

碳纳米管/ Fe_3O_4 复合电极材料电化学性能研究

王芳咏¹, 王 君², 关大辉²

(1. 东北林业大学 工程技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:针对单独的超级电容器材料,每一种材料都有其自身独特的优点和缺陷的问题,本文通过简便的水热方法合成了多壁碳纳米管与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合物。复合物表现为 Fe_3O_4 纳米粒子吸附在碳纳米管管壁上组成的网状结构形貌。两种组分协同作用,为这种二元纳米复合物提供了较大的比容量、优异的倍率特性和较好的循环稳定性。实验所得出的结果证明了碳材料 CNT 对赝电容电极材料电化学性能的改良作用,并且 CNT/ Fe_3O_4 纳米复合物适用于超级电容器电极材料。

关键词:碳纳米管; Fe_3O_4 ; 电极材料; 电化学性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2017.01.023

中图分类号: TQ050.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-2683(2017)01-0129-07

Study on Electrochemical Performance of Carbonnanotubes / Fe_3O_4 Composite Electrode Material

WANG Fang-yong¹, WANG Jun², GUAN Da-hui²

(1. School of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: For single super capacitor materials, each material has its own unique advantages and defects. In this paper, the synthesis of complex multi walled carbon nanotubes with Fe_3O_4 nanoparticles by simple hydrothermal method. Composite performance for Fe_3O_4 nanoparticles adsorbed on carbon nano tube wall composed of reticular structure morphology. Synergy of two component, provides the binary nanometer compound larger specific capacity, excellent properties and good cycle stability. The experimental results proved that the improvement effects of CNT carbon materials on the electrochemical properties of pseudocapacitive electrode material, and CNT / Fe_3O_4 nano-composites applied to supercapacitor electrode material.

Keywords: carbonnanotubes; Fe_3O_4 ; electrode material; electrochemical performance

收稿日期: 2015-12-23

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(E201207).

作者简介: 王芳咏(1971—),女,硕士,高级工程师,E-mail: wfy166@163.com;

王 君(1970—),男,教授,博士研究生导师;

关大辉(1969—),男,博士研究生.

0 引言

碳纳米管(CNTs)的发现极大地促进了碳材料家族的发展,且具有较小的直径、较高的各向异性和管状的结构,使得当前很多的研究都集中于设计与制备碳纳米管的纳米复合物以用于能量储存与转换装置。在管状 CNTs 之间存在着大量的共轭结构和较大的范德华力,这直接导致了碳纳米管的疏水性。也同时导致了碳纳米管复合物中的团聚态及性能不良。目前,已经采用多种方法对碳纳米管表面进行改性,比如通过强酸处理而对其表面进行化学修饰、使管壁与某些芳香分子产生 π - π 连接^[1],以及使用聚合物掺杂等^[2]。此外,CNT 薄膜有着像蜘蛛网一样的形貌,在管束的内部有大量空洞,而这些空洞会影响其在电极材料方面的导电性能。

碳纳米管附载具有较小粒径的金属氧化物就能够填补这些空洞,使得复合物表现出更高的活性,并且 CNTs 较大的比表面积又有效地促进了这些金属粒子的渗入与附着。同时,CNTs 的团聚现象就得到了改善,且两种组分的利用率也得到了提高。最近,碳纳米管表面负载金属氧化物而得到的壳核结构成为了一个研究热点。Bi 等^[3]发表了通过溶液混合的方法使 RuO_2 纳米粒子分散在碳纳米管管壁上制得 CNT/ RuO_2 纳米复合物,这种复合物表现出了较好的电化学性能。此外,Sathiya 等^[4]也将功能性多壁碳纳米管包覆上 4~5 nm 的 V_2O_5 层。但是,目前还没有关于将金属氧化物纳米粒子嵌入到 CNTs 的

空洞中的相关报道,且这种方法同样能得到与壳核结构的复合物相媲美的电化学性能。

最近,铁氧化物(如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4) 也被发现在电容器应用中能表现出相当的容量。铁氧化物具有廉价易得、环保无害、易于制备等优势,有利于其在能量存储装置中的实际应用。而且,关于铁氧化物与碳材料复合物用于电极材料的相关报道也非常有限,主要有 GNS/ Fe_2O_3 纳米复合物用于锂离子电池^[5]和 Fe_3O_4 /活性炭复合物在 KOH 电解液中用于超级电容器等^[6]。此外,几乎没有关于 CNTs 与 Fe_3O_4 复合物用于能量存储装置电极材料的相关报道。

