聚丙烯腈基活性炭铜掺杂材料的制备及其电容性能

马占玲^a 宋艳芳^b 夏永姚^b 何军坡^{*,a}

(^a 聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

(^b 上海市分子催化和功能材料重点实验室 复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 聚丙烯腈是一类常见的活性炭前驱体. 本研究以聚丙烯腈为原料, 利用化学络合方法来制备铜金属掺杂活性炭. 制备主要分为 3 步: (1) 聚丙烯腈中的腈基被羟胺官能化生成含有大量羟基和氨基的淡黄色胍基化产物; (2) 铜离子和胍基复合, 生成墨绿色的复合物; (3) 复合物在高温下炭化生成铜掺杂活性炭. 该方法并没有直接对活性炭进行掺杂, 而是通过对原材料聚丙烯腈进行官能化反应, 使之与水溶液中铜离子发生高效络合过程, 确保了活性炭原材料掺杂金属的有效性. 将铜掺杂聚丙烯腈原料进行化学活化, 得到铜掺杂活性炭. 对其进行循环伏安和充放电测试, 发现掺杂金属后电容值由原来的 208.3 F/g 增加至 289.7 F/g (0.5 A/g 下测试), 电容值约提升了 40%. 然而掺杂铜以后, 其循环性能有一定程度的下降, 这可能是由于掺杂的铜发生了不可逆氧化还原反应, 导致其相对循环稳定性下降.

关键词 聚丙烯腈; 络合过程; 铜金属掺杂; 活性炭

Preparation and Capacitance of Copper-Doped Activated Carbon From Polyacrylonitrile (PAN) Precursor

Ma, Zhanling^a Song, Yanfang^b Xia, Yongyao^b He, Junpo^{*,a}

(^a State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(^b Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN) is a widely used precursor for activated carbon using KOH as the activation agent. In the present work, we prepared activated carbon with high BET surface (2241 m²/g) by optimizing the activation temperature and the dosage of KOH. On this basis, we obtained PAN-based activated carbon doped with copper. The preparation is through a three-step process: (1) the nucleophilic reaction between nitrile groups and hydroxylamine (NH₂OH), introducing multi amino and oximido groups in PAN; (2) complexation of Cu²⁺ with oximido groups on modified PAN, resulting in a dark green colored complex; (3) carbonization of the complex in the presence of KOH at high temperature. The present method of doping-in-precursor may provide more homogeneous blending of metal in carbon matrix than simple mixing of activated carbon and copper. The copper-doped activated carbon was characterized by XPS, FT-IR and SEM. The doped copper undergoes the Faradic reactions to produce pseudo-capacitance, thus improving the specific capacitance of activated carbon electrodes from 208.3 F/g to 289.7 F/g (0.5 A/g). Nevertheless, the cycle stability of copper-doped activated carbon was lower than that of pure activated carbon after several recharge cycles. This was probably caused by the irreversible Faradic reaction of doped copper.

Keywords polyacrylonitrile; chemical complexation method; copper-doping; activated carbon

1 引言

聚丙烯腈(PAN)中含有大量的腈基基团, 在升温过程中该基团发生环化反应, 使原来的线性分子链转化为耐热的梯形结构, 稳定性得到显著提高, 是制备高性能碳纤维^[1]、炭基介孔材料^[2-5]常用的原料. 鉴于多孔材料在双电层超级电容器领域的应用前景较好, 而且聚丙烯腈含有大量的腈基基团, 杂原子含量较高, 可以发生准电容反应从而提高活性炭电极的电容值^[6], 现已被广泛

应用于制备双电层超级电容器电极(EDLC)^[7-14].

双电层超级电容器是一种新型的储能电设备, 具有循环性能好、使用寿命长等特点, 在便携电子设备市场、低排放汽车领域及公共汽车领域有着广泛的应用前景^[15-18]. 活性炭材料具有高比表面积、可控孔径分布、易被极化、化学稳定性和热稳定性好等优点, 是制备超级电容器电极的理想材料^[19-24]. 然而受到活性炭材料比表面积极限值以及孔径分布均一性的限制, 活性炭电

* E-mail: jphe@fudan.edu.cn

Received April 16, 2014; published May 30, 2014.

Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (Nos. 2008AA032102, 2011CB605701).

