

介孔 Co_3O_4 纳米片的结构和超级电容性能研究

方明亮, 鲍捷, 王超, 杨晓喻, 洪德雄, 蔡亮, 陈琳, 孙治湖

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要:利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、恒温氮气吸附等技术,研究了不同焙烧温度下制备的介孔 Co_3O_4 纳米片的物相和微结构特点,明确了焙烧温度影响介孔 Co_3O_4 纳米片超级电容性能的微观机理. XRD 和 TEM 结果表明,不同焙烧温度下获得的产物均为尖晶石结构的介孔 Co_3O_4 纳米片,且随着焙烧温度的升高,样品的结晶性增强. 恒温氮气吸附结果表明,随着焙烧温度从 300 °C 增加到 500 °C,介孔 Co_3O_4 纳米片的 BET 比表面积从 27.9 m^2/g 降低到 2.2 m^2/g . 电化学测试结果表明,400 °C 焙烧产物具有最优的超级电容性能,其比电容值为 151 F/g,是 300 和 500 °C 焙烧产物比电容值的 2 倍左右. 基于上述表征结果,我们提出样品结晶性和表面微结构的协同作用是决定介孔 Co_3O_4 纳米片超级电容性能的关键因素:与 300 °C 焙烧样品相比,400 °C 焙烧产物具有更好的结晶性,利于电极氧化还原反应过程中电子的传输迁移;与 500 °C 焙烧样品相比,400 °C 焙烧产物具有更为适中的 BET 比表面积,利于电解液参与电极反应.

关键词:介孔; Co_3O_4 纳米片; 超级电容性能

中图分类号: O614.81 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.08.007

引用格式: Fang Mingliang, Bao Jie, Wang Chao, et al. Study on the structure and supercapacitive properties of Mesoporous Co_3O_4 nanosheets[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(8):672-678.
方明亮,鲍捷,王超,等. 介孔 Co_3O_4 纳米片的结构和超级电容性能研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2014,44(8):672-678.

Study on the structure and supercapacitive properties of Mesoporous Co_3O_4 nanosheets

FANG Mingliang, BAO Jie, WANG Chao, YANG Xiaoyu, HONG Dexiong, CAI Liang, CHEN Lin, SUN Zhihu

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Measurements of XRD (X-ray diffraction), TEM (transmission electron microscopy) and N_2 adsorption-desorption isotherms were combined to study the phase and microstructure of mesoporous Co_3O_4 nanosheets synthesized at different temperatures. The mechanism of calcination temperature influencing the supercapacitive performance of the Co_3O_4 nanosheets was also investigated. It is indicated from the XRD and TEM results that the as-prepared Co_3O_4 nanosheets are in a pure spinel phase and in a

收稿日期:2014-04-15;修回日期:2014-05-13

基金项目:国家自然科学基金(11175184,U1332131)资助.

作者简介:方明亮,男,1987年生,硕士.研究方向:光电功能材料. E-mail:mlfang@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:孙治湖,博士/副研究员. E-mail:zhusun@ustc.edu.cn

mesoporous morphology, and the crystallinity increases with the calcination temperature. The N_2 adsorption-desorption isotherms measurement shows a decrease of the specific surface area from 27.9 to 2.2 m^2/g as the calcination temperature increases from 300 to 500 $^\circ\text{C}$. Electrochemical characterization reveals the best supercapacitor performance of the nanosheets obtained at 400 $^\circ\text{C}$, with a capacity of 151 F/g that is twice the values of the products calcined at 300 and 500 $^\circ\text{C}$. Based on these results, it was proposed that the synergistic effects of the crystallinity and the surface microstructure of the mesoporous microstructures are key factors for the supercapacitive performance of the Co_3O_4 nanosheets. Compared with the nanosheets calcined at 300 $^\circ\text{C}$, the 400 $^\circ\text{C}$ sample possesses better crystallinity, which is beneficial to the electron transfer during the redox reaction of the electrodes. In comparison with the nanosheets calcined at 500 $^\circ\text{C}$, the 400 $^\circ\text{C}$ calcined sheets have the proper BET specific surface area, facilitating the participation of electrolyte in the electrode reaction.

