文章编号:1674-2869(2024)03-0258-09

# CNT@Ni-MOFs的制备及其在超级电容器中的应用

何 清,牟雨航,孟辰尧,张 宇,刘 辉*,李 亮*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要**:金属有机骨架(MOFs)材料因其具有较高的比表面积和结构功能多样性而在超级电容器中具有广阔的应用前景。通过溶剂热法制备电化学性能优异的碳纳米管@镍基金属有机骨架(CNT@Ni-MOFs)复合材料。使用X射线衍射、扫描电子显微镜及X射线光电子能谱对其成分和结构进行表征,研究结果表明:CNT@Ni-MOFs结构是由柔性CNT连接着棒状结构的Ni-MOFs形成的导电网络结构,其棒状结构的Ni-MOFs直径约0.5 μm,长度为4~5 μm。研究了反应时间对CNT@Ni-MOFs结构和电化学性能的影响,结果表明:当反应时间为12 h时,Ni-MOFs生长完整且均匀,Ni-MOFs颗粒数量适中且均匀负载于CNT上,同时还减少了团聚发生。CNT@Ni-MOFs复合电极具有比单独Ni-MOFs更好的比电容性能,其中CNT@Ni-MOFs12在电流密度1 A/g下的比电容达到719.8 F/g,而Ni-MOFs的比电容仅为87.1 F/g,且CNT的比电容也仅仅为43.5 F/g。此外,扫描速率为200 mV/s下,CNT@Ni-MOFs12电极材料经1 000次的线性伏安循环测试后其比电容保持率为96.8%。

**关键词**:超级电容器;碳纳米管;金属有机骨架;复合材料;电极
**中图分类号**:O646 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202309013

## Preparation of CNT@Ni-MOFs for application in supercapacitors

*HE Qing*, *MOU Yuhang*, *MENG Chenyao*, *ZHANG Yu*, *LIU Hui**, *LI Liang**
School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract**: Metal-organic frameworks (MOFs) materials have attracted considerable attention in supercapacitors (SCs), owing to their high surface area, tailorable pore sizes and shapes, and various framework architectures. In this work, carbon nanotube@nickel-based metal-organic frameworks (CNT@Ni-MOFs) composites with excellent electrochemical properties were synthesized by a solvethermal method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microcopy and X-ray photoelectron spectrometry. The results show that the CNT@Ni-MOFs has a conductive network structure formed by flexible CNTs connected to Ni-MOFs in a rod-like structure with a diameter of about 0.5 μm and a length of 4−5 μm. The effect of reaction time on the structure and electrochemical performance of CNT@Ni-MOFs was investigated. The results showed that when the reaction time was 12 h, the growth of Ni-MOFs was complete and uniform, and the number of Ni-MOFs particles was moderate and uniformly loaded on CNT, which reduces the occurrence of agglomeration. The CNT@Ni-MOFs composite electrode has better specific capacitance performance than Ni-MOFs alone. The CNT@Ni-MOFs12 electrode exhibited a high specific capacitance of 719.8 F/g at a current density of 1 A/g, while that of Ni-MOFs was only 87.1 F/g and that of CNT was 43.5 F/g. Meanwhile, the specific capacitance retention of CNT@Ni-MOFs12 was about 96.8% after cyclic voltammetry for 1 000 cycles at a scan rate of 200 mV/s.

**Keywords**: supercapacitor; carbon nanotubes; metal-organic framework; composite material; electrode

**收稿日期**:2023-09-22
**基金项目**:湖北省教育厅科学研究计划项目(D20181507);武汉工程大学科学研究基金(K201509,K201805);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2022212)
**作者简介**:何 清,硕士研究生。Email:596701676@qq.com
***通信作者**:刘 辉,博士,副教授。Email:iamliuhui@live.cn
李 亮,博士,教授。Email:msell08@wit.edu.cn
**引文格式**:何清,牟雨航,孟辰尧,等. CNT@Ni-MOFs的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(3):258-266.

近几十年，化石燃料逐渐枯竭和全球气候逐渐变暖等问题导致了能源与环境危机[1-3]。高性能储能系统及器件研发逐渐成为当今各国政府及科学家广泛关注的热点。在众多的储能器件中，超级电容器是目前电化学储能方法中应用最广泛的可充电储能技术，具有充放电速度快、对环境无污染和循环寿命长等优点[4-6]，已广泛应用于电子设备、电动汽车等领域[7-9]。电极材料是超级电容器的核心组成部分之一，其性能与结构极大程度上决定了器件的整体性能[10]。

碳纳米管（carbon nanotube，CNT）具有良好的导电性、高比表面积、化学稳定性、适合电解质离子迁移的孔隙以及交互缠绕可形成纳米尺度的网络结构等优点[11-12]，广泛应用于吸附、传感器、电容器等诸多领域[13-15]。CNT易团聚，且比表面积小，限制了其应用，将CNT与其他材料结合制备复合材料可改善其缺陷[16-18]。如通过酸处理，在CNT表面引入羧基、羟基官能团，可与其他试剂继续发生接枝或表面修饰等反应，从而改善CNT的分散性和溶解性能[19-20]。

金属有机骨架（metal-organic frameworks，MOFs）是由有机配体连接金属离子或离子簇组成的一类多孔晶体骨架材料，其可调节的化学成分与形貌，以及复合结构的构筑在材料设计方面表现出极大的灵活性，可以有效调节材料的性能[21-22]，成为材料科学研究的热点[23-25]。使用适当的配体和金属离子来调控材料的结构，可以有效促进MOFs内离子/电子的流通和改善电子传输路径[26-27]。羧酸类配体是目前MOFs中最常用的配体之一[28-29]。当羧酸配体中含有S的官能团时，由于S原子与金属原子结合的能力小于O原子，故而S原子较难与金属配对而形成裸露结构，即当处于一个高度富电子的共轭体系中时，S原子的孤对电子可以扩散，从而实现电子的有效转移，进而影响电化学性质。相较于其他金属基材料，Ni基配合物来源丰富、合成简单、价格低廉且毒性较低。过渡金属元素Ni化学性质活泼，表现出较多的价态（−1~+4），在化学反应中能够实现多种电子的跃迁，可以应用于不同的电化学反应中[30-31]。此外，Ni和贵金属Pt属于同族元素，其化学性质相似，可被认为是Pt基材料的替代品。然而，MOFs导电性较差，通常采用与高导电性材料（如CNT[32]、石墨烯[33]、金属[34]等）复合来改善MOFs材料的导电性。

