

ZIF-67衍生的NiCo-LDH@NF用于高性能超级电容器正极的性能研究

栾婷茜, 李璐*

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年9月15日; 录用日期: 2022年10月8日; 发布日期: 2022年10月14日

摘要

金属有机骨架(MOFs)具有良好的孔隙率和可调节的形态, 是制备高性能层状双氢氧化物(LDHs)的优良牺牲模板。本文首先通过共沉淀方法在泡沫镍上生长的ZIF-67@NF作为模板, 再以乙醇为质子溶剂, 通过溶剂热法成功制备镍钴层状双氢氧化物(NiCo-LDH@NF)。由于所制备NiCo-LDH纳米片相互交错在一起形成大量空隙, 显著缩短了离子的扩散距离; 直接与泡沫镍基底相接触, 大大地提高了NiCo-LDH的导电性。改善的离子、电子输运使得NiCo-LDH@NF复合电极材料在电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时展现出1378.7 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。并且, 在电流密度为 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电容保持率为63.4%。本文报道了一种高性能的LDHs电极材料, 为超级电容器电极材料的开发提供了新的思路。

关键词

离子交换, 超级电容器, 电化学性能

Study on the Performance of ZIF-67 Derived NiCo-LDH@NF as Positive Electrode for High-Performance Supercapacitors

Tingqian Luan, Lu Li*

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Sep. 15th, 2022; accepted: Oct. 8th, 2022; published: Oct. 14th, 2022

*通讯作者。

Abstract

Metal organic frameworks (MOFs) have good porosity and adjustable morphology, which are always used as excellent sacrificial templates to derive high-performance layered double hydroxides (LDHs). In this paper, a ZIF-67 template was first prepared by coprecipitation method using Ni foam as a substrate. And then, NiCo-LDH@NF composite material was synthesized via a solvothermal approach with ethanol as a protic solvent. Because the NiCo-LDH nanosheets interleaved with each other to form a large number of voids, the ion diffusion distance was significantly shortened. And the electrical conductivity of NiCo-LDH is greatly improved by directly contacting the Ni foam substrate. The improved ion and electron transport enables NiCo-LDH@NF composite electrode a high specific capacity of $1378.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and maintain 63.4% capacity at a current density of $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. This work reports a high performance LDHs electrode material, which provides a new idea for the development of electrode materials for supercapacitors.

Keywords

Ion Exchange, Supercapacitor, Electrochemical Performance

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着气候的持续恶化和化石能源消耗的加剧,探索高效、可再生、可持续的能源储存或转换装置已成为迫切需要克服的挑战。超级电容器作为一种典型的储能设备,由于具有充放电速率快、功率密度高、循环寿命长等优点而备受关注[1]。然而,超级电容器的能量密度远低于锂离子电池,这一性能短板也大大阻碍了它在能源市场的普及应用。电极材料是决定超级电容性能的关键因素之一。因此,开发和研究具有高比容量的新型电极材料已成为超级电容器领域的前沿课题[2]。

层状双金属氢氧化物(LDHs),具有独特的层状结构和较大的层间距,为快速的电化学氧化还原反应提供了丰富的活性位点,并且得益于其金属阳离子的多价态,具有很高的理论容量,被认为是一种很有前景的超级电容器赝电容电极材料[3]。特别是NiCo-LDH,由于其 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子尺寸接近,具有良好的协同效应,因此表现出突出的比电容,引起了研究者的极大兴趣。然而,NiCo-LDH的应用受到电导率低、电转移速率慢和不可逆相变的限制,导致其倍率性能和循环稳定性较差[4]。因此,如何对NiCo-LDH进行合理的结构设计,实现电子的快速转移和离子的快速输运,从而提高其电化学性能,是目前亟待解决的关键科学问题。