Key words: mesoporous; Co_3O_4 nanosheet; supercapacitive property

0 引言

超级电容器兼有高功率密度和高能量密度双重特征,在消费类电子、太阳能、核能发电等诸多领域有着广泛的应用前景^[1-2]. 根据储能机理的不同,超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第赝电容器^[3]. 法拉第赝电容器是利用氧化还原反应储存电能,具有比双电层电容更高的能量密度^[4]. 由于过渡金属离子价态的易变性,过渡金属氧化物成为法拉第赝电容器的首选电极材料. 其中, RuO_2 是被广泛研究的法拉第赝电容器电极材料,但高昂的价格限制了其在储能领域中的广泛应用^[5-6]. 因此,开发其他过渡金属(如 Co , Ni 和 Mn 等)氧化物法拉第赝电容器电极材料成为储能研究领域亟需解决的关键问题. 尖晶石结构的 Co_3O_4 具有良好的充放电动力学可逆性、环境友好和高理论比电容值(3560 F/g)等优点,是一种极具发展潜力的储能材料^[7].

由于法拉第赝电容器电极反应是电解液离子与电极活性材料之间发生的界面氧化还原反应,因此如何最大限度地增大电极活性物质的比表面积成为获得高效法拉第赝电容器的关键^[8-10]. 介孔纳米片材料因具有极大的比表面积和介孔尺寸可调等诸多优点,被视为优良的储能结构^[11]. 焙烧 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体是获得介孔 Co_3O_4 纳米片的有效方法. 例如, Xiong 等^[12] 采用乙醇胺辅助共沉淀法制备了片状 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体,并在 400 $^\circ\text{C}$ 焙烧前驱体制备了介孔 Co_3O_4 纳米片,电化学测试结果表明,此种介孔 Co_3O_4 纳米片的超级电容性能明显优于传统的体相 Co_3O_4 材料; Ge 等^[13] 采用离子热法制备了片状 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物,并在 300 $^\circ\text{C}$ 下退火处理前驱物获

得了具有优异超级电容性能的介孔 Co_3O_4 纳米片; Kalyanjyoti 等^[14] 采用水热合成法制备了六角片状 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱体,将前驱体于 300 $^\circ\text{C}$ 下焙烧得到介孔六角 Co_3O_4 纳米片,在 2.5 A/g 电流密度下获得了高达 150 F/g 的比电容. 遗憾的是,这些工作都局限于研究某一特定焙烧温度下获得的介孔 Co_3O_4 纳米片的性能,而忽视了焙烧温度对材料结构以及电化学性能的影响. 可以预计,通过改变焙烧温度调控产物的介孔结构和结晶性是提高材料储能性能的有效途径^[15-17]. 因此,研究不同温度下焙烧产物的结构差异及其与储能性能的内在联系,对于获得性能优异的超级电容器至关重要.

本文通过在不同温度下焙烧片状 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物,获得了具有不同微结构特征的介孔 Co_3O_4 纳米片. 利用 XRD, TEM 和恒温氮气吸附等技术研究了焙烧产物的物相和微结构随焙烧温度的变化关系,探讨了焙烧温度影响介孔 Co_3O_4 纳米片超级电容性能的微观机理,提出样品结晶性与表面微结构的协同作用是决定其超级电容性能的关键因素.

1 实验部分

1.1 样品制备

将 1.428 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 ml 体积比 1:9 的乙醇和水的混合溶剂中,磁力搅拌 10 min 后加入 1.68 g HMT(环六亚甲基四胺)继续搅拌 10 min,最终形成酒红色的透明溶液. 将上述溶液转移到 250 ml 单口烧瓶中,并于 95 $^\circ\text{C}$ 下回流 1 h. 反应结束后,让其自然冷却至室温. 离心洗涤得到绿色沉淀,并于 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱里烘干得到片状 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物.

将一定量的上述前驱物放于马弗炉内,分别在

300, 400 和 500 °C 下焙烧 2 h, 升温速率均为 5 °C/min. 焙烧结束后, 让其自然冷却至室温, 收集黑色的粉末样品待后续表征测试.

