间形成的Ho-O配位键增强骨架稳定性,配体的分解过程呈现宽温度区间内的平缓失重,未出现急剧的热分解现象。拉曼光谱(图1(d))显示,位于 $1\ 582\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰归属于HHTP中苯环的G带振动(sp^2 杂化C=C键的伸缩),而 $1\ 350\text{ cm}^{-1}$ 处的弱峰对应于D带(缺陷相关的振动)^[26]。其 I_D/I_G 比值约为0.15,表明材料具有规整的共轭骨架和较低的缺陷密度,与XRD所反映的高结晶性结果相一致。

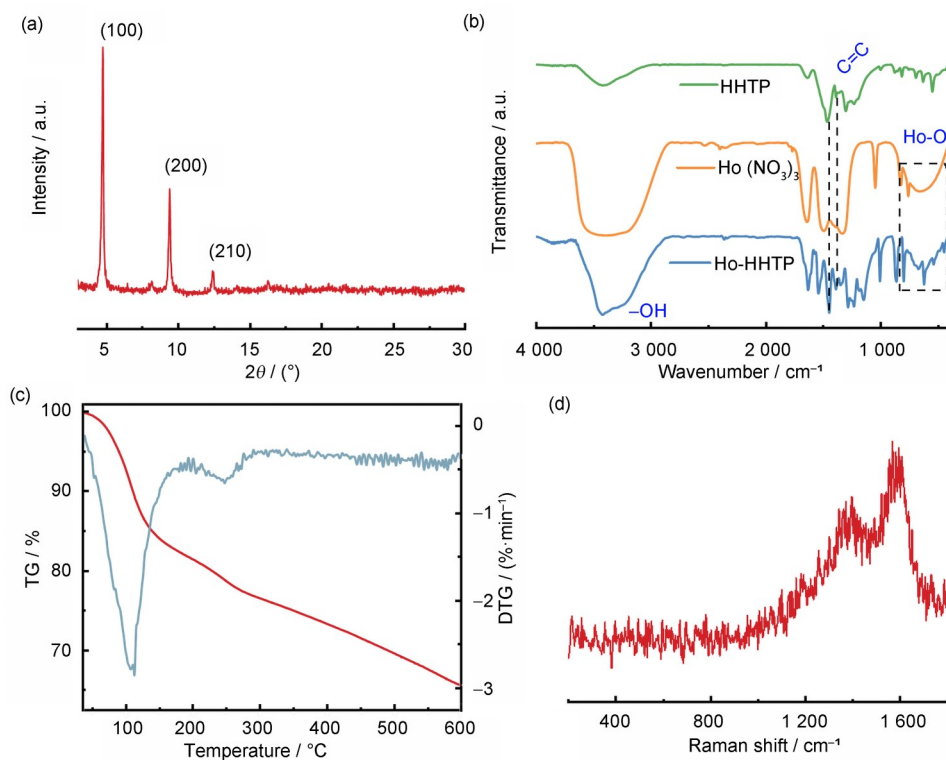


图1 Ho-HHTP的(a)PXRD图谱、(b)FTIR光谱、(c)TG曲线和(d)Raman光谱
Fig.1 The (a) PXRD pattern, (b) FTIR spectrum, (c) TG curve, and (d) Raman spectrum of Ho-HHTP

HRTEM(图2(a)、2(b))进一步分析Ho-HHTP的微观形貌与晶体结构。低倍TEM图像(图2(a))显示,辐射合成的Ho-HHTP呈现均匀的二维纳米片状形貌,分散性良好,未出现明

显团聚,这得益于伽马辐照过程促进金属-配体的配位,从而避免了常规合成中常见的颗粒聚集问题。高倍TEM图像(图2(b))进一步揭示材料的内部结构,可见清晰的层状堆叠特征,层间界

面分明。高分辨图像(图2(c)、2(c₂))中可观察到晶面间距约为1.69 nm的晶格条纹,结合PXRD晶相分析结果,该间距对应于Ho-HHTP的(100)晶面间距^[21]。HHTP配体作为六连接节点,

与Ho³⁺配位后构建出规整的一维孔道结构。能量色散X射线谱(EDS)分析(图2(d))显示Ho、C、O三种元素在材料中均匀分布,无局部富集现象,表明金属离子均匀占据配位节点。

