

碳纳米管纸上 β -Co(OH)₂ 纳米花的生长及其电化学电容行为

门春艳¹, 石 琴¹, 李 娟¹, 李清文²

(1. 新疆大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830046; 2. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

摘 要: 通过水热法制备了粘附于导电碳纳米管(CNT)纸表面生长的层级花状 β -Co(OH)₂, 并将其作为电化学电容器高性能柔性复合电极材料。用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征了产物的微观结构和形貌。所得材料为三维疏松分层纳米花结构的 β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料, 其直径约为 3 μm 。通过循环伏安法、恒电流充放电和交流阻抗等测试手段研究了该柔性材料的电容性能, 结果表明: 该复合材料在 6 mol/L KOH 电解液中, 电流密度为 2 A/g 时比容量达到 2764 F/g; 碳纳米管纸赋予了复合材料优良的导电性和柔韧性, 同时 β -Co(OH)₂ 的层级花状结构利于活性物质与电解液之间的接触, 因此, 复合材料与纯的 β -Co(OH)₂ 相比, 倍率容量和循环性能都得到明显改善。

关 键 词: β -Co(OH)₂; 碳纳米管纸; 柔性电极; 比容量

中图分类号: O646 文献标识码: A

Growth of β -Co(OH)₂ Nanoflowers on Carbon Nanotube Papers and Its Electrochemical Capacitance Performance

MEN Chun-Yan¹, SHI Qin¹, LI Juan¹, LI Qing-Wen²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu Province, China)

Abstract: Uniform hierarchical flower-like β -Co(OH)₂ anchored on conducting carbon nanotube (CNT) papers were successfully synthesized by hydrothermal method, which could be served as flexible electrode material for high-performance electrochemical capacitors. The structure, morphology and properties of the products were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results indicated that the as-prepared material was pure brucite phase. Three dimensional (3D) loose nano-flowerlike structure with the diameter of about 3 μm were stacked by multilevel β -Co(OH)₂ flakes. Electrochemical performances of this flexible paper-like electrode were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy test in 6 mol/L KOH aqueous electrolyte. Electrochemical data indicated that the interesting β -Co(OH)₂/CNT paper composite delivered a considerable specific capacitance of 2764 F/g at current density of 2 A/g. The CNT paper acted as a good conductive and flexible substrate for the composite electrodes in supercapacitors, and the hierarchical flower-like structure of the β -Co(OH)₂ could facilitate the contact of the electrolyte. The β -Co(OH)₂ nanoflower composite performed an obvious improvement of rate capacity and cycling stability, compared with pure phase β -Co(OH)₂.

Key words: β -Co(OH)₂; carbon nanotube paper; flexible electrode; specific capacitance

收稿日期: 2013-03-08; 收到修改稿日期: 2013-05-06

基金项目: 新疆大学博士基金(BS110112); 国家自然科学基金(21162025); 乌鲁木齐科技计划(H101133001)

Doctoral Scientific Research Staring Foundation of Xinjiang University (BS110112); National Natural Science Foundation of China (21162025); Urumqi Science and Technology Project (H101133001)

作者简介: 门春艳(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: menchunyan@163.com

通讯作者: 李 娟, 副教授. E-mail: lj-panpan@163.com

近年来,随着便携式电子器件(如:移动电话、数码相机和笔记本电脑等)趋向于多功能化,对新型廉价、轻质柔性的储能器件的需求日益增加^[1-2],轻质柔性的超级电容器也成为新研究热点。超级电容器电极材料主要包括通过电极/电解液界面上双电层为储能结构的碳材料和在界面上发生法拉第反应产生电化学电容的金属氧化物、氢氧化物^[3]及导电聚合物^[4]。碳材料电容量一般较低^[5],而金属氧化物和导电聚合物^[2, 6]溶解性差和机械脆性严重地制约了其实际应用^[7]。以碳纳米管为原料制得的纳米碳纸(CNT 纸)既具备高的导电性和大的比表面积,又具有良好的力学强度和柔韧性。将 CNT 纸与氧化物、氢氧化物以及聚合物复合,可以得到兼具柔性和高比容量的复合电极材料^[8]。此种新型复合材料中,高含量的平面碳纳米管网状阵列增加了材料的导电性,使复合材料具有优异的电学性能,展现出优良的循环稳定性,机械灵活性及机械强度^[2, 7, 9],在超级电容、储氢材料和锂离子电池的阳极材料等能源存储领域中轻质柔性方向的发展都有应用前景^[10]。CNT 纸与聚合物的复合通常采用真空过滤热压法^[11]、等离子体法^[12]和原位电化学法^[13]等,而 CNT 纸与氧化物、氢氧化物等复合材料的研究也有报道。Chou 等^[14]利用电沉积法制备的 CNT 纸/MnO₂ 复合材料在硫酸钠水溶液中比容量为 167.5 F/g。Li 等^[15]也用电沉积法制备了 MnO₂/CNT 复合膜,并使用离子液体做电解液使材料的工作电位区间得到很大提高,但 150 F/g 的最大比容量仍有待提高。