咪唑分子筛骨架(ZIFs)是由咪唑配体与过渡金属交联组装而成的一系列含氮多孔MOFs,因其优异的形貌和孔结构而被广泛研究,被认为是一种良好的三维空心纳米材料模板或前驱体。受其结构和组成变化的启发,ZIFs可以很容易地、有选择地转化为金属氢氧化物、金属氧化物以及金属硫化物,并能够保持前驱体的初始形态特征。以ZIFs纳米晶体为模板,是一种制备NiCo-LDH纳米材料有效的方法,所制备的NiCo-LDH纳米材料具有独特的中空结构和良好的电化学性能[5]。利用带有碳基体的多孔结构可以

提高离子和电子的输运率，显著缓解体积膨胀引起的结构坍塌。例如 Tanka Mukhiya 等人以 ZIF-67 为自模板合成了嵌有非常小的 Co_3O_4 纳米颗粒的氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)结构，其比容量在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时达到 $238 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [6]。然而，大多数 ZIFs 衍生的多孔材料通常以粉末的形式存在，在制备超级电容器电极过程中添加的聚合物粘结剂不仅增加了制备成本，而且降低了电极材料的电导率。另外，大多数 ZIFs 是在 DMF 或甲醇等有机溶剂中制备的，这不仅提高了成本，还不利于环保[7]。因此，对 ZIF-67 作为电极材料的前驱体进行合理设计，是 ZIF-67 在高性能超级电容器电极材料中应用的关键。

本文首先通过共沉淀方法在泡沫镍上生长的 ZIF-67@NF 作为模板，再以乙醇为质子溶剂，通过溶剂热法成功制备镍钴层状双氢氧化物(NiCo-LDH@NF)。由于所制备 NiCo-LDH 纳米片相互交错在一起形成大量空隙，显著缩短了离子的扩散距离；直接与泡沫镍基底相接触，大大地提高了 NiCo-LDH 的导电性。改善的离子、电子输运使得 NiCo-LDH@NF 复合电极材料在电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时展现出 $1378.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。并且，在电流密度为 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，电容保持率为 63.4%。本文报道了一种高性能的 LDHs 电极材料，为超级电容器电极材料的开发提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. 试剂

泡沫镍、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$)和 2-甲基咪唑购自阿拉丁试剂(上海)有限公司，去离子(DI)水、盐酸和乙醇。

2.2. ZIF-67@NF 的制备

将 16 mmol 2-甲基咪唑溶解于 40 mL 去离子水中，将得到的混合物命名为溶液 A。将 2 mmol 六水合硝酸钴溶解于 40 mL 去离子水中(称为溶液 B)。然后将溶液 B 快速倒入溶液 A 中，室温搅拌 5 min。随即取一块干净的泡沫镍浸入上述溶液中。所得到的溶液在室温下保持静止 4 h。最后，用去离子水和乙醇将紫色的 ZIF-67@NF 洗涤数次，在 50℃ 下干燥 12 h。

2.3. NiCo-LDH@NF 的合成

将 100 mg 六水合硝酸镍溶解在 30 mL 乙醇中。然后，将一片所制备的 ZIF-67@NF 浸入均一的溶液中，并将上述溶液转移到容量为 50 mL 的聚四氟乙烯衬里不锈钢高压釜中，在 120℃ 下反应 4 h 后，取出样品，用乙醇洗涤几次，并在 60℃ 下干燥。改变溶液中加入的六水合硝酸镍的浓度，用类似的方法加入 50 mg、100 mg 和 200 mg 六水合硝酸镍，分别制备了 NiCo-LDH 样品，被标记为 NiCo-LDH-x ($x = 50, 100, 200$)。

2.4. 样品结构和电化学性质表征

通过扫描电子显微镜(SEM, SU70, 日立, 日本)和透射电子显微镜(TEM, FEI, TecnaITF20)对样品的显微形貌进行了表征。该晶体的结构通过 X 射线衍射(XRD)模式(D/max2600, 日本 Rigaku, 日本)进行了表征。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱)采用 Magna560 型 FT-IR 光谱仪，分辨率为 1 cm^{-1} 来确定结构信息。