项目受国家科技部“973”, “863”基金(Nos. 2008AA032102, 2011CB605701)资助.

极的电容值一般较低($\approx 150 \text{ F/g}$)^[25]. 为改善这一情况, 许多研究者开始对活性炭进行金属氧化物掺杂, 通过金属氧化物的准电容反应来提高活性炭材料的电容值. 二氧化钨和二氧化镍是理想的掺杂金属氧化物^[26-31], 但是它们属于贵金属, 价格比较昂贵, 不适用于大范围应用, 因此, 需要寻找廉价的金属氧化物来对其进行替代.

铜氧化物是一种典型的过渡金属氧化物, 现已被许多研究者证明其具有很好的电容性能^[32-40]. 鉴于铜金属相关氧化物的良好超级电容性能, 而且来源广泛、价格廉价, 许多研究者开始将其和活性炭复合, 以期达到提高活性炭电极电容值的目的. 例如用硝酸对活性炭电极进行表面修饰, 使其表面原位引入氧化铜微晶, 可得到氧化铜掺杂活性炭, 其电容值是未掺杂活性炭的两倍^[41]. 利用物理混合方法, 将酚醛树脂和铜盐混合均匀, 通过固化、水蒸气活化也可得到铜掺杂活性炭, 且电容值可以提高约 25%^[42,43]. 浸渍法也经常用来对活性炭材料进行金属掺杂. 李开喜等^[44]将活性炭浸泡到硝酸铜水溶液中, 然后通过过滤干燥等过程得到了铜掺杂活性炭, 其电容值相对于掺杂前提高了约 20%. 马亚芬等^[45]利用浸渍法来对活性炭进行铜掺杂, 发现其表面性质例如接触角、润湿性等发生了相应的变化, 接触角的改变有利于电解液与电极的充分接触, 从而提高了最终活性炭材料的电容值. Kim^[46]和 Takamura^[47]则研究了铜掺杂对其他碳材料例如活性碳纳米管、活性碳纤维的电容性能影响, 发现氧化铜的引入同样可以提高其电容值. 可见, 通过对碳材料进行铜金属掺杂, 能够有效地提高碳材料的电容值.

聚丙烯腈含有腈基官能团, 能够被羟胺官能化, 得到含有大量羟基和氨基的肟基化产物, 该产物可以高效地和水溶液中的金属离子发生络合, 经常应用于废水处理领域^[48-54]. 本文选用聚丙烯腈共聚物为碳原料, 首次利用化学络合方法制备铜掺杂活性炭材料, 即先制得肟基化产物, 然后将其与水溶液中的铜离子进行络合, 得到铜掺杂聚丙烯腈, 再经氢氧化钾活化得到了铜掺杂活性炭, 对其进行电性能表征, 发现电容值从最初的 208.3 F/g 增加至 289.7 F/g, 提高了约 40%.

2 结果与讨论

羟胺中的氮原子含有孤对电子, 具有强亲核性, 可进攻聚丙烯腈中正电性的腈基碳原子, 生成含有大量羟基和氨基的肟基化产物(Scheme 1)^[55]. 该肟基化产物可与水溶液中的铜离子有效络合, 过滤后得到铜掺杂聚丙烯腈. 然后以氢氧化钾为活化剂, 在高温氮气氛围下对其进行炭化, 得到铜掺杂活性炭.

Scheme 1 The conversion of nitrile groups to amidoxime groups

2.1 活性炭制备条件的优化

2.1.1 活化剂氢氧化钾用量的影响

以氢氧化钾(KOH)为活化剂, 改变 KOH 与原料聚丙烯腈共聚物(co-PAN)的质量比, 在 800 °C 氮气氛围下活化 1 h 来对聚丙烯腈粉末进行活化, 所得数据如表 1 所示. 当 KOH 与 co-PAN 的质量比为 1 : 10, 最终产物活性炭的比表面积为 410 m²/g, 微孔所占体积比即微孔率高达 95.3%, 当质量比增加到 3 : 10, 微孔率仍然保持在 95.7%, 这说明 KOH 用量较少时产物中主要含有微孔, 而介孔和大孔所占比例甚少.

