

苯甲酸修饰碳纳米管的制备及其负载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电化学电容性能

高 博, 陈胜尧, 傅清宾, 原长洲, 张校刚

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 以苯甲酸功能化碳纳米管为基底, 制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /苯甲酸功能化碳纳米管复合材料。苯甲酸官能团在合成过程中发挥了双重作用: 既明显改善碳纳米管在去离子水中的分散性, 又使得碳纳米管管壁与 Co^{2+} 表面结合能力大大加强。透射电子显微镜、扫描电子显微镜以及 X 射线衍射等表征表明, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在碳纳米管上的分散性得到很大改善; 电化学实验结果表明, 该复合材料拥有优良的电容行为, 其比容量在电流密度为 5 mA/cm^2 时达到 322.3 F/g , 较 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /纯化碳纳米管复合材料以及纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极高出 100 F/g 左右。实验结果表明, 以苯甲酸功能化碳纳米管为基底可以进一步有效提高 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的利用率。

关键词: 电化学电容器; 苯甲酸功能化; 碳纳米管; 氢氧化亚钴

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

Preparation and electrochemical capacitive performance of $\text{Co}(\text{OH})_2$ /benzoic acid functionalized carbon nanotubes

GAO Bo, CHEN Sheng-yao, FU Qing-bin, YUAN Chang-zhou, ZHANG Xiao-gang

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: An effective method to synthesize structurally uniform $\text{Co}(\text{OH})_2$ /f-MWCNTs composite was described by using benzoic acid functionalized MWCNTs as substrate. Benzoic acid group is bifunctional both for solubilizing MWCNTs into deionized water and for tethering Co^{2+} precursor onto MWCNTs surfaces to facilitate the follow-up chemical deposition of $\text{Co}(\text{OH})_2$ by supplying surface binding and anchoring sites. The composite has a uniform surface dispersion and large coverage of $\text{Co}(\text{OH})_2$ onto f-MWCNTs, which is characterized by XRD, TEM, SEM. Electrochemical tests demonstrate that the $\text{Co}(\text{OH})_2$ /f-MWCNTs composite possesses good electrochemical capacitive performance and delivers higher capacity of 322.3 F/g at 5 mA/cm^2 , which exceeds about 100 F/g higher than $\text{Co}(\text{OH})_2$ /p-MWCNTs and pure $\text{Co}(\text{OH})_2$. The presented work implies that using f-MWCNTs as substrate is an effective approach to enhance the utilization of $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Key words: electrochemical capacitor; benzoic acid functionalized; carbon nanotube; cobalt hydroxide

随着人类社会的发展和各种现代的电子器械、医疗器械、家用电器、办公自动化用品及移动通讯设备的迅速普及, 人们对存储器备用电源的性能提出了更

高的要求。近年来, 电化学电容器(Electrochemical capacitors), 也称超级电容器(Supercapacitors)^[1]引起了科学工作者的广泛关注。它兼有物理电容器和电池的

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB209703); 国家自然科学基金资助项目(20403014, 20633040, 20873064); 南京航空航天大学研究生创新基金资助项目(BCXJ08-08)

收稿日期: 2008-12-17; **修订日期:** 2009-06-26

通信作者: 张校刚, 教授; 电话: 025-52112902; 传真: 025-52112626; E-mail: azhangxg@163.com

特性, 既能提供比常规物理电容器更高的能量密度, 同时还拥有比电池更高的功率密度和更长的循环寿命。除此之外, 电化学电容器还具有无污染、形状自由度高以及工作温度范围广和免维护等优点。由此, 超级电容器在通信、工业、航空航天和国防等领域有着广泛的应用价值。

