

氢键诱导的聚吡咯/苯磺酸功能化多壁碳纳米管的制备及其电化学行为

傅清宾 高博 苏凌浩 原长洲 卢向军 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: 采用原位芳基重氮化反应对碳纳米管进行苯磺酸功能化, 进而制备了聚吡咯/苯磺酸化碳纳米管复合材料(PPy/f-MWCNTs), 通过透射电镜(TEM)及扫描电镜(SEM)测试发现, 氢键诱导使聚吡咯成功地包覆在碳纳米管表面. 循环伏安和恒流充放电测试结果表明, 复合材料具有良好的电化学电容性能, 当聚吡咯与苯磺酸化碳纳米管质量比为 1:1 时, 复合材料在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的比容量达 $266 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且聚吡咯利用率比未功能化聚吡咯/碳纳米管(PPy/p-MWCNTs)和纯聚吡咯(PPy)提高了 1 倍以上.

关键词: 超级电容器; 聚吡咯; 碳纳米管; 苯磺酸功能化

中图分类号: O644; TB383

Preparation of Polypyrrole/Benzenesulfonic Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Induced by Hydrogen Bonding and Their Electrochemical Behavior

FU Qing-Bin GAO Bo SU Ling-Hao YUAN Chang-Zhou

LU Xiang-Jun ZHANG Xiao-Gang*

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes were functionalized using *in situ* generated aryl diazonium and were then used to synthesize polypyrrole/benzenesulfonic functionalized multi-walled carbon nanotube composites (PPy/f-MWCNTs). Transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) results indicated that a uniform PPy was successfully coated onto the sidewall of the f-MWCNTs, which was induced by hydrogen bonding. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements results showed that the composite possessed good electrochemical capacitive performance. The composite with $m(\text{PPy}):m(\text{MWCNTs})$ of 1:1 had a capacity of $266 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and the utilization of PPy was more than one time higher than polypyrrole/un-functionalized multi-walled carbon nanotube composites (PPy/p-MWCNTs) and pure PPy.

Key Words: Supercapacitor; Polypyrrole; Carbon nanotube; Benzenesulfonic functionalization

电化学电容器, 又称超级电容器, 是一种介于静电电容器与传统化学电源之间的一种新型储能器件. 由于其具有比静电电容器高得多的比能量和传统化学电源无法比拟的高功率密度、长循环寿命及

优越的脉冲充放电性能, 引起了科研工作者的浓厚兴趣. 尤其是近年来, 随着电动汽车的兴起以及各种电子通讯设备的迅速发展, 更是逐渐成为了人们研究的热点^[1-3]. 导电聚合物作为超级电容器电极材料,

Received: April 17, 2009; Revised: June 24, 2009; Published on Web: September 2, 2009.

*Corresponding author. Email: azhangxg@163.com; Tel: +86-25-52112902; Fax: +86-25-52112626.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2007CB209703), National Natural Science Foundation of China (20633040, 20873064) and Graduate Innovation Plan of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, China (BCXJ08-08).

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

因其电化学充放电的动力学过程快(即掺杂与去掺杂过程迅速),电荷可在整个材料体积内储存,且成本较贵,金属氧化物低,因而得到了广泛研究^[4,5].其中最具有代表性的聚合物有聚苯胺(PANi)^[6-8]、聚吡咯(PPy)^[9,10]、聚噻吩(PTH)^[11]等.由于碳纳米管具有高电导率和高比表面积以及良好稳定性,用作基底可以有效地改善聚合物的电化学性能,提高其比容量. Wu 等^[12]利用羧酸化的碳纳米管制备了均匀包覆的聚苯胺/碳纳米管复合材料,并提出了 $\pi-\pi^*$ 电子相互作用和氢键作用的制备机理.本文采用重氮化反应以对氨基苯磺酸对多壁碳纳米管进行高度功能化,并以功能化的碳纳米管作为基底,利用氢键诱导作用制备了聚吡咯/苯磺酸化碳纳米管复合材料(PPy/f-MWCNTs),并对其进行了物理性质表征和电化学性能的研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWCNTs),管径 20–40 nm,深圳市纳米港有限公司生产;吡咯单体(化学纯),过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,分析纯,亚硝酸钠(NaNO_2 ,分析纯)及偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯),均为国药集团化学试剂有限公司生产;对氨基苯磺酸(*p*-ASA),上海山浦化工有限公司,分析纯;浓硫酸($\geq 98\%$),浓硝酸($\geq 68\%$)及无水乙醇(分析纯),均为南京化学试剂有限公司生产,实验用水为去离子水.