当质量比增加至 10 : 10 时, 活性炭比表面积达到最大值 2241 m²/g. 但是当质量比超过 10 : 10 后, 随着 KOH 用量的逐渐增加, 活性炭中的微孔率逐渐降低, 当最终质量比达到 15 : 10 时, 产物中的微孔率已经从最初的 95.3% 降低到 22.7%. 这可能是由于所用氢氧化钾过量, 原先产生的微孔扩张为介孔或者大孔, 发生过度腐蚀, 导致炭残留率减少(从 43.8% 减少到 12.3%), 微孔率和比表面积下降.

表 1 不同氢氧化钾用量对活性炭孔结构的影响

Table 1 Effect of different amounts of KOH on the porous structure of activated carbon

Sample	$m_{\text{KOH}} : m_{\text{co-PAN}}$	Yield/%	BET/(m ² ·g ⁻¹)	Pore width/nm	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} : V_{\text{total}}/\%$
ACT800C10	1 : 10	43.8	410	2.07	0.213	0.203	95.3
ACT800C30	3 : 10	45.4	815	2.16	0.440	0.421	95.7
ACT800C50	5 : 10	28.8	1937	2.12	1.028	0.857	83.3
ACT800C100	10 : 10	16.1	2241	2.38	1.294	0.631	48.8
ACT800C130	13 : 10	10.6	1427	2.86	1.020	0.249	24.4
ACT800C150	15 : 10	12.3	1622	2.85	1.156	0.262	22.7

对活性炭进行等温脱附吸附表征,如图1所示,当KOH与co-PAN质量比小于10:10时,吸附曲线表现出典型微孔材料等温脱附吸附曲线的特征,即在低相对压力区,随着相对压力的增加,氮气吸附量急剧上升而后趋于平坦,并产生一矩形台阶,这与表1数据相吻合,即产物中微孔百分率较高.随着KOH用量的升高,等温脱附吸附曲线开始出现滞后环.这是因为原有的微孔已经扩张为尺寸更大的介孔或者大孔,导致孔径分布变宽,从而在等温吸附脱附曲线上出现了滞后环^[56].

图1 氢氧化钾与聚丙烯腈共聚物质量比对活性炭氮气等温吸附脱附曲线的影响

Figure 1 Effect of weight ratio of KOH to PAN on the nitrogen sorption isotherms

a 1:10; b 3:10; c 5:10; d 10:10; e 13:10; f 15:10

KOH用量为0时,直接将聚丙烯腈在800℃下进行炭化过程,得到的产物颗粒外致密性很好,几乎观察不到孔结构(图2, a),但是随着用量的增加,产物致密性逐渐变差,并产生疏松结构. KOH与co-PAN质量比由1:10升至10:10(图2, b~d),产物中的孔结构逐渐明显,疏松度提高.当二者质量比升至15:10时,产物活性炭中原有的微孔会被过度腐蚀,扩张为孔径较大的介孔或者大孔结构,使产物具有蓬松结构(图2, f),从而导致产物比表面积从2241 m²/g降至1622 m²/g.

2.1.2 活化温度的影响

在氮气氛围下选用KOH与co-PAN质量比为1:1,于不同温度下活化1 h来制备活性炭.随着活化温度从500℃增加至900℃,炭残留率由34.7%逐渐降低至12.8%,说明活化温度越高,与活化剂KOH发生反应的碳元素越多,导致炭残留率越低.随着温度的升高,活化程度增加同时比表面积增加,在800℃达到最大值2241 m²/g.当温度上升到900℃时,由于活化的程度过高,已经形成的微孔扩张成更大尺寸的介孔或大孔,导致比表面积下降至1834 m²/g.

2.2 铜掺杂活性炭的制备

聚丙烯腈共聚物含有大量的腈基基团,可被羟胺官能化得到肟基化产物,该产物含有大量羟基和氨基基团,可以有效地和水溶液中金属离子络合^[47~54],本文利用该反应来制备铜掺杂活性炭.