过渡金属氧化物 ($\text{RuO}_2^{[2]}$ 、 $\text{NiO}^{[3]}$ 、 $\text{CoO}_x^{[4]}$ 和 $\text{MnO}_2^{[5]}$) 以及导电聚合物 (聚苯胺 (PANi)^[6]、聚吡咯 (PPy) 等), 由于其所具有的法拉第准电容要远大于碳材料的双电层电容, 因此已经成为超级电容器电极材料的研究热点。但是, 近年来所报道的容量仍然远低于以上这些材料的理论容量^[2-6], 表明它们仍然具有很大的开发应用潜力。研究表明, 无论双电层电容还是法拉第准电容, 其电荷储存主要集中于电极材料的表面和近表面或体相中的二维及准二维空间上^[1]。电极的比表面积越大, 与电解质溶液接触的面积就越大, 这就使得电解质离子能够接近更多的氧化还原活性中心物质产生较大的氧化还原电流, 从而从本质上提高电活性物质的比电容, 提高电极材料的利用率。因此, 电极材料比表面积的大小直接决定其电化学电容性能^[7]。碳材料尤其是碳纳米管, 由于具有较高的电导率和比表面积以及良好的稳定性, 其本身也具有一定的双电层容量, 使得人们在对超电容材料的研究中大量引入, 以期能大幅度提高超电容材料的电化学性能。但不幸的是, 对于至今所报道的大多数尤其是通过常规的化学沉淀反应所生成的碳纳米管基复合材料, 超电容活性物质无法在碳材料基体上实现均一分散, 从而导致所得的电化学电容与人们的预期相去甚远。究其原因, 则主要是由于以下因素造成: 1) 碳纳米管本身是由大量处于芳香不定域系统中的碳原子组成的大分子, 导致管与管之间具有很强的 van der Waals 作用, 致使相互之间很容易发生团聚, 减小了有效面积; 2) 碳纳米管本身固有的化学惰性和高比表面能, 导致其几乎不溶于任何溶剂, 并且与其他物质的浸润性很差; 3) 碳纳米管表面完整光滑, 缺乏足够的离子束缚位置和表面锚定基团^[8]。而对碳纳米管进行功能化则是解决以上问题的有效途径。近几年, 以 PRATO 等^[9]、HIRSCH 等^[10]、MARGRAVE 等^[11]、HADDON 等^[12]、TOUR 等^[13]为代表的科学家在碳纳米管的功能化研究上取得了很大进展, 修饰后的碳纳米管不仅保持了原有的特异性质, 其在水溶液中的浸润性也得到了很大改善。除此之外, 由于经过有机功能化的碳纳米管, 其表面的修饰基团还表现出一定的反应活性, 从而为碳纳米管的分散、组装及表面反应, 以及制备具有某些特定功能的碳纳米管复合材料提供了可能。因此, 通过对

碳纳米管表面进行物理或化学修饰的方法获得特殊官能团, 以提高复合材料电化学电容行为成为一种新的思路。

本文作者以苯甲酸功能化碳纳米管为基底, 制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /苯甲酸化功能化碳纳米管复合材料。作为功能化官能团的苯甲酸在合成过程中发挥了双重作用, 既明显改善了碳纳米管在去离子水中的分散性又使得碳纳米管管壁与 Co^{2+} 表面结合能力大大加强。以苯甲酸功能化碳纳米管为基底可以进一步有效提高 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的利用率。

1 实验

1.1 苯甲酸功能化碳纳米管的制备

实验中所用多壁碳纳米管 (r-MWCNTs) 购自深圳纳米港公司。碳纳米管在使用前需经过纯化预处理, 具体步骤如下: 称取 1 g 多壁碳纳米管 (深圳纳米港公司) 置入 100 mL 浓硝酸 (68%) 中, 在 25 °C 并强力磁搅拌下, 冷凝回流处理 12 h。将所得悬浮液倒入烧杯中稀释并抽滤, 50 °C 真空干燥 24 h 后即得所需纯化碳纳米管 (p-MWCNTs)。