DT-101S 采热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市华仪仪器有限责任公司生产;KUDOS SK2510HP 型超声波清洗器,上海人和科学仪器有限公司生产;DZ-2BC 型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司生产;TEM 测试采用 FEI Tecnai G² 20S-TWIN 型(荷兰)透射电子显微镜,加速电压为 200 V;SEM 测试采用德国 Leo1430VP 扫描电子显微镜,加速电压为 100 V;傅立叶变换红外(FT-IR)光谱测试采用 NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪;X 射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 advance-X 射线衍射仪.

拉曼光谱测试采用 JY HR800 型拉曼测试仪;电化学测试采用三电极体系,用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华)表征其电化学行为.

1.2 苯磺酸化碳纳米管的制备

MWCNTs 在使用前用浓硝酸在 25 °C 恒温并强力磁搅拌下,冷凝回流 6 h 进行纯化预处理,得到所需未功能化碳纳米管(p-MWCNTs).采用重氮盐原位反应的方法^[13-15]对碳纳米管进行苯磺酸功能化,方法如下:将 200 mg p-MWCNTs 在 150 mL 浓硫酸中超声使其分散均匀,然后在冰浴并搅拌的条件下依次加入 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、2.208 g NaNO_2 、5.54 g *p*-ASA 和 1.2 g AIBN,并继续搅拌 30 min.随后将所得黑色悬浊液置入 80 °C 油浴中搅拌冷凝回流反应 24 h.反应完毕后抽滤洗涤,50 °C 真空干燥 24 h,即得到苯磺酸化碳纳米管(f-MWCNTs).

在反应过程中,*p*-ASA 首先在酸性条件下与 NaNO_2 反应生成芳基重氮盐,然后重氮盐从 MWCNTs 侧壁碳原子中得到一个电子放出 N_2 ,同时变成芳基自由基,侧壁碳原子失去电子后由原来的 sp^2 杂化变成 sp^3 杂化,并且和芳基自由基反应^[14,15],即实现如图 1 所示的碳纳米管功能化.

1.3 聚吡咯/苯磺酸化碳纳米管复合材料的制备

聚吡咯/苯磺酸化碳纳米管(PPy/f-MWCNT)复合材料的制备方法如下:将 100 mg f-MWCNTs 分散于 350 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的盐酸水溶液,后加入 0.1 g 吡咯单体,继续搅拌 30 min.再将 40 mL 浓度为 0.0375 mol·L⁻¹ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液缓慢滴加到上述溶液中,并继续搅拌反应 6 h 后抽滤,依次用去离子水和无水乙醇洗涤,固体混合物在 50 °C 真空烘箱中干燥 12 h,即得黑色的 PPy/f-MWCNT 复合材料.作为比较,聚吡咯(PPy)及聚吡咯/未功能化碳纳米管(PPy/p-MWCNT)复合材料采用相同方法制备.

1.4 样品表征

对样品进行了 TEM、SEM、FT-IR、XRD、拉曼光谱及电化学测试.电化学测试时将所得样品与乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)以 8.5:1.0:0.5(质量比)混合,

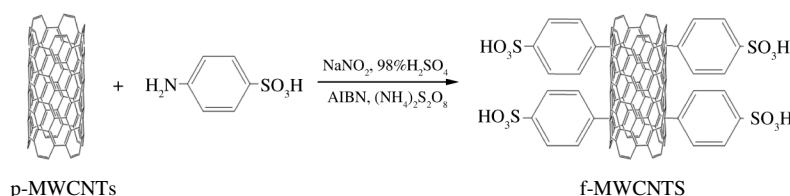


图 1 碳纳米管苯磺酸功能化示意图

Fig.1 Illustration for the benzenesulfonic functionalization of MWCNTs

研磨后滴加少许去离子水使其混和均匀,在 12 MPa 的压力下将其压在泡沫镍上制成工作电极,电极面积为 1 cm^2 . 参比和辅助电极分别选用饱和甘汞电极 (SCE) 和 Pt 片电极. 电解液采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液.