图2 不同氢氧化钾与聚丙烯腈质量比所得活性炭的形貌 SEM 表征

Figure 2 SEM micrographs of activated carbon prepared with different weight ratios of KOH to PAN

a 0, b 3:10, c 5:10, d 10:10, e 13:10, f 15:10

2.2.1 聚丙烯腈的脎基化反应

根据反应时间的不同, 得到一系列不同反应程度的产物(N-coPAN-*t*), 对脎基化产物进行红外表征, 其结果如图3所示. 当反应时间为0.5 h时, 脎基的特征吸收峰强度明显降低, 说明 co-PAN 中的脎基基团部分发生了反应, 同时 3000 cm^{-1} 处吸收峰拓展, 并在 1650 和 998 cm^{-1} 处出现了碳氮双键以及氮氧单键振动特征吸收峰, 均表明了脎基化反应的发生^[48,52,55]. 随着脎基化反应时间的延长, 从 $0.5\sim 1.5\text{ h}$, 脎基特征峰(2242 cm^{-1})逐渐消失, 而羟基和氨基吸收峰逐渐变宽, 说明脎基的转化率随着反应时间的延长而增加, 可见延长反应时间可提高脎基化反应的程度.

图3 不同反应时间所得官能化产物的红外表征

Figure 3 FT-IR spectra of pretreated PAN precursor by NH_2OH for different times

a $t=0$, b $t=0.5\text{ h}$, c $t=1.0\text{ h}$, d $t=1.5\text{ h}$, e $t=2.0\text{ h}$

进一步对脎基化产物进行元素分析, 发现反应 2.0 h 后产物中的氮元素含量从原料中的 23.66% 上升至 27.49% . 氮原子亦具有准电容反应, 因此氮元素含量的提高可能有利于活性炭电极超级电容值的提高.

2.2.2 脎基化产物与铜离子的络合

脎基化产物可与金属离子发生络合过程^[49], 与水溶液中的铜离子可能发生如 Eq. 1 所示的络合过程, 得到铜掺杂聚丙烯腈产物(Cu-coPAN), 该产物呈现墨绿色. 对其进行红外表征(图4), 发现碳氮双键吸收峰(1650 cm^{-1})和氮氧单键振动吸收峰(998 cm^{-1})强度减小, 而在 614 cm^{-1} 处出现了铜氧单键振动吸收峰^[43], 说明铜离子已成功掺杂入聚丙烯腈.

将 Cu-coPAN 与 KOH 按照质量比 $1:1$ 进行混合, 于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气氛围下进行活化 1 h , 得到铜掺杂活性炭(Cu-AC-T800C100), 对其进行 XPS 测试表征(图5). 933.6 与 953.6 eV 分别是 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ 特征能量峰, 同

图4 聚丙烯腈(a, co-PAN)、脎基化产物(b, N-coPAN)与铜离子络合产物(c, Cu-N-coPAN)的红外表征

Figure 4 FT-IR spectra of (a) co-PAN, (b) oximido functionalized PAN and (c) complexation products with copper ions

时 944.5 eV 能量峰的存在说明最终活性炭中成功掺入铜, 并以 CuO 形式存在^[46].

图5 掺杂铜活性炭(Cu-AC-T800C100)XPS 表征

Figure 5 XPS characterization of the copper-doped activated carbon (Cu-AC-T800C100)

2.2.3 铜掺杂活性炭的制备与表征

对 Cu-AC-T800C100 进行等温吸附脱附表征(图6), 发现掺杂后等温吸附线出现了滞后环, 而且比表面积从最初的 $2241\text{ m}^2/\text{g}$ 降为 $835\text{ m}^2/\text{g}$. 这可能是因为是在升温过程中, 掺杂金属铜与原材料发生了化学反应, 促使碳原子以气体形式逸出, 原有的微孔过度活化而导致孔径变大, 从而使孔径分布变宽^[57]. 对掺杂铜活性炭进行 TEM 表征(图7), 发现掺杂铜均匀分布在活性炭表面. 同时掺杂铜有团簇聚集现象, 这可能是在后续升温活化过程中产生的.

2.3 铜掺杂活性炭的电性能表征

将活性炭(AC-T800C100)与铜掺杂活性炭(Cu-AC-T800C100)制成电极, 然后分别对其进行充放

图6 铜掺杂对活性炭等温吸附脱附曲线的影响

Figure 6 The effect of copper-doping on the N_2 sorption isotherms of activated carbon

a AC-T800C100, b Cu-AC-T800C100

图7 铜掺杂活性炭(Cu-AC-T800C100)TEM表征

Figure 7 TEM characterization of copper-doped activated carbon (Cu-AC-T800C100)