具有空间层状结构的纳米 Co(OH)₂ 电化学氧化还原活性优良,且理论容量大(3650 F/g),作为超级电容器电极材料引起了人们的关注^[16-17]。目前,Co(OH)₂ 的合成方法主要有化学沉淀法^[18]、电沉积法^[19]和模板法^[20]等,但所得材料的实际比容量均远低于其理论容量,将 Co(OH)₂ 与碳纳米管、石墨烯等碳基材料复合很可能明显改善活性物质的分散性、提高倍率容量及循环稳定性^[8, 21]。

本工作利用水热法制备了三维疏松的分层纳米花结构的 β -Co(OH)₂/CNT 纸柔性复合材料,并对其电化学电容行为进行了研究和探讨。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂:六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O],氟化铵[NH₄F],尿素[CO(NH₂)₂],氢氧化钾[KOH]均为分

析纯,溶剂为去离子水,碳纳米管纸(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所提供)。

仪器:采用日本 Mac M18^{ce} 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定(实验条件:CuK α 辐射, λ =0.154056 nm,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$);用德国 Leo 1430 VP 型扫描电子显微镜观察样品的形貌及颗粒大小。

1.2 样品的制备

CNT 纸的处理:将 500 mg CNT 纸置于 200 mL 2.6 mol/L 硝酸溶液中,电磁搅拌,油浴加热(130℃)回流 12 h。反应结束后加入大量去离子水,多次抽滤洗涤至中性,随后通过纤维素滤膜($\phi=25$ cm,孔径 0.45 μm)真空泵抽滤,待半干时将 CNT 纸与滤纸分离,获得厚度约 65 μm 的 CNT 纸。

β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料的制备:准确称取 1.5 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 37.5 mL 的去离子水中(磁力搅拌条件下),然后将 7.5 mmol NH₄F 和 7.5 mmol CO(NH₂)₂ 加入该溶液中,继续搅拌 10 min,然后转移至反应釜中,加入 0.05 g (5.7 cm²)经硝酸处理过的 CNT 纸,装填度为 75%,密封,置于 120℃干燥箱中反应 6 h。冷却至室温后用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤,再经 50℃真空干燥,得到 CNT 纸负载 Co(OH)₂ 的粉红色复合材料(复合材料经用硝酸处理称量计算得其中 Co(OH)₂ 的含量为复合材料的 33wt%)。为了进行对比,用上述方法制备了未加 CNT 纸的纯 β -Co(OH)₂。

1.3 材料的电化学性能测试

将所得 β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料裁取 5 mg,压(10 MPa 的压力)在处理过的镍网上作为复合材料的工作电极(无需加入导电剂和聚合物粘结剂);而将对比样品纯 β -Co(OH)₂ 粉末(5 mg)、乙炔黑、PTFE 按质量比 75:20:5,加入去离子水调成糊状,均匀涂在处理过的镍网上,真空干燥后在 10 MPa 的压力下制成 1 cm² 的 β -Co(OH)₂ 工作电极;以 Hg/HgO 电极为参比电极、铂电极为辅助电极,6 mol/L 的 KOH 溶液作电解液组成三电极测试体系,在 CHI 600 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)和 Land 电池测试仪(武汉金诺公司)分别进行循环伏安、充放电、循环寿命等电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)是水热法制备的对比样品 Co(OH)₂ 的