在本文中,首次通过简便的水热方法合成了多壁碳纳米管与 Fe_3O_4 纳米粒子的复合物。产物的形貌为在均匀分散的 CNTs 网的腔洞中镶嵌着 Fe_3O_4 的立方体。通过这种方法,CNTs 的较大比表面积就得到了充分的利用。另一方面,CNTs 具有很高的化学稳定性、电导性以及优异的机械强度,这可以极大地改善 Fe_3O_4 较大的内阻和较差的循环性能,以便更有效地利用其氧化还原性能。

1 碳纳米管与 Fe_3O_4 纳米复合物的制备

1.1 实验仪器

本论文实验过程中使用的仪器如表 1 所示。

1.2 主要实验试剂

本论文中使用的化学试剂如表 2 所示。试剂可直接使用,实验过程中用水均为二次蒸馏水。

表 1 实验过程中使用的仪器

仪器名称	型号	生产厂家
真空干燥箱	DZF-4B	上海-恒科技有限公司
电动搅拌机	94-2	上海天平仪器厂
水热反应釜	FYX	大连通产高压釜容器制造公司
扫描电子显微镜	JSM-6701F	日本 JEOL
透射电子显微镜	Hitachi H-7650B	美国 FEI 公司
X 射线衍射仪	D/Max-2400	日本理学

表 2 化学试剂及规格

名称	分子式	纯度等级	生产厂家
硝酸	HNO_3	A. R.	北京化工厂
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	A. R.	哈尔滨市新达化工厂
双氧水	H_2O_2	A. R.	广东西陇化工股份有限公司
硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A. R.	国药集团化学试剂有限公司
碳纳米管	CNT	A. R.	天津化学试剂厂
氢氧化钾	KOH	A. R.	天津市富宇精细化工有限公司

1.3 实验内容

所用的多壁碳纳米管(直径为 20 ~ 50 nm) 首先要在 10wt% 的硝酸溶液中回流处理 12 h, 以去除杂质, 并使碳纳米管的管壁上附着上含氧官能基团, 有利于其与正价金属离子的结合, 从而通过静电吸引与 Fe_3O_4 粒子复合。再将回流处理过的碳纳米管在真空 60℃ 下干燥 12 h 待用。

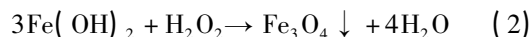
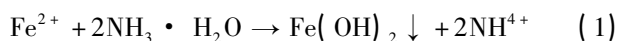
CNT/ Fe_3O_4 复合物的合成方法如下: 将 0.2 g CNTs 分散在 25 mL 去离子水中, 用超声波处理 2 h, 使团聚态的 CNTs 均匀分散在水中。再将 2.5 g $\text{Fe}-\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 去离子水, 聚乙二醇溶液 (50 g L^{-1}) 加入到硫酸铁溶液中。将得到的混合溶液与上述碳纳米管分散液混合超声 0.5 h, 使得溶液中的离子吸附在 CNTs 的管壁上, 以促进复合物的生成。随后, 将反应体系搅拌处理, 加入稀释后的氨水溶液 (2.5%), 再缓慢加入 0.27 mL 双氧水。继续搅拌混合体系 5 min, 而后得到混合均匀的溶液, 将其转移到 100 mL 密闭反应釜中, 160℃ 水热反应 8 h。反应结束后, 在室温下自然冷却产物, 而后过滤、用去离子水洗涤, 60℃ 真空干燥 8 h, 最终得到产物即为 CNT/ Fe_3O_4 纳米复合物。

为了对比说明复合物的结构及性能优势, 在相同的条件下, 除去 CNTs, 制备得到单纯 Fe_3O_4 粒子。

2 实验结果与讨论

2.1 形成机理

如图 1 所示, 过硝酸酸化处理能使多壁碳纳米管表面生成大量的含氧功能基团, 包括羧基、羟基、羰基等。这些含氧基团不但能够有效防止多壁碳纳米管的团聚现象, 而且能够作为铁氧化物晶体在其上的成核位点。在本实验中, 反应液中的二价铁离子能够优先与碳纳米管上的这些位点结合, 这主要是由于 Fe^{2+} 所带的正电与含氧基团在溶液中电解后所带的负电之间的静电引力导致的。反应液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水解沉淀逐步形成碱性环境, 使 Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化生成 Fe^{3+} 。具体反应式如 (1)、(2) 所示:



如上所述, Fe_3O_4 纳米立方体原位负载到 CNT 表面, 一部分铁氧化物纳米粒子分布于碳纳米管的空隙中, 保持了碳纳米管的较高导电性与结构完整性。 Fe_3O_4 纳米粒子的赝电容和 CNT 的高电导性、高比表面积相结合是复合物获得较好电化学性能的关键。

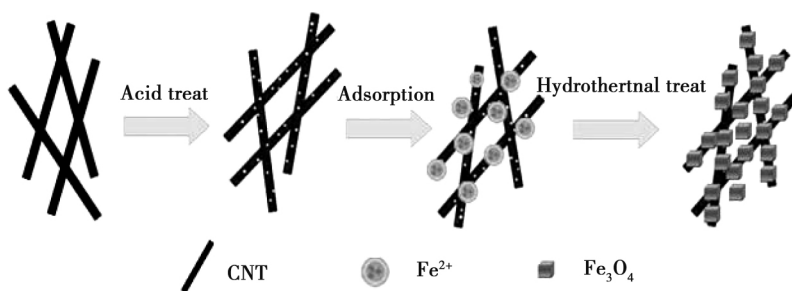


图1 合成 CNT/ Fe_3O_4 的示意图

2.2 材料形貌与结构表征

通过扫描电镜 (SEM) 来考察产物的微观形貌, 如图 2 所示。从经过酸化处理的碳纳米管的扫描图 (图 2A) 可以看出, 酸化后的 CNTs 呈现大块的团聚体, 分散性非常差, 这主要是由于多壁碳纳米管之间的范德华力造成的。同时, 在图 2B 中可以看出单纯的 Fe_3O_4 纳米粒子之间也没有空隙, 且呈现出四面体的形貌, 与后面 XRD 的测试结果相一致。对于 CNT/ Fe_3O_4 复合物 (图 2(C)), 碳纳米管之间的空隙明显变大了, 团聚现象得到了改善, Fe_3O_4 粒子分散在 CNTs 的空隙之间, 形成了相互交错的网络。在

这里, CNT 即能够作为一种导电基体, 也是铁氧化物粒子的沉积基体, 同时有效阻碍了两种组分的团聚。图 2D 是 CNT/ Fe_3O_4 复合产物的 EDS 图, 结果显示, 在复合物中 Fe 与 O 的原子比例是 1:1.35, 这相比于 Fe_3O_4 略大, 这主要由于酸化后的 CNTs 表面还有一定的 O 原子。

从 TEM 图 (图 3(A)) 可以清楚地看出经过酸化处理的碳纳米管的表面略微粗糙, CNTs 的长度和直径分别为 10 ~ 50 μm 和 8 ~ 15 nm。这种粗糙表面主要是由于酸腐蚀作用产生。由于水热环境有利于铁氧化物从其前躯体溶液中沉淀出来, 所以不能

排除部分 Fe_3O_4 纳米立方体在反应过程中的随机成核与生长。推测 CNTs 上的这些含氧基团就是 Fe_3O_4 的成核位点和生长中心。图 3(B) 证明了 Fe_3O_4 在 CNTs 上的负载,碳纳米管网络的表面负载这大量的 Fe_3O_4 纳米粒子,导致复合物中大量孔洞的出现,提高了复合物的比表面积,有利于电化学反应的进行。通过对 CNT/ Fe_3O_4 复合物 TEM 图的进一步放大(图 3(C),(D)) 可以看出, Fe_3O_4 立方体粒子分布在 CNT 的周围及管壁上,每个立方体的边长几十纳米。 Fe_3O_4 粒子大小不一,这是由于部分粒子随着反应时间的延长,在最初生成的粒子基础上发生了二次生长。CNT/ Fe_3O_4 纳米复合物的这种独特的形貌使其表现出优异的电化学性能,例如较高的比电容和较快的电荷转移速率。此外,复合物中的铁氧化物较小的粒径能克服其较差的电导性,提高其在充放电过程中阳离子的扩散速率。