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的表面分析

图 2 为 p-MWCNTs 和 f-MWCNTs 的 FT-IR 谱图. 从图中可以看出,与 p-MWCNTs 相比, f-MWCNTs 在 1108 cm^{-1} 出现了一个强峰,为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,结合 3425 cm^{-1} 的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰,表明有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的存在. 另外, 585 、 729 和 811 cm^{-1} 出现的三个小峰为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面弯曲振动吸收峰,结合 2923 cm^{-1} 左右苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰和 1635 cm^{-1} 苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰,可以确定有苯环结构的存在. 经以上分析,表明在碳纳米管侧壁上功能化结合了苯磺酸官能团.

从图 3 的 XRD 图中可以看出, f-MWCNTs 的 XRD 图谱和 p-MWCNTs 的相比, (002) 晶面的衍射峰明显减弱,这是因为经过功能化之后,碳纳米管侧壁原来有序的 sp^2 杂化碳原子由于前述芳基重氮盐反应而转变成了 sp^3 杂化碳原子,从而导致碳纳米管表面的有序度变差所致. 结合拉曼光谱图,功能化前后碳纳米管 D-band 和 G-band 的峰积分面积之比 (I_D/I_G) 值从原来的 0.771 增至 0.901 (D-band 和 G-band 对应的分别为 sp^3 杂化和 sp^2 杂化的碳原子),表明 sp^3 杂化碳原子数目显著增加,与 XRD 的结果相一致,因此我们认为碳管侧壁实现了较高级别的功能化.

2.2 PPy/f-MWCNT 复合材料的物理表征

图 4 和图 5 分别为 PPy/f-MWCNT 复合材料的

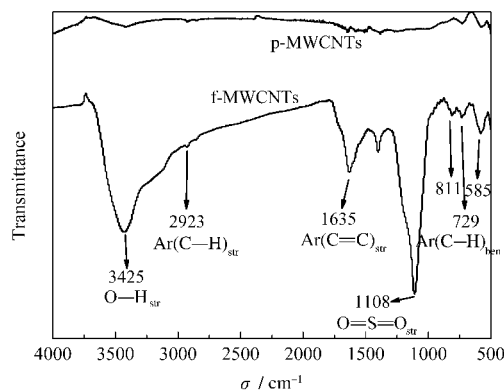


图 2 MWCNTs 的 FT-IR 光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of MWCNTs

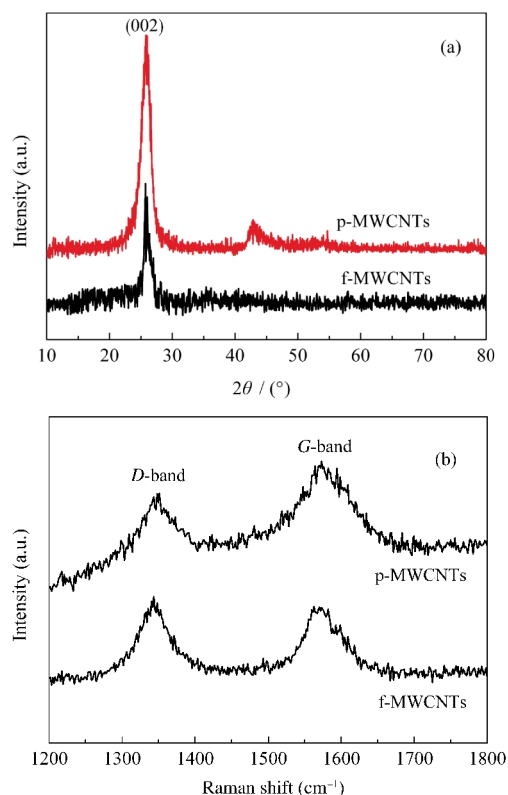


图 3 MWCNTs 的 XRD (a) 和拉曼光谱图 (b)
Fig.3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of MWCNTs

SEM 和 TEM 图,其中 PPy 与 f-MWCNTs 质量比为 1:1. 在 SEM 图中,复合材料的形貌均一,且无序缠绕交织在一起形成三维网状结构. 从 TEM 图中可以看出,在 f-MWCNTs 的表面均匀负载了一层厚度约为 5-6 nm 的活性物质.