电化学测量采用 VMP3 电化学工作站(BioLogic, 法国)用标准的三电极电化学装置，以铂片用作对电极， Hg/HgO 作为参比电极，以 6 M 氢氧化钾水溶液作为电解液。在 0~0.5 V 的电压窗口下，以不同密度的电流密度和扫描速率进行了恒流充放电(GCD)测量和循环伏安法(CV)。此外，在 0.01 Hz~200 kHz 的频率范围内测量了电化学阻抗。使用 GCD 曲线来计算质量比电容。公式如下[8]：

$$C_m = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V}$$

这里 C_m 是质量比电容($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)， i 为电流密度($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)， Δt 为放电时间(s)， ΔV 为电位窗口(V)。

3. 结果与讨论

图 1 给出了 ZIF-67/NF、NiCo-LDH-50@NF、NiCo-LDH-100@NF 和 NiCo-LDH-200@NF 样品的 SEM 图像以及 NiCo-LDH-100@NF 样品的 TEM 图像。从图 1(a)可以看出，厚度约为 300 nm 的 ZIF-67 纳米片阵列均匀地覆盖在泡沫镍的表面，并且 ZIF-67 纳米片的表面光滑。然后，通过以 ZIF-67 为前驱体进行了蚀刻和离子交换过程： $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ [9]。同时，ZIF-67 又可以被 H^+ 蚀刻，而 H^+ 浓度的降低将进一步促进水解过程。随后， Co^{2+} 或 Co^{3+} 被 $(\text{NO}_3)^-$ 离子氧化，与 Ni^{2+} 发生共沉淀，最终形成了分布在 ZIF-67 前驱体外表面的 NiCo-LDH 纳米片上层结构。通过加入不同质量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来改变 Ni^{2+} 的浓度，不同质量比得到的 NiCo-LDH@NF 的形貌如图 1(b)~(d) 所示。通过对比可以看出，当加入过量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时，过度蚀刻会使 ZIF-67 的框架和纳米阵列结构被破坏。因此，核壳结构 NiCo-LDH@NF 的形成可以通过加入适当质量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来控制。可以看出，当加入 100 mg 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时，ZIF-67 的骨架结构完整且核壳结构清晰可见。图 1(e) 显示了 NiCo-LDH-100@NF 纳米片的高分辨率透射电镜图像，其中平面间距为 0.22 nm 的晶格条纹与 NiCo-LDH 的(002)晶面很好地对应 [10]。这个结果进一步证明了 NiCo-LDH 的成功合成。此外，图 1(f) 中的选区电子衍射(SAED)图案显示出一些清晰的衍射环，表明 NiCo-LDH 具有多晶特性 [11]。

