

Nano-Au@PANI 蛋黄空心结构电极材料的构筑及超级电容性能

谭永涛^{1,2}, 孔令斌^{1,2}, 康 龙^{1,2}, 冉 奋^{1,2}

(1 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与可再生利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要 采用两步化学氧化法, 通过控制氧化剂的扩散合成了 Nano-Au@PANI 复合材料。采用透射电镜对其形貌进行了表征, 采用电化学工作站对其电化学性能进行了测试, 并研究了反应时间对其电化学性能的影响。结果表明, 合成的 Nano-Au@PANI 复合材料具有蛋黄空心结构, PANI 外壳层的厚度随时间的延长而增加, 其作为电极材料比容量出现了先增大后减小的趋势。当反应时间为 12 h 时, 其 PANI 外壳层的厚度约为 21 nm, 比容量为 $79 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词 复合电极材料 金纳米颗粒 聚苯胺 超级电容器

中图分类号: TB324; TQ316.3 文献标识码: A DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.01.005

Construction of Nano-Au@PANI Yolk-shell Hollow Structure Electrode Material and Its Electrochemical Performance

TAN Yongtao^{1,2}, KONG Lingbin^{1,2}, KANG Long^{1,2}, RAN Fen^{1,2}

(1 College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract The nano-Au@PANI was prepared via a two-step method of oxidative polymerization by controlling the diffusion of oxidizing agents. The morphology of nano-Au@PANI was characterized by TEM, and the performances of supercapacitor were measured by electrochemical work-station (CHI660E). Furthermore, the relationship of reaction time and the performances of supercapacitor were also studied. The results showed that the nano-Au@PANI composites possessed yolk-shell structure, and with extension of reaction time the specific capacitance first increased and then decreased. When the reaction time was 12 h, the shell thickness of PANI was about 21 nm, the specific capacitance was up to $79 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words composite electrode material, Au nanoparticle, polyaniline, supercapacitor

0 引言

能源的匮乏及能源的储存引起了人们对新型能源储能装置的广泛关注, 其中超级电容器和锂离子电池的研究成为当前的热点。超级电容器由于其功率密度高、循环寿命长、快速充放电能力强等优势, 成为电动汽车启动和移动电子设备及大功率需求的首选^[1-2]。超级电容器内部主要由电极材料、隔膜、集流体和其他五金部件构成, 其中电极材料作为储能的主要载体, 起到至关重要的作用。目前主要研究的电极材料有碳材料^[3-4]、金属氧化物^[5-6]、导电高分子^[7]等。碳材料的储能机理为双电层储能机理, 依靠碳材料表面与电解质离子形成离子对峙, 如碳纳米管(Carbon nanotube)^[8]、多孔碳材料(Porous carbon)^[9]、有序介孔碳材料(Ordered mesoporous carbon)^[10]、石墨烯基材料(Graphene-based materials)^[11]等。在碳材料中影响其性能的关键因素包含比表面积、孔径分布、表面官能团的种类及性质等^[12-14]。金属氧化物和导电高分子依靠其本身材料在电解质溶液中的法拉第反应储能能

量, 主要的金属氧化物有 MnO_2 ^[15-16]、 NiO ^[17] 等材料, 导电高分子有聚苯胺(PANI)^[18]、聚吡咯(Ppy)^[19]、聚噻吩(PTh)等, 其中聚苯胺由于合成工艺简单、原料来源丰富、价格低廉、环境友好等优点而广泛应用于超级电容器。