称取所得纯化纳米碳管 400 mg, 置入 150 mL 浓硫酸 (H_2SO_4) 中, 超声处理 15 min, 使其分散均匀。随后称取 200 g 过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、4.416 g 亚硝酸钠 (NaNO_2)、8.78 g 对氨基苯甲酸 (PABA) 和 2.4 g 偶氮二异丁腈 (AIBN), 冰浴且磁搅拌条件下依次缓慢加入到上述溶液当中, 并继续搅拌 30 min。随后将所得黑色悬浊液放入 80 °C 油浴中搅拌冷凝回流反应 24 h。反应完毕后将悬浊液抽滤, 所得滤饼于 50 °C 下真空干燥 24 h, 即得苯甲酸化碳纳米管 (f-MWCNTs)^[13]。

1.2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /苯甲酸化碳纳米管复合材料的制备

称取 400 mg 苯甲酸化碳纳米管和 1.024 g 六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 置入 200 mL 去离子水中, 超声 15 min 并搅拌 2 h。在强力磁搅拌下, 向该溶液中缓慢滴加浓度为 2.5% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 直至溶液 pH 值达到 8.5 时停止, 并在此 pH 值下继续搅拌 2 h。随后将所得悬浮液离心分离, 以大量去离子水和乙醇洗涤后即可得黑色反应产物。最后, 将反应产物在 50 °C 下真空干燥 24 h 后即得所需 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /苯甲酸化碳纳米管复合材料 ($\text{Co}(\text{OH})_2$ /f-MWCNTs)^[14-15], 其中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 与 f-MWCNTs 的质量比为 1:1。实验中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /纯化碳纳米管复合材料 ($\text{Co}(\text{OH})_2$ /p-MWCNTs) 以及纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的合成方法与上述相同。

1.3 样品的物理表征

采用 Bruker D8 advance-X 射线衍射仪进行 XRD 测定($\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, $\lambda=0.150\ 46\ \text{nm}$, 扫描速率为 $6\ (^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$)。采用 NEXUS670 红外光谱仪进行傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试。采用 Leo1430VP 扫描电子显微镜(SEM)和 FEI Tecnai G² 20S-TWIN 透射电子显微镜(TEM)对样品进行形貌分析, 加速电压分别为 100 和 200 kV。

1.4 电化学性能测试

处理后的样品与乙炔黑、PTFE 以 8.5:1.0:0.5(质量比)的比例混合, 研磨后滴加少许去离子水使其混和均匀, 在 12 MPa 的压力下将其压在处理过的泡沫镍上制成工作电极, 电极面积为 $1\ \text{cm}^2$ 。选用饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极($1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$)为对电极, 1 mol/L KOH 溶液为支持电解质, 用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)表征其电化学行为。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管分散性比较

图 1 所示分别为 r-MWCNTs、p-MWCNTs 与 f-MWCNTs(从左到右)在去离子水中的分散性比较。图 1(a)、(b)、(c)、(d)所示分别为上述 3 种碳纳米管在刚加入去离子水、超声 30 min、超声后静置 12 h、超声后搅拌 30 min 再静置 1 h 后 4 种分散情况。由图 1 可

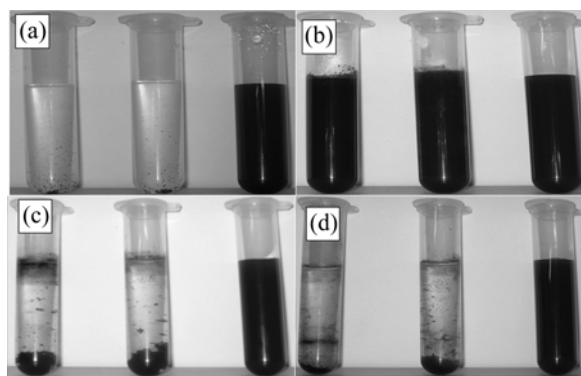


图 1 不同条件下 r-MWCNTs、p-MWCNTs 与 f-MWCNTs 在去离子水中的分散性

Fig.1 Dispersibility of r-MWCNTs, p-MWCNTs and f-MWCNTs in deionized water under different conditions: (a) Dissolved in deionized water; (b) Ultrasonicated for 30 min; (c) Ultrasonicated and static placed for 12 h; (d) Ultrasonicated and stirring for 30 min then static placed for 1 h