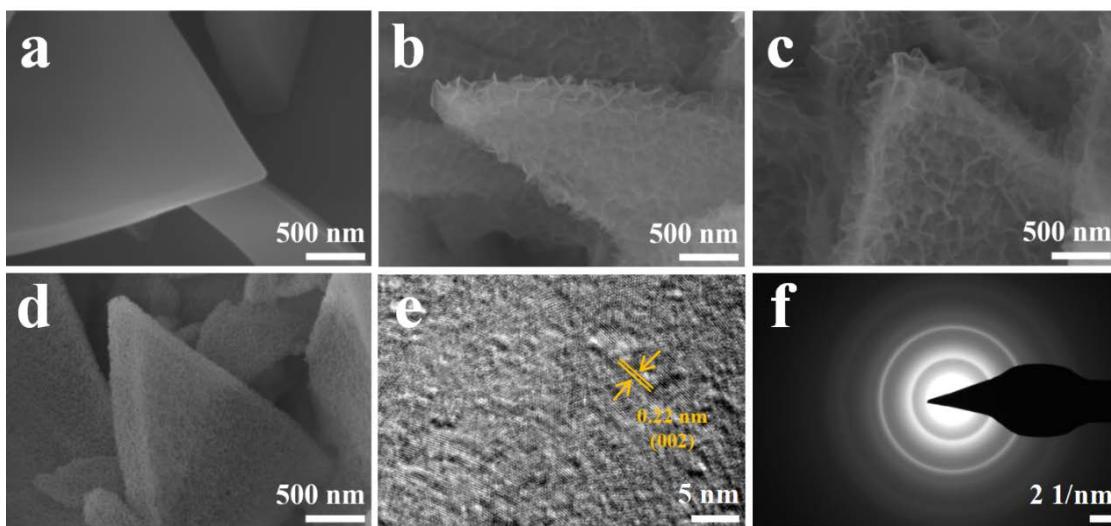


Figure 1. (a)~(d) SEM images of ZIF-67/NF; NiCo-LDH-50@NF; NiCo-LDH-100@NF and NiCo-LDH-200@NF. (e) HRTEM image and (f) Corresponding SAED pattern of NiCo-LDH-100@NF nanosheets

图 1. (a)~(d) ZIF-67/NF; NiCo-LDH-50@NF; NiCo-LDH-100@NF 和 NiCo-LDH-200@NF 的 SEM 图像。(e) NiCo-LDH-100@NF 纳米片的 HRTEM 图像和(f) 相应的 SAED 图样

ZIF-67/NF 和 NiCo-LDH-100@NF 的 XRD 图像如图 2(a) 所示。由于 NF 集流体存在超强衍射峰，导致 ZIF-67 和 NiCo-LDH 的特征峰难以找到。为了证明 ZIF-67 的原位生长，我们刮下 NF 表面的粉末进行 XRD 的表征 [12]。从图中可以看出，ZIF-67 的 XRD 图与之前报道过的 ZIF-67 的 XRD 图具有相似的峰，这表明 ZIF-67 制备成功。离子交换反应后，样品的 XRD 谱在 12.24° , 24.50° 和 33.42° 处有 3 个主峰，分别对应于 NiCo-LDH 的(003)、(006) 和 (012) 平面 [12] [13]。

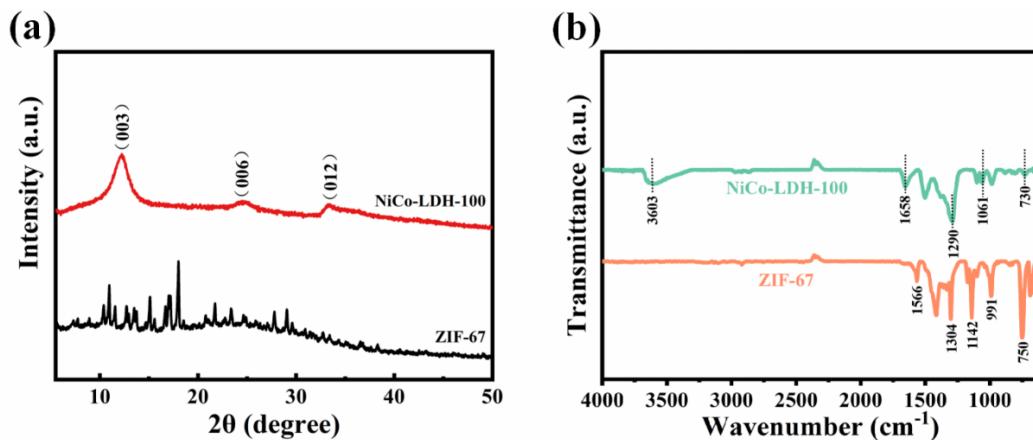


Figure 2. (a) XRD patterns and (b) FTIR spectra of ZIF-67/NF, NiCo-LDH-100@NF
图 2. ZIF-67/NF、NiCo-LDH-100@NF 的(a) XRD 谱图和(b) FTIR 光谱