1.2 表征手段

采用 Philips 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) 分析样品的物相和结晶性; 采用场发射透射电子显微镜 (型号: JEM-210F) 观察样品形貌和微结构; 采用恒温氮气吸附仪 (型号: ASAP2000) 获得样品比表面积和孔径分布特征.

1.3 电极制备及电化学性质测试

电极制备: 将质量比为 8 : 1 : 1 的活性物、乙炔黑和 PVDF (聚偏氟乙烯) 混合, 滴加一定量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 后研磨 50 min, 使之充分接触. 电镜结果表明, 研磨前后的样品形貌特征没有发生明显变化, 意味着研磨过程将不会显著改变焙烧产物的超级电容性能. 将此泥浆液涂于用丙酮和乙醇彻底清洗并于真空下烘干的泡沫镍上. 涂抹完成后, 将此电极在 80 °C 下真空干燥 14 h, 再通过辊压机滚压, 使电极与活性物质牢固接触. 在测试之前用水浸润电极 10 min.

电化学测试: 电化学性能测试采用 CHI760D 电化学工作站完成. 采用三电极法, 其中 Pt 电极作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 2 mol/L KOH 溶液为电解液.

2 结果与讨论

2.1 前驱物与不同温度焙烧产物表征

2.1.1 前驱物与不同温度焙烧产物物相表征

图 1(a) 为前驱物的 XRD 图样. 图中的所有衍

射峰都可以指标为 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的衍射峰^[18], 表明制备出的前驱物是具有水滑石结构的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$. 由图 1(a) 的内插图可知, 前驱物的每个衍射峰都呈现出锐利和对称的特征, 表明所制备的层状化合物具有良好的结晶性. 经 300 °C 焙烧处理后, $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的衍射峰完全消失, 焙烧产物中出现了对应于尖晶石结构的 Co_3O_4 (JCPDS: 74-1657) 的新衍射峰 (图 1(b)), 表明焙烧产物是尖晶石结构的 Co_3O_4 . 而且, 随着焙烧温度从 300 °C 增加到 400 和 500 °C, 焙烧产物的衍射峰除了强度增强外没有发生明显变化, 表明在不同焙烧温度下获得的 Co_3O_4 均为尖晶石结构, 且样品的结晶性随着焙烧温度升高而增强.

2.1.2 前驱物与不同温度焙烧产物形貌结构表征

图 2 展示了 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物与不同焙烧温度产物的透射电子显微镜照片. 由图 2(a) 可知, $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 具有片状形貌, 二维尺寸约为 1~2 μm . 此外, 从 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的 HRTEM 中 (图 2(b)), 我们清晰地观察到了条纹间距分别为 1.53 和 2.75 \AA 的晶格条纹^[18]. 这些结果表明, 制备出的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物是具有片状形貌且结晶良好的纳米片. 由图 2(c)、2(e) 和 2(g) 可知, 不同焙烧温度下获得的产物均是尺寸约为 1~2 μm 的纳米片. 图 2(d)、2(f) 和 2(h) 的透射电子显微镜照片进一步表明, 这些纳米片具有明显的介孔结构. 通过与标尺比较可知, 300 °C 焙烧产物的孔径约为 30 nm, 400 °C 焙烧产物的孔径为 40 nm 左右, 而 500 °C 时纳米片结构基本碎裂 (如图中白色圆圈所示). 这些结果表明, 随着焙烧温度的升高, 焙烧产物仍保持着纳米片形貌, 但其介孔特征发生了明显变化. 此外, 在 400 °C 焙烧产物