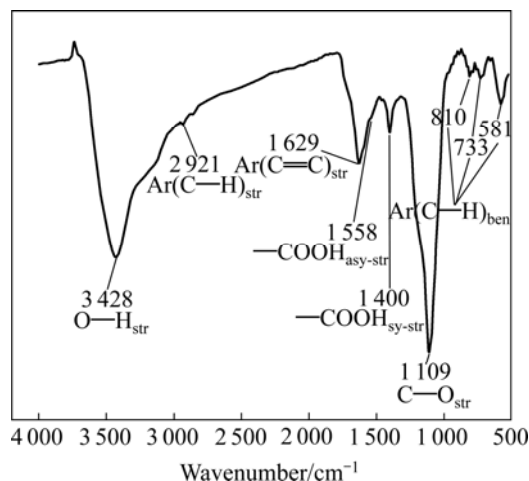


图 2 f-MWCNTs 的红外光谱

Fig.2 IR spectra of f-MWCNTs

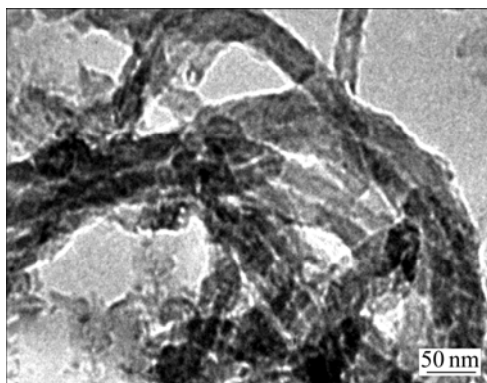
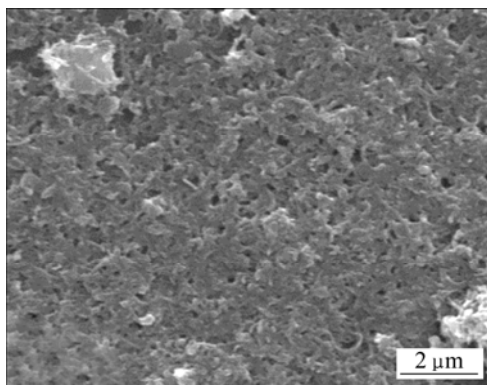
以清楚地看到, f-MWCNTs 在加入去离子水的时候就立即分散呈溶剂化, 即使经过了超声、搅拌和长时间静置也未发生团聚, 而 r-MWCNTs 与 p-MWCNTs 则在相同条件下发生明显的团聚现象而沉降, 这说明 f-MWCNTs 在去离子水当中的分散性明显优于 r-MWCNTs 与 p-MWCNTs, 这是因为 f-MWCNTs 上存在亲水性的苯甲酸官能团。

2.2 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图 2 所示为 f-MWCNTs 的红外光谱。从图 2 可以看出, 在 $1\ 109\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了一个强的 C—O 的伸缩振动吸收峰, 而在 $1\ 558\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 左右分别出现了一 COOH 的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, 结合 $3\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 左右的 O—H 伸缩振动吸收峰, 可以确定有一 COOH 的存在。另外, 581、733 和 $810\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的 3 个小峰是苯环上 C—H 的面弯曲振动吸收峰, 结合 $2\ 921\ \text{cm}^{-1}$ 左右苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰和 $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ 左右苯环上 C=C 的伸缩振动吸收峰, 可以确定有苯环结构存在。通过以上分析, 表明了碳纳米管上确实功能化结合了苯甲酸官能团。