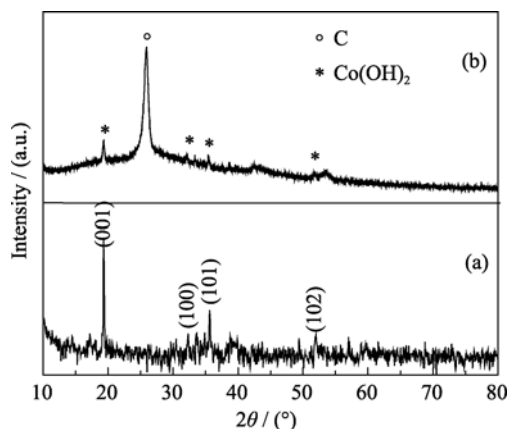


图 1 β -Co(OH)₂ (a)和 β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of β -Co(OH)₂ (a) and β -Co(OH)₂/CNT paper composite material (b)

XRD 图谱, 谱线在 $2\theta=19.34^\circ$, 32.38° , 35.67° , 51.99° 处出现特征衍射峰, 与标准图谱(JCPDS: 30-0443)对比, 分别归属于水镁石六方晶相 β -Co(OH)₂ 的 (001)、(100)、(101)、(102)晶面。图 1(b)是实验制备复合材料的 XRD 图谱。样品除在 $2\theta=26^\circ$ 处有一强的碳衍射峰外, 其余的衍射峰均与对比样品 Co(OH)₂ 的衍射峰一致, 说明所得样品为 β -Co(OH)₂/CNT 纸的复合材料。图 1(b)中出现的衍

射峰强度都较弱, 表明材料的晶化程度较低。有研究表明晶化程度小的材料比结晶程度高的材料更适合用于储能电极电容器材料^[22]。

2.2 材料的形貌分析

图 2(a,b)是 β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料的 SEM 照片。从图 2(a)可以观察到盛开状三维层状 β -Co(OH)₂ 纳米花均匀地生长在碳纳米管纸的表面, 这些层级花状结构的直径约为 $3\ \mu\text{m}$ 。而 CNT 纸(图 2(a)未生长 β -Co(OH)₂ 的部分)是由碳纳米管相互交叉形成的网状结构, 管径 $50\sim 80\ \text{nm}$, 长 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 。放大的 SEM 照片(图 2(b))可得三维层状纳米花结构的花瓣是由十几个厚度约为 $50\ \text{nm}$ 的薄片堆积而成。 β -Co(OH)₂ 生长成片状结构归因于其自身的层状结构, 纳米片层在定向作用下可团聚和堆垛生长^[23], 形成多缝隙三维层状纳米花结构, 同时花瓣状结构提高了材料的比表面积。该复合材料很容易弯曲成卷, 具有很好的柔韧性(图 2(d))。但是同样条件下制备的纯 β -Co(OH)₂ 的微观形貌则为均匀棒状结构, 如图 2(c)所示, 直径为 $80\sim 100\ \text{nm}$, 长约 $10\ \mu\text{m}$, 棒的表面比较光滑。显然 CNT 纸对 β -Co(OH)₂ 花状结构的形成起到了一定的调控作用。据 Wang 等^[24]最近报道, β -Co(OH)₂ 与碳纳米管纸之间的化学吸附机理可解释为: 在碳纳米管纸的表面存在着一些缺

