

巯基改性碳纳米管的制备与表征

冒俊霞 王彦* 胡祖明 于俊荣 诸静

(纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要 采用一种新颖、高效的方法, 将元素硫应用于碳纳米管(CNTs)的表面改性, 在 CNTs 表面通过硫自由基加成随后还原的方法接枝巯基基团, 这种改性方法步骤简单、安全, 且不会破坏 CNTs 的内部结构, 可以应用于更多领域。利用该方法分别对多壁碳纳米管和单壁碳纳米管进行表面改性, 制备了巯基改性碳纳米管, 确定了巯基改性多壁碳纳米管的最佳反应条件并采用傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪、热重分析仪和 X 射线光电子能谱对所制样品进行表征。

关键词 碳纳米管, 硫, 巯基, 表面改性

Preparation and characterization of thiol-modified carbon nanotube

Mao Junxia Wang Yan Hu Zuming Yu Junrong Zhu Jing

(State Key Laboratory of Modification of Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract A novel and effective method was applied to the surface modification of carbon nanotubes (CNTs) by using element sulfur. The thiol groups were grafted onto the surface of CNTs by addition of sulfur radicals followed by reduction. The new method was simple and safe, with no destroy to the internal structure of CNTs, which was expected to be applied in more fields. Thiol-modified multi walled CNTs and thiol-modified single walled CNTs were prepared using this method. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize the thiol groups grafted in the surface of CNTs.

Key words carbon nanotube, sulfur, thiol, surface modification

碳纳米管(CNTs)因良好的热学、电学和力学性能,在航空航天、纺织和电子工业等领域有着广阔的应用前景。由于 CNTs 径向的纳米尺寸效应、巨大的比表面积和高表面能,导致其易于在聚合物中团聚,因此分散性较差。要制备高质量的 CNTs/聚合物基复合材料,关键是保证 CNTs 在聚合物中的均匀分散,并与基体间具有牢固的界面结合能^[1]。因此,在实际应用中通常需要对 CNTs 进行表面改性,使其表面含易于参加反应的基团。研究人员希望通过对 CNTs 的表面功能化改善其表面性质,使其能够在有机溶剂中更好地分散,进一步改善 CNTs 与有机分子及高分子基体的界面相容性,增强其与界面的相互作用,拓宽其应用范围。

目前, CNTs 改性最常用方法的是酸氧化法,用浓硫酸和浓硝酸的混合溶液对 CNTs 进行纯化,在 CNTs 表面形成缺陷后接枝羧基(—COOH)或羟基(—OH),再通过酯化、酰胺化或环氧开环反应,达

到化学修饰的目的^[2]。但这些氧化反应涉及使用高毒性试剂,并产生大量的废气或液体,反应条件比较苛刻,而且对碳骨架结构会产生损伤,同时破坏 CNTs 的性能^[3]。除此之外,还有一些反应也被用于改性 CNTs,例如 Diels Alder 反应^[4]、1,3-偶极环加成反应、重氮盐法^[5]、弗里德尔-酰基化^[6]等。但是,这些反应普遍存在繁琐的合成过程、高成本或不能放大生产等问题。

巯基(—SH)是一种活泼的基团,可与不同的化学基团,如烯烃、炔烃、环氧基、二硫键等^[7]发生反应,因此巯基改性碳纳米管(SH-CNTs)可以替代氧化 CNTs 应用于多个领域,但目前有关这方面的研究较少。SH-CNTs 的制备方法主要分为 2 种:一种是酸氧化法,酸氧化后再与含—SH 的基团进行反应形成—SH 基团;另外一种为重氮化法。Peng 等^[8]利用原位重氮化的方法制备 SH-CNTs,通过“合成-降解”的过程在多壁碳纳米管(MWNTs)表