图 6 为各样品的 FT-IR 光谱图. 从图中可以看出, PPy/p-MWCNTs 和 PPy/f-MWCNTs 均表现出了 PPy 的特征吸收峰,在 1200 cm^{-1} 左右的是 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰, 3399 cm^{-1} (PPy/p-MWCNTs) 和

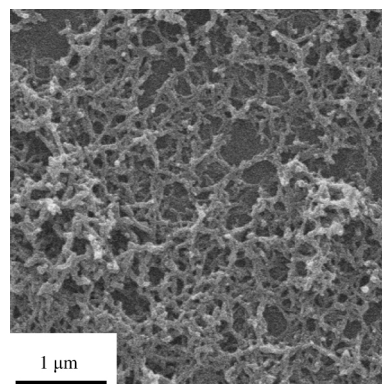


图 4 PPy/f-MWCNT 复合材料的 SEM 图
Fig.4 SEM image of the PPy/f-MWCNT composite

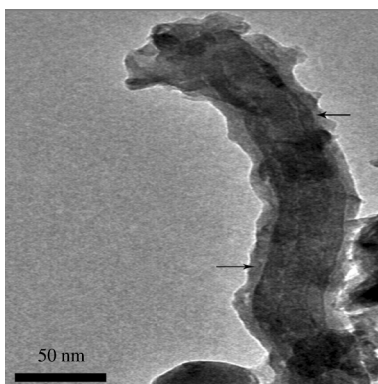


图5 PPy/f-MWCNT复合材料的TEM图

Fig.5 TEM image of the PPy/f-MWCNT composite

3365 cm^{-1} (PPy/f-MWCNTs)是N—H键的伸缩振动吸收峰, 3113 cm^{-1} 左右是吡咯环上C—H键的伸缩振动吸收峰, 1555 和 1470 cm^{-1} 左右是吡咯杂环的骨架振动吸收峰. 此外, 还可以看到PPy/f-MWCNT复合材料在 1106 cm^{-1} 左右处有一个吸收峰, 是由功能化碳纳米管上的O=S=O官能团伸缩振动所产生的.

2.3 PPy/f-MWCNT复合材料的制备机理

图7显示了吡咯单体在f-MWCNTs表面吸附并聚合形成PPy/f-MWCNT复合材料的机理. 在Wu等^[12]报道的聚苯胺/碳纳米管复合材料的合成机理中, 苯胺单体首先是通过与碳纳米管之间的 $\pi-\pi^*$ 电子相互作用以及碳纳米管表面少量的羧酸基团的氢键作用而富集在碳纳米管表面的. 但本实验在制备PPy/f-MWCNTs时, 从拉曼光谱和XRD的分析结果来看, 所采用的f-MWCNTs是经过高度功能化, 碳纳米管表面的共轭体系遭受了较大的破坏, 导致 $\pi-\pi^*$ 电子的相互作用被极大地削弱, 因此氢

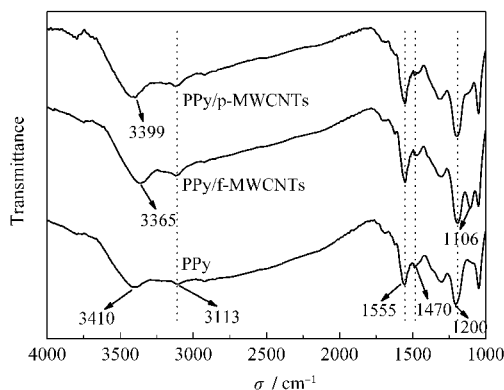


图6 PPy、PPy/p-MWCNTs和PPy/f-MWCNTs的FT-IR光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of PPy, PPy/p-MWCNTs, and PPy/f-MWCNTs