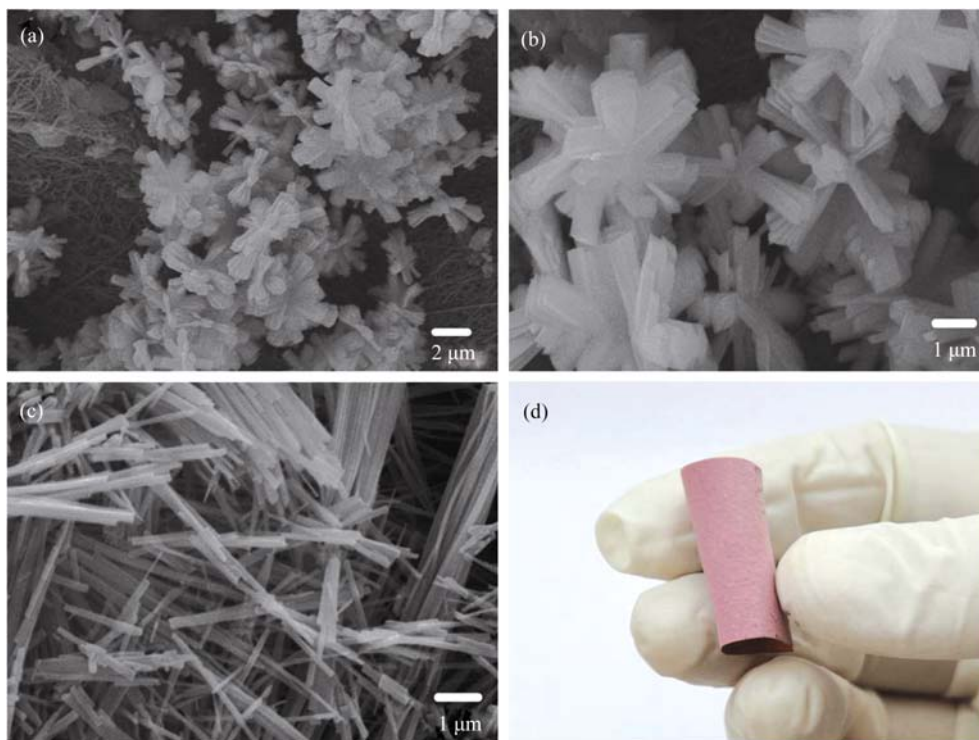
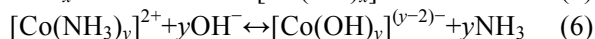
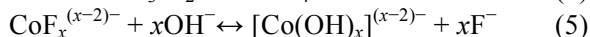
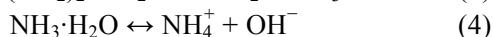
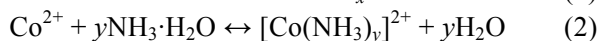
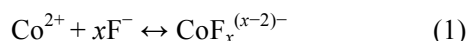


图 2 β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料的 SEM 照片(a,b), β -Co(OH)₂ 的 SEM 照片(c)和柔性 β -Co(OH)₂/CNT 纸复合材料(d)

Fig. 2 SEM images of the β -Co(OH)₂/CNT paper composite (a,b), β -Co(OH)₂ (c) and picture of flexible β -Co(OH)₂/CNT paper composite material (d)

陷,这种缺陷有助于氢氧化物的生长以及形成强的化学相互作用。除此之外,CNT 纸经硝酸氧化及纯化处理后,表面存在如羟基、羧基等含氧官能团,这些弯曲振动的官能团在反应体系中通过氢键能够作为“锚”位使已经形成的晶种粘结在 CNT 纸的表面,使得 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 在 CNT 纸表面成核、生长。花状的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片层结构以及碳纳米管通过管与管间的范德华力缠绕在一起形成网络结构创造了优良的离子和电子的渗透途径^[15],有利于提高 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸柔性复合材料的电化学性能。

有研究报道金属镍与氟可形成多种配位化合物,如 NiF_2 、 $\text{NiF}_x^{(x-2)-}$ ^[25-26]。也有人提出金属 Ni^{2+} 也可与 F^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同时配位生成 $\text{NiF}_x^{(x-2)-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]^{2+}$ ^[27]。考虑到钴和镍性质相似,可以推测材料形成的整个反应历程如下:

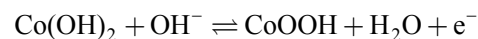


首先, Co^{2+} 与溶液中的 NH_4F 水解得到的 F^- 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配位生成 $\text{CoF}_x^{(x-2)-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]^{2+}$, 如(1)和(2)式。随着反应的进行,溶液中 OH^- 的浓度随着尿素的不断水解而增大[如(4)式],从而推动(5)式和(6)式向右进行, $\text{CoF}_x^{(x-2)-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]^{2+}$ 不断水解形成 $[\text{Co}(\text{OH})_x]^{(x-2)-}$ 和 $[\text{Co}(\text{OH})_y]^{(y-2)-}$, 两者之间发生缩合反应生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的沉淀物。