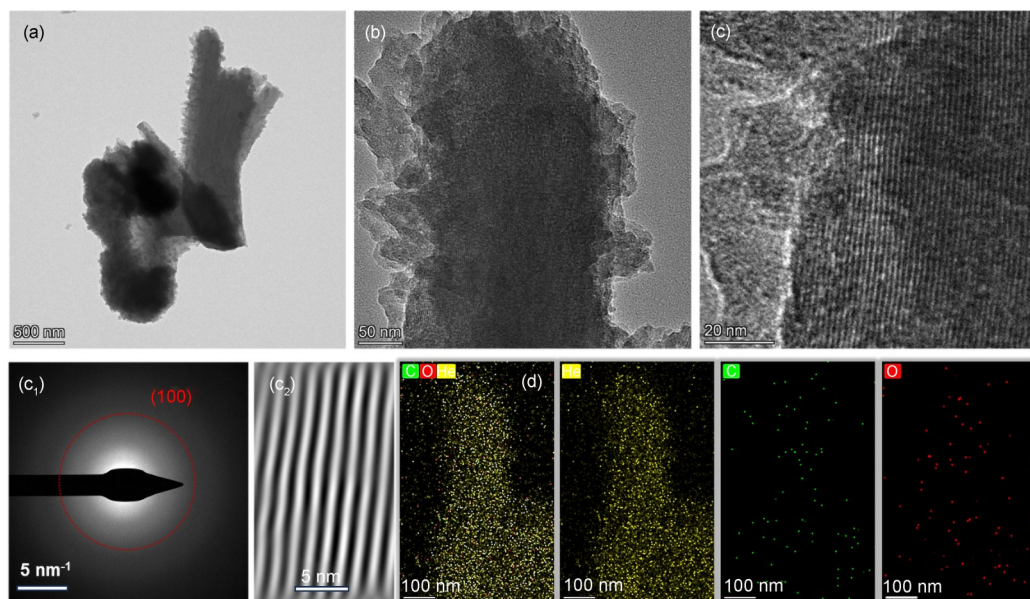


图2 Ho-HHTP的((a)~(b))TEM图像、(c及c₂)HRTEM图像、(c₁)选区电子衍射图和(d)能量色散X射线谱
Fig.2 The TEM images (a - b), HRTEM images (c and c₂), SAED pattern(c₁), and EDS-mapping (d) of Ho-HHTP

2.2 Ho-HHTP电极材料的电化学性能测试

图3展示辐射合成的Ho-HHTP的电化学性能及其动力学特征。在5~100 mV/s扫描速率范围内, Ho-HHTP的循环伏安(CV)曲线均呈现微弱的氧化还原峰(图3(a))^[27],表现出典型的赝电容行为,这源于Ho³⁺与配体之间发生的可逆法拉第反应。其中, HHTP配体上的酚羟基(-OH)可进行可逆的脱氢/加氢反应,实现与醌式结构(C=O)的相互转化,构成该类MOF中有机赝电容的主要活性位点^[28]。尽管Ho³⁺在中性水电解液中自身不易发生显著的价态变化,但其4f轨道可与HHTP的 π 共轭骨架产生电子耦合,从而增强配体氧化还原过程中的电子传输效率。同时,作为金属节点的Ho³⁺也有助于稳定反应中间体,提升赝电容反应的可逆性。随着扫描速率增大, CV曲线仍保持较好的对称性与形状完整性,未出现明显畸变(图3(a)),表明该材料具备优异的电化学可逆性与快速电荷转移能力。这一特性可归因于辐射合成所形成的高导电骨架结构,为法拉第反应提供高效电荷传输通道。

恒电流充放电(GCD)曲线及比电容数据进一步印证Ho-HHTP优异的赝电容性能(图3(b)、

3(c))。不同电流密度下的GCD曲线均呈现近似对称的三角形形状,充放电时间高度匹配,且在充放电中段出现微弱的电压平台,符合赝电容材料的典型特征(图3(b))^[27]。由GCD数据计算的比电容显示,材料在1 A/g电流密度下具有215.5 F/g的高比容量,远高于溶剂热法合成的Ho-HHTP;即使在2 A/g的高电流密度下,其比容量仍可保持在116.8 F/g,容量保持率达54.2%,体现出良好的倍率性能(图3(c))。这主要归因于辐射合成所形成的高结晶度的一维孔道结构,不仅增加可利用的活性位点数量,也显著缩短离子传输路径,确保在大电流充放电过程中法拉第反应依然能高效进行。