本文以2,5-噻吩二羧酸（2,5-thiophenedicarboxylic acid，$H_2TDA$）为有机配体，与$Ni^{2+}$通过溶剂热法在酸化CNT表面生长镍基金属有机骨架（nickel-based metal-organic frameworks，Ni-MOFs）制备CNT@Ni-MOFs复合材料。复合材料中的Ni-MOFs具有较好的存储电荷的能力，CNT拥有导电性强、化学稳定性高等优点，有望提高复合材料的电化学性能。

## 1　实验部分

### 1.1　实验药品及仪器

CNT、乙炔黑、聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTEF）（上海阿拉丁生化科技股份有限公司）；六水合硝酸镍［$Ni(NO_3)_2·6H_2O$］、氢氧化钾（KOH）（国药集团化学试剂有限公司）；$H_2TDA$（郑州阿尔法化工有限公司）；*N*,*N*-二甲基甲酰胺（*N*,*N*-dimethylformamide，DMF）（成都市科隆化学品有限公司）。上述所有试剂为分析纯，使用前无需进一步纯化。

X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）使用Burker D8型衍射仪，辐射源是Cu $K\alpha$，波长为0.154 nm，工作电压为100 kV，工作电流为40 mA，扫描范围为5°~75°，扫描速度为5 (°)/min。使用扫描电子显微镜（scanning electron microcopy，SEM）（JSW-5510LV，日本）。能量色散X射线谱仪（energy dispersive spectrometer，EDS）（FALCON60，美国）加速电压为15 kV。X射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）在Thermo Scientific ESCALAB XI+光谱仪上测得，激发源是单色铝靶（Al $K\alpha$），$h\nu$=1 486.6 eV，结合能均以C 1s结合能（284.80 eV）为能量标准进行电荷校正。

### 1.2　样品制备

CNT的酸化处理：将0.05 g CNT、25 mL $H_2O$和25 mL浓$HNO_3$超声10 min混合均匀，然后置于100 mL反应釜中，在100 ℃下反应24 h。反应完后自然冷却，所得产物离心分离（5 000 r/min下离心8 min），用水洗涤2次，在冻干机中于−40 ℃温度下冻干24 h，得到酸化CNT。

CNTs@Ni-MOFs的合成：将0.05 g酸化CNT加入50 mL DMF中，超声分散均匀。将1.2 g $H_2TDA$加入70 mL DMF形成溶液Ⅰ，将1.2 g $Ni(NO_3)_2·6H_2O$和10 mL酸化CNT/DMF悬浮液均匀分散于30 mL $H_2O$中形成悬浮液Ⅱ。将溶液Ⅰ和悬浮液Ⅱ混合超声30 min，然后将混合液放入油浴中在

100 ℃下反应一定时间。反应完成后，离心分离（5 000 r/min下离心8 min），固体用DMF和甲醇洗涤数次，于−40 ℃温度冻干机中冻干24 h得到CNT@Ni-MOFs（如图1所示）。根据反应时间的不同，分别合成了6、12及24 h的CNT@Ni-MOFs，命名为CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24。为方便比较，单独合成了反应时间为12 h不含CNT的Ni-MOFs。

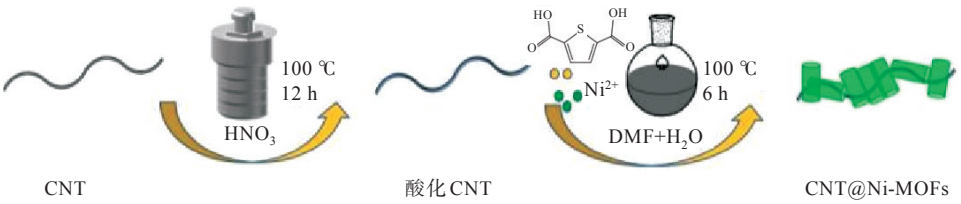


**图1 实验流程图**

Fig. 1 Synthesis of the CNT@Ni-MOFs

### 1.3 电化学性能测试

取所制备的样品、乙炔黑及PTFE溶液按照质量比为8.0∶1.5∶0.5的比例混合研磨均匀。制成厚度均匀的薄膜，然后将其裁剪成边长为5 mm的正方形，于35 ℃干燥12 h。干燥后将薄片放入预先剪好的钢网中，用压片机以10 MPa压5 min，即得到工作电极。

采用科斯特电化学工作站（CS2350）对材料的电化学性能进行测试，包括循环伏安（cyclic voltammetry，CV）测试、恒流充放电（galvanostatic charge/discharge，GCD）测试、电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy，EIS）测试和循环稳定性测试。组装简易超级电容器点亮发光二极管（light emitting diode，LED）模拟实际应用。在电解液为3 mol/L的KOH溶液中，于室温下使用三电极体系进行测试，其中以复合材料制成的电极片作为工作电极，铂丝为对电极，Ag/AgCl电极为参比电极。

通过CV曲线的封闭面积计算比电容的方法如下：

$$C=\frac{\int i(V)\mathrm{d}V}{2mv\Delta V} \tag{1}$$

式（1）中：$C$为活性材料的比电容（F/g），$\int i(V)\mathrm{d}V$为循环伏安曲线的面积，$m$为活性材料的质量（g），$v$为扫描速率（V/s），$\Delta V$为电势窗口（V）。