2.3 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 结构与形貌分析

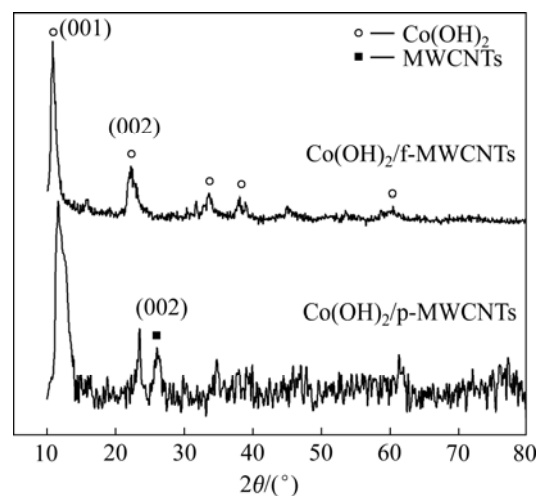
图 3 和 4 所示分别为 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 的 TEM 与 SEM 像。从图 3 可以看到, f-MWCNTs 表面负载了一层 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质。从图 4 可以看到, 复合材料的形貌均一, 说明 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在 f-MWCNTs 表面的分散性良好。

图 3 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 复合材料的 TEM 像Fig.3 TEM image of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ composite图 4 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 复合材料的 SEM 像Fig.4 SEM image of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ composite

2.4 X 射线衍射(XRD)分析

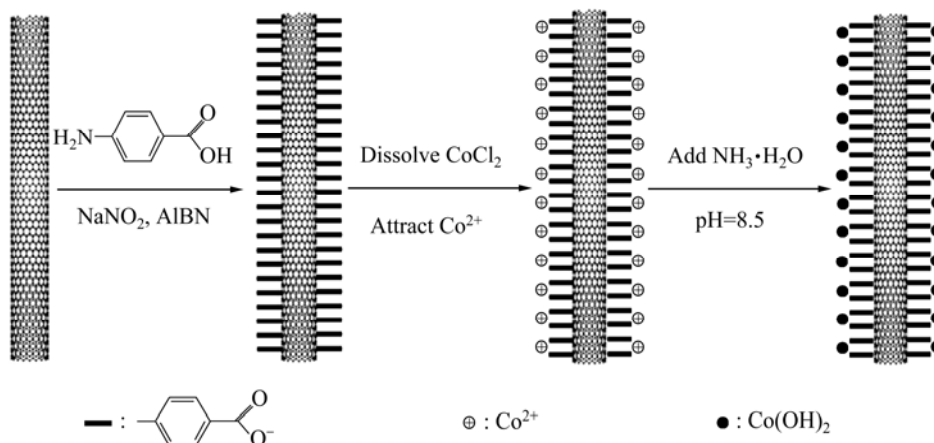
图 5 所示为 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 的 XRD 谱。通过与标准 JCPDS 卡对照可知, 所得样品与六方晶相 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (No.30-443)的衍射数据

一致。由图 5 可知, 在 $2\theta=11^\circ$ 和 22° 附近的两个衍射峰为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的特征峰。此外 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 在 26° 左右有碳纳米管(002)晶面的衍射峰^[16], 而在 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 中几乎没有这个特征峰, 表明功能化碳纳米管已经被 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 包覆, 这与 TEM 和 SEM 观测结果一致。所得 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 具有较高的比表面积, 这种大比表面积有利于电解质离子与活性物质进行法拉第反应, 同时其管状形貌也有利于 H^+ 或 OH^- 能够及时扩散, 因而能够表现出较高的电化学活性。

图 5 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 复合材料的 XRD 谱Fig.5 XRD patterns of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ composite