纳米金(Nano-Au)作为纳米材料, 由于其纳米颗粒尺寸可控, 合成工艺简单, 广泛应用于生物、催化领域。金的纳米材料由于表面电子密度很高, 作为一种电子供体, 可提高聚苯胺链段的电子密度, 从而提供了一种电极材料的合成及设计策略。Nano-Au 和聚苯胺的复合材料能够产生协同效应, 容易发挥出各自的优势, 可应用于催化、电子、光学等领域^[20-21]。Jadranka 等制备了具有空心球状的 Au/PANI 复合材料, 电导率得到了明显的提升^[22]。Wang 等报道了一种蒲公英状 Au/PANI 复合材料, 并将其应用于 SERS 纳米传感器^[23]。Sun 等合成了一种 Au@PANI 的蛋黄结构材料, 并研究了其扩散动力学性质^[24]。Lang 等合成了一种三维双连续的纳米多孔 Au/PANI 复合材料, 并应用于超级电容器, 得到了良好的电化学性能^[25]。Nobrega 等制备了 Au/PANI 纳米

基金项目: 国家自然科学基金(51203071; 51363014; 51463012); 博士后科学基金(2014M552509; 2015T81064); 甘肃省自然科学基金(2015GS05123)

谭永涛: 男, 1987 年生, 博士研究生, 主要研究方向为超级电容器电极材料 E-mail: tanyongtao1987@163.com 冉奋: 通信作者, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物材料及能源材料 E-mail: ranfen@163.com; ranfen@lut.cn

纤维,将其应用于超级电容器电极材料,Au/PANI 纳米纤维展现出了较高的比容量,可达 $475 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [26]。

本工作制备了以 Nano-Au 纳米颗粒为中心,聚苯胺空心微球为外壳,具有蛋黄结构的 Nano-Au@PANI 空心纳米微球。在该空心纳米微球中 PANI 纳米外壳可增加活性物质在电化学过程中与电解液接触的机会;Nano-Au 则可改善电化学充放电过程中电荷的转移效率;空心结构为电极材料提供了电解液离子缓冲库。此外,还研究了不同反应时间对 Nano-Au@PANI 空心纳米微球电化学性能的影响。

1 实验

1.1 实验试剂

苯胺(Aniline),化学纯,上海科丰化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;浓硫酸(H_2SO_4),分析纯,白银良友化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;氯金酸(HAuCl_4),分析纯,天津市迈思科化工有限公司;过氧化氢(H_2O_2),分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;柠檬酸钠,分析纯,天津市光复科技发展有限公司。

1.2 材料的合成与制备

1.2.1 Nano-Au 的制备

Nano-Au 的制备参照文献[27-28]进行。向含有 100 mL 蒸馏水的单口烧瓶中加入 2.5 mL HAuCl_4 溶液(4 mg/mL),搅拌并加热至沸腾,然后快速加入 3 mL 1%(质量分数)的柠檬酸钠溶液,回流反应 30 min,溶液变成酒红色。冷却至常温,取 4 mL 该溶液以 12 000 r/min 的转速离心 10 min,去除上清液,浓缩后其体积约 30 μL ,留待备用。

1.2.2 Nano-Au@PANI 的合成

于 4 mL 离心管中加入 0.13 mmol 的苯胺和 1.58 mL 2.5 mmol/L 的 SDS,振荡 5~10 s,用移液枪加入 20 μL 的 Nano-Au 浓缩液,振荡 10 s 后加入 0.13 mmol 的 H_2O_2 ,振荡 20 s,继而 75 $^\circ\text{C}$ 孵化 12 h,而后以 12 000 r/min 的转速离心 10 min,去除上清液,加入 1.6 mL HAuCl_4 溶液(4 mg/mL),反应时间为 6 h、12 h、24 h、36 h 和 48 h。反应结束后,以 12 000 r/min 的转速离心 10 min,去除上清液,加入 3 mL 乙醇,静置 2 h,再离心,80 $^\circ\text{C}$ 干燥即可。样品依据不同的反应时间命名为 Nano-Au@PANI-6、Nano-Au@PANI-12、Nano-Au@PANI-24、Nano-Au@PANI-36 和 Nano-Au@PANI-48。