作者简介:冒俊霞(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为碳纳米管的表面改性。

联系人:王彦(1986-),男,副教授,从事高性能聚合物、功能性聚合物及聚合物纳米复合材料研究工作。

面接入共价连接的多层二苯二硫键。层间的 S—S 键随后解离还原,在 MWNTs 表面形成单层的苯硫酚。该方法仍然采用了有缺陷的氧化 CNTs 作为中间材料,且制备过程复杂,而且在其他功能化材料中,CNTs 的潜力尚未得到充分发挥。

本研究利用硫元素,通过热处理使稳定的八元环发生开环反应,形成硫自由基,与 CNTs 发生自由基反应,在 CNTs 上接入多硫键^[9]。多硫键很容易在弱还原剂的作用下发生裂解,形成 SH-CNTs。与传统的改性方法相比,该方法不破坏 CNTs 的内部结构就能够完成其功能化。利用上述原理分别制备了巯基改性多壁碳纳米管(SH-MWNTs)和巯基改性单壁碳纳米管(SH-SWNTs),讨论了 SH-MWNTs 的最佳反应条件并对所制样品进行表征。

1 实验部分

1.1 原料

MWNTs(纯度 $\geq 98\%$)、单壁碳纳米管(SWNTs, 纯度 $\geq 95\%$),购自中国科学院成都有机化学有限公司;硫粉(纯度 99.5%),购自阿法埃莎化学试剂有限公司;硼氢化钠(NaBH_4 , 纯度 98%),购自国药集团化学试剂有限公司;乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)等,购自上海凌峰化学试剂有限公司。所有试剂使用时均未提纯。

1.2 SH-CNTs 的制备

将 0.5g MWNTs 与 2g 硫粉按体积比 1:1 共混,置于 100mL 三口烧瓶中,通入氮气(N_2),用聚四氟乙烯搅拌棒边搅拌边油浴加热,转速为 400 r/min,反应温度为 185℃,反应时间分别为 6h、12h、24h。反应完成后,倒出粉末,用索氏提取器洗涤,溶剂为丙酮。将 0.5g 未还原的 CNTs 粉末在 250mL 乙醇溶液中分散(2mg/mL),再分批加入 1.5g NaBH_4 。继续超声 5min,室温下在磁力搅拌台上搅拌 12h,用乙醇离心清洗 5 次,真空烘干。制备的 SH-MWNTs 样品分别标记为 H-6、H-12 和 H-24。为考察还原前后 MWNTs 表面的基团变化,样品 H-24 在还原前标记为 u-H-24。

SH-SWNTs 的制备方法同上,SWNTs 的还原剂为 NaBH_4 ,反应时间为 24h,所制样品记为 H-SWNT,还原前的 SWNTs 标记为 u-H-SWNT。

1.3 样品的表征

采用激光拉曼光谱仪(inVia Reflex 型,英国雷尼绍公司)对样品进行表征。将样品用乙醇超声分散,滴加到载玻片上,溶剂自然蒸发后进行测试。测

试条件:拉曼光源 532nm,光栅 2400gr/mm,激发光功率设为 5%。

采用热重分析仪(TG, TG 209 F1 型,德国耐驰仪器制造有限公司)对样品进行热稳定性分析。取 5mg 左右样品,在 N_2 保护下以 20℃/min 的升温速率从室温升至 100℃,恒温 5min,再以 20℃/min 的降温速率降至 50℃,恒温 2min 后,再以 10℃/min 的升温速率升至 500℃。

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus-8700V 型,美国 Thermo Electron Company)对样品进行红外光谱分析,将样品与溴化钾(KBr)混合研磨,压片测量。

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi 型,美国赛默飞世尔公司)测试 SH-CNTs 的表面元素组成和官能团变化。

2 结果与讨论

2.1 反应原理

元素硫一般为一个稳定的八元环,通过热处理,硫粉熔融成橙色的液态硫,继续升高温度,稳定的八元环会发生开环反应^[10],形成双硫自由基。此时,多硫自由基与 CNTs 上的 C 原子发生自由基反应,将多硫键接入到 CNTs 表面。而多硫键能量较低,极易断裂,加入弱还原剂能将其还原成巯基,制成 SH-CNTs。本研究利用此原理分别制备了 SH-MWNTs 和 SH-SWNTs。