电测试,如图8所示.未掺杂活性炭电极充放电曲线具有良好的对称性,这说明在充放电过程中,电极表面只有电荷存储与释放的过程,可以很好地用双电层原理

图8 活性炭电极和铜掺杂活性炭电极在 0.5 A/g 电流密度下的充放电曲线

Figure 8 Charge-discharge curves of activated carbon and copper-doped activated carbon electrodes at the current density of 0.5 A/g

(EDLC)进行解释.当通过络合方式将铜元素引入活性炭后,掺杂铜金属的电极其充放电曲线对称性降低,这说明掺杂铜以后,电极表面不仅发生电荷的存储与释放过程,还发生了准电容反应,即发生了电荷转移的氧化还原反应,因此导致电极充放电曲线对称性降低^[41~47].

对活性炭和铜掺杂活性炭在不同电流密度下进行恒电流充放电测试,得到其倍率性能如图9所示.随着电流密度从 0.5 A/g 增加至 20 A/g,活性炭电容值从 208.3 F/g 降低为 136.6 F/g,铜掺杂活性炭电容值从 289.7 F/g 降为 161.9 F/g.两者电容值均降低,这是因为在低电流密度下,电解液离子可以充分进入材料内部的孔隙,形成双电层电容,而随着电流密度的增加,在较短时间内电解液离子无法有效地渗透入电极内部,使有效比表面积降低,导致电容值降低^[58].然而,在相同电流密度下,铜掺杂活性炭的电容值比未掺杂活性炭电容值要高,这说明铜的引入提高了活性炭材料电容性能^[59].

图9 活性炭(a: AC-T800C100)和铜掺杂活性炭(b: Cu-AC-T800C100)在不同电流密度下的倍率性能

Figure 9 Rate performance of activated carbon (a: AC-T800C100) and copper-doped activated carbon (b: Cu-AC-T800C100) at different current densities

对未掺杂活性炭电极 AC-T800C100 和铜掺杂活性炭电极 Cu-AC-T800C100 进行循环伏安测试(图10, a, b),扫描速度范围为 5~200 mV/s,电压范围为 -0.8~-0.1 V.未掺杂活性炭(AC-T800C100)电极循环伏安曲线呈现出矩形形状,表现出了理想双电层电容特征.对于铜掺杂活性炭(Cu-AC-T800C100)电极而言,当扫描速度在 5~50 mV/s 之间,循环伏安曲线上出现了明显的准电容峰,即掺杂的金属铜发生了氧化还原反应^[46,60].

这说明 Cu-AC-T800C100 电极的电容不仅有理想的双电层电容,还包括掺杂金属铜贡献的准电容(赝电容).在相同的电流密度下掺杂金属铜活性炭电极电容值要高于未掺杂活性炭电极,例如在 0.5 A/g 的电流密度下,未掺杂活性炭的电容值为 208.3 F/g,掺杂以后电容值升

图 10 活性炭电极与铜掺杂活性炭电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线(图中添加了字母 a, b 以便识别两张图)

Figure 10 CV curves of activated carbon and copper-doped activated carbon electrodes at different scan rates
a, AC-T800C100; b, Cu-AC-T800C100

为 289.7 F/g, 使活性炭电容值提升了 40%, 这是因为金属铜的引入导致活性炭电极产生了准电容值, 因此相比于只有理想双电层电容值的未掺杂活性炭电极, 铜掺杂活性炭电极电容值较高。

对活性炭进行循环稳定性的测试(图 11a), 在经过 2000 次循环后电容值仍然没有明显的降低, 而且随着循环次数的增加, 电容值逐渐慢慢的增加, 这说明在循环过程中电解液离子仍能不断渗透入材料内部, 表现出了良好的稳定性^[61]。掺杂铜活性炭在循环 2000 次之后(图 11b), 电容值有所下降, 这是由于掺杂的金属铜在充放电过程中发生了不可逆的氧化还原反应, 使得稳定性相比于未掺杂活性炭有所下降。

3 结论

初次利用化学络合过程来制备铜金属掺杂活性炭。不同于其他制备金属掺杂活性炭方法之处在于, 该方法并没有直接对活性炭进行掺杂, 而是通过对原材料聚丙烯腈官能化来进行原位铜掺杂。对掺杂铜活性炭进行电容性能表征, 发现掺杂金属后电容值可由原来的 208.3