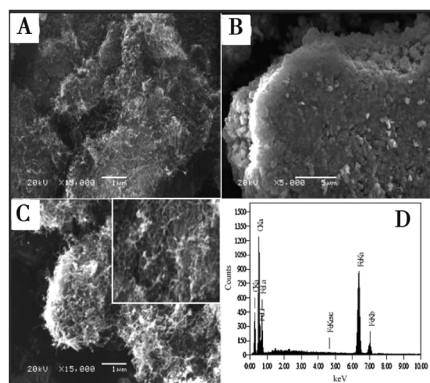


图 2 材料形貌与结构表征
(A) 经过酸化处理的多壁碳纳米管的扫描图; (B) 单纯 Fe_3O_4 粒子的 SEM 图; (C) CNT/ Fe_3O_4 复合物的 SEM 图; (D) CNT/ Fe_3O_4 的 EDS 曲线

图 2 材料形貌与结构表征

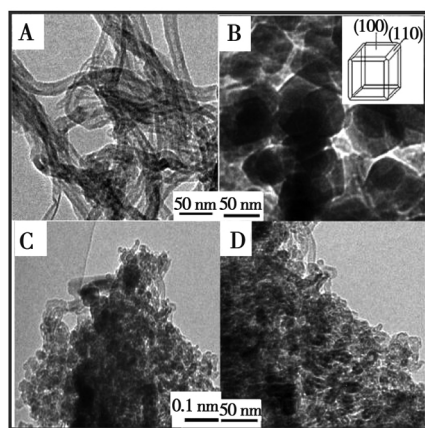


图 3 TEM 图
(A) 经过酸处理过的 WCNTs; (B-D) 不同倍数下 CNT/ Fe_3O_4 复合物

图 3 TEM 图

铁氧化物晶体根据化学组成不同(Fe^{2+} , Fe^{3+}) 晶体结构也有所差异,广泛使用的具有稳定结构的铁氧化物主要有 FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。而 Fe_3O_4 是一种反尖晶石结构氧化物,在 Fe_3O_4 晶体结构中,带负电的氧形成一个密闭结构,带正电的铁占据在四面体或八面体的空隙中。CNT、单纯 Fe_3O_4 的粉末与 CNT/ Fe_3O_4 复合物的 XRD 对比如图 4 所示。CNT 的 XRD 图在 2θ 约为 24.5° 处出现了一个尖锐的衍射峰,对应为 CNT 的(002) 晶面的特征衍射峰。在 CNT/ Fe_3O_4 的 XRD 谱图中,同时出现了多壁碳纳米管中的 C 的特征衍射峰(表示为“★”)和 Fe_3O_4 立方体晶型的特征衍射峰(表示为“▼”),表明二元复合物中,立方体形貌的 Fe_3O_4 沉积在碳纳米管上。此外,复合物中出现的铁氧化物的峰型较尖锐,说明复合物中铁氧化物的结晶性良好。

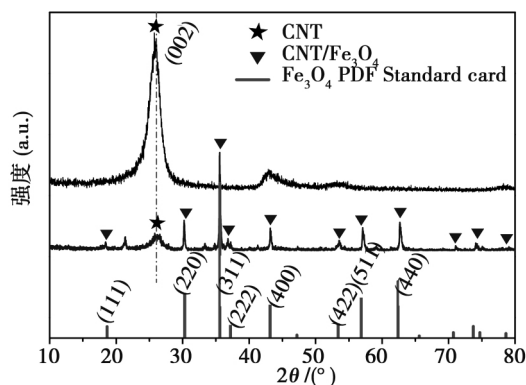


图 4 纯酸性处理后的 CNT、 Fe_3O_4 的粉末与 CNT/ Fe_3O_4 复合物的 XRD 对比图

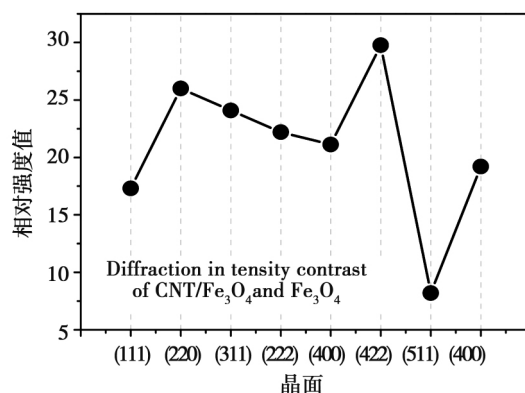


图 5 CNT/ Fe_3O_4 复合物与 Fe_3O_4 XRD 不同晶面对应的衍射峰强度比曲线

CNT/ Fe_3O_4 二元复合物 XRD 谱图中铁氧化物衍射峰强度与 Fe_3O_4 立方体晶型表准卡片中的相对衍射峰强度比的曲线如图 5 所示。由于 CNTs 的加入,使得所有 Fe_3O_4 的峰强发生了不同程度的增加,