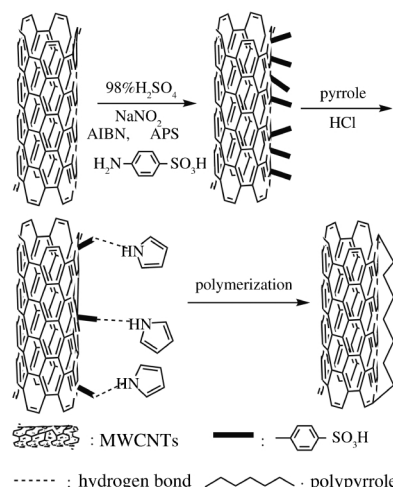


图7 PPy/f-MWCNT复合材料制备的机理示意图

Fig.7 Illustration for the synthesis procedure of the PPy/f-MWCNT composite

键起到了主要的吸引作用, 这可以从FT-IR图谱中得到印证, 在图6中, PPy/f-MWCNTs的N—H键的伸缩振动吸收频率(3365 cm^{-1})较之纯PPy(3410 cm^{-1})红移了近 45 cm^{-1} , 这可归因于PPy中—NH基团与f-MWCNTs上的一 SO_3H 基团之间所形成的强烈氢键, 削弱了N—H键. 而在PPy/p-MWCNTs中, 虽然N—H键的吸收峰(3399 cm^{-1})与纯PPy相比红移了 11 cm^{-1} , 但由于p-MWCNT表面的羧基数量较少, 因此导致其红移数比PPy/f-MWCNTs减小很多.

2.4 电化学测试

图8为PPy、PPy/f-MWCNTs和PPy/p-MWCNTs在扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线, 电位扫描范围是 $-0.8 - 0.5\text{ V}$ ^[10]. 从图中可以看出, 三种样品在 -0.20 和 -0.36 V 附近都有一对明显的氧化还原

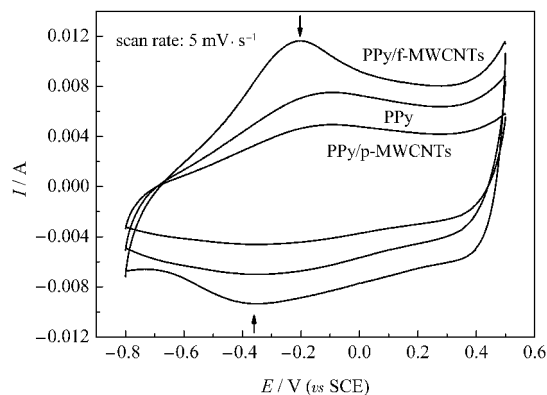
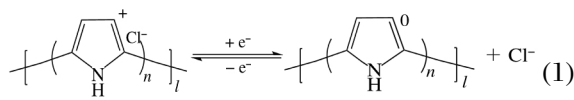


图8 PPy、PPy/f-MWCNTs和PPy/p-MWCNTs的循环伏安图

Fig.8 Cyclic voltammograms of PPy, PPy/f-MWCNTs, and PPy/p-MWCNTs

其对应的电化学反应如下:



此外, PPy/f-MWCNTs 的循环伏安响应电流明显高于其他两种材料, 表明在 PPy/f-MWCNTs 中 PPy 的容量得到较大幅度的提高, 其原因可能有两点: (1) PPy 在聚合过程中比较均匀地包覆到了具有较大比表面积碳纳米管表面, 使得更多的电极活性物质(PPy)与电解质离子接触从而参与到表相反应当中, 最终导致复合材料的比容量和 PPy 的利用率得到很大的提高; (2) f-MWCNTs 的管状结构和良好的导电性有利于电解质离子和电子的扩散与传输^[7], 从而加速聚吡咯的掺杂和脱掺杂, 提高了复合材料的比容量。

图 9 为 PPy、PPy/f-MWCNTs 和 PPy/p-MWCNTs 三种复合材料在电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的充放电曲线图。由图可知, PPy/f-MWCNTs 的比容量要高于其它两种材料。由于实验中所用的 p-MWCNTs 和 f-MWCNTs 的比容量仅分别为 12 和 $18 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对于复合材料产生的比容量可以忽略, 因此根据公式 (2)、(3) 对三种材料的比容量及聚吡咯的利用率分别在不同的电流密度下进行计算, 结果见表 1。

$$C = j \times \Delta t / (\Delta V \times m) \quad (2)$$

$$C' = j \times \Delta t / (\Delta V \times m \times w) \quad (3)$$

式中 j 是放电电流密度, Δt 是放电时间, m 是复合材料质量, w 是复合材料中 PPy 活性物质的质量分数, ΔV 是实际的放电电位降, C 是复合材料单电极比容量, C' 为复合材料中活性物质即 PPy 的利用率。