图 11 活性炭(a: AC-T800C100)和铜掺杂活性炭(b: Cu-AC-T800C100)材料的循环性能

Figure 11 Cycle performance of activated carbon (a: AC-T800C100) and copper-doped activated carbon (b: Cu-AC-T800C100)

F/g 最高增加至 289.7 F/g (0.5 A/g 下测试), 电容值约提升了 40%。显然, 通过对聚丙烯腈进行官能化反应, 利用络合过程可以制得超级电容性能提高的金属掺杂活性炭。进一步进行循环性能表征, 发现掺杂以后循环性能变差, 这可能是因为掺杂的铜发生了不可逆的氧化还原反应, 使得稳定性相比于未掺杂活性炭有所下降。

4 实验部分

4.1 活性炭制备

将干燥聚丙烯腈共聚物粉末与氢氧化钾以一定质量比在研钵中混合均匀, 得到淡黄色混合物, 然后放置在管式炉中进行一步碳化-活化过程。碳化-活化过程在氮气氛围下进行升温, 升温速率为 5 °C/min, 恒温时间为 60 min。将得到的活性炭粉末在稀盐酸中浸泡过夜, 然后减压抽滤, 用热水洗涤直至滤液为中性, 在 80 °C 下常压干燥样品, 得到黑色粉末活性炭, 并计算产率。最终活性炭质量与初始聚丙烯腈投料量之比即为产率, 产物编号为 AC-TaCb, 其中 a 为活化温度, b 为活化剂氢氧化钾质量分数比。

4.2 氮掺杂活性炭制备

称量 1.5 g 盐酸羟胺溶于 50 mL 蒸馏水中配置 0.4 mol/L 的溶液, 于 70 °C 用碳酸钠调节酸度值为 7, 将 1 g 干燥的聚丙烯腈粉末加入上述溶液中, 加热搅拌一定时间进行脲基化反应。然后减压抽滤, 用热水洗涤直至滤液为中性, 于 80 °C 常压干燥, 得到淡黄色的脲基化产物。脲基化产物编号为 N-COPAN-t, 其中 t 为脲基化反应时间。脲基化反应聚丙烯腈转化率计算如下:

$$\text{转化率} = \frac{(\text{脲基化产物质量} - \text{聚丙烯腈初始投料量})}{\text{聚丙烯腈初始投料量}}$$

然后与质量比为 1 : 1 的氢氧化钾在研钵中混合均匀(此处质量比是指活化剂与初始聚丙烯腈粉末质量之

比)于管式炉中进行一步碳化活化过程,活化温度为 800 °C,其余操作步骤与第 4.1 节相同,得到氮掺杂活性炭,并计算产率.产物编号为 N-ACT800C100-*t*,其中 *t* 为脲基化时间.

4.3 铜掺杂活性炭制备

称量 1.5 g 盐酸羟胺溶于 50 mL 蒸馏水中配置 0.4 mol/L 的溶液,于 70 °C 用碳酸钠调节酸度值为 7,将 1 g 干燥的聚丙烯腈粉末加入上述溶液中,加热搅拌 0.5 h,然后减压抽滤并用水进行洗涤直至滤液为中性,得淡黄色滤饼.

配置 0.3 mol/L 的硫酸铜溶液,将上述脲基化产物加入到溶液中,常温搅拌 24 h,减压抽滤用水洗涤直至滤液为无色,得到淡绿色滤饼,然后于 80 °C 下常压干燥,产物为淡绿色粉末.将上述淡绿色粉末与质量比为 1 : 1 的氢氧化钾混合均匀,然后按照步骤一在管式炉中进行一步碳化-活化,活化温度为 800 °C,得到含有铜元素的活性炭粉末,并计算产率.产物编号为 Cu-AC-T800C100.

4.4 电性能表征

将活性炭或铜掺杂活性炭、乙炔黑、聚四氟乙烯悬浮液按照质量比为 85 : 10 : 5 研磨混合均匀来制备工作电极,电极密度为 3 mg/cm²,选用 6 mol/L 氢氧化钾水溶液为电解液,电势范围为 -0.8 ~ -0.1 V (vs Hg/HgO),然后在化学工作站 CHI605C 上进行充放电和循环伏安测试.