电化学阻抗谱(EIS)拟合结果显示(图3(d)),材料的界面电阻(R_s)仅为2.5 Ω ,电荷转移电阻(R_{ct})为3.8 Ω ,二者均处于较低水平。较低的 R_s 源自电极/电解液与材料之间良好的界面接触。而较低的 R_{ct} 值则表明Ho-HHTP内部及其界面的电荷转移阻力极小。这种高效的电荷传输特性有效降低了电化学极化,为法拉第赝电容反应提供了顺畅的动力学通道,从而保证材料高效的能量存储性能。

进一步基于循环伏安测试中峰值电流 (i) 与扫描速率 (v) 之间的关系 ($i=av^b$), 通过拟合 $\lg(i) - \lg(v)$ 曲线得到 Ho-HHTP 的 b 值为 0.834 9 (图 3 (e))。从电荷存储动力学机制看, b 值是区分储能类型的关键参数: 当 $b \approx 1$ 时, 对应表面控制的快速赝电容过程。 $b \approx 0.5$ 则反映扩散控制的电池型行为。计算结果显示, Ho-HHTP 的 b 值明显趋近于 1, 说明其电荷存储以表面控制的赝

电容行为为主, 同时伴随少量扩散过程的贡献^[29]。此外根据拟合得到的赝电容反应速率常数为 0.2×10^{-6} (图 3 (f)), 表明材料具有较高的赝电容反应动力学速率。以上结果证实, 辐射合成的 Ho-HHTP 以表面控制的赝电容为主要储能方式, 并表现出快速的法拉第反应动力学, 能够实现电荷的高效存储与快速释放, 这进一步凸显其作为高性能赝电容电极材料的核心优势。

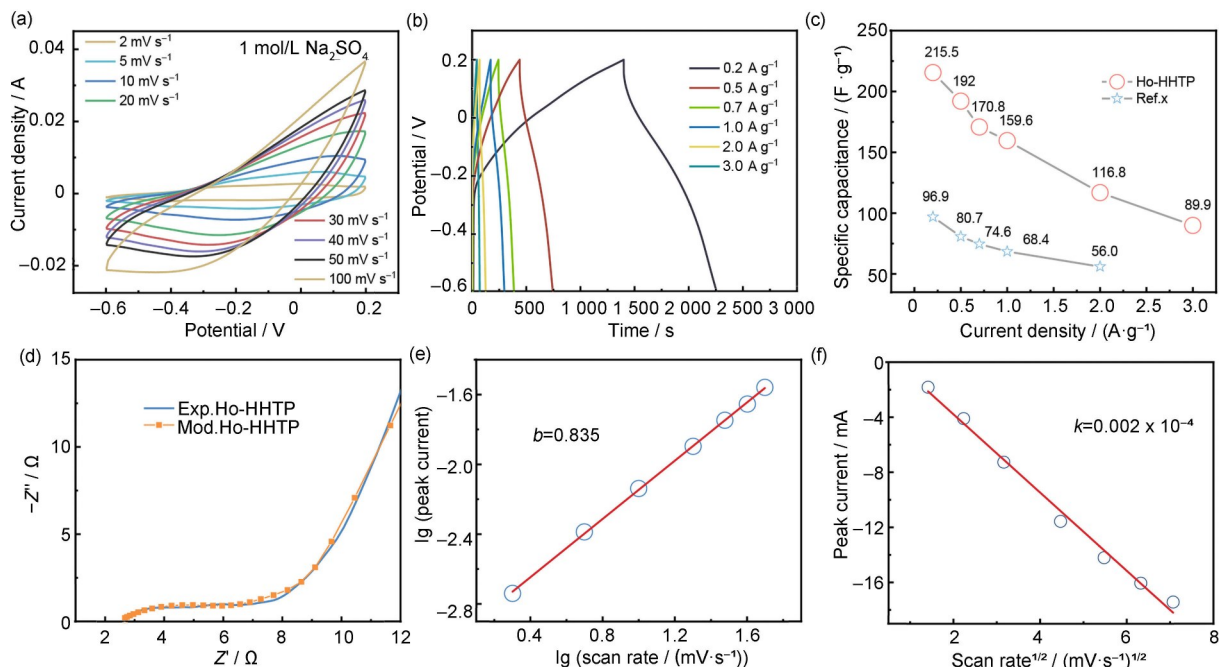


图3 Ho-HHTP/NF 电极材料(a)在不同扫速下的循环伏安曲线图;(b)不同电流密度下的恒电流充放电图;(c)根据恒电流充放电图计算得到的比电容值;(d)能奎斯特曲线;(e,f)不同扫速下峰值和扫速的动力学拟合(彩色见网络版)