晶体的生长过程一般可以分为成核和晶核生长两个阶段。在反应初始阶段,随着 $\text{CoF}_x^{(x-2)-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]^{2+}$ 水解,溶液中存在着大量的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 微晶核心^[28-29],而其后续的晶体生长阶段是动力学和热力学混合控制过程。由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 属于六方晶系,新生 CoO_6 八面体很容易通过共用边聚集而构成特定的纳米晶片,这些纳米晶片在定向作用力下进一步团聚和堆垛生长构成花状二级结构。影响花状结构定向聚集和堆垛生长的因素很多,除了静电力、偶极力、范德华力以及界面作用力外^[23],空间因素也至关重要。因此在本实验合成复合材料的制备过程中,在材料表面和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 层间存在的 H_2O 、 OH^- 和 NO_3^- 等小分子产生的静电力、氢键作用和空间位阻,以及碳纸的表面缺陷,都有助于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在碳纸表面的台阶和褶皱处附近定向聚集和生长,进而形成密集的纳米花瓣状结构。

2.3 电化学性能表征

图 3 为 CNT 纸、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在 6 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线,工作电位区间为 0~0.7 V,扫描速度为 10 mV/s。从图 3 可以看出 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极都有一对可逆氧化还原峰,表现出法拉第电容行为,对应的氧化还原反应如下:



其中,阳极峰对应 $\text{Co}(\text{II})(\text{OH})_2$ 氧化为 $\text{Co}(\text{III})\text{OOH}$,阴极峰对应其逆过程,电极的氧化峰与还原峰较为对称,对应的电化学过程具有良好的可逆性。由于 CNT 纸电极的峰电流很小,在图 3 中与 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸相比几乎是一条直线。图 3 的内插图 CNT 纸电极的循环伏安曲线放大图,图中曲线呈规则矩形特征,表明 CNT 纸电极的电容是双电层电容,并在碱性条件下具有良好的电化学稳定性。而 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极峰电流明显强于 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 电极,说明花状 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 包覆在 CNT 纸表面所形成的柔性复合材料更适合作为超级电容器的电极材料。

图 4 显示了 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在不同电流密度下的恒电流充放电曲线(电位区间为 0~0.5 V)。从图 4 可以看出,放电曲线有较大的平台,是典型的法拉第反应特征。充电和放电曲线的对称性和重现性较好,展示了良好的循环可逆性,这与前面的循环伏安测试结果一致。电极材料单电极比容量 C_m 可根据下式计算:

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

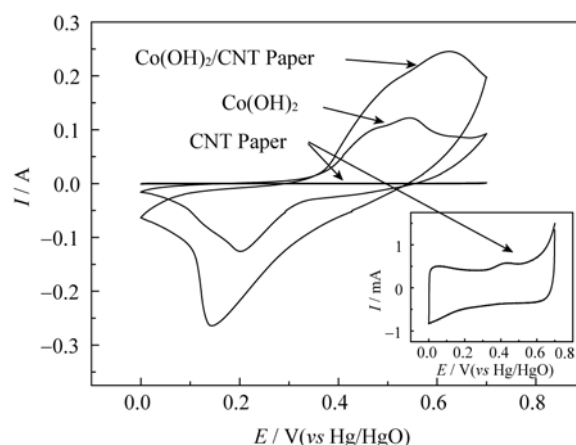


图 3 CNT 纸、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在扫描速度为 10 mV/s 的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the pure CNT paper, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ paper composite electrode at scan rate of 10 mV/s

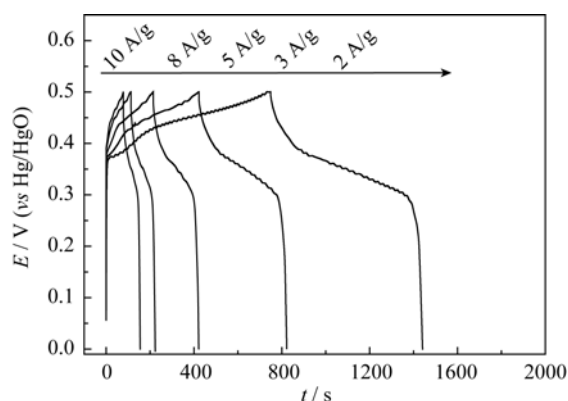


图 4 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线

Fig. 4 Charge and discharge curves of the $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ paper composite electrode at different current densities