根据计算发现, 相比于 PPy 和 PPy/p-MWCNTs,

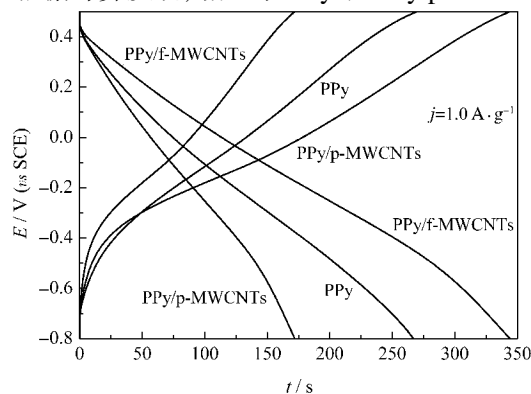


图 9 PPy、PPy/f-MWCNTs 和 PPy/p-MWCNTs 的充放电图

Fig.9 Charge/discharge curves of PPy, PPy/p-MWCNTs and PPy/f-MWCNTs

表 1 PPy、PPy/f-MWCNTs、PPy/p-MWCNTs 在不同充放电电流密度下的比容量(C)和 PPy 在复合材料中的利用率(C')

Table 1 Specific capacities (C) of PPy/f-MWCNTs, PPy/p-MWCNTs and PPy at different current densities and utilization (C') of PPy in composites

$j/(\text{A} \cdot \text{g}^{-1})$	PPy/f-MWCNTs		PPy/p-MWCNTs		PPy
	$C/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$	$C'/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$	$C/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$	$C'/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$	$C(C')/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$
0.5	278	566	141	282	230
1.0	266	532	135	270	205
2.0	222	444	113	226	178

在 PPy/f-MWCNT 复合材料中 PPy 的利用率提高了 1 倍多。同时还可看到, 在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流充放电密度下, PPy/f-MWCNT 复合材料的比容量仍能保持 $222 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明了其在大电流密度下仍然具有良好的电容特性。此外, PPy/p-MWCNTs 的比容量虽然比纯 PPy 的要小, 但是其中的 PPy 容量却还是比纯的 PPy 要高, 表明 p-MWCNTs 在一定程度上也能对 PPy 的电化学性能进行改善, 但是和 f-MWCNTs 相比, 其表面光滑无悬挂键, 在反应体系中的分散性较差^[18]导致其与聚吡咯的结合能力较差, 最终体现出复合材料的电容行为较差。经上述分析, 说明采用 f-MWCNTs 可以有效地改善复合材料的电化学性能和 PPy 的利用率。

为了实现最优比例, 我们还制备了不同比例的 PPy/f-MWCNT 复合材料, 图 10 即为其在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的循环伏安图, 从图中可以看到, 聚吡咯含量为 50%(w)的复合材料电极的响应电流最大, 表明 PPy 与 f-MWCNTs 以质量比为 1:1 时制备的复合材料容量性能为最佳。

不同质量比的复合材料的充放电测试见图 11, 即复合材料在充放电电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的充