通过GCD曲线中的放电时间计算比电容的方法如下：

$$C=\frac{I\Delta t}{m\Delta V} \tag{2}$$

式（2）中：$C$为电极材料的比电容（F/g）；$I$为放电电流（A）；$\Delta t$为放电时间（s）；$m$为电极中活性物质的质量（g）；$\Delta V$为测试体系的电压范围。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

为了解材料的主要成分，对CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24进行了XRD测试，结果如图2所示。从图2中可以看出，CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24的XRD图谱与已报道的Ni-MOFs结构一致[35-36]。衍射峰位于9.2°、12.1°、14.8°、18.6°和22.9°，分别对应于（020）、（011）、（110）、（040）和（012）晶面。在$2\theta$=26°处出现的1个宽峰属于CNT的（002）晶面。这些表明Ni-MOFs成功负载在CNT上。

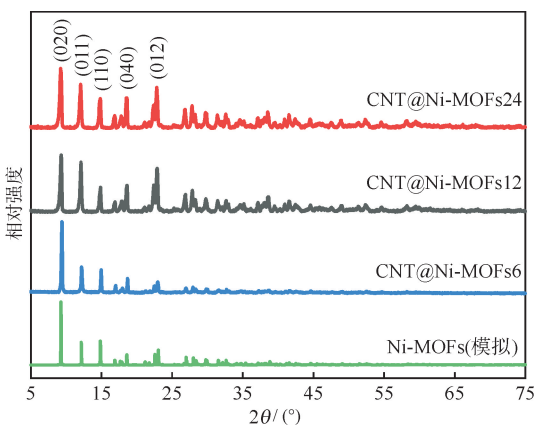


**图2 CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24的XRD图谱**

Fig. 2 XRD patterns of CNT@Ni-MOFs6, CNT@Ni-MOFs12 and CNT@Ni-MOFs24

### 2.2 SEM分析

图3为CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24不同倍数的SEM图。从图3中可以看到：不同反应时间制备的CNT@Ni-MOFs

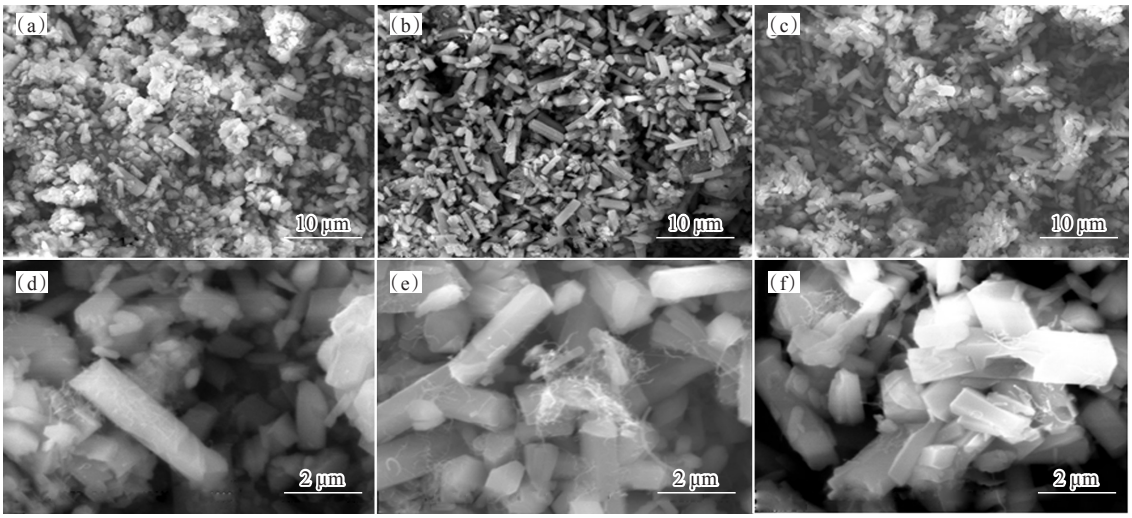


**图3　CNT@Ni-MOFs6（a，d），CNT@Ni-MOFs12（b，e）和CNT@Ni-MOFs24（c，f）的SEM图**

Fig. 3　SEM images of CNT@Ni-MOFs6 (a, d), CNT@Ni-MOFs12 (b, e) and CNT@Ni-MOFs24 (c, f)

的主体结构都为棒状结构的Ni-MOFs，其直径约1.2 μm，长度为4~5 μm；对比不同反应时间制备的CNT@Ni-MOFs，可以发现当反应时间为6 h[图3(a)]时，由于反应不够充足，导致体系中Ni-MOFs未生长完整；而当反应时间为24 h[（图3(c)]时，较多的Ni-MOFs生成而发生团聚；只有当反应时间为12 h[（图3(b)]时，CNT@Ni-MOFs中的Ni-MOFs的结构才比较均匀，降低了团聚发生的可能性，这有利于提高电极材料的电化学性能。从图3(d-f)高放大倍数SEM中，可以清晰地看到柔性的CNT紧密连接着棒状的Ni-MOFs材料，构成导电网络，有利于电化学反应过程中离子的传输。

### 2.3　XPS分析

采用XPS表征CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24的组成、价态，结果如图4所示。从样品的全扫描能谱图[（图4(a)]可以观察到材料中存在C 1s、O 1s、Ni 2p和S 2p等4个明显的特征峰，表明样品含有4种元素。S 2p高分辨谱图[（图4(b)]中，164.02和165.27 eV处的峰可归因于S的$2p_{3/2}$和$2p_{1/2}$。C 1s的高分辨谱图[（图4(c)]可分为3个峰，分别为284.6、285.4和288.5 eV，对应材料中的C—C、C=C和O—C=O结构[37-38]。图4(d)显示了O 1s的XPS光谱图，531.2、531.9、533.2 eV处的结合峰可归因于O=C—O、—OH和Ni—O[39-40]，这些含氧官能团在充电过程中发生氧化还原反应，可以改善材料的电化学性能。图4(e)为Ni 2p高分辨谱图，在856.2和873.9 eV处的峰可归因于Ni $2p_{3/2}$和Ni $2p_{1/2}$，此外，在861.4和879.7 eV处的2个宽峰为卫星振动峰，表明所制备的电极材料中Ni元素以$Ni^{2+}$的形式存在[41]。XPS表征结果验证了CNT@Ni-MOFs的成功合成。