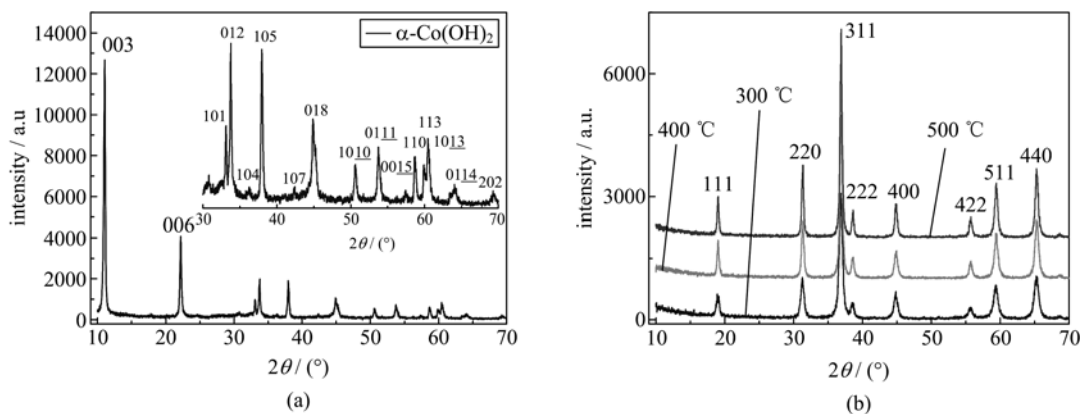
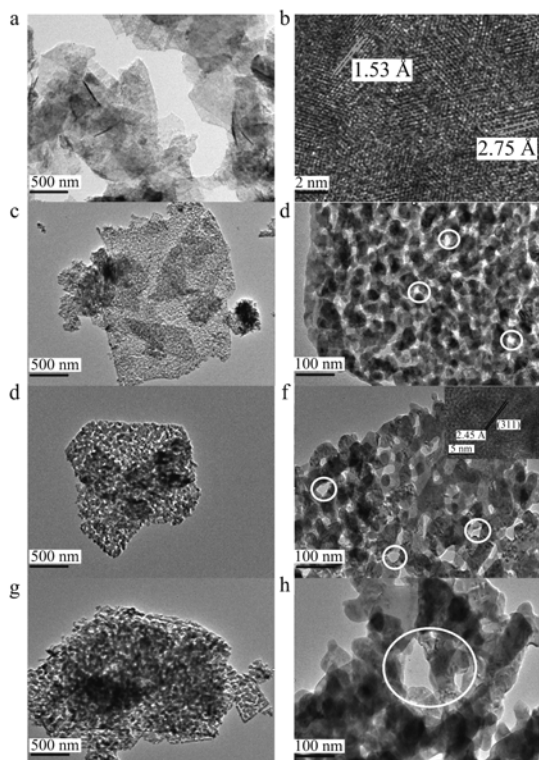


图 1 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物 (a) 和不同焙烧温度下产物 (b) XRD 图样

Fig. 1 XRD pattern of $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ precursors (a) and the resultant products calcined at different temperatures (b)

的 HRTEM 中(图 2(f)的内插图),我们观察到对应于 Co_3O_4 (311) 晶面晶格条纹^[19],表明了焙烧产物具有良好的结晶性,与前面的 XRD 结果相一致。



(a) $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前驱物低倍透射电镜照片, (b) 高分辨透射电镜;
(c) 300 °C 焙烧产物低倍透射电镜, (d) 放大图;
(e) 400 °C 焙烧产物低倍透射电镜,
(f) 放大图, 右上角内插图为高分辨透射电镜;
(g) 500 °C 焙烧产物低倍透射电镜, (h) 放大图
图 2 前驱物与不同焙烧产物透射电镜图

Fig. 2 Representative TEM images of as-obtained precursors and the resultant products obtained at different temperatures

2.1.3 不同温度焙烧产物恒温氮气吸附曲线分析

为了定量得到不同焙烧温度产物的比表面积和介孔孔径,我们在 77 K 的低温条件下进行了恒温氮气吸附实验,脱附时间均为 300 min,所得结果如图 3 所示。很显然,300 和 400 °C 焙烧产物的吸附曲线为典型的“IV 型”曲线^[20],且 400 °C 产物的迟滞现象发生在更高的相对压强下。这表明 300 和 400 °C 焙烧产物均具有介孔结构,且后者的孔径尺寸更大^[21]。孔径分布曲线进一步表明,400 °C 焙烧产物的特征孔径尺寸为 45 nm 左右,300 °C 焙烧产物的特征孔径尺寸为 30 nm 左右。当焙烧温度增加到 500 °C 时,焙烧产物的恒温氮气吸附曲线没有表现出明显的迟滞现象,孔径分布曲线也没有显示出显著的孔径分布特征。定量的计算结果进一步表明,