2.2 FT-IR 分析

图 1 为 MWNTs 和 H-24 还原前后的 FT-IR 谱图。从图可以看出,MWNTs 在经过 185℃ 高温处理 24h,并用 NaBH_4 还原后未出现明显的巯基峰(2580cm^{-1})。这是因为 MWNTs 表面接枝的—SH 基团有限,且 FT-IR 对—SH 基团并不敏感,因此无法显现。而在 $400 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围,u-H-24 在 466cm^{-1} 左右出现了一个新的 S—S 峰^[11],说明 MWNTs 表面成功接枝多硫键。u-H-24 在经过 NaBH_4 还原之后,S—S 峰消失,多硫键被还原成

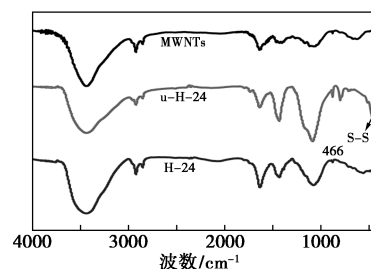


图1 MWNTs、u-H-24、H-24 的 FT-IR 谱图

—SH 基团。S—S 峰先出现后消失,此过程与 2.1 节反应原理一致,说明通过热处理,利用元素硫制备 SH-CNTs 是可行的。

2.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱是表征 CNTs 的一种重要方法。一般来说,CNTs 最明显的特征峰是 1568cm^{-1} 处的 G 峰和 1335cm^{-1} 处的 D 峰^[12]。D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 代表了 CNTs 中 sp^3 价态的 C,在一定程度上能够表征 CNTs 的缺陷, I_D/I_G 比值越大说明 CNTs 的缺陷越多。CNTs 表面产生缺陷后,才能在缺陷处引入其他基团,因此 I_D/I_G 在 CNTs 的表征中比较重要。图 2 为 MWNTs、SH-MWNTs 样品的拉曼光谱图。由图可知:MWNTs、H-6、H-12、H-24 的 I_D/I_G 分别为 0.92、1.01、0.99、1.10。与 MWNTs 相比,在反应时间不同条件下,改性之后样品的缺陷明显增多,说明在热处理条件下,MWNTs 表面的缺陷打开(MWNTs 在缺陷处能够发生接枝反应,表明成功接枝—SH 基团)。随着反应时间的延长, I_D/I_G 也有所增加,MWNTs 表面形成的缺陷增加。当反应时间达到 24h 时, I_D/I_G 达到最大,且 G 峰从 1568cm^{-1} 右移至 1575cm^{-1} 。在拉曼光谱中,G 峰右移说明 CNTs 表面的元素发生了变化。

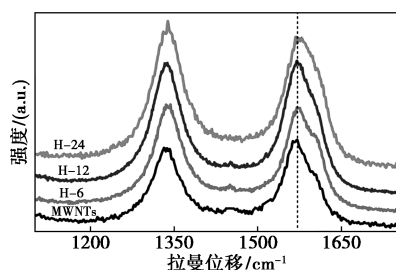


图 2 MWNTs、SH-MWNTs 样品的拉曼光谱图

2.4 TG 分析

图 3 为 MWNTs、SH-MWNTs 样品的 TG 曲线图。由图可以看出,CNTs 具有良好的热学性能。从理论上讲,热处理不会导致 CNTs 发生分解,因此 MWNTs 在 500°C 时只有轻微的失重,失重率为 2.48% (wt, 质量分数,下同) 左右。而样品 H-6、H-12 和 H-24 的失重率分别为 5.75%、8.39%、9.70%,与 MWNTs 相比,SH-MWNTs 样品的失重率明显增加,这是由于 MWNTs 表面接入的—SH 基团发生了分解,导致质量损失。而随着反应时间的延长,CNTs 与硫粉的接触时间越长,在 CNTs 表面形成的缺陷越多,MWNTs 表面接枝的—SH 基团越多,产物的失重率也明显上升。当