Fig.3 (a) CV curves under different scan rates; (b) GCD curves under different current densities; (c) specific capacitance values calculated based on GCD; (d) Nyquist plots; (e, f) dynamic fitting process of Ho-HHTP/NF electrode material (color online)

基于Dunn模型, 对Ho-HHTP的电荷存储机制进行量化分析, 将循环伏安曲线中的总电流分解为表面控制的赝电容贡献 (k_1v) 和扩散控制的插层贡献 ($k_2v^{1/2}$), 即 $i=k_1v+k_2v^{1/2}$ ^[30]。拟合结果表明(图4), Ho-HHTP的赝电容贡献随扫描速率升高而显著增加。在低扫描速率 (2 mV/s) 下, 由于离子有充足时间扩散, 扩散控制过程仍占一定比例, 此时赝电容贡献约为 26.72% (图4 (a)); 而当扫描速率提升至 30 mV/s 时, 赝电容贡献高达 82.18% (图4 (e)), 表明电荷存储已完全由表面控制的快速反应主导。这一变化趋势印证了其优异的电化学动力学响应特性。

图5通过原位电化学阻抗谱(EIS)及其对应的Bode图与 R_s/R_{ct} 值的变化曲线, 系统分析 Ho-HHTP 在 0.6 V 至 -0.2 V 充电过程中电极/电解液界

面的动态演变行为。Nyquist 图的高频区交点在整个充电区间内保持稳定 (图 5 (a)), 对应图 5 (d) 中 2.0~2.5 Ω 的低欧姆阻抗 (R_s)。这表明电极与集流体之间接触良好, 电解液浸润充分, 且材料本体结构在充电过程中保持稳定, 为氧化还原反应提供可靠的电荷传输基底。中频区半圆的尺寸变化反映电荷转移阻抗 (R_{ct}) 的动态演变: 在充电初期 (-0.6~-0.4 V), R_{ct} 值从 846.1 Ω 迅速下降至 308.5 Ω , 对应酚羟基在低电位下的初步活化与脱氢转化过程, 为电荷转移提供丰富的通道。在充电中期 (-0.4~0.0 V), R_{ct} 值维持在 148.7~6.3 Ω 的较低水平, 表明酚羟基氧化反应进入活跃阶段, 大量 -OH 转化为 C=O, 在界面形成稳定的电荷传输层, 同时一维孔道结构缩短的离子路径进一步降低转移阻力。至充电后期 (0.0~0.2 V),

R_{ct} 值进一步下降并稳定在约 5.8Ω ，这主要源于醌基在电极表面积累导致离子扩散浓度梯度增大，促进界面传荷过程。低频区曲线呈现接近 45° 的倾斜直线，表明电解液离子在材料内部的半无限扩散过程保持稳定^[31-32]。

图 5 (b) 的 Bode 图相频响应反映不同频率区间所对应的物理过程：高频区（约 $10^3 \sim 10^5$ Hz）主要对应电极/电解液界面的快速电荷转移；中频区（ $10^0 \sim 10^2$ Hz）与氧化还原反应中的电荷传递过程相关；低频区（ < 1 Hz）则对应于电解液离子在材料内部的缓慢扩散行为^[33]。从相位角随频率的变化可以看出，在不同充电电位（ $-0.6 \sim 0.2$ V）下，中频区均出现明显的相位角峰值，该峰对应 Ho-HHTP 中 HHTP 配体酚羟基（ $-\text{OH}$ ）与醌基（ $\text{C}=\text{O}$ ）可逆转化所涉及的电荷转移过程。在 -0.2 V 时相位峰最为显著，表明此电位下氧化还原反应最为活跃，电荷转移更为平稳。在低频区（ $0.01 \sim 1$ Hz），所有电位下的相位角均接近 -45° ，反映出电解液离子在材料内部的扩散行为。该区域相位角数值较低且变化平缓，说明离子扩散过程稳定，未出现明显的扩散受阻现象。即使在充电后期（ $0.0 \sim 0.2$ V）醌基逐渐积累的情况下，离子仍能顺利扩散至活性位点，表明材料结构具有良好的离子可及性。