1.3 Nano-Au@PANI 电极的制备

将 80%(质量分数)活性物质、7.5%(质量分数)石墨和 7.5%(质量分数)乙炔黑混合均匀后,滴加 5%(质量分数)的聚四氟乙烯(PTFE)乳液和几滴乙醇,调制成糊状,涂于预处理的不锈钢集流体,面积为 1 cm^2 ,在 10 MPa 压力下压片,60 $^\circ\text{C}$ 干燥得 Nano-Au@PANI 工作电极。

1.4 材料的表征及电化学性能测试

采用透射电镜(JEOL JEM-2010)表征材料的形貌。采用电化学工作站(CHI660E)测试材料的电化学性能,使用三电极测试系统测试电极的循环伏安曲线、恒流充放电曲线以及交流阻抗图谱。其中,Nano-Au@PANI 电极为工作电极,铂

片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为 1 mol/L 的 H_2SO_4 ,电位窗口为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$,比电容计算公式为 $C = I \times \Delta t / (\Delta V \times m)$ 。其中, I 为放电电流(A), Δt 为放电时间(s), ΔV 为电位窗口(V), m 为电极活性物质的质量(g)。

2 结果与讨论

图 1 所示为 Nano-Au@PANI 蛋黄空心结构的构筑思路示意图。首先在未加入苯胺单体之前,溶液体系中含有 Nano-Au、SDS 和溶剂水。SDS 作为表面活性剂,能够均匀地分布于 Nano-Au 球体的周围,一方面可以防止其团聚,另外一方面也可以为后续的单体提供反应场所或者为单体与 Nano-Au 之间提供作用力的桥梁。加入苯胺单体并振荡均匀后,再加入弱氧化剂 H_2O_2 ,促使苯胺单体在 Nano-Au 表面氧化聚合。为了保持结构的稳定,不破坏溶液体系的平衡,加入弱氧化剂合成的是苯胺的低聚物(OANI),这种低聚物是可溶的,使整个溶液呈现均一的颜色,并没有沉淀产生。接着加入强氧化剂 HAuCl_4 ,苯胺及其低聚物进一步被彻底氧化,形成坚硬的壳层。这样的反应过程主要是由氧化剂的扩散来实现[24]。最后再加入乙醇,溶解掉 OANI,从而得到具有蛋黄空心结构的 Nano-Au@PANI。

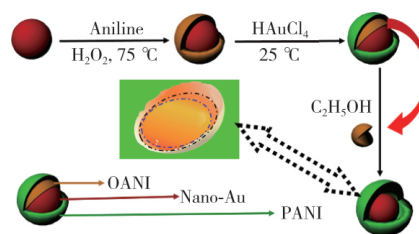


图 1 Nano-Au@PANI 蛋黄空心结构构筑示意图
Fig. 1 Symmetric mechanism of Nano-Au@PANI yolk-shell structure

2.1 形貌表征

图 2 所示为 Nano-Au 和 Nano-Au@PANI 复合材料的透射电镜图。从图 2(a)可见,Nano-Au 具有规则的球形结构,

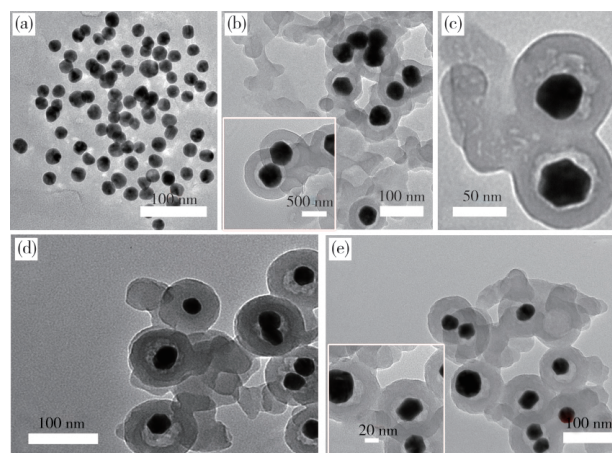


图 2 (a)Nano-Au, (b)Nano-Au@PANI-6, (c)Nano-Au@PANI-12, (d)Nano-Au@PANI-36 和 (e)Nano-Au@PANI-48 的透射电镜照片
Fig. 2 TEM photos of (a)Nano-Au, (b)Nano-Au@PANI-6, (c)Nano-Au@PANI-12, (d)Nano-Au@PANI-36 and (e)Nano-Au@PANI-48