式中, C_m 是单电极材料的质量比容量, I 为放电电流, Δt 为放电时间, m 为活性电极材料的质量, ΔV 为电位区间。根据上面的公式可以计算出在电流密度为 2 A/g 时 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料比容量高达 2760 F/g 。获得高赝电容的原因有三种: 其一, 柔性复合材料中 CNT 纸的独特空间网络结构能起到电子传递的桥梁作用, 有效提高材料的导电性, 使电极材料的氧化还原过程进行得更彻底; 其二, 高含量的碳纳米管形成的平面碳纳米管网状阵列能够促进 KOH 电解液快速渗透, 使得花状的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片与电解液充分接触; 其三, 花状的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片直接生长在 CNT 纸基底上不仅能够形成很好的吸附和电子接触, 而且提供了电荷快速转移的通道, 片与片之间的间隙也能够有效地减少 OH^- 扩散途径。

图 5 将 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料与 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 在不同电流密度下的比容量进行了对比。随着电流

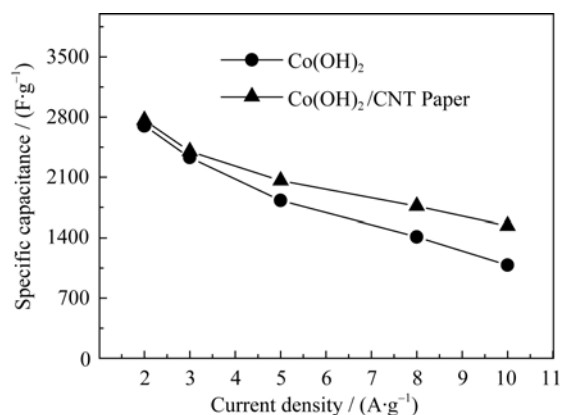


图 5 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料在不同电流密度下比容量图

Fig. 5 Specific capacitances of the $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ paper composite electrode at different current densities

密度的增大, 电极比容量明显降低。结合 XRD 图谱分析, 由于材料的晶化程度较小, 结构比较疏松, 在小电流密度下释放大容量, 而在大电流密度下, 疏松结构的电极容易产生较大极化, OH^- 不能及时充分扩散到活性物质内部, 减少了发生氧化还原反应的活性位点, 进而降低了活性材料的利用率, 导致容量降低。而 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料在大电流密度下比容量保持率优于纯 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, 倍率特性有所改善。

图 6 为 CNT 纸、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在开路电压下的交流阻抗图谱。频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 在高频区, 通过阻抗曲线与实轴的交点可以估算电极的内阻。这部分电阻主要是由电解液的离子电阻、活性物质的内部电阻和活性材料与电流集流体的界面电阻构成。由放大的内插图可知, 电极的内阻分别为 0.85 、 0.75 、 0.6Ω , 复合材料电极的内阻最小。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 电极高频区的阻抗半圆较大, 低频区与实轴 45° 夹角是法拉第反应传质过程的特征, 表现出 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 电极纯粹的法拉第赝电容特性。CNT 纸在低频区与实轴垂直的特性体现 CNT 双电层电容特性。而 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料介于二者之间, 表明 CNT 纸的引入不仅降低了材料的内阻, 同时使复合材料具有了给出法拉第赝电容和双电层电容两种电容的能力, 因此具有更大更稳定的比电容。

图 7 是纯 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在 2 A/g 的电流密度下的循环寿命曲线, 可以看出 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合电极材料在前 200 次充放电循环过程中比容量的衰减明显, 300~1000 次基本稳定在 1200 F/g , 而 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的比容量依

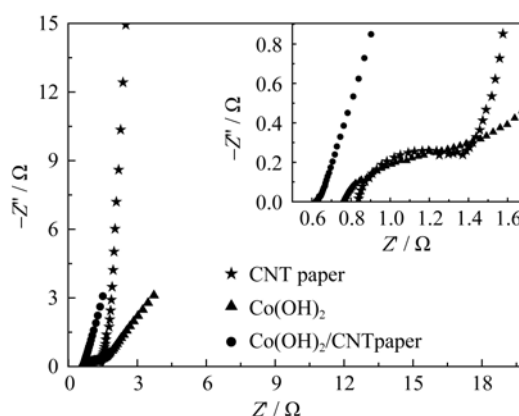


图 6 CNT 纸、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极的交流阻抗图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of the pure CNT paper, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ paper composite electrodes