表明 CNTs 有效地提高了 Fe_3O_4 的结晶度。其中 (422) 晶面所对应的衍射峰强度增加最明显, 表明 Fe_3O_4 晶体可能是沿着 (422) 晶面进行生长的。

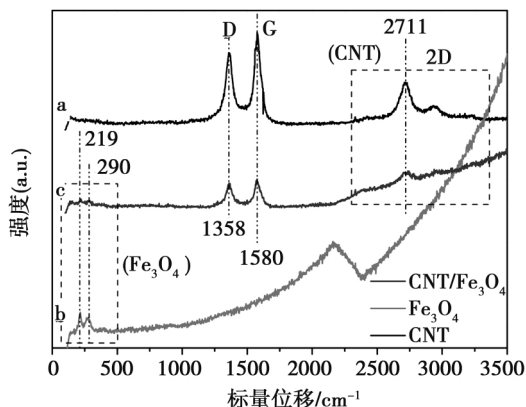


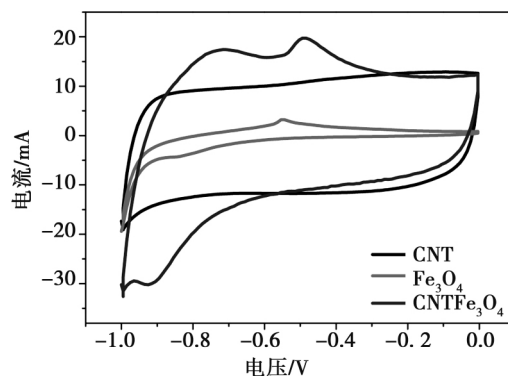
图6 CNT、 Fe_3O_4 与 CNT/ Fe_3O_4 复合物的 Raman 曲线对比图

Fe_3O_4 纳米立方体与 CNTs 之间的连接通过拉曼测试来考察, 如图 6 所示。在单纯的经过酸化处理的 CNTs 样品的 Raman 谱图中(图 6(a)) 出现了 3 个明显的 Raman 吸收带, 即在 1580 cm^{-1} (G 带), 1358 cm^{-1} (D 带) 和 2711 cm^{-1} (2D 带) 处的吸收带。它们分别对应于 C-C 伸缩振动导致的平面内 E_{2g} 模式的原子位移(围绕着纵向和横向的纳米管轴)、碳纳米管的扰动和 D 带的振动^[7-8]。峰的强度与不规则石墨的量和碳纳米管中共轭键干扰的程度有关^[9]。在图 6(c) 中, 除了 D 带和 G 带峰, 复合物的 Raman 谱图中在 219 和 290 cm^{-1} 处还出现了两个纯 Fe_3O_4 晶体的峰。与 XRD 的结果同时证明了经过水热反应使 Fe_3O_4 晶体生长在 CNTs 上。此外, 复合物的 Raman 谱图中 D 带、G 带和 2D 带光谱峰的强度较纯碳纳米管 Raman 图中的峰强度有略微变化, 这可能是由于部分 Fe_3O_4 粒子嵌入 CNTs 导致的。复合物的这种独特结构能够促进电解液中电子和离子的扩散, 并提高电化学活性物质的电荷存储能力。

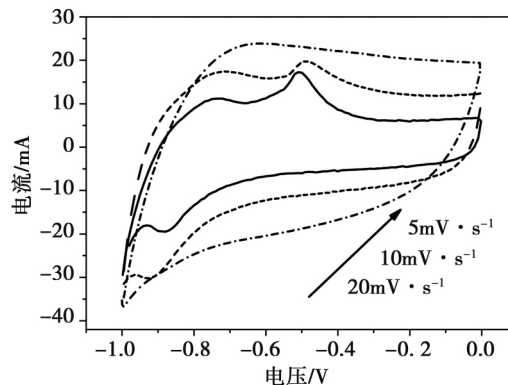
2.3 电化学性能测试

CNT/ Fe_3O_4 二元复合物的电化学特性通过在 6M KOH 水溶性电解液中的循环伏安(CV)、恒电流充放电和交流阻抗(EIS) 测试考察。图 7 给出了经酸性处理的碳纳米管、纯 Fe_3O_4 和 CNT/ Fe_3O_4 复合物在 10 mV/s 的扫描速度下测得的 CV 曲线。CNTs 的 CV 曲线呈现出双电层电容特有的对称矩形的形状, 因此这里 CNTs 能被看作是一种较好的电荷集流体, 提供有效的电荷传递路径。 Fe_3O_4 和 CNT/