球面较为光滑,其粒径为 18~28 nm。对于 Nano-Au@PANI 复合材料来讲,其具有明显的由外壳、内核和空心构成的蛋黄空心结构。Nano-Au@PANI-6 具有 26~34 nm 的内核纳米金,约 11 nm 的空心层和约 16 nm 的外壳聚苯胺层(图 2(b))。随着时间延长至 12 h, Nano-Au@PANI-12 具有相近的内核纳米金(28~36 nm),而外壳聚苯胺的厚度增加至约 21 nm(图 2(c)); 当时间延长至 36 h,其聚苯胺的厚度增加为约 28 nm(图 2(d)); 更进一步延长时间至 48 h,其厚度变化不大,约 30 nm(图 2(e))。由图 2 可知,内核 Nano-Au 尺寸的增大可能是 Nano-Au 自身的团聚和长大造成。PANI 外壳层厚度的增加是由于延长时间,低聚物 PANI 发生了进一步的氧化聚合,并且随着时间的延长,PANI 厚度的增加越来越慢,这是由于形成的致密聚苯胺限制了氧化剂的扩散。

2.2 电化学性能表征

构筑蛋黄空心结构的 Nano-Au@PANI 主要通过氧化剂的扩散来实现对壳层厚度的控制,因此反应时间对于壳层厚度显得尤为重要。通过改变反应时间来进行壳层的控制并对不同壳层材料的电化学性能进行研究。在本次实验中,反应时间分别为 6 h、12 h、24 h、36 h 和 48 h。图 3(a)~(j) 为不同反应时间下合成的 Nano-Au@PANI 复合材料的循环伏安曲线和恒流充放电曲线。从循环伏安曲线(图 3(h))可知,该电极材料具有一对明显的强氧化还原峰(0.50 V/0.43 V)和一对弱氧化还原峰(0.33 V/0.22 V),这不同于导电状态较好的聚苯胺所表现出来的两对较强的氧化还原峰^[29-30],出现该现象的原因是由于加入的氧化剂本身的氧化性过强,导致合成的聚苯胺处于近氧化状态^[24],循环伏安曲线表现为赝