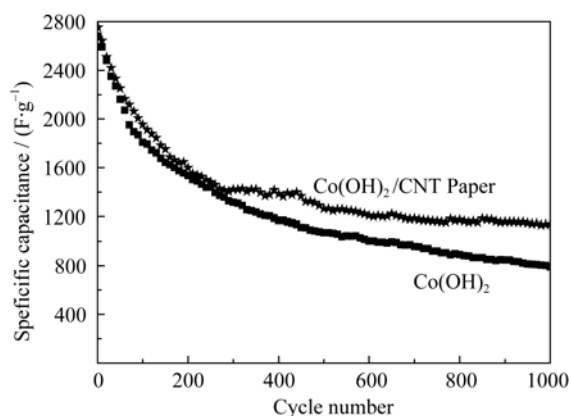


图 7 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 和 $\beta\text{-Co(OH)}_2/\text{CNT}$ 纸复合材料电极在电流密度为 2 A/g 的循环性能

Fig. 7 Cycling performance of $\beta\text{-Co(OH)}_2$ and $\beta\text{-Co(OH)}_2/\text{CNT}$ paper composites at a current density of 2 A/g

然不断下降。容量衰减主要与材料本身的结构和性质有一定的关系,在碱性条件下 Co^{3+} 比 Co^{2+} 更稳定,故 Co(OH)_2 逐渐转化成比容量较低的 CoOOH [30-31],另外,在循环充放电过程中部分结构坍塌团聚,比表面积减小,以及部分活性物质脱落于电解液中也造成容量损失。由于材料的初始容量很大,即使经过较大的衰减,依然具有可观的比容量,而且也优于纯 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 的循环性能。说明 CNT 纸的引入在很大程度上提高了 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 的分散性及材料的导电性。

3 结论

通过水热法制备了轻质柔性的具有三维疏松的分层纳米花结构的 $\beta\text{-Co(OH)}_2/\text{CNT}$ 纸复合材料。作为超级电容器电极材料,无需加入导电剂和粘结剂,在 2 A/g 的电流密度下首次放电容量达到 2764 F/g,虽然在循环初期比容量发生快速衰减,但稳定的循环容量可保持在 1200 F/g 左右。在大电流密度充放电时,复合材料容量保持率比纯 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 材料有明显改善。由于这种具有柔韧网络结构的 CNT 纸导电性优良,而 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 片层花状结构改善了活性物质在电解液中的浸溶性,二者的协同作用使复合材料表现出良好的电化学电容特性。该 $\beta\text{-Co(OH)}_2/\text{CNT}$ 复合碳纸有望在超级电容器中实现其应用价值,满足储能器件柔性化、便携式发展的需求。

参考文献:

[1] Xu G H, Zheng C, Zhang Q, *et al.* Binder-free activated carbon/carbon nanotube paper electrodes for use in supercapacitors.

Nano Research, 2011, **4**(9): 870–881.