为了进一步分析 ZIF-67 向 NiCo-LDH 的转变, 对上述两种样品进行傅里叶红外光谱测试分析。光谱记录在 650~4000 cm⁻¹ 范围内, 利用傅里叶红外光谱确定样品的官能团, 测试结果如图 2(b) 所示。ZIF-67/NF 在 750 cm⁻¹ 处的特征峰对应于咪唑环的 C-H 弯曲, 在 1304 cm⁻¹ 处的条带属于 C-O 拉伸。1566 cm⁻¹ 处的吸收峰为 ZIF-67 中 C=N 的变形振动峰[10] [14]。ZIF-67 水热处理后, 991 cm⁻¹ (C-N 拉伸)、1142 cm⁻¹ (C-H 拉伸) 和 1566 cm⁻¹ (C=N 拉伸) 处的频带消失, 而出现的新的频带则归因于 NiCo-LDH-100@NF 在 730 cm⁻¹ 处的 Co-O 或 Ni-O 振动[7]。这一结果与之前分析的 XRD 结果非常一致, 进一步证实了利用 ZIF-67 作为自牺牲模板, 在 NF 上成功制备了 NiCo-LDH。

通过 CV 曲线、GCD 曲线和 EIS 光谱在 6 M 氢氧化钾电解质中评价了 ZIF-67/NF 和不同质量比合成的 NiCo-LDH@NF 电极的电化学性能。图 3(a) 为上述几种电极在电流密度为 1 A·g⁻¹ 下的 GCD 曲线。对于 NiCo-LDH@NF 电极, 所有这些 GCD 曲线都表现出较长的电压平台, 这意味着高比电容。另外, GCD 曲线的对称性表明这些电极具有良好的库仑效率。可以看出, NiCo-LDH-100@NF 电极的放电时间最长, 说明其比电容也最高[15] [16]。其中, ZIF-67/NF、NiCo-LDH-50@NF、NiCo-LDH-100@NF 和 NiCo-LDH-200@NF 电极的比电容分别为 206.4、1119.7、1378.7 和 1279.4 F·g⁻¹。通过适度地离子交换反应获得的 NiCo-LDH-100@NF 电极具有最好的电容性能。这一结果进一步证明了过度蚀刻会破坏 ZIF-67 的框架和纳米阵列结构。为了进一步研究 NiCo-LDH-100@NF 电极材料的电化学行为, 我们测量了在 2~50 mV·s⁻¹ 的扫描速率范围内的一系列 CV 曲线, 并记录在图 3(b) 中。图中, CV 曲线均表现出相似的形状和对称的氧化还原峰, 表明其具有较优越的电化学性。图 3(c) 展示了该电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线, 根据 GCD 曲线计算了不同电流密度下的比电容。电流密度从 1 A·g⁻¹ 增加到 10 A·g⁻¹, NiCo-LDH-100@NF 电极的比电容分别为 1378.7、1262.4、1114.4、1014.0、937.6 和 874.0 F·g⁻¹ 这些结果均说明最佳的镍掺杂具有最高的氢氧根吸附能力, 有利于促进电子和离子的扩散动力学[5]。

EIS 技术可以研究超级电容器电极材料的基本电容行为。为了更好理解电极材料的离子转移和相互作用, 我们在 0.01 Hz 到 100 kHz 的频率范围内进行了 EIS 测试和分析, 测试结果如图 3(d) 所示。Nyquist 曲线反映了电极材料优异的电容特性[17]。显然, 与 NiCo-LDH-x ($x = 50, 200, 300$) 相比, NiCo-LDH-100@NF 电极的 R_s 和 R_{ct} 最小, 说明该电极的电导率更好, 这有利于离子的扩散和电子的快速传输[18] [19]。图 3(e) 展示了所有电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线。随着电流密度增加 10 倍, NiCo-LDH-100@NF 仍然具有 63.4% 的比电容保持率。通过电流密度为 10 A·g⁻¹ 的 3500 次循环的 GCD 测试, 评估了 NiCo-LDH-100 电极长期循环的稳定性。如图 3(f) 所示, NiCo-LDH-100 电极在 3500 次循环