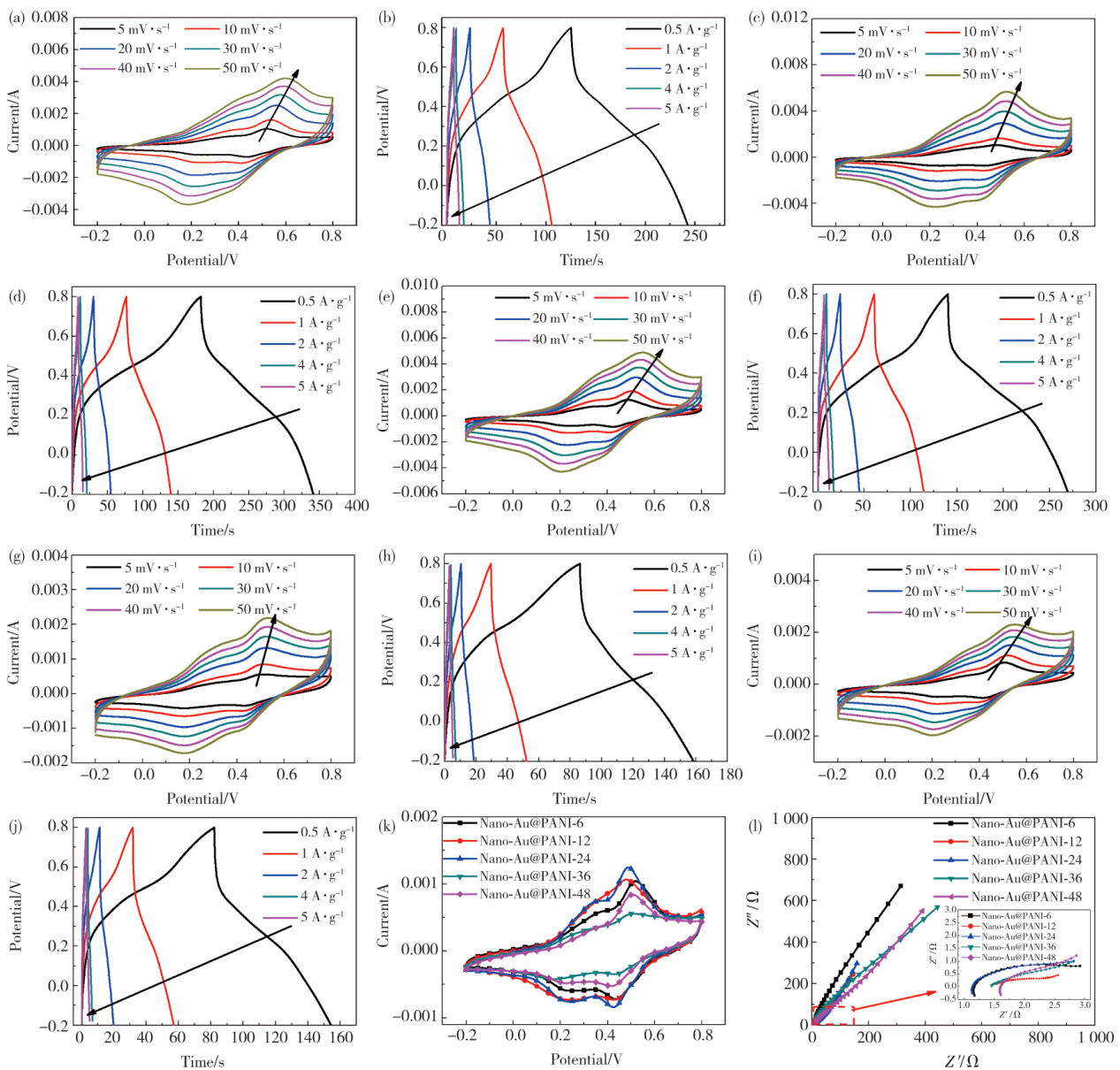


图 3 复合材料的电化学性能:(a, b) Nano-Au@PANI-6,(c, d) Nano-Au@PANI-12,(e, f) Nano-Au@PANI-24,(g, h) Nano-Au@PANI-36,(i, j) Nano-Au@PANI-48;(k) 复合材料的循环伏安曲线(扫描速率:5 mV·s⁻¹)和(l)交流阻抗曲线(电子版为彩图)
Fig. 3 Electrochemical performance of (a, b) Nano-Au@PANI-6, (c, d) Nano-Au@PANI-12, (e, f) Nano-Au@PANI-24, (g, h) Nano-Au@PANI-36, (i, j) Nano-Au@PANI-48; (k) CV curves of Nano-Au@PANI at different time (scan rate: 5 mV·s⁻¹) and (l) Nyquist plots