Fe_3O_4 的 CV 图都出现了一对氧化还原峰, 对应于活性物质表面的 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的电化学反应。并且, 复合物的 CV 曲线呈现出趋向于矩形的形状, 其 CV 曲线之间的积分面积约为纯 Fe_3O_4 的 CV 积分面积的 4 倍。这些证明了二元复合物的电化学行为是两种组分协同作用的结果。CNT/ Fe_3O_4 中更大的比表面积主要取决于分散较好的 Fe_3O_4 纳米粒子, 它们为电解液中的电子、粒子的插入和脱出提供了更多的结合位点。图 7(B) 为 CNT/ Fe_3O_4 复合物在扫描从 5 到 40 mV/s 之间所对应 CV 曲线对比图。当扫描速度增大至 40 mV/s 后, 从其 CV 曲线中可以看到明显的峰位偏移, 因为电解液电阻和电极电阻会影响活性物质的电流响应。CV 曲线的这种扭曲主要取决于扫描速率, 高扫速直接导致了电极材料中的赝电容反应不完全, 反应在氧化还原反应峰位的偏移^[10]。



(a) 所有产物在不同扫描速度下的 CV 曲线对比图



(b) CNT/ Fe_3O_4 复合物在不同扫描速度下的 CV 曲线对比图

图7 CV 曲线对比

同 CV 曲线的测试结论相一致, 复合物的恒电流充放电曲线(图 8A) 表现出充电曲线与放电曲线的对称性、较快的电流响应性能和在扫速为 10 mA/cm^2 时较小的电势降(IR drop), 这些表明了 CNT/ Fe_3O_4 电极的优异的电容性能。通过计算得出纯

CNTs、 Fe_3O_4 和 $\text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电极的比电容分别为 81.7 F/g 、 37.5 F/g 和 119.2 F/g 。显而易见, CNT 的存在使 Fe_3O_4 的电容量提高了 3.2 倍, 这来源于复合物中两种组分的高度分散。大体积的 Fe_3O_4 团聚体不利于导电, 而材料的电导性对铁氧化物表面的氧化还原反应很关键。因此, 通过加入具有高导电性的碳材料 CNT, 有利于电子的聚集、减小电极材料内阻, 并为法拉第电极反应提供更多的活性位点。

一个优异的能量存储装置要求电极材料能在较高的充电-放电电流密度下提供较高的能量密度(或比电容), 因此倍率特性就是评价超级电容器电极材料的另一个重要因素^[11]。图 8(B) 为 $\text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物电极在不同放电电流密度下对应的比电容的变化曲线。当电流密度由 2.5 mA/cm^2 升高至 40 mA/cm^2 时, 对应的电极电容为 131 到 105 F/g (减少量小于 20%)。对应的能量密度从 65.5 Wh/kg 变为 52.5 Wh/kg , 表明了复合物电极较好的能量供应。复合物较好的电流相应性能是由于材料内部离子的扩散路径缩短了, 比表面积变大了, 电极整体的电导性提高了, 使得这种复合物材料适用于超级电容器电极应用。此外, 复合物中疏松的网状结构有利于电解液的快速渗透、离子的快速嵌入脱出和电子的传递。相反, Fe_3O_4 纳米立方体组成的具有较小比表面积纯 Fe_3O_4 活性电极材料则会阻碍有效的电荷传递。