### 2.4　电化学测试

2.4.1　CV分析　分别采用200、150、100、50、20、10、5 mV/s扫描速率在0~0.45 V的电压区间对CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24、Ni-MOFs和CNT电极进行CV测试，结果如图5所示。

图5（a-d）中，CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24和Ni-MOFs在7种扫描速率下的CV曲线均呈现出明显的氧化还原峰，而非近似矩形形状，这说明CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24复合材料的电容主要是由法拉第赝电容构成，且电化学反应中电极材料发生了法拉第反应。随着扫描速率的增加，CV曲线的形状基本没有改变，表明该材料作为电极材料具有很好的电化学可逆性。涉及的氧化还原反应机制如下[42]：

$$Ni_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2(H_2O)_4+OH^- \rightleftharpoons Ni_3O(OH)(C_6H_2O_4S)_2(H_2O)_4+H_2O+e^- \quad (3)$$

观察CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24的CV曲线[（图5(a-c)]可知，它们的氧化还原峰顶峰的位置随扫描速率的增加变化很小，其还原峰基本在0.30 V左右，氧化峰在0.42 V左右，可能是CNT@Ni-MOFs材料在高扫描速率时内部扩散电阻增加所致。即使在高倍率下，CNT@Ni-MOFs材料氧化还原峰依旧保持良好，表明其具有优异的电容性能和倍率性能。而Ni-MOFs[（图5(e)]的氧化还原峰位置的变化更明显，随着扫描速率的增加，其还原峰由0.35 V移动到0.31 V，氧化峰由0.45 V向更正的电位移动。

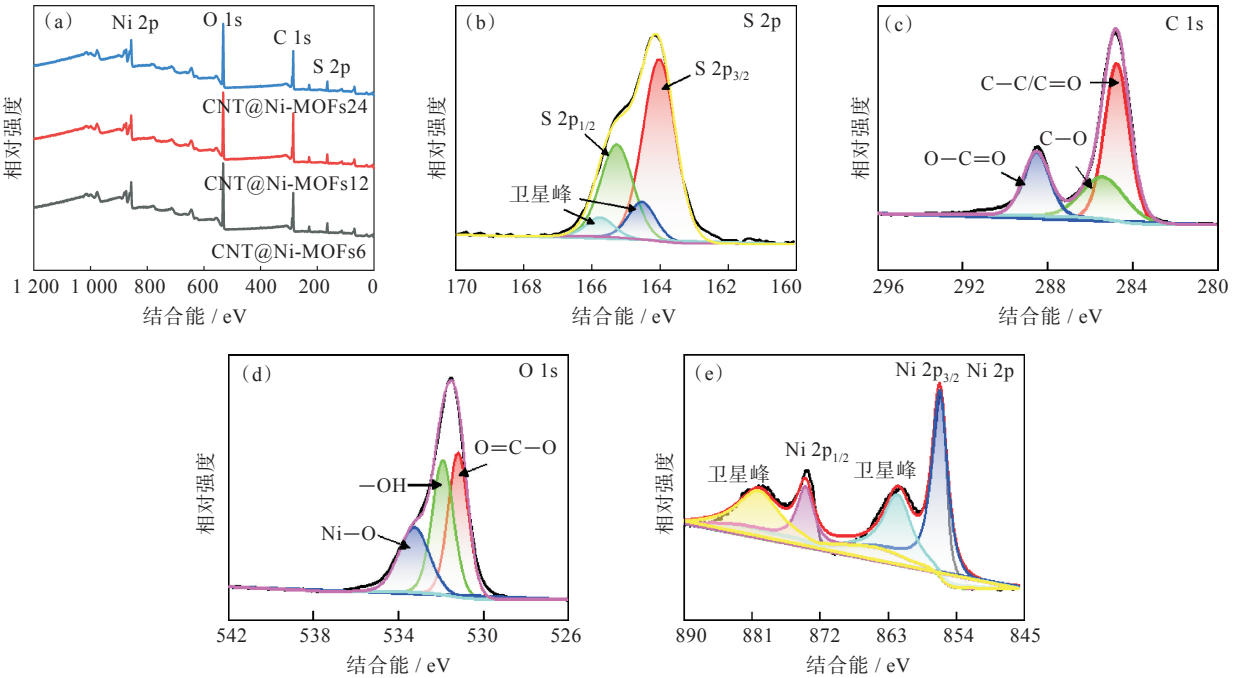


**图4 CNT@Ni-MOFs6,CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24的XPS全谱图(a);CNT@Ni-MOFs6的S 2p(b)、C 1s(c)、O 1s(d)和Ni 2p(e)的高分辨XPS谱图**

Fig. 4 XPS spectra of CNT@Ni-MOFs6, CNT@Ni-MOFs12 and CNT@Ni-MOFs24 (a); High-resolution XPS spectra of S 2p (b), C 1s (c), O 1s (d), and Ni 2p (e) of CNT@Ni-MOFs6