电容特性,恒流充放电曲线不同于三角形对称,也体现的是赝电容特性。图3(h)为扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时样品的循环伏安曲线,当反应时间不同时,响应电流的大小不一样,随着反应时间的延长,较强峰值响应电流依次为 $1.02\text{ mA}/-0.72\text{ mA}$ 、 $1.05\text{ mA}/-0.73\text{ mA}$ 、 $1.23\text{ mA}/-0.84\text{ mA}$ 、 $0.55\text{ mA}/-0.34\text{ mA}$ 和 $0.82\text{ mA}/-0.52\text{ mA}$ 。图3(h)则为不同反应时间时单电极的交流阻抗图,典型的交流阻抗谱图由高频的半圆和低频的直线组成。阻抗谱图中,与实轴的交点代表本征阻抗,本征阻抗与电极材料、电解质、集流体等因素相关,其中 Nano-Au@PANI-24 具有最小的本征阻抗($1.13\ \Omega$),而 Nano-Au@PANI-48 则具有较大的本征阻抗值($1.60\ \Omega$);半圆部分表示电荷转移阻抗,因此 Nano-Au@PANI-12 具有较小的电荷转移阻抗,预示着其具有较好的大电流放电特性。

根据恒流充放电计算所得的不同电流密度下的比电容如图4所示。从图4可知,随着电流密度的增大,比电容呈现下降的趋势。这是由于在较高电流密度下,电压降较大所引起的比电容下降过快。在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, Nano-Au@PANI-6、Nano-Au@PANI-12、Nano-Au@PANI-24、Nano-Au@PANI-36 和 Nano-Au@PANI-48 的比电容分别为 $59\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $79\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $65\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $37\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $36\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度为 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其比电容分别为 $25\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $35\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $26\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $11\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,其比电容保持率依次为42%、44%、40%、29%和27%。随着反应时间的延长,外壳层的厚度会增加,比电容也会出现先增大后减小的趋势。该现象说明在这种结构的材料中,活性物质材料的厚度会影响其电化学性能。综合而言, Nano-Au@PANI-12 具有较高的比电容和较好的电容保持率,其外壳层聚苯胺的厚度约为 21 nm 。

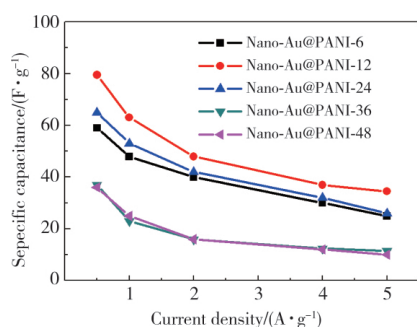


图4 不同电流密度下复合材料的比电容

Fig. 4 Specific capacitances of composites at different current density

3 结论

本实验采用化学氧化法,通过氧化剂的扩散来控制产物壳层的厚度,成功合成了具有蛋黄空心结构的 Nano-Au@PANI 复合材料。通过透射电镜对其形貌进行了表征,采用电化学工作站对其电化学性能进行了测试。结果表明,随着时间的延长(从 6 h 至 48 h),PANI 外壳层的厚度增加,由约 16 nm 增加至约 30 nm ;比容量也出现了先增大后减小的趋势,其最高比容量为 $79\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$;外壳层的厚度直接影响电极材料的性能。本工作为蛋黄结构材料作为电极材料使用提