300, 400 和 500 °C 焙烧产物的 BET 比表面积分别为 27.9, 18.0 和 2.2 m^2/g 。这些结果表明,随着焙烧温度的增加,焙烧产物的微结构发生了显著变化,与透射电镜的结果相一致。

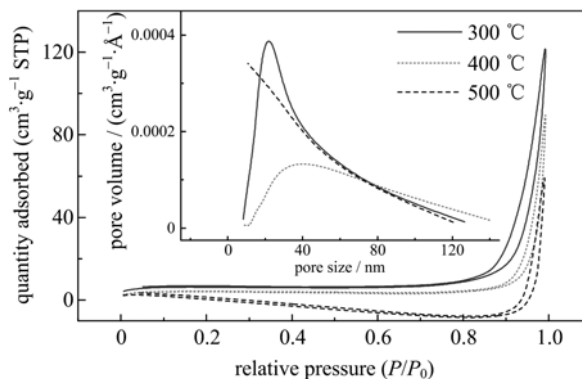


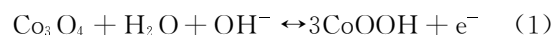
图 3 不同焙烧温度产物的恒温氮气吸附曲线和相应的孔径分布曲线

Fig. 3 The N_2 adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distribution of the resultant products calcined at different temperatures

2.2 介孔 Co_3O_4 电化学性能测试

2.2.1 循环伏安曲线

图 4 为不同温度焙烧产物的循环伏安曲线。图中每条曲线均出现了氧化还原峰,例如,在图 4(b)中,每条循环曲线上均出现了对应于氧化还原反应的 A, B, C 和 D 4 个特征峰: A 峰对应于 $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$ 转变, B 峰对应于 $\text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{VI})$ 转变, C 峰对应于 $\text{Co}(\text{VI}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$ 转变, D 峰对应于 $\text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ 转变。由此可知, Co_3O_4 电极材料发生如下的电极反应^[10,22]:



这表明 3 种焙烧产物的电容主要是法拉第赝电容。此外,在某一特定扫描速率下,每种焙烧产物的正向 CV(循环伏安)曲线和负向 CV 曲线均是不对称的,这表明充放电动力学过程的不可逆性,这种不可逆性主要是由氧化还原过程中电极材料的极化和欧姆电阻引起^[10,23]。同时,随着扫描速率的增大,电极活性物质发生的氧化还原反应循环可逆性变弱,循环伏安曲线的形状发生了变化。

2.2.2 充放电曲线

图 5 展示了不同焙烧温度产物的恒流充放电曲线。由图可知,每一恒定电流密度下,3 种焙烧产物的充放电曲线均具有很好的对称性,说明 3 种焙烧

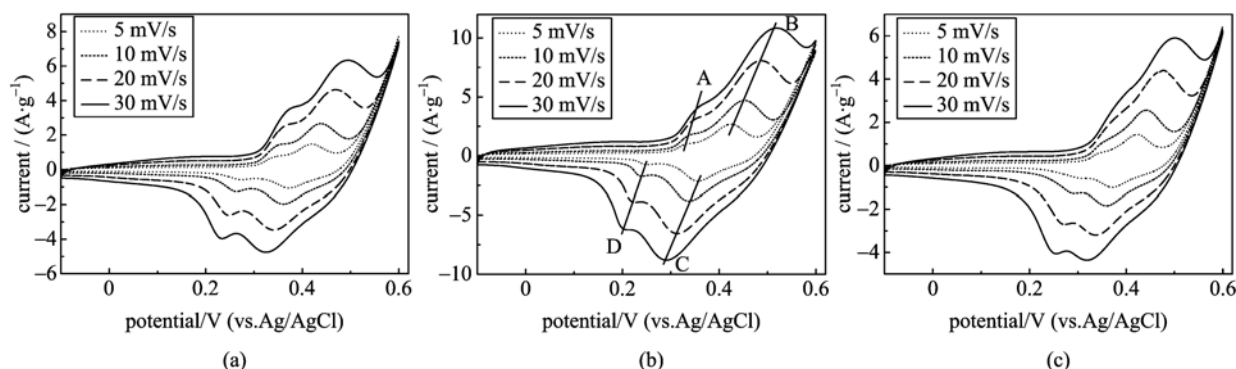


图 4 不同焙烧温度产物的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry (CV) curves at various scan rates of as-prepared resultant products calcined at different temperatures