在图 5 (c) 的 Bode 图幅频特性曲线中，纵坐

标 $\lg|Z|$ 反映材料对电流的阻碍程度，其数值越低，表明电荷或离子传输越容易^[33]。在高频区（ $10^3 \sim 10^5$ Hz），阻抗主要由欧姆过程主导，该区间的阻抗模值 $|Z|$ 始终维持在较低水平（与图 5 (d) 中 $R_s \approx 2.0 \sim 2.5 \Omega$ 一致），且不随充电电位明显波动，表明辐射合成的 Ho-HHTP 与泡沫镍集流体之间接触紧密、电解液浸润性良好，在充电过程中未发生界面剥离。在中频区（ $10^0 \sim 10^2$ Hz），曲线呈现明显的阻抗平台，对应电荷转移阻抗（ R_{ct} ）的主导区域。在充电中期（ $-0.4 \sim 0.0$ V）， $|Z|$ 值降至最低，说明此阶段酚羟基的氧化反应最为活跃。低频区（ < 1 Hz）的 $|Z|$ 随频率降低呈近似线性上升，斜率接近 1，符合半无限扩散的特征，表明电解液离子在 Ho-HHTP 内部的扩散过程平稳，Ho-HHTP 的一维孔道结构有效缩短离子传输路径。图 5 (d) 中 R_s 与 R_{ct} 值的定量变化进一步验证上述机制。 R_s 值在整个充电过程中无明显波动，证明辐射诱导的原位生长结构具有优异的电化学稳定性，并避免了因使用黏结剂可能引入的额外接触电阻。 R_{ct} 值则呈现先显著下降、后趋于稳定、末期轻微上升的趋势，与酚羟基逐步氧化、反应进入稳态，以及末期醌基积累的动力学过程完全同步。综上，通过原位 EIS 与 Bode 图的动态分析以及 R_s/R_{ct} 的变化过程，直观揭示 Ho-HHTP 以酚羟基可逆氧化还原为主导的赝电容储能机制。

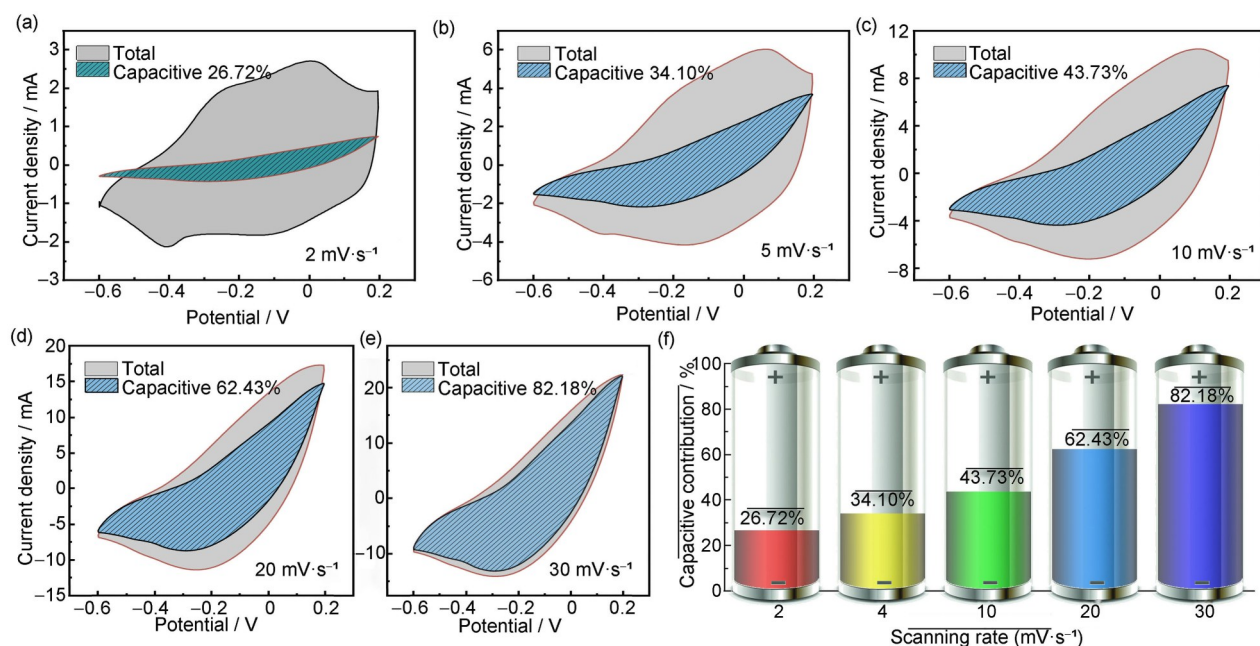


图 4 (a~f) Ho-HHTP/NF 电极材料在 2~30 mV/s 扫速内赝电容占比及统计图
Fig. 4 (a~f) Pseudocapacitance ratio of Ho-HHTP/NF sample at 2~30 mV/s scan rates