2.5 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉积机理

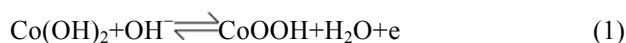
$\text{Co}(\text{OH})_2$ 的沉积机理如图 6 所示。由于 f-MWCNTs 中荷负电的 $-\text{COO}^-$ 基团的存在, 可以吸引带正电荷的 Co^{2+} 到其表面; 其次, 由于 Co^{2+} 为过渡金属离子, 其空余的 d 轨道可以和 $-\text{COO}^-$ 中的氧原子的孤电子对

图 6 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 复合材料合成机理示意图Fig.6 Illustration for synthesis procedure of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ composite

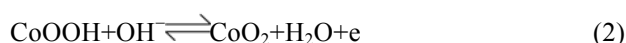
形成配位键,使 Co^{2+} 富集到碳纳米管表面;随后,由于 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的加入,在 f-MWCNTs 表面生成均一的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

2.6 复合材料的电化学性能

图 7 所示为纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 的循环伏安曲线,扫描速度为 5 mV/s。从图 7 可以看到, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及其复合材料的电极反应包含两对可逆的电子传递过程,因此,其电容行为是由法拉第氧化还原反应导致的。图 7 中峰电势 1 和 3 分别对应 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 到 CoOOH 的氧化过程及其逆过程,反应式如下^[14-15,17]:



而峰电势 2 和 4 分别对应 CoOOH 到 CoO_2 的氧化过程及其逆过程,反应式为



此外, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 的响应电流明显高于纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 的,表明其比容量有显著的提高。

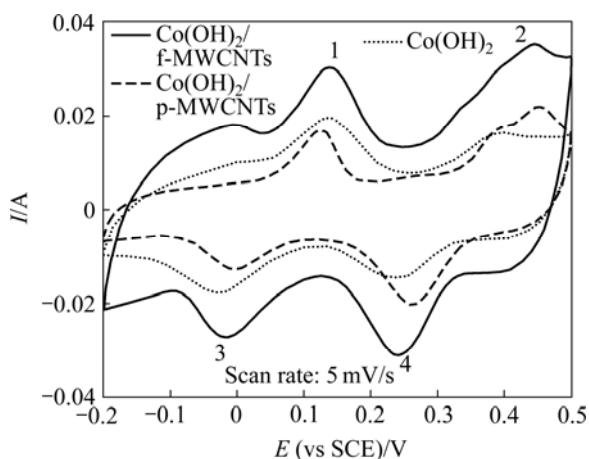


图 7 纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 电极在 5 mV/s 扫速下的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms of pure $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ electrodes at scan rate of 5 mV/s

图 8 所示为纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 的充放电曲线,电流密度为 5 mA/cm²。由于所用 p-MWCNTs 与 f-MWCNTs 的比容量仅为 12 和 13.4 F/g,相对于复合材料中高达数百 F/g 的容量,其容量贡献不足 5%。因此,可根据公式(式(3)和(4)),计算所得 3 种电极的质量比容量及

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质的利用率(见表 1)。从表 1 可以看到, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 电极的比容量较之其他两个电极高出 100 F/g 左右,表明 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质的利用率得到了显著提高。

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I\Delta t}{\Delta V m} \quad (3)$$

$$C_{m'} = \frac{C}{m'} = \frac{I\Delta t}{\Delta V m w} \quad (4)$$

式中: I 为放电电流, A; Δt 为总的放电时间, s; m 为电极活性物质质量, g; m' 和 w 分别为复合材料中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质质量(g)和质量分数, %; ΔV 为实际的放电电位降区间, V; C 为单电极容量, F; C_m 为单电极比容量, F/g。