供了方法和新的思路。

参考文献

- Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitor[J]. Nature Materials, 2008,7(11):845.
- Burke A. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology [J]. Journal of Power Sources, 2000,91(1):37.
- Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene [J]. Science, 2011, 332 (6037):1537.
- Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009,38(9):2520.
- Zhi M, Xiang C, Li J, et al. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review[J]. Nanoscale, 2013,5(1):72.
- Wang J G, Kang F, Wei B. Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. Progress in Materials Science, 2015,74:51.
- Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011,196(1):1.
- Kimizuka O, Tanaike O, Yamashita J, et al. Electrochemical doping of pure single-walled carbon nanotubes used as supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2008,46(14):1999.
- Xia K, Gao Q, Jiang J, et al. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials[J]. Carbon, 2008,46(13):1718.
- Enterria M, Pereira M F R, Martins J I, et al. Hydrothermal functionalization of ordered mesoporous carbons: The effect of boron on supercapacitor performance[J]. Carbon, 2015,95:72.
- Lv W, Li Z, Deng Y, et al. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges [J]. Energy Storage Materials, 2016,2:107.
- Ghosh A, Lee Y H. Carbon-based electrochemical capacitors[J]. ChemSusChem, 2012,5(3):480.
- Shan M L, Liu Y J, Li X, et al. KOH-activated carbons used as electrode materials for supercapacitor [J]. Material Review A: Review Papers, 2016, 30(5):11(in Chinese).
- 单明礼, 刘玉静, 李霞, 等. 氢氧化钾改性碳材料及其在超级电容器中的应用[J]. 材料导报:综述篇, 2016,30(5):11.
- Feng C C, Wu A M, Huang H. Recent progress of N-doped porous carbon materials with applications to supercapacitor electrode[J]. Material Review A: Review Papers, 2016,30(1):143(in Chinese).
- 冯晨辰, 吴爱民, 黄昊. 超级电容器电极用氮掺杂多孔碳材料的研究进展[J]. 材料导报:综述篇, 2016, 30(1):143.
- Huang M, Li F, Dong F, et al. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(43):21380.
- Su X H, Yu L, Cheng G. Hydrothermally synthesized manganese dioxide film as supercapacitor electrode [J]. Material Review B: Research Papers, 2015,29(5):18(in Chinese).
- 苏小辉, 余林, 程高. 水热合成法制备超级电容器用二氧化锰薄膜电极[J]. 材料导报:研究篇, 2015,29(5):18.
- Lang J W, Kong L B, Wu W J, et al. Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors [J]. Chemical Communications, 2008,35(35):4213.

(下转第 57 页)