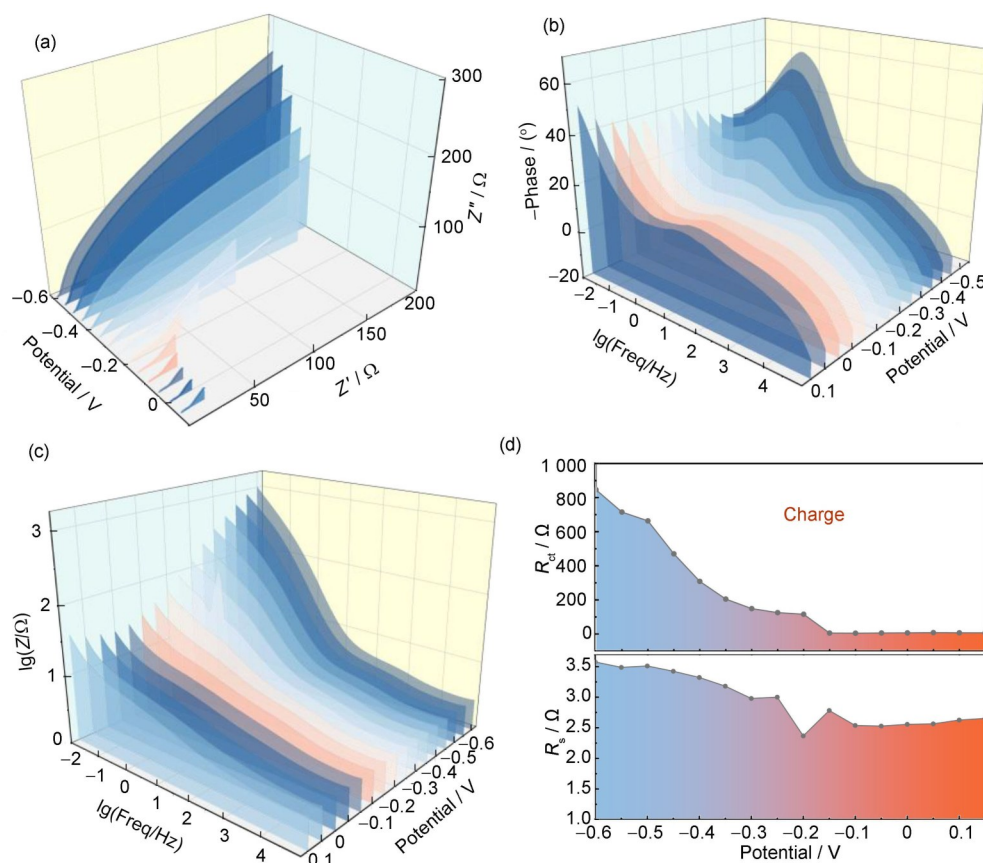


图5 Ho-HHTTP/NF 电极材料的(a)三维EIS图谱,(b)3D Bode相频特性图,(c)Bode幅频特性图和(d)原位测试中的电阻变化
Fig.5 (a) 3D *in situ* nyquist plot, (b) 3D bode phase angle plots, (c) 3D bode magnitude plots, and (d) R_s/R_{ct} during the *in situ* tests of Ho-HHTTP/NF

3 结论

本研究利用辐射技术成功制备出Ho-HHTTP 电极材料,为高性能赝电容材料开发与铜系基导电MOF的合成提供新方案。电化学测试表明,Ho-HHTTP具备典型赝电容特性,CV曲线氧化还原峰对称稳定,1 A/g 电流密度下比电容达215.5 F/g,赝电容占比证实电荷存储以表面快速赝电容反应为主导,低欧姆阻抗与电荷转移阻抗保障平稳的电荷转移,且高电流密度下仍保持良好倍率性能。未来可进一步优化吸收剂量、配体结构及金属中心,深入探究界面电荷转移机制,拓展其在柔性储能器件等领域的应用,为电化学储能技术升级提供更坚实的支撑。