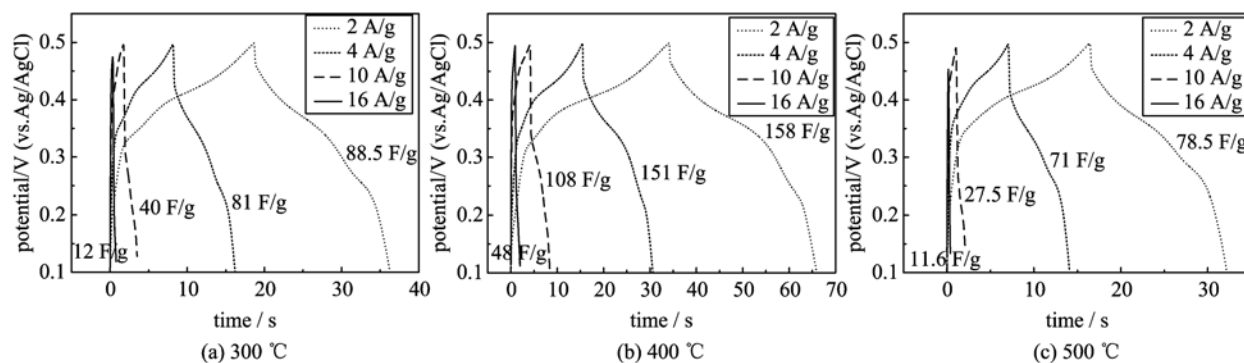


图 5 不同焙烧温度产物恒流充放电曲线

Fig. 5 Constant-current discharge curves at various discharge current densities of as-obtained resultant products calcined at different temperatures

产物的库仑效率均接近 100%，拥有良好的充放电过程可逆性。随着充放电电流密度的增加，每种产物的比容量呈现减小趋势，这可以归结为两个原因：一方面，电路的电势降随着电流密度的增加而增加；另一方面，由于电子传导和电解液扩散的限制，电极内部活性材料无法完全有效地参与法拉第反应^[24-25]。通过图 5(a), 5(b) 和 5(c) 的比较可知，400 °C 焙烧产物在 4 A/g 电流密度下比电容达到 151 F/g，明显高于相同条件下 300 °C 焙烧产物的 81 F/g 和 500 °C 焙烧产物的 71 F/g，说明作为超级电容器电极活性材料时，片状 α -Co(OH)₂ 前驱物焙烧转化成介孔 Co₃O₄ 纳米片的最优温度在 400 °C 附近。