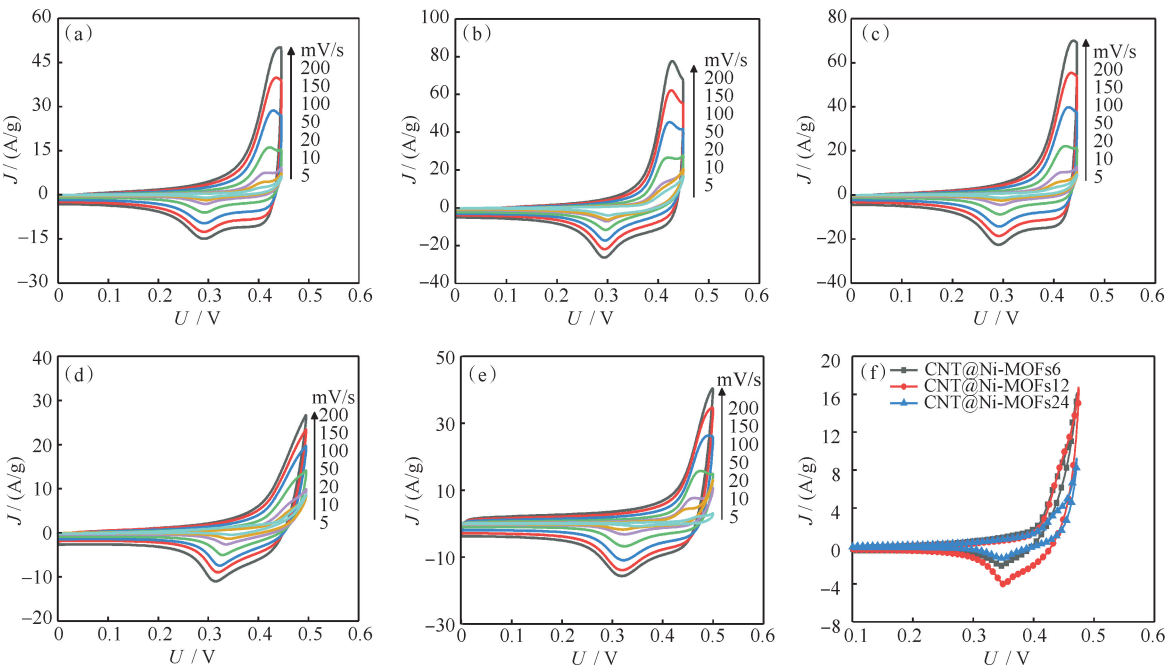


**图5 CNT@Ni-MOFs6(a)、CNT@Ni-MOFs12(b)、CNT@Ni-MOFs24(c)、Ni-MOFs(d)、CNT(e)在不同扫描速率下的CV曲线;CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12和CNT@Ni-MOFs24在5 mV/s扫描速率下的CV曲线(f)**

Fig. 5 CV curves of CNT@Ni-MOFs6 (a), CNT@Ni-MOFs12 (b), CNT@Ni-MOFs24 (c), Ni-MOFs (d), CNT (e) at different scan rates; CV curves of CNTCNT@Ni-MOFs6, CNT@Ni-MOFs12 and CNT@Ni-MOFs24 at scan rate of 5 mV/s (f)

可能原因是扫描速率增加,需要更多时间进行响应,以及更高的电位克服反应势垒,导致电势差较大;而CNT材料的有效加入促进了材料内部电子转移,动力学过程更为迅速,反应势垒小,峰电势差也会变小。由图5(e)可知,酸化处理后的CNT表现出了赝电容的氧化还原峰,这可能是酸化时CNT表面的官能团发生改变导致其可以进行赝电容法拉第反应。

通过观察图5(f)中CV曲线构成的封闭区域,发现CNT@Ni-MOFs12电极的封闭区域大于

CNT@Ni-MOFs6 和 CNT@Ni-MOFs24，说明 CNT@Ni-MOFs12拥有更大的比容量。

2.4.2　GCD 分析　图 6 是 CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24 和 Ni-MOF 样品在0~0.45 V电压区间内于不同电流密度（10、8、4、2和1 A/g）下的GCD曲线。

如图6(a－c)所示，CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24 的 GCD 曲线出现了宽阔的“肩膀”，存在法拉第赝电容效应，电极材料和电解液界面的电压不会随着充放电过程的进行而变化，所以在GCD曲线中呈现“肩膀”时，比电容也将得到显著提高。

通过式(2)计算出电极材料在不同电流密度下的比电容。如图6(f)所示，在电流密度分别为10、8、4、2、1 A/g时：CNT@Ni-MOFs6的比电容分别为 8.8、9.5、12.1、58.7 和 117.7 F/g，CNT@Ni-MOFs12的比电容分别为121.5、165.9、396.2、581.8和719.8 F/g，CNT@Ni-MOFs24 的比电容分别为8.9、9.5、21.3、105.5 和 283.3 F/g，Ni-MOFs 的比电容分别为24.4、26.7、37.6、51.9 和 87.1 F/g，CNT 的比电容分别为28.1、28.4、32.3、37.2 和43.5 F/g。

此外，随着电流密度的升高，所有材料的比电容均逐步下降，这主要是因为电流密度增大会使电极/电解液界面处电解液浓差极化增大。高的电流密度需要更高的激发电压，但界面电荷数没有增加，导致比电容随电流密度增加而降低。

CNT@Ni-MOFs12的比电容要高于CNT@Ni-MOFs6和CNT@Ni-MOFs24。在电流密度为1 A/g时，CNT@Ni-MOFs12复合材料的比电容更高，分别比 CNT@Ni-MOFs6 和 CNT@Ni-MOFs24 高602.1和436.5 F/g，这表明当反应时间为12 h时，CNT与MOFs的结合程度最适宜，此时复合材料中CNT未连接过多的MOFs基团，结构均匀，电化学活性位点适宜。在电流密度为1 A/g时，CNT@Ni-MOFs复合材料的比电容都要高于Ni-MOFs（87.1 F/g）和 CNT（43.5 F/g）。这表明CNT@Ni-MOFs复合材料拥有更好的电化学性能，与CV曲线得出的结论一致。