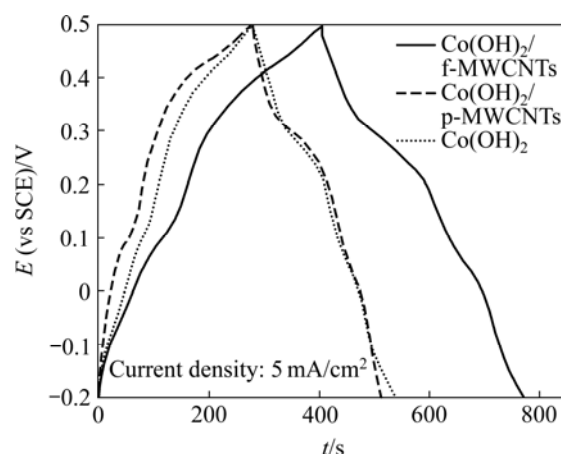


图 8 纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 电极在 5 mA/cm² 电流密度下的充放电曲线

Fig.8 Charge/discharge curves of pure $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ electrodes at current density of 5 mA/cm²

表 1 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 和纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的比容量和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的利用率

Table 1 Specific capacities and utilization of $\text{Co}(\text{OH})_2$ for $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ and pure $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrodes based on Eqs.(3) and (4), respectively

Electrode	Capacitance of composite/(F·g ⁻¹)	Utilization of $\text{Co}(\text{OH})_2$ in composite/(F·g ⁻¹)
$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$	322.3	644.6
$\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$	213.2	426.4
$\text{Co}(\text{OH})_2$	222.6	222.6

Charge/discharge current density: 5 mA/cm²

图 9 所示为纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 在 0 和 0.2 V 下的交流阻抗曲线。由图 9 可以看出, 高频区中较小的半圆以及低频区明显大于 45° 的交流阻抗曲线均表明, 这 3 种电极材料本身都具有较小的传荷电阻(约为 $1\ \Omega$ 左右), 并且在电化学反应过程中没有明显地被传质所控制。而在低频区, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 的阻抗曲线较纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 更接近于 90° , 几乎达到了垂直, 表明该材料具有更为优良的电化学电容行为(对于理想的电容器, 其阻抗曲线在低频区的相角为 90°)。

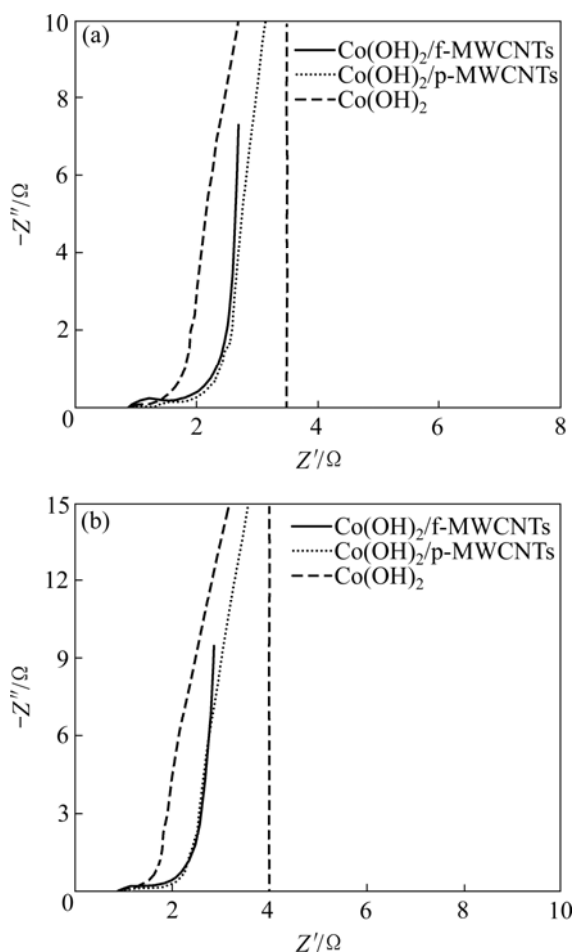


图 9 纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ 电极在 0 和 0.2 V 下的交流阻抗曲线

Fig.9 Impedance plots of pure $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{p-MWCNTs}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{f-MWCNTs}$ electrodes at applied potentials of 0 V(a) and 0.2 V(b)