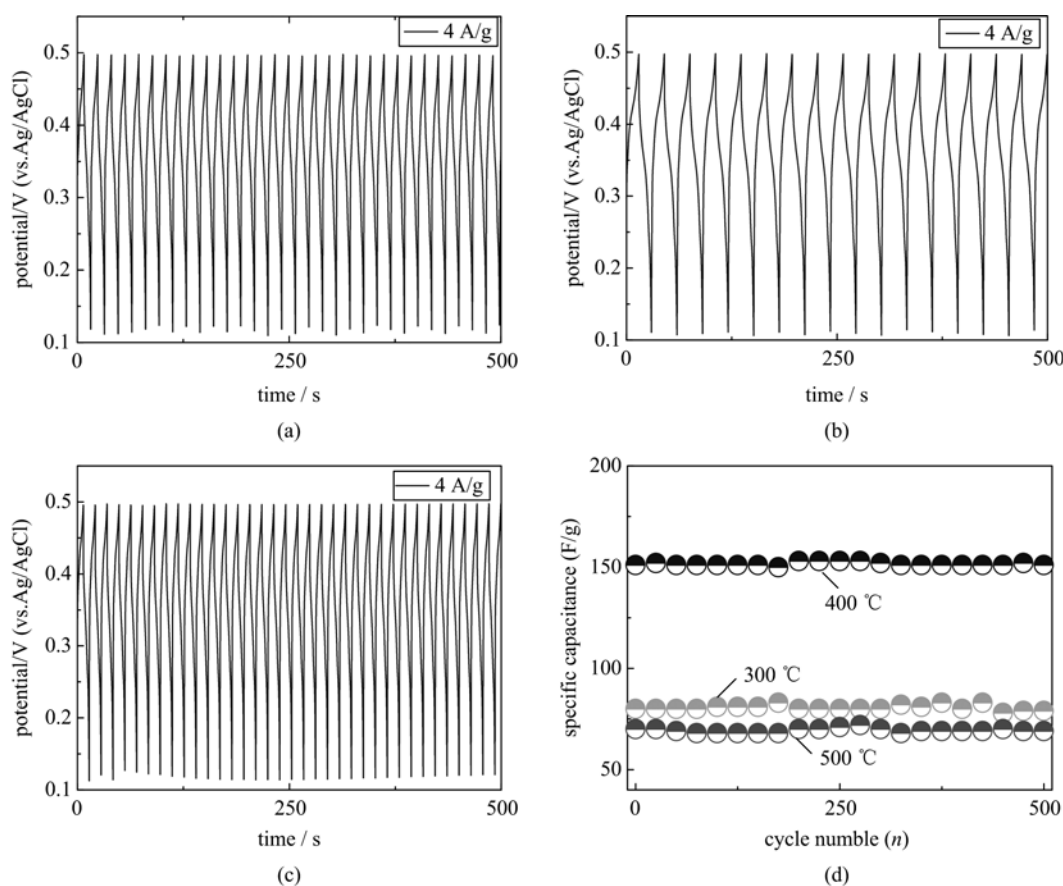
2.2.3 循环稳定性

图 6(a), 6(b) 和 6(c) 分别为 300, 400 和 500 °C 焙烧产物在 4 A/g 恒定电流密度下前 500 s 的充放电曲线。由图可知，3 种产物前 500 s 的充放电曲线具有良好的对称性，说明了库仑效率近乎达到 100%。由图 6(d) 可知，经过 500 次循环后，3 种产物

的比电容值基本保持不变，显示出优良的循环特性。且 400 °C 焙烧产物的比电容值为 151 F/g，明显优于相同条件下 300 °C 焙烧产物的 81 F/g 和 500 °C 焙烧产物的 71 F/g。根据前面的研究结果，这一现象可解释为样品结晶性和表面微结构的协同作用：相比于 300 °C 焙烧产物，400 °C 焙烧所得样品具有更好的结晶性，结晶性的改善有利于电极活性材料氧化还原反应过程中电子的传输迁移^[26]；相比于 500 °C 焙烧产物，400 °C 焙烧所得纳米片具有更大的比表面积，电解液能更好地传输并参与电极反应。

3 结论

利用均相共沉淀法合成了 α -Co(OH)₂ 纳米片前驱物，并分别在 300, 400 和 500 °C 下焙烧前驱物成功制备了介孔 Co₃O₄ 纳米片。XRD、恒温氮气吸附等结果表明，随着焙烧温度的升高，焙烧产物的结晶性增强、比表面积减小。电化学测试结果表明，400 °C 焙烧产物具有最优的超级电容性能，其在 4



不同焙烧温度产物在 4 A/g 电流密度下前 500 s 充放电循环曲线, (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C;

(d) 3 个产物在 4 A/g 电流密度下前 500 次循环的比电容值

图 6 不同温度焙烧产物恒流充放电循环曲线和循环性能曲线

Fig. 6 Constant-current charge and discharge voltage profiles and cycling performance of three resultant samples calined at different temperatures

A/g 电流密度时比电容达到 151 F/g, 显著高于相同条件下 300 °C 焙烧产物的 81 F/g 和 500 °C 焙烧产物的 71 F/g. 我们提出了样品结晶性和表面微结构的协同作用是决定介孔 Co_3O_4 超级电容性能的关键因素.