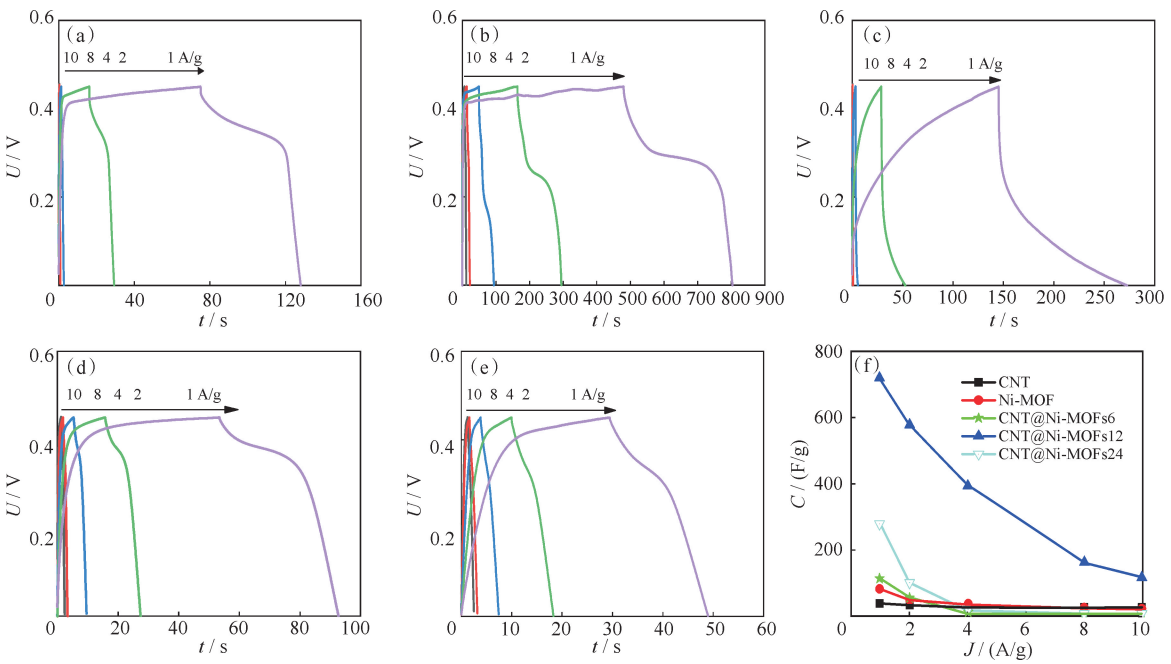


**图6**　CNT@Ni-MOFs6（a）、CNT@Ni-MOFs12（b）、CNT@Ni-MOFs24（c）、Ni-MOFs（d）和CNT（e）的GCD曲线；CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24、Ni-MOF和CNT在不同电流密度下的比电容（f）

Fig. 6　GCD curves of CNT@Ni-MOFs6 (a), CNT@Ni-MOFs12 (b), CNT@Ni-MOFs24 (c), Ni-MOFs (d) and CNT (e) at different current densities; Specific capacitances of electrodes of CNT@Ni-MOFs6, CNT@Ni-MOFs12, CNT@Ni-MOFs24, Ni-MOFs and CNT at different current densities (f)

2.4.3　EIS　图 7 为 CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24 和 Ni-MOFs 的 EIS 谱图。插图是交流阻抗高频区放大图，从其横坐标截距可知材料的等效串联电阻。故由图 7 可知，CNT@Ni-MOFs12的等效串联电阻最小，为0.55 Ω。低频区域图线近似直线，直线斜率代表了电解质中电荷和离子在电极材料中传递和扩散过程中的阻抗，斜率越大，电解质在电极内部传质阻力越低，材料的电容性能越好。CNT@Ni-MOFs12复合材料在低频区域的直线拥有最大的斜率，表明

其拥有最低的传质阻力和最好的结构排列，与CV、GCD的结果相一致。

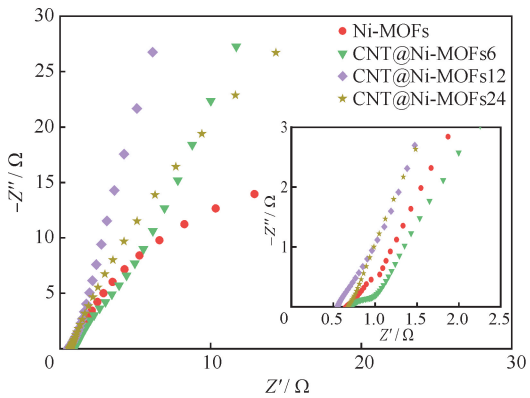


**图7 CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24和Ni-MOFs的EIS谱图**

Fig. 7 EIS spectra of CNT@Ni-MOFs6, CNT@Ni-MOFs12, CNT@Ni-MOFs24 and Ni-MOFs

2.4.4 循环稳定性 在200 mV/s扫描速率下对CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24和Ni-MOFs进行1 000次CV测试，结果如图8所示，CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24和Ni-MOFs的比电容保持率分别为95.6%、95.7%、93.3%和71.4%。这表明复合材料都拥有较高的循环稳定性能，在反复充放电过程中，复合材料良好的机械性能足以承受离子迁移而引起的材料体积的膨胀及收缩。这主要是因为CNT具有一定的结构支撑作用，同时也能促进电解质离子的迁移，从而提高复合材料的稳定性。

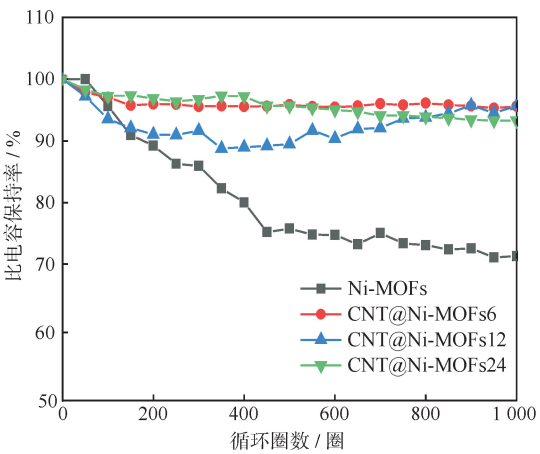


**图8 CNT@Ni-MOFs6、CNT@Ni-MOFs12、CNT@Ni-MOFs24和Ni-MOFs在200 mV/s扫描速率下的循环稳定性**

Fig. 8 Cycling stability of CNT@Ni-MOFs6, CNT@Ni-MOFs12, CNT@Ni-MOFs24 and Ni-MOFs composites at scan rate of 200 mV/s