References

- [1] Wang, Y. X.; Wang, C. G.; Wu, J. W.; Jing, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1787.
- [2] Tang, C. B.; Tracz, A.; Kruk, M.; Zhang, R.; Smilgies, D. M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6918.
- [3] Stefik, M.; Sai, H.; Sauer, K.; Gruner, S. M.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6682.
- [4] Kowalewski, T.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10632.
- [5] Zhong, M. J.; Kim, E. K.; McGann, J. P.; Chun, S. E.; Whitacre, J. F.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14846.
- [6] Zheng, L. P.; Wang, X. Y.; An, H. F.; Chen, Q. Q.; Liu, L.; Bai, L. *Acta Chim. Sinica*, **2010**, *68*, 2516. (郑丽萍, 王先友, 安红芳, 陈权启, 刘黎, 白俐, 化学学报, **2006**, *68*, 2516.)
- [7] Zhou, C. F.; Liu, T.; Wang, T.; Kumar, S. *Polymer* **2006**, *47*, 5831.
- [8] Jagannathan, S.; Liu, T.; Kumar, S. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 593.
- [9] Frackowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix-Guterl, C.; Béguin, F. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2209.
- [10] Gouérec, P.; Talbi, H.; Miousse, D.; Tran-Van, F.; Dao, L. H.; Lee, K. H. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A94.
- [11] Ra, E. J.; Raymundo-Piñero, E.; Lee, Y. H.; Béguin, F. *Carbon* **2009**, *47*, 2984.
- [12] Yang, X. Q.; Wu, D. C.; Chen, X. M.; Fu, R. W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8581.
- [13] Xu, B.; Wu, F.; Chen, R. J.; Cao, G. P.; Chen, S.; Yang, Y. S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2118.
- [14] Kim, B. H.; Bui, N. N.; Yang, K. S.; dela Cruz, M. E.; Ferraris, J. P. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1967.
- [15] Winter, M.; Brodd, R. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245.
- [16] Mahon, P. J.; Drummond, C. J. *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 473.
- [17] Nishino, A. *J. Power Sources* **1996**, *60*, 137.
- [18] Nomoto, S.; Nakata, H.; Yoshika, K.; Yoshida, A.; Yoneda, H. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 807.
- [19] Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11.
- [20] Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon* **2001**, *39*, 937.
- [21] Zhai, Y. P.; Dou, Y. Q.; Zhao, D. Y.; Fulvio, P. F.; Mayes, R. T.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4828.
- [22] Inagaki, M.; Konno, H.; Tanaike, O. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7880.
- [23] Lu, W.; Yushin, G. *Nano Energy* **2012**, *1*, 552.
- [24] Noked, M.; Soffer, A.; Aurbach, D. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1563.
- [25] Zhi, M. J.; Xiang, C. C.; Li, J. T.; Li, M.; Wu, N. Q. *Nanoscale* **2013**, *5*, 72.
- [26] Zhang, J. R.; Jiang, D. C.; Chen, B.; Zhu, J. J.; Jiang, L. P.; Fang, H. Q. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1362.
- [27] Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699.
- [28] Yoon, Y. S.; Cho, W. I.; Lim, J. H.; Choi, D. J. *J. Power Sources* **2001**, *101*, 126.
- [29] Liu, K. C.; Anderson, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 124.
- [30] Yan, L.; Kong, H.; Li, Z. *J. Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 822. (严琳, 孔惠, 李在均, 化学学报, **2013**, *71*, 822.)
- [31] Zheng, M. B.; Ling, Z. X.; Liao, S. T.; Yang, Z. J.; Ji, G. B.; Cao, J. M.; Tao, J. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1069. (郑明波, 凌宗欣, 廖书田, 杨振江, 姬广斌, 曹洁明, 陶杰, 化学学报, **2009**, *67*, 1069.)
- [32] Li, Y. H.; Chang, S.; Liu, X. L.; Huang, J. C.; Yin, J. L.; Wang, G. L.; Cao, D. X. *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 393.