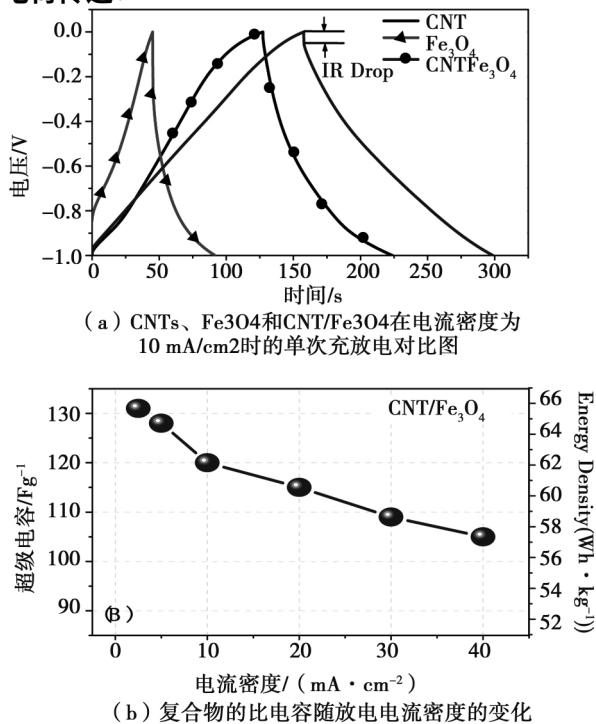


图 8 复合物充放电对比

图 9 为 CNTs、 Fe_3O_4 和 $\text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电极在 6M KOH 电解液中的 Nyquist 谱图。从图中阻抗曲线的 45° 倾斜部分及高频区的半圆部分可以看出, 对应的活性物质的涡流阻抗(Z_w) 和电荷转移电阻(R_{ct}) 的大小都遵循 $\text{CNT} < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的规律。表明复合物中离子在电解液中扩散/传递的速率最快, 而材料较低的电荷转移电阻和较高的电导性是其较高充放电电流密度下发生快速可逆氧化还原反应的关键^[12-13]。

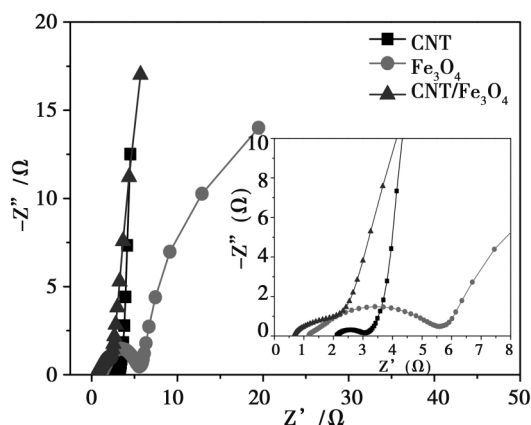


图 9 CNTs、 Fe_3O_4 和 $\text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在 6M KOH 电解液中的 Nyquist 对比图

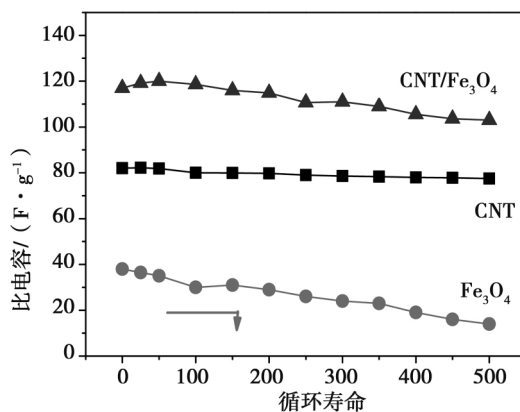


图 10 CNTs、 Fe_3O_4 和 $\text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 循环寿命对比图

图 10 为所有产物长时间充放电对应的比电容变化的对比曲线。在充放电的初始阶段(前 50 圈充放电循环), $\text{CNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电极的比电容从最开始的 117 F/g 增加到 120 F/g , 而后经 500 次充放电循环后衰减至 109 F/g (电容衰减量为 9%)。而纯的 CNTs 和 Fe_3O_4 电极经 500 次充放电循环后的电容残余量分别为 97.5% 和 36.8%。复合物这样优异的循环性能是由于 CNTs 为 Fe_3O_4 纳米粒子提供了附

着点,有利于双方的分散。此外,产物的网状结构为其提供了结构完整性和较强的机械性能,这有利于长时间的电荷存储过程。

3 结 论

本文实验通过一种简便、廉价的路线制备了 CNT/ Fe_3O_4 二元复合电极材料。与单纯 Fe_3O_4 的大块纳米立方体粒子组成的团聚体相比,复合物表现为 Fe_3O_4 纳米粒子吸附在碳纳米管管壁上组成的网状结构形貌。两种组分协同作用,为这种二元纳米复合物提供了较大的比容量、优异的倍率特性和较好的循环稳定性。本文实验所得出的结果证明了碳材料 CNT 对赝电容电极材料电化学性能的改良作用,并且 CNT/ Fe_3O_4 纳米复合物适用于超级电容器电极材料^[14-20]。