作者贡献声明 张凯负责概念化,文献调查,撰写初稿,软件处理;颜伟负责数据处理,文献调研;龙译文负责撰写准备、软件处理;韩泓炜负责数据处理;吴茂生负责数据测试、表征处理;张明星负责理论指导,撰写终稿,软件处理;吴

国忠负责概念化、理论指导、可行性验证。所有作者均已阅读并同意最终文本。

参考文献

- Guo Y X, Wang K B, Hong Y, *et al.* Recent progress on pristine two-dimensional metal-organic frameworks as active components in supercapacitors[J]. Dalton Transactions, 2021, **50**(33): 11331-11346. DOI: 10.1039/d1dt01729b
- 胡杨,魏旭炎,李久强,等. MXene/氧化石墨烯复合气凝胶的辐射制备及其超级电容器性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087.
- HU Yang, WEI Xuyan, LI Jiuqiang, *et al.* Radiation preparation of MXene/graphene oxide composite aerogel for supercapacitor[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087.
- Raza W, Ali F, Raza N, *et al.* Recent advancements in

- supercapacitor technology[J]. *Nano Energy*, 2018, **52**: 441-473. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013.
- 4 Şahin M E, Blaabjerg F, Sangwongwanich A. A comprehensive review on supercapacitor applications and developments[J]. *Energies*, 2022, **15**(3): 674. DOI: 10.3390/en15030674.
- 5 Gautham Prasad G, Shetty N, Thakur S, *et al.* Supercapacitor technology and its applications: a review [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, **561**(1): 012105. DOI: 10.1088/1757-899X/561/1/012105.
- 6 Zhang K, Zeng H Y, Wang M X, *et al.* 3D hierarchical core-shell structural NiCoMoS@NiCoAl hydrotalcite for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(20): 11213-11224. DOI: 10.1039/d2ta00782g.
- 7 Obeso J L, López-Cervantes V B, Flores C V, *et al.* Ho (III)-based metal-organic framework for water pollution treatment: insights into sensitive phosphate removal and sensing in aqueous solution[J]. *ACS Sustainable Resource Management*, 2024, **1**(4): 661-669. DOI: 10.1021/acssusresmgmt.3c00073.
- 8 Le S K, Jin Q J, Han J A, *et al.* Rare earth element-modified MOF materials: synthesis and photocatalytic applications in environmental remediation[J]. *Rare Metals*, 2024, **43**(4): 1390-1406. DOI: 10.1007/s12598-023-02584-7.
- 9 Meng S Y, Li G, Wang P, *et al.* Rare earth-based MOFs for photo/electrocatalysis[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, **7**(5): 806-827. DOI: 10.1039/D2QM01201D.
- 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 Ed in English)*, 2021, **60**(11): 5612-5624. DOI: 10.1002/anie.202006102.
- 11 Xie Y, Wu X Y, Shi Y X, *et al.* Recent progress in 2D metal-organic framework-related materials[J]. *Small*, 2024, **20**: 2305548. DOI: 10.1002/sml.202305548.
- 12 Li C, Zhang L L, Chen J Q, *et al.* Recent development and applications of electrical conductive MOFs[J]. *Nanoscale*, 2021, **13**(2): 485-509. DOI: 10.1039/D0NR06396G.
- 13 Zhang H L, Yang Y L, Deng Y T, *et al.* Construction of 2D MOF nanosheets with missing-linker defects for enhanced supercapacitor performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **999**: 175049. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175049.
- 14 Li S M, Zhang Y Q, Cheng Q, *et al.* Construction of hierarchical porous two-dimensional Zn-MOF-based heterostructures for supercapacitor applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **968**: 171971. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171971.
- 15 Beka L G, Bu X R, Li X, *et al.* A 2D metal-organic framework/reduced graphene oxide heterostructure for supercapacitor application[J]. *RSC Advances*, 2019, **9** (62): 36123-36135. DOI: 10.1039/C9RA07061C.
- 16 张凯, 颜伟, 吴茂生, 等. 利用 γ 辐照在泡沫镍表面原位合成高循环稳定性及高比电容超级电容器 NiMoO₄ 正极材料[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(6): 060206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0090.
- ZHANG Kai, YAN Wei, WU Maosheng, *et al.* *In situ* synthesis of NiMoO₄ cathode with high cycle stability and high specific capacitance for supercapacitors on nickel foam via gamma irradiation[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42** (6): 060206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0090.
- 17 郭正纲, 田坤遥, 郑红星, 等. 辐射诱导有机-无机杂化材料的制备与性能研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(5): 050101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0047.
- GUO Zhenggang, TIAN Kunyao, ZHENG Hongxing, *et al.* Research progress on the preparation and performance of radiation-induced organic-inorganic hybrid materials [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2025, **43**(5): 050101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0047.
- 18 Chen J C, Zhang M X, Zhang S T, *et al.* Metal-organic Framework@Metal oxide heterostructures induced by electron-beam radiation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, **61**(47): e202212532. DOI: 10.1002/anie.202212532.
- 19 Zhao X F, Chen J C, Mao X Z, *et al.* One-pot synthesis of a mixed-valent copper(I/II)-coordinated covalent organic framework induced by γ -ray radiation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**(26): 12333-12341. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01788.
- 20 Zhang K, Mao X Z, Yan W, *et al.* Radiation-induced *in situ* construction of 2D conductive defect-rich metal-organic frameworks for high-performance supercapacitor