2.4.5 点亮LED灯泡实验 为了模拟材料在实际应用中的供电过程，对材料进行了供电能力的测试。选择了3组CNT@Ni-MOFs12//CNT@Ni-MOFs12串联组装固态电容器，对LED进行充放电实验。如图9所示，当电容器通过电化学工作站进行充电后放电，LED被成功点亮。红色和白色LED可分别点亮1.5和1.0 min。表明CNT@Ni-MOFs12组成的超级电容器具有一定的使用价值。

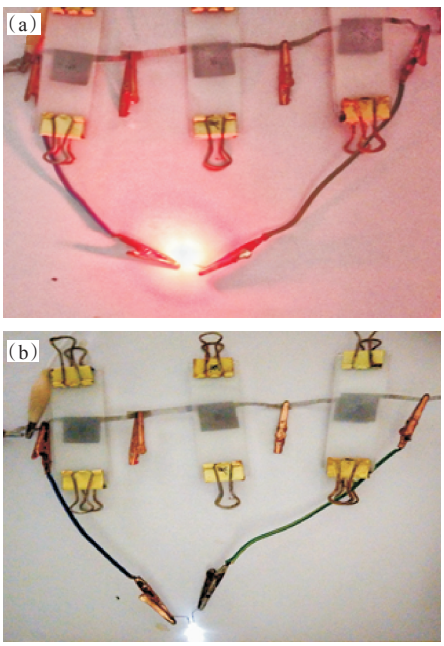


**图9 3个串联的CNT@Ni-MOFs12//CNT@Ni-MOFs12固态超级电容器点亮红色LED(a)和白色LED(b)的照片**

Fig. 9 Photographs of red LED (a) and white LED (b) triggered by three CNT@Ni-MOFs12//CNT@Ni-MOFs12 supercapacitors in series

## 3 结 论

本文以$H_2TDA$为有机配体，与$Ni^{2+}$通过溶剂热法在CNT表面生长Ni-MOFs，制备了CNT@Ni-MOFs复合材料。结构测试表明复合材料呈网状结构，柔性CNT将棒状结构的Ni-MOFs均匀连接，该结构能有效减缓Ni-MOFs的团聚。电化学性能测试表明CNT@Ni-MOFs复合材料具有较好的电化学性能。其中，CNT@Ni-MOFs12在电流密度为1 A/g时，可提供719.8 F/g的比电容，经过1 000次CV循环后的比电容保持率在95.7%。本研究可为制备高性能超级电容器复合材料提供一种研究思路。

**参考文献**

[1] ELMORSHEDY M F, ELKADEEM M R, KOTB K M, et al. Optimal design and energy management of an

isolated fully renewable energy system integrating batteries and supercapacitors [J]. Energy Conversion and Management, 2021, 245: 114584.

[2] MALAMAKI K N D, CASADO-MACHADO F, BARRAGÁN-VILLAREJO M, et al. Ramp-rate limitation control of distributed renewable energy sources via supercapacitors [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2022, 58(6): 7581-7594.

[3] NADERI E, BIBEK K C, ANSARI M, et al. Experimental validation of a hybrid storage framework to cope with fluctuating power of hybrid renewable energy-based systems [J]. IEEE Transactions on Energy Conversion, 2021, 36(3): 1991-2001.

[4] ZHU D D, QIAO M, LIU J L, et al. Engineering pristine 2D metal-organic framework nanosheets for electrocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(17): 8143-8170.

[5] YUN T G, CHEN X, CHEONG J Y. Research in electrochromic supercapacitor: a focused review [J]. Batteries & Supercaps, 2023, 6(3): e202200454.

[6] 石文明，刘意华，吕湘连，等. 超级电容器材料及应用研究进展[J]. 微纳电子技术，2022，59(11)：1105-1118.

[7] 乔亮波，张晓虎，孙现众，等. 电池-超级电容器混合储能系统研究进展[J]. 储能科学与技术，2022，11(1)：98-106.

[8] 覃鑫，桂子欣，江梦云，等. 煅烧温度对类石墨相氮化碳的结构和电化学性能的影响[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(5)：528-533.

[9] CAO Z W, MOMEN R, TAO S H, et al. Metal-organic framework materials for electrochemical supercapacitors [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 181.

[10] FOROUZANDEH P, KUMARAVEL V, PILLAI S C. Electrode materials for supercapacitors: a review of recent advances [J]. Catalysts, 2020, 10(9): 969.

[11] HAN T, NAG A, CHANDRA MUKHOPADHYAY S, et al. Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: a review [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2019, 291: 107-143.

[12] MOHD NURAZZI N, ASYRAF M R M, KHALINA A, et al. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview [J]. Polymers, 2021, 13(7): 1047.

[13] AL-DIABAT A M, ALGADRI N A, AHMED N M, et al. Improved hydrogen gas sensing performance of carbon nanotube synthesized using microwave oven [J]. IEEE Sensors Journal, 2023, 23(2): 1033-1041.

[14] LEVIN I, RADULESCU A, LIBERMAN L, et al. Block copolymer adsorption on the surface of multi-walled carbon nanotubes for dispersion in *N*, *N* dimethyl formamide [J]. Nanomaterials, 2023, 13(5): 838.

[15] ZHONG M Z, ZHANG M, LI X F. Carbon nanomaterials and their composites for supercapacitors [J]. Carbon Energy, 2022, 4(5): 950-985.