参 考 文 献:

- [1] MAZLOUMI M, SHADMEHR S, RANGOM Y, et al. Fabrication of Three-dimensional Carbon Nanotube and Metal Oxide Hybrid mesoporous Architectures [J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4281 - 4288.
- [2] GIRI S, GHOSH D, MALAS A, et al. A Facile Synthesis of Palladium-doped Polyaniline-modified Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors [J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42(8): 2595 - 2605.
- [3] BI R R, WU X L, CAO F F, et al. Highly Dispersed RuO_2 Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced supercapacitance Performance [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(6): 2448 - 2451.
- [4] SATHIYA M, PRAKASH A S, RAMESHA K, et al. V_2O_5 -anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(40): 16291 - 16299.
- [5] ZHU X, ZHU Y, MURALI S, et al. Nanostructured Reduced Graphene Oxide/ Fe_2O_3 Composite As a High-performance Anode Material for Lithium-ion Batteries [J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 3333 - 3338.
- [6] DU X, WANG C, CHEN M, et al. Electrochemical Performances of Nanoparticle Fe_3O_4 /activated Carbon supercapacitor Using KOH Electrolyte Solution [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(6): 2643 - 2646.
- [7] XIE X F, GAO L. Characterization of a Manganese Dioxide/carbon Nanotube Composite Fabricated Using an in Situ Coating Method [J]. Carbon, 2007, 45(12): 2365 - 2373.
- [8] VIX-Guterl C, COUZI M, DENTZER J, et al. Surface Characterizations of Carbon Multiwall Nanotubes: Comparison Between Surface Active Sites and Raman Spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(50): 19361 - 19367.
- [9] IRLE S, MEWS A, MOROKUMA K. Theoretical Study of Structure and Raman Spectra for Models of Carbonnanotubes in Their Pristine and Oxidized Forms [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(49): 11973 - 11980.
- [10] ZHOU Y, HE B, ZHOU W, et al. Preparation and Electrochemistry of SWNT/PANI Composite Films for Electrochemical Capacitors [J]. Journal of Electrochemical Society, 2004, 151(7): 1052 - 1057.
- [11] FABIO A D, GIORGI A, MASTRAGOSTINO M, et al. Carbon-poly(3-methylthiophene) Hybrid Supercapacitors [J]. Journal of Electrochemical Society, 2001, 148(8): 845 - 850.
- [12] YANG W, GAO Z, WANG J, et al. Synthesis of Reduced Graphene Nanosheet/urchin-like Manganese Dioxide Composite and High Performance as Supercapacitor Electrode [J]. Electrochimica Acta, 2012(69): 112 - 119.
- [13] WANG J, GAO Z, LI Z, et al. Green Synthesis of Graphene Nanosheets/ZnO Composites and Electrochemical Properties [J]. Journal Solid State Chemistry, 2011, 184(6): 1421 - 1427.
- [14] LIU C, LI F, MA L P, et al. Advanced Materials for Energy Storage [J]. Advanced Materials, 2010, 22(8): 28 - 62.
- [15] MAHON P J, PAUL G L, KESHISHIAN S M. Measurement and Modeling of High Power Performance of Carbon-based Supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2010(91): 68 - 70.
- [16] WANG D, LI Y, WANG Q, et al. Nanostructured Fe_2O_3 - graphene Composite as a Novel Electrode Material for Supercapacitors [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(6): 2095 - 2102.
- [17] CHEN J, HUANG K, LIU S. Hydrothermal Preparation of Octadecahedron Fe_3O_4 Thin Film for Use in An Electrochemical supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2009, 55(1): 1 - 5.
- [18] 朱磊, 吴伯荣, 陈晖. 超级电容器研究及应用 [J]. 稀有金属, 2013(270): 385 - 390.
- [19] WANG Y, TONG S W, XU X F, et al. Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells [J]. Advanced Materials, 2011, 23(13): 1514 - 1518.
- [20] DONG X Y, WANG L, WANG D, et al. Layer-by-layer Engineered Co - Al Hydroxide Nanosheets/graphene Multilayer Films as Flexible Electrode for Supercapacitor [J]. Langmuir, 2012, 28(1): 293 - 298.

(编辑: 温泽宇)