后仍循环稳定, 电容保持率为 51.1%。离子交换反应有效改善了电极的速率性能, 也使其电化学性能均得到了改进[20]。

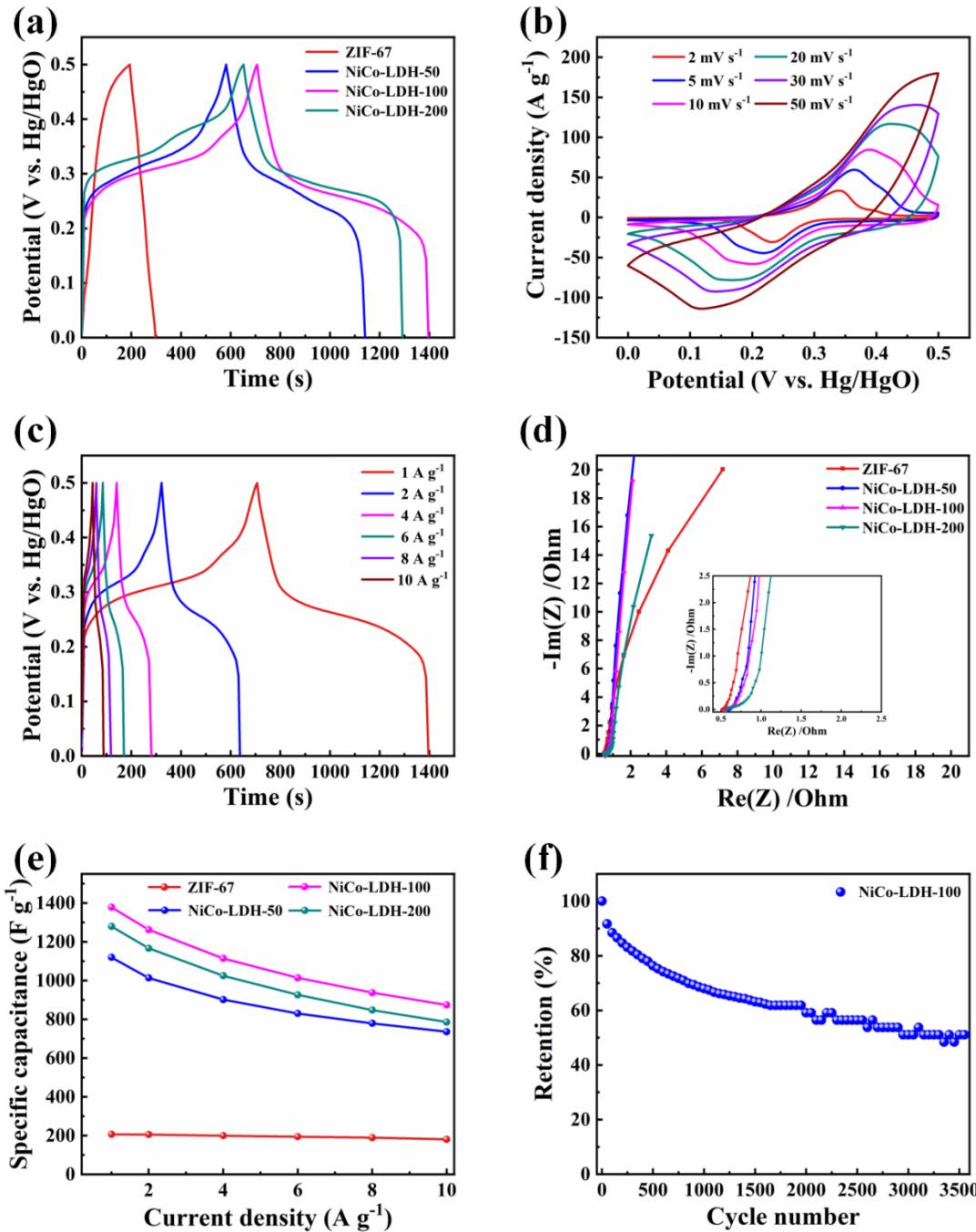


Figure 3. (a) GCD curves at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, (d) EIS spectra (e) specific capacitance versus at different current densities of ZIF-67/NF and NiCo-LDH@NF samples prepared in different proportions; (b) CV curves and (c) GCD curves of NiCo-LDH-100@NF and (f) cycling performance of NiCo-LDH-100@NF electrodes at a current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (3500 charge-discharge cycles)