[16] LI X, TANG Y, SONG J H, et al. Self-supporting activated carbon/carbon nanotube/reduced graphene oxide flexible electrode for high performance supercapacitor [J]. Carbon, 2018, 129: 236-244.

[17] DENG Z M, TANG P P, WU X Y, et al. Superelastic, ultralight, and conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene/acidified carbon nanotube anisotropic aerogels for electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(17): 20539-20547.

[18] SHU J C, HUANG X Y, CAO M S. Assembling 3D flower-like $Co_3O_4$-MWCNT architecture for optimizing low-frequency microwave absorption [J]. Carbon, 2021, 174: 638-646.

[19] ZHENG B, DONG H Z, ZHU J M, et al. Molecular dynamics study of lithium intercalation into —OH functionalized carbon nanotube bundle [J]. Scientific Reports, 2022, 12: 9847.

[20] HANI U, HUWAIMEL B, ALSUBAIYEL A M, et al. DFT study of carboplatin encapsulation interactions with carboxylated carbon nanotubes and conjugated to folic acid for targeted nano delivery systems [J]. Alexandria Engineering Journal, 2023, 71: 501-520.

[21] ZANG X B, XU R Q, ZHANG Y Y, et al. All carbon coaxial supercapacitors based on hollow carbon nanotube sleeve structure [J]. Nanotechnology, 2015, 26(4): 045401.

[22] SUN G Z, ZHOU J Y, YU F, et al. Electrochemical capacitive properties of CNT fibers spun from vertically aligned CNT arrays [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(5): 1775-1780.

[23] ZHANG L, ZHENG Q W, ZHANG Z, et al. Application of metal-organic frameworks (MOFs) in environmental biosystems [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(3): 2145.

[24] ADIL H I, THALJI M R, YASIN S A, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) based nanofiber architectures for the removal of heavy metal ions [J]. RSC Advances, 2022, 12(3): 1433-1450.

[25] XU M M, CHEN Q, XIE L H, et al. Exchange reactions in metal-organic frameworks: new advances [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 421:

213421.

[26] MON M, BRUNO R, TIBURCIO E, et al. Multivariate metal-organic frameworks for the simultaneous capture of organic and inorganic contaminants from water [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(34): 13601−13609.

[27] WANG J, LI N, XU Y X, et al. Two-dimensional MOF and COF nanosheets: synthesis and applications in electrochemistry [J]. Chemistry − A European Journal, 2020, 26(29): 6402−6422.

[28] MENG X, ZHONG R L, SONG X Z, et al. A stable, pillar-layer metal-organic framework containing uncoordinated carboxyl groups for separation of transition metal ions [J]. Chemical Communications, 2014, 50(48): 6406−6408.

[29] LIU Y, XU X M, SHAO Z P, et al. Metal-organic frameworks derived porous carbon, metal oxides and metal sulfides-based compounds for supercapacitors application [J]. Energy Storage Materials, 2020, 26: 1−22.

[30] WANG J, LI Y, LIU R, et al. The different roles of $Ni^{2+}/Ni^{3+}$, $Ni^{3+}/Ni^{4+}$, and $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ in Li-rich layered nanostructured $LiNi_xMn_{1-x}O_2 \cdot Li_2MnO_3$ with high capacity [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16(4): 210425.

[31] VIJ V, SULTAN S, HARZANDI A M, et al. Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 7196−7225.

[32] LI Y, SHEN Y L, ZHANG Y Y, et al. A UiO-66-$NH_2$/carbon nanotube nanocomposite for simultaneous sensing of dopamine and acetaminophen [J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1158: 338419.

[33] WANG Q, GU C M, FU Y F, et al. Ultrasensitive electrochemical sensor for luteolin based on zirconium metal-organic framework UiO-66/reduced graphene oxide composite modified glass carbon electrode [J]. Molecules, 2020, 25(19): 4557.

[34] LING P H, LEI J P, JIA L, et al. Platinum nanoparticles encapsulated metal-organic frameworks for the electrochemical detection of telomerase activity [J]. Chemical Communications, 2016, 52(6): 1226−1229.

[35] YANG C Y, LI X Y, YU L, et al. A new promising Ni-MOF superstructure for high-performance supercapacitors [J]. Chemical Communications, 2020, 56(12): 1803−1806.

[36] DEMESSENCE A, MESBAH A, FRANÇOIS M, et al. Structure and magnetic properties of a new 1D nickel(II) hydroxythiophenedicarboxylate [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 2009(25): 3713−3720.

[37] HAN W B, ZHAO G D, ZHANG X H, et al. Graphene oxide grafted carbon fiber reinforced siliconborocarbonitride ceramics with enhanced thermal stability [J]. Carbon, 2015, 95: 157−165.

[38] VOGT A D, HAN T, BEEBE T P. Adsorption of 11-mercaptoundecanoic acid on Ni(111) and its interaction with probe molecules [J]. Langmuir, 1997, 13(13): 3397−3403.

[39] ARUL P, HUANG S T, GOWTHAMAN N S K, et al. Electrocatalyst based on Ni-MOF intercalated with amino acid-functionalized graphene nanoplatelets for the determination of endocrine disruptor bisphenol A [J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1150: 338228.

[40] JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON T N, ATCHUDAN R, KARTHIK N, et al. Green synthesized N-doped graphitic carbon sheets coated carbon cloth as efficient metal free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14390−14399.

[41] YUAN M W, WANG R, SUN Z M, et al. Morphology-controlled synthesis of Ni-MOFs with highly enhanced electrocatalytic performance for urea oxidation [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(17): 11449−11457.

[42] JIAO Y, CHEN G, CHEN D H, et al. Bimetal-organic framework assisted polymerization of pyrrole involving air oxidant to prepare composite electrodes for portable energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45): 23744−23752.

本文编辑：苗 变