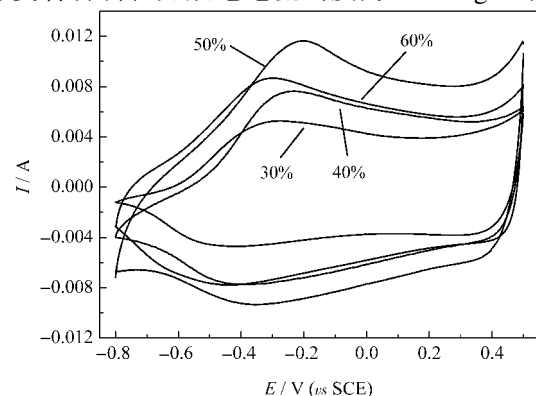


图 10 不同 PPy 质量分数 PPy/f-MWCNTs 的循环伏安图

Fig.10 Cyclic voltammograms of PPy/f-MWCNTs with different mass fractions of PPy

scan rate : $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

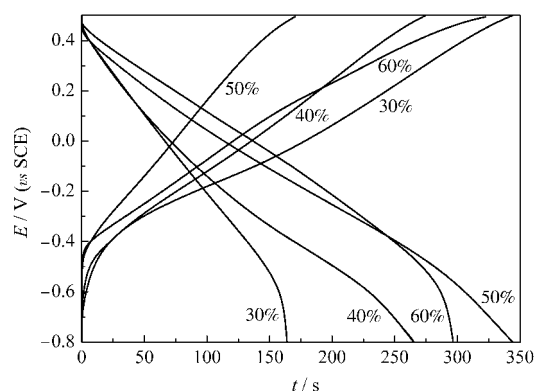


图 11 不同 PPy 质量分数时 PPy/f-MWCNTs 的充放电曲线

Fig.11 Charge/discharge curves of PPy/f-MWCNTs with different mass fractions of PPy

表 2 不同 PPy 质量分数时 PPy/f-MWCNT 复合材料的比容量和 PPy 的利用率

Table 2 Capacitance of PPy/f-MWCNT composites with different mass fractions of PPy and utilization of PPy

$w(\text{PPy})(\%)$	$C(\text{PPy/f-MWCNTs})$ ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	$C'(\text{PPy})(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$
30	126	420
40	208	520
50	266	532
60	231	385

$j=1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

放电测试曲线. 通过计算可发现, 当 PPy 含量为 50% (w) 时制备的复合材料具有最高比容量, 为 $266 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 2). 与循环伏安的结果相吻合.

3 结论

以苯磺酸功能化碳纳米管为基底, 制备得到了聚吡咯/苯磺酸功能化碳纳米管复合材料, 并找到了复合材料中聚吡咯和碳纳米管的最佳质量比(1:1). 作为功能化官能团的苯磺酸基团在合成过程中起到了改善碳纳米管在去离子水中的分散性和提高碳纳米管表面与吡咯单体结合能力的双重作用. 电化学实验结果表明, 该复合材料拥有优良的电容行为, 以最佳比例制备的复合材料其比容量在电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到 $266 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, PPy 的利用率较之纯

PPy 和 PPy/f-MWCNT 电极提高了 1 倍多. 并且在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大充放电电流密度下, PPy/f-MWCNT 复合材料的比容量仍能保持 $222 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有良好的电容特性.

References

- Conway, B. E.; Pell, W. G. *Journal of Power Sources*, **2002**, *105* (2): 169
- Liu, T. C.; Pell, W. G.; Conway, B. E.; Roberson, S. L. *Journal of the Electrochemical Society*, **1998**, *145*(6): 1882
- Frackowiak, E. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, *9* (15): 1774
- Frackowiak, E.; Khomenko, V.; Jurewicz, K.; Lota, K.; Beguin, F. *Journal of Power Sources*, **2006**, *153*(2): 413
- Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Beguin, F. *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*(12): 2499
- Chen, L.; Yuan, C. Z.; Dou, H.; Gao, B.; Chen, S. Y.; Zhang, X. G. *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*(8): 2335
- Yuan, C. Z.; Su, L. H.; Gao, B.; Zhang, X. G. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*(24): 7039
- Gupta, V.; Miura, N. *Electrochimica Acta*, **2006**, *52*(4): 1721
- Kim, J. H.; Sharma, A. K.; Lee, Y. S. *Materials Letters*, **2006**, *60* (13-14): 1697
- Sivakkumar, S. R.; Ko, J. M.; Kim, D. Y.; Kim, B. C.; Wallace, G. G. *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*(25): 7377
- Laforge, A.; Simon, P.; Fauvarque, J. F. *Synthetic Metals*, **2001**, *123*(2): 311
- Wu, T. M.; Lin, Y. W.; Liao, C. S. *Carbon*, **2005**, *43*: 734
- James, M. D.; Jared, L. H.; Christopher, R. D.: Functionalization of carbon nanotubes in acidic media. U. S. Patent, 20070280876. 2007-12-06
- Hudson, J. L.; Casavant, M. J.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*(36): 11158
- Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*(5): 1156
- Wu, Q. F.; He, K. X.; Mi, H. Y.; Zhang, X. G. *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, *101*(2-3): 367
- Wang, Y. G.; Zhang, X. G. *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*(12): 1957
- Gao, B.; Yuan, C. Z.; Su, L. H.; Chen, S. Y.; Zhang, X. G. *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*(13): 3561