图 3. (a) ZIF-67/NF 和 NiCo-LDH@NF 样品在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 GCD 曲线; (d) EIS 谱(e)在不同电流密度下的比电容对比关系;NiCo-LDH-100@NF 电极的(b) CV 曲线和(c) GCD 曲线,(f) NiCo-LDH-100@NF 电极在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (3500 次充放电循环)下的循环性能

4. 结论

综上所述，本文通过以 ZIF-67 为牺牲模板合成了一种核壳结构的 NiCo-LDH@NF。在 NF 上原位生长 ZIF-67 并通过离子交换共沉淀过程实现的核壳结构，可以有效促进电荷转移和离子扩散，从而加快氧化还原反应动力学。与其它 Ni 比例合成的 NiCo-LDH@NF 相比，NiCo-LDH-100@NF 具有更好的电化学性能。更重要的是，离子交换反应大大提高了原电极的电导率，也使得 NiCo-LDH@NF 获得了更高的比电容。制备的 NiCo-LDH-100@NF 电极在电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有 $1378.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 较高的比电容，并具有良好的倍率性能(在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时相应的电容保持率为 63.4%)。这里设计的 NiCo-LDH@NF 电极材料将是一个很有前途的储能候选材料。

致 谢

本文作者感谢哈尔滨师范大学研究生创新科研项目(HSDSSCX2021-106)对本论文的资助。

参 考 文 献

- [1] Rahmanifar, M.S., Hesari, H., Noori, A., Masoomi, M.Y., Morsali, A. and Mousavi, M.F. (2018) A Dual Ni/Co-MOF-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as a High Performance Supercapacitor Electrode Material. *Electrochimica Acta*, **275**, 76-86. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.130>
- [2] Xie, M., Zhou, M., Zhang, Y., Du, C., Chen, J. and Wan, L. (2022) Freestanding Trimetallic Fe-Co-Ni Phosphide Nanosheet Arrays as an Advanced Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.159>
- [3] Gao, X., Wang, P., Pan, Z., Claverie, J.P. and Wang, J. (2020) Recent Progress in Two-Dimensional Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Supercapacitors. *ChemSusChem*, **13**, 1226-1254. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902753>
- [4] Zhang, X., Lu, W., Tian, Y., Yang, S., Zhang, Q., Lei, D. and Zhao, Y. (2022) Nanosheet-Assembled NiCo-LDH Hollow Spheres as High-performance Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **606**, 1120-1127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.094>
- [5] Wang, M., Feng, Y., Zhang, Y., Li, S., Wu, M., Xue, L. and Mi, J. (2022) Ion Regulation of Hollow Nickel Cobalt Layered Double Hydroxide Nanocages Derived from ZIF-67 for High-Performance Supercapacitors. *Applied Surface Science*, **596**, Article ID: 153582. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153582>
- [6] Mukhiya, T., Tiwari, A.P., Chhetri, K., Kim, T., Dahal, B., Muthurasu, A. and Kim, H.Y. (2021) A Metal-Organic Framework Derived Cobalt Oxide/Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Nanotentacles on Electrospun Carbon Nanofiber for Electrochemical Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, **420**, Article ID: 129679. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129679>
- [7] Liu, Y., Wang, Y., Shi, C., Chen, Y., Li, D., He, Z. and Ma, J. (2020) Co-ZIF Derived Porous NiCo-LDH Nano-sheets/N Doped Carbon Foam for High-Performance Supercapacitor. *Carbon*, **165**, 129-138. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.084>
- [8] Li, L., Zhang, M., Zhang, X. and Zhang, Z. (2017) New Ti_3C_2 Aerogel as Promising Negative Electrode Materials for Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **364**, 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.029>
- [9] Yang, Q., Liu, Y., Xiao, L., Yan, M., Bai, H., Zhu, F. and Shi, W. (2018) Self-Templated Transformation of MOFs Into Layered Double Hydroxide Nanoarrays with Selectively Formed Co_9S_8 for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 716-726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.091>
- [10] Luo, W., Chen, W., Quan, H., Zhang, Z.X., Zeng, Y., Wang, Y. and Chen, D. (2022) Strongly Coupled Carbon Quantum Dots/NiCo-LDHs Nanosheets on Carbon Cloth as Electrode for High Performance Flexible Supercapacitors. *Applied Surface Science*, **591**, Article ID: 153161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153161>
- [11] Yao, J., Xu, D., Ma, X., Xiao, J., Zhang, M. and Gao, H. (2022) Trimetallic CoNiFe-Layered Double Hydroxides: Electronic Coupling Effect and Oxygen Vacancy for Boosting Water Splitting. *Journal of Power Sources*, **524**, Article ID: 231068. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231068>
- [12] He, Y., Zhang, X., Wang, J., Sui, Y., Qi, J., Chen, Z. and Liu, W. (2021) Constructing Co(OH)_2 Nanorods@ Ni-Co-LDH Nanocages Derived from ZIF-67 for High-Performance Supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces*, **8**, Article ID: 2100642. <https://doi.org/10.1002/admi.202100642>
- [13] Shi, C., Du, Y., Guo, L., Yang, J. and Wang, Y. (2022) Construction of Interconnected NiCo Layered Double Hydrox-