- [2] Hu L, Pasta M, Mantia F L, *et al.* Stretchable, porous, and conductive energy textiles. *Nano Letters*, 2010, **10**(2): 708–714.
- [3] Xian Q L, Li J. Preparation and electrochemical capacitance of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(12): 1268–1272.
- [4] Xue T, Wang X, Lee J-M. Dual-template synthesis of Co(OH)_2 with mesoporous nanowire structure and its application in supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2012, **201**(5): 382–386.
- [5] Deng M G, Zhang Z A, Hu Y D, *et al.* Study on carbon nanotubes/manganese dioxide composite electrode materials for supercapacitors. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(4): 411–415.
- [6] Kaempgen M, Chan C K, Ma J, *et al.* Printable thin film supercapacitors using single-Walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2009, **9**(5): 1872–1876.
- [7] Nyholm L, Nyström G, Mhramyan A, *et al.* Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices. *Advanced Materials*, 2011, **23**(33): 3751–3769.
- [8] Ahn H J, Kim W B, Seong T Y. Co(OH)_2 -combined carbon-nanotube array electrodes for high-performance micro-electrochemical capacitors. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(9): 1284–1287.
- [9] Kang Y J, Kim B, Chung H, *et al.* Fabrication and characterization of flexible and high capacitance supercapacitors based on MnO_2/CNT /papers. *Synthetic Metals*, 2010, **160**(23/24): 2510–2514.
- [10] Qiu J, Zheng H Q. Research progress on preparation and performance of buckypaper/polymer composites. *Materials Review*, 2011, **25**(9): 1–5.
- [11] Wang Z, Liang Z, Wang B, *et al.* Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, **35**(10): 1225–1232.
- [12] Pötschke P, Zschoerper N P, Moller B P, *et al.* Plasma functionalization of multiwalled carbon nanotube bucky papers and the effect on properties of melt-mixed composites with polycarbonate. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, **30**(21): 1828–1833.
- [13] Liu J, Sun J, Gao L. A promising way to enhance the electrochemical behavior of flexible single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(46): 19614–19620.
- [14] Chou S L, Wang J Z, Chew S Y, *et al.* Electrodeposition of MnO_2 nanowires on carbon nanotube paper as free-standing flexible electrode for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(11): 1724–1727.
- [15] Li X, Wei B. Facile synthesis and super capacitive behavior of SWNT/ MnO_2 hybrid films. *Nano Energy*, 2012, **1**(3): 479–487.

- [16] Li M, Xu S H, Liu T, *et al.* Electrochemically-deposited nanostructured Co(OH)₂ flakes on three-dimensional ordered nickel/silicon microchannel plates for miniature supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**: 532–540.
- [17] Yuan C Z, Yang L, Hou L R, *et al.* Synthesis and supercapacitance of flower-like Co(OH)₂ hierarchical superstructures self-assembled by mesoporous nanobelts. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, **16**(4): 1519–1525.
- [18] Kong L B, Lang J W, Liu M, *et al.* Facile approach to prepare loose-packed cobalt hydroxide nano-flakes materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(2): 1194–1201.
- [19] Zhao T, Jiang H, Ma J. Surfactant-assisted electrochemical deposition of α -cobalt hydroxide for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(2): 860–864.
- [20] Yuan C Z, Hou L R, Shen L F, *et al.* A novel method to synthesize whisker-like Co(OH)₂ and its electrochemical properties as an electrochemical capacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 2010, **56**(1): 115–121.
- [21] Chen S, Zhu J W, Wang X. One-step synthesis of graphene cobalt hydroxide nanocomposites and their electrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(27): 11829–11834.
- [22] Xu C J, Li B H, Du H D, *et al.* Supercapacitive studies on amorphous MnO₂ in mild solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, **184**(2): 691–694.
- [23] Hu B, Chen S F, Liu S J, *et al.* Controllable synthesis of zinc-substituted α - and β -nickel hydroxide nanostructures and their collective intrinsic properties. *Chemistry—A European Journal*, 2008, **14**(29): 8928–8938.
- [24] Wang H, Casalongue H S, Liang Y, *et al.* Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(21): 7472–7477.
- [25] Richardson T J, Rubin M D. Liquid phase deposition of electrochromic thin films. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(13/14): 2119–2123.
- [26] Deki S, Hosokawa A, B  l  k   A B, *et al.* α -Ni(OH)₂ thin films fabricated by liquid phase deposition method. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(5): 1546–1554.
- [27] Li Q Y, Wang R N, Nie Z R, *et al.* Preparation of three-dimensional flower-like Ni(OH)₂ nanostructures by a facile template-free solution process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **496**(1/2): 300–305.
- [28] Tompsett G A, Conner W C, Yngvesson K S. Microwave synthesis of nanoporous materials. *ChemPhysChem*, 2006, **7**(2): 296–319.
- [29] Zhong L S, Hu J S, Liang H P, *et al.* Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, 2006, **18**(18): 2426–2431.
- [30] Liang Y Y, Li H L, Zhang X G. A novel asymmetric capacitor based on Co(OH)₂/USY composite and activated carbon electrodes. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **73**(1/2): 317–322.
- [31] Wang H T, Zhang L, Tan X H, *et al.* Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized Co₃O₄ nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(35): 17599–17605.