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 409:198.
- 38 Lu F, Meng F M. Research evolution of doping modification on TiO₂ photocatalyst[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(1):116(in Chinese).
- 鲁飞, 孟凡明. TiO₂ 光催化剂掺杂改性研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(1):116.
- 39 NuLi Y N, Chu Y Q, Qin Q Z. Nanocrystalline ZnFe₂O₄ and Ag-doped ZnFe₂O₄ films used as new anode materials for Li-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 151(7):A1077.
- 40 Jiang Y, Song W L, Xie C S, et al. Preparation and gas sensitivity of V doped ZnFe₂O₄ nanoparticles[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(4):617(in Chinese).
- 蒋勇, 宋武林, 谢长生, 等. V 掺杂纳米 ZnFe₂O₄ 的制备及气敏性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4):617.
- 41 Chen T. Study on synthesizing and characterizing of zic ferrite nanoparticles[D]. Suzhou: Soochow University, 2012(in Chinese).
- 陈婷立. 纳米铁酸锌(ZnFe₂O₄)的制备及其性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
- 42 Zawar S, Atiq S, Riaz S, et al. Correlation between particle size and magnetic characteristics of Mn-substituted ZnFe₂O₄ ferrites [J]. Superlattices and Microstructures, 2016, 93:50.
- 43 Lin J, Jia Z B, Weng C D. Dispersion of nano-zinc ferrite [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(4):68(in Chinese).
- 林健, 贾振斌, 翁创达. 纳米铁酸锌的分散[J]. 广东化工, 2012, 39(4):68.
- 44 Xiao X X, He Q Q, Cai J W, et al. Surface modification of nano zinc ferrite (ZnFe₂O₄) [J]. Fine Chemical Intermediates, 2007, 37(3):51 (in Chinese).
- 肖旭贤, 何琼琼, 蔡婧文, 等. 纳米铁酸锌(ZnFe₂O₄)的表面改性[J]. 精细化工中间体, 2007, 37(3):51.
- 45 王梦晔, 蔡建怀, 孙岚, 等. ZnFe₂O₄ 修饰的 TiO₂ 纳米管阵列电极的制备及光催化性能[C]//第十三届全国太阳能化学与光催化学术会议. 武汉, 2012.
- 46 Shahid Ameer, Iftikhar Hussain Gul, Nasir Mahmood, et al. Synthesis, characterization and optical properties of in situ ZnFe₂O₄ functionalized rGO nano hybrids through modified solvothermal approach[J]. Optical Materials, 2015, 45:69.
- 47 Feng J, Wang Y T, Zou L Y, et al. Synthesis of magnetic ZnO/ZnFe₂O₄ by a microwave combustion method, and its high rate of adsorption of methylene blue[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 438:318.
- 48 Qi S Y, Zhao B C, Wu C, et al. Investigation on the preparation and photocatalytic properties study of ZnO/ZnFe₂O₄ [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2017, 22(2):7 (in Chinese).
- 亓淑艳, 赵博超, 吴超, 等. 复合材料的光催化性能的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2017, 22(2):7.
- 49 Ran F, Mao W X, Zhao Q Y, et al. Preparation and photocatalytic properties of ZnFe₂O₄/polyaniline composites [J]. Journal of Zhejiang Normal University(Natural Science), 2017, 40(1):64 (in Chinese).
- 冉方, 曹卫星, 赵巧云, 等. ZnFe₂O₄/聚苯胺复合材料的制备及光催化性能[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2017, 40(1):64.
- 50 Kulkarni S D, Kumbar S, Menon S G, et al. Magnetically separable core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles for visible light photodegradation of methyl orange[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 77:70.
- 51 Hou G Q, Li Y K, An W J, et al. Fabrication and photocatalytic activity of magnetic core@shell ZnFe₂O₄@Ag₃PO₄ heterojunction [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 63:261.
- (责任编辑 李敏)
-
- (上接第 50 页)
- 18 Kong L B, Zhang J, An J J, et al. MWNTs/PANI composite materials prepared by in-situ chemical oxidative polymerization for supercapacitor electrode[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(10):3664.
- 19 Zhang J, Kong L B, Li H, et al. Synthesis of polypyrrole film by pulse galvanostatic method and its application as supercapacitor electrode materials [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(7):1947.
- 20 Berzina T, Pucci A, Ruggeri G, et al. Gold nanoparticles-polyaniline composite material: Synthesis, structure and electrical properties[J]. Synthetic Metals, 2011, 161(13-14):1408.
- 21 Hasan M, Ansari M O, Cho M H, et al. Electrical conductivity, optical property and ammonia sensing studies on HCl doped Au@ polyaniline nanocomposites[J]. Electronic Materials Letters, 2015, 11(1):1.
- 22 Zhang L, Peng H, Kilmartin P A, et al. Self-assembled hollow polyaniline/Au nanospheres obtained by a one-step synthesis[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2008, 29(7):598.
- 23 Wang X, Shen Y, Xie A, et al. Assembly of dandelion-like Au/PANI nanocomposites and their application as SERS nanosensors [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2011, 26(6):3063.
- 24 Sun H, Shen X, Yao L, et al. Measuring the unusually slow ionic diffusion in polyaniline via study of yolk-shell nanostructures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(27):11243.
- 25 Lang X, Zhang L, Fujita T, et al. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au/polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2012, 197:325.
- 26 Nobrega M M, Martins V L, Torresi R M, et al. One-step synthesis, characterization, and properties of emeraldine salt nanofibers containing gold[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(8):4267.
- 27 He J, Liu Y, Babu T, et al. Self-assembly of inorganic nanoparticle vesicles and tubules driven by tethered linear block copolymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(28):11342.
- 28 Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. Nature Physical Science, 1973, 241(105):20.
- 29 Hu C C, Lin J Y. Effects of the loading and polymerization temperature on the capacitive performance of polyaniline in NaNO₃ [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(25):4055.
- 30 Wang Y G, Li H Q, Xia Y Y. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance [J]. Advanced Materials, 2006, 18(19):2619.
- (责任编辑 谢欢)