- ides/Metal-Organic Frameworks Hybrid Nanosheets for High-Performance Supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, **48**, Article ID: 103961. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.103961>
- [14] Li, X., Li, Z., Lu, L., Huang, L., Xiang, L., Shen, J. and Xiao, D.R. (2017) The Solvent Induced Inter-Dimensional Phase Transformations of Cobalt Zeolitic-Imidazolate Frameworks. *Chemistry—A European Journal*, **23**, 10638-10643. <https://doi.org/10.1002/chem.201701721>
- [15] Wang, G., Li, Y., Zhao, T. and Jin, Z. (2021) Phosphatized Mild-Prepared-NiCo LDHs Cabbage-Like Spheres Exhibit Excellent Performance as a Supercapacitor Electrode. *New Journal of Chemistry*, **45**, 251-261. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03070H>
- [16] Ma, M., Cai, W., Chen, Y., Li, Y., Tan, F. and Zhou, J. (2021) Flower-Like NiMn-Layered Double Hydroxide Microspheres Coated on Biomass-Derived 3D Honeycomb Porous Carbon for High-Energy Hybrid Supercapacitors. *Industrial Crops and Products*, **166**, Article ID: 113472. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113472>
- [17] Chen, Y., Guo, H., Yang, F., Wu, N., Zhang, J., Peng, L., et al. (2022) Ni@NC@NiCo-LDH Nanocomposites from a Sacrificed Template Ni@NC@ZIF-67 for High Performance Supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 29636-29647.
- [18] Du, Q., Su, L., Hou, L., Sun, G., Feng, M., Yin, X. and Gao, W. (2018) Rationally Designed Ultrathin Ni-Al Layered Double Hydroxide and Graphene Heterostructure for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **740**, 1051-1059. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.069>
- [19] Zou, J., Xie, D., Xu, J., Song, X., Zeng, X., Wang, H. and Zhao, F. (2022) Rational Design of Honeycomb Ni-Co LDH/Graphene Composite for Remarkable Supercapacitor via Ultrafast Microwave Synthesis. *Applied Surface Science*, **571**, Article ID: 151322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151322>
- [20] Zang, Y., Luo, H., Zhang, H. and Xue, H. (2021) Polypyrrole Nanotube-Interconnected NiCo-LDH Nanocages Derived by ZIF-67 for Supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, **4**, 1189-1198. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02465>