- [J]. Small, 2025, **21**(45): e07135. DOI: 10.1002/sml.202507135.
- 21 Park H R, Jang G, Byun J S, *et al.* Hierarchically structured conductive lanthanide metal organic framework nanorods for ultrastable flexible magnesium ion capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(11): 2417288. DOI: 10.1002/adfm.202417288.
 - 22 Yan W, Liao M C, Luo C W, *et al.* CoAl₂O₄ quantum dots/CoAl-LDH Mott-Schottky heterostructure for enhancing electrochemical properties in supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **514**: 162708. DOI: 10.1016/j.cej.2025.162708.
 - 23 Yang C T, Xiang Y L, Yu Y J. Electronic conductive metal-organic frameworks for aqueous rechargeable zinc-ion battery cathodes: design, progress, and prospects[J]. Carbon Energy, 2025, **7**(7): e70012. DOI: 10.1002/cey2.70012.
 - 24 Prince M, Kanathedath J, Paul F, *et al.* 2D metal-organic framework Cu₃(HHTP)₂ composite electrode for flexible energy storage applications[J]. Journal of Power Sources, 2025, **631**: 236214. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236214.
 - 25 Wu X, Zheng Q, Sun T T, *et al.* Flexible conductive metal-organic framework Cu₃(HHTP)₂ film with high thermoelectric performance for low-grade heat harvesting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, **1039**: 183333. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.183333.
 - 26 Ciria-Ramos I, Neale A R, Hardwick L J, *et al.* Operando Raman and *ex situ* characterization of an iron-based conductive MOF as a negative electrode in Li-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2025, **54**(24): 9714-9725.
 - 27 Gonçalves J M, da Silva M I, Hasheminejad M, *et al.* Recent progress in core@shell sulfide electrode materials for advanced supercapacitor devices[J]. Batteries & Supercaps, 2021, **4**(9): 1397-1427. DOI: 10.1002/batt.202100017.
 - 28 Lee G, Park G, Park S S. Molecular-level pore tuning in 2D conductive metal-organic frameworks for advanced supercapacitor performance[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(43): 29767-29772. DOI: 10.1021/jacs.4c11372.
 - 29 S Mofarah S, Adabifiroozjaei E, Yao Y, *et al.* Proton-assisted creation of controllable volumetric oxygen vacancies in ultrathin CeO_(2-x) for pseudocapacitive energy storage applications[J]. Nature Communications, 2019, **10**(1): 2594. DOI: 10.1038/s41467-019-10621-2.
 - 30 Zhang P P, Wang M C, Liu Y N, *et al.* Dual-redox-sites enable two-dimensional conjugated metal-organic frameworks with large pseudocapacitance and wide potential window[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, **143**(27): 10168-10176. DOI: 10.1021/jacs.1c03039.
 - 31 Liu X, Tong Y, Wu Y J, *et al.* In-depth mechanism understanding for potassium-ion batteries by electroanalytical methods and advanced *in situ* characterization techniques[J]. Small Methods, 2021, **5**(12): e2101130. DOI: 10.1002/smt.202101130.
 - 32 Zhao N, Qin J, Chu L J, *et al.* Heterogeneous interface of Se@Sb@C boosting potassium storage[J]. Nano Energy, 2020, **78**: 105345. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105345.
 - 33 Laschuk N O, Easton E B, Zenkina O V. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry[J]. RSC Advances, 2021, **11**(45): 27925-27936. DOI: 10.1039/d1ra03785d.