参考文献 (References)

- [1] Mai L Q, Yang F, Zhao Y L, et al. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 381; doi: 10.1038/ncomms1387.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7 (11): 845-854.
- [3] Chen W, Rakhi R B, Hu L B, et al. High-performance nanostructured supercapacitors on a sponge [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12):5 165-5 172.
- [4] Yu G H, Hu L B, Liu N A, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10):4 438-4 442.
- [5] Rakhi R B, Cha D K, Chen W, et al. Electrochemical energy storage devices using electrodes incorporating carbon nanocoils and metal oxides nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (29): 14 392-14 399.
- [6] Rakhi R B, Chen W, Cha D K, et al. High performance supercapacitors using metal oxide anchored graphene nanosheet electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(40):16 197-16 204.
- [7] Rakhi R B, Chen W, Cha D Y, et al. Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapacitance [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(5):2 559-2 567.
- [8] Zhu T, Chen J S, Lou X W. Shape-controlled synthesis of porous Co_3O_4 nanostructures for

- application in supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(33):7 015-7 020.
- [9] Balaya P. Size effects and nanostructured materials for energy applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1(6):645-654.
- [10] Meher S K, Justin P, Rao G R. Nanoscale morphology dependent pseudocapacitance of NiO: Influence of intercalating anions during synthesis [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2):683-692.
- [11] Jiao F, Bruce P G. Two- and three-dimensional mesoporous iron oxides with microporous walls [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(44):5 958-5 961.
- [12] Xiong S L, Yuan C Z, Zhang M F, et al. Controllable synthesis of mesoporous Co_3O_4 nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(21): 5 320-5 326.
- [13] Ge X, Gu C D, Wang X L, et al. Correlation between microstructure and electrochemical behavior of the mesoporous Co_3O_4 sheet and its ionothermal synthesized hydrotalcite-like $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ precursor [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(2): 911-923.
- [14] Deori K, Ujjain S K, Sharma R K, et al. Morphology controlled synthesis of nanoporous Co_3O_4 nanostructures and their charge storage characteristics in supercapacitors [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21):10 665-10 672.
- [15] Dickinson C, Zhou W Z, Hodgkins R P, et al. Formation mechanism of porous single-crystal Cr_2O_3 and Co_3O_4 templated by mesoporous silica [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(13):3 088-3 095.
- [16] Shi Y F, Guo B K, Corr S A, et al. Ordered mesoporous metallic MoO_2 materials with highly reversible lithium storage capacity [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12):4 215-4 220.
- [17] Yang H F, Shi Q H, Tian B Z, et al. One-step nanocasting synthesis of highly ordered single crystalline indium oxide nanowire arrays from mesostructured frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(16):4 724-4 725.
- [18] Liu Z P, Ma R Z, Osada M, et al. Selective and controlled synthesis of α - and β -cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(40):13 869-13 874.
- [19] Wang B, Zhu T, Wu H B, et al. Porous Co_3O_4 nanowires derived from long $\text{Co}(\text{CO}_3)(0.5)(\text{OH})$ center dot $0.11\text{H}(2)\text{O}$ nanowires with improved supercapacitive properties [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(6):2 145-2 149.
- [20] Meher S K, Rao G R. Ultralayered Co_3O_4 for high-performance supercapacitor applications [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(31):15 646-15 654.
- [21] Rose M, Bohlmann W, Sabo M, et al. Element-organic frameworks with high permanent porosity [J]. *Chemical Communications*, 2008, (21):2 462-2 464.
- [22] Justin P, Meher S K, Rao G R. Tuning of capacitance behavior of NiO using anionic, cationic, and nonionic surfactants by hydrothermal synthesis [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11):5 203-5 210.
- [23] Gao Y Y, Chen S L, Cao D X, et al. Electrochemical capacitance of Co_3O_4 nanowire arrays supported on nickel foam [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(6):1 757-1 760.
- [24] Pell W G, Conway B E. Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 500(1/2):121-133.
- [25] Liang Y Y, Schwab M G, Zhi L J, et al. Direct access to metal or metal oxide nanocrystals integrated with one-dimensional nanoporous carbons for electrochemical energy storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42):15 030-15 037.
- [26] Wang H L, Casalongue H S, Liang Y Y, et al. $\text{Ni}(\text{OH})(2)$ nanoplates grown on graphene as advanced electro-chemical pseudocapacitor materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(21):7 472-7 477.