3 结论

1) 以苯甲酸功能化碳纳米管为基底, 得到了

$\text{Co}(\text{OH})_2$ /苯甲酸化功能化碳纳米管复合材料。作为功能化官能团的苯甲酸在合成过程中发挥了双重作用: 既明显改善了碳纳米管在去离子水中的分散性又使得碳纳米管管壁与 Co^{2+} 表面结合能力大大加强。

2) 电化学实验结果表明, 该复合材料拥有优良的电容行为, 其比容量在电流密度为 $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 时达到 $322.3\ \text{F}/\text{g}$, 较之 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /纯化碳纳米管复合材料以及纯 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极高出 $100\ \text{F}/\text{g}$ 左右, 从而更加有效地提高 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的利用率。

REFERENCES

- [1] CONWAY B E. Electrochemical supercapacitors[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [2] ZHENG J P, CYGAN P J, JOW T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2699–2703.
- [3] LIU K C, ANDERSON M A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 124–130.
- [4] CAO Lin, LU Mei, LI Hu-lin. Preparation of mesoporous nanocrystalline Co_3O_4 and its applicability of porosity to the formation of electrochemical capacitance[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152: 871–875.
- [5] XUE Tong, XU Cai-ling, ZHAO Dan-dan, LI Xiao-hong, LI Hu-lin. Electrodeposition of mesoporous manganese dioxide supercapacitor electrodes through self-assembled triblock copolymer templates[J]. J Power Sources, 2007, 164: 953–958.
- [6] WANG Yong-gang, LI Hui-qiao, XIA Yong-yao. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance[J]. Adv Mater, 2006, 18: 2619–2623.
- [7] HU C C, TSOU T W. The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies[J]. J Power Sources, 2003, 115(1): 179–186.
- [8] MARTINEZ-RUBI Y, GUAN Jing-wen, LIN Shu-qiong, SCRIVER C, STURGEON R E, SIMARD B. Rapid and controllable covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes at room temperature[J]. Chem Commun, 2007, 48: 5146–5148.
- [9] TASIS D, TAGMATARCHIS N, BIANCO A, PRATO M. Chemistry of Carbon Nanotubes[J]. Chem Rev, 2006, 106(3): 1105–1136.
- [10] HIRSCH A, VOSTROWSKY O. Functionalization of carbon nanotubes[J]. Top Curr Chem, 2005, 245: 193–237.
- [11] KHBASHESKU V H, BILLUPS W E, MARGRAVE J L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent

- derivatization reactions[J]. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1087–1095.
- [12] NIYOGI S, HAMON M A, HU H, ZHAO B, BHOWMIK P, SEN R, ITKIS M E, HADDON R C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes[J]. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1105–1113.
- [13] STEPHENSON J J, HUDSON J L, AZAD S, TOUR J M. Individualized single walled carbon nanotubes from bulk material using 96% sulfuric acid as solvent[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(2): 374–377.
- [14] LIANG Yan-yu, CAO Lin, KONG Ling-bin, LI Hu-lin. Synthesis of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{USY}$ composite and its application for electrochemical supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2004, 136: 197–200.
- [15] CAO Lin, XU Feng, LIANG Yan-yu, LI Hu-lin. Preparation of the novel nanocomposite $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ultra-stable Y zeolite}$ and its application as a supercapacitor with high energy density[J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 1853–1857.
- [16] KIM H J, JEON K K, AN K H, KIM C, HEO J G, LIM S C, BAE D J, LEE Y H. Exfoliation of single-walled carbon nanotubes by electrochemical treatment in a nitric acid[J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 1757–1760.
- [17] LIANG Yan-yu, BAO Shu-juan, LI Hu-lin. Nanocrystalline nickel cobalt hydroxides/ultrastable Y zeolite composite for electrochemical capacitors[J]. *J Solid State Electrochem*, 2007, 11: 571–576.

(编辑 李向群)