- [33] Patake, V. D.; Joshi, S. S.; Lokhande, C. D.; Joo, O. S. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 6.
- [34] Dubal, D. P.; Gund, G. S.; Lokhande, C. D.; Holze, R. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 923.
- [35] Zhang, H. X.; Feng, J.; Zhang, M. L. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 3221.
- [36] Pendashteh, A.; Rahmanifar, M. S.; Mousavi, M. F. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 643.
- [37] Zhang, H. X.; Zhang, M. L. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 184.
- [38] Dubal, D. P.; Dhawale, D. S.; Salunkhe, R. R.; Jamdade, V. S.; Lokhande, C. D. *J. Alloys Compd.* **2010**, *492*, 26.
- [39] Wang, G. L.; Huang, J. C.; Chen, S. L.; Gao, Y. Y.; Cao, D. X. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5756.
- [40] Endut, Z.; Hamdi, M.; Basirun, W. J. *Thin Solid Films* **2013**, *528*, 213.
- [41] Zhang, L. L.; Candelaria, S. L.; Tian, J. J.; Li, Y. W.; Huang, Y. X.; Cao, G. Z. *J. Power Sources* **2013**, *236*, 215.
- [42] Meng, Q. H.; Liu, L.; Song, H. H. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 63.
- [43] Meng, Q. H.; Liu, L.; Cao, G. P.; Yang, Y. S. *J. Funct. Mater.* **2005**, *36*, 1170. (孟庆函, 刘玲, 曹高萍, 杨裕生, 功能材料, **2005**, *36*, 1170.)
- [44] Sun, G. H.; Li, K. X.; Sun, C. G.; Liu, Y.; He, H. W. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2667.
- [45] Ma, Y. F.; Chen, L. J.; Xing, B. L.; Xu, B.; Huang, X. X.; Zhang, C. X. *J. China Coal Soc.* **2012**, *37*, 472. (马亚芬, 谌伦建, 邢宝林, 徐冰, 黄兴许, 张传祥, 煤炭学报, **2012**, *37*, 472.)
- [46] Kim, D. W.; Rhee, K. Y.; Park, S. J. *J. Alloys Compd.* **2012**, *530*, 6.
- [47] Takamura, T.; Sato, Y.; Sato, Y. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5774.
- [48] Lin, W. P.; Lu, Y.; Zeng, H. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 45.
- [49] Dong, Y. C.; Han, Z. B.; Liu, C. Y.; Du, F. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 2245.
- [50] de Santa Maria, L.; Amorim, M.; Aguiar, M.; Guimarães, P.; Costa, M.; de Aguiar, A.; Rezende, P.; de Carvalho, M.; Barbosa, F. G.; Andrade, J. M.; Ribeiro, R. *React. Funct. Polym.* **2001**, *49*, 133.
- [51] Zhang, L. F.; Luo, J.; Menkhaus, T. J.; Varadaraju, H.; Sun, Y. Y.; Fong, H. *J. Membr. Sci.* **2011**, *369*, 499.
- [52] Im, S. S.; Lee, J. S.; Kang, E. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45*, 827.
- [53] Huang, C. C.; Su, Y. J. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 477.
- [54] Bilba, N.; Bilba, D.; Moroi, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3730.
- [55] Horzum, N.; Shahwan, T.; Parlak, O.; Demir, M. M. *Chem. Eng. J.* **2012**, *213*, 41.
- [56] Lv, Y. Y.; Zhang, F.; Dou, Y. Q.; Zhai, Y. P.; Wang, J. X.; Liu, H. J.; Xia, Y. Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 93.
- [57] Xue, C. F.; Lv, Y. Y.; Zhang, F.; Wu, L. M.; Zhao, D. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1547.
- [58] Zhou, S. Y.; Li, X. H.; Wang, Z. X.; Guo, H. J.; Peng, W. J. *Chin. J. Power Sources* **2008**, *32*, 87. (周邵宇, 李新海, 王志兴, 郭华军,

- 彭文杰, 电源技术, **2008**, 32, 87.)
- [59] Yu, L. Q.; Chen, S. L.; Chang, S.; Li, Y. H.; Gao, Y. Y.; Wang, G. L.; Cao, D. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, 27, 615. (于丽秋, 陈书礼, 常莎, 李云虎, 高胤义, 王贵领, 曹殿学, 物理化学学报, **2011**, 27, 615.)
- [60] Wei, H.; Sun, J. J.; Guo, L.; Li, X.; Chen, G. N. *Chem. Commun.* **2009**, 20, 2842.
- [61] Song, Y. F.; Zhou, D. D.; Wang, Y. G.; Wang, C. X.; Xia, Y. Y. *New J. Chem.* **2013**, 37, 1768.

(Qin, X.)