反应时间达到 24h, H-24 的失重率接近 10%,且在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 有明显的热降解,这与—SH 的分解温度相吻合,因此 SH-MWNTs 的最佳反应时间为 24h。

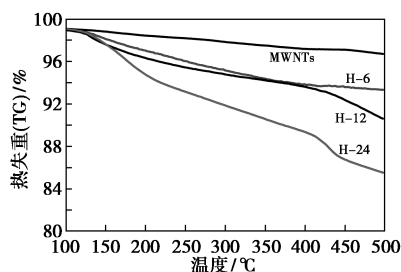


图 3 MWNTs、SH-MWNTs 样品的 TG 曲线图

2.5 XPS 分析

图 4 为 MWNTs、SH-MWNTs 样品的 XPS 全扫描谱图。从图可以看出:MWNTs 在 284eV 处有一个很明显的 C 1s 主峰,在 520eV 处存在微小的 O 1s 峰。而将—SH 基团接枝到 MWNTs 表面后,SH-MWNTs 样品 H-6、H-12、H-24 在 168eV 处出现了新的元素峰,对应的是 S 2s 和 S 2p, S 2p 的引入说明在 MWNTs 表面成功接入—SH 基团。从图 4 还可以看出,随着反应时间的延长,SH-MWNTs 样品 G 峰右移波数越多,在 MWNTs 表面接入的基团含量越高,因此制备 SH-MWNTs 的最佳反应时间为 24h^[13]。

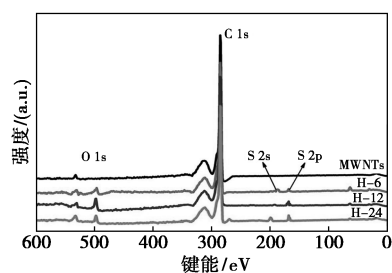


图 4 MWNTs、SH-MWNTs 样品的 XPS 全扫描谱图

表 1 列出了 MWNTs 和 SH-MWNTs 样品的 C、O、S 元素含量。由于 MWNTs 的制备过程中引入了某些含氧基团^[14],因此在改性前 MWNTs 含有微量的 O 元素(质量分数 1.63%),改性后 O 元素的含量随着反应时间延长增加。虽然制备 SH-MWNTs 是在 N_2 气氛下进行,隔绝了氧气,但是在除去多余的硫粉时,在空气气氛中使用了索式提取器。索式提取器的原理是通过蒸发丙酮使其不断循环溶解硫粉,在此过程中体系的温度必须超过丙酮的沸点,因此利用索式提取器去除硫粉的反应温度设定为 80°C 。在此温度下,MWNTs 与空气中的氧

气接触,从而在 MWNTs 表面引入了 O 元素,因此表面元素分析显示 SH-MWNTs 中含氧量增加。改性后,随着反应时间的延长,S 元素含量也随之增加,当反应时间达到 24h 时,S 元素含量达到 0.85% (wt,质量分数,下同),比文献报道的重氮化制备 SH-CNTs 中 S 含量高得多^[14]。因此从 S 元素含量上来看,SH-MWNTs 的最佳反应时间是 24h,此结论与上述拉曼光谱和 TG 分析结果相同。

表 1 MWNTs 和 SH-MWNTs 样品表面元素含量

样品	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{O})/\%$	$w(\text{S})/\%$
MWNTs	97.37	1.63	0
H-6	94.74	3.79	0.50
H-12	94.38	3.99	0.63
H-24	93.63	4.61	0.85

注:C、O、S 元素含量相加不是 100%,是因为原料 CNTs 的制备过程中引入了其他微量元素或杂质。

图 5 为 MWNTs、SH-MWNTs 样品的 C1s 和 S2p 解析谱图。由图可知,分峰后 C1s 被分为 284.6eV 处的 C sp^2 、285.4eV 处的 C—O、C—S 峰以及 290.2eV 处的 O=C—OH 基团^[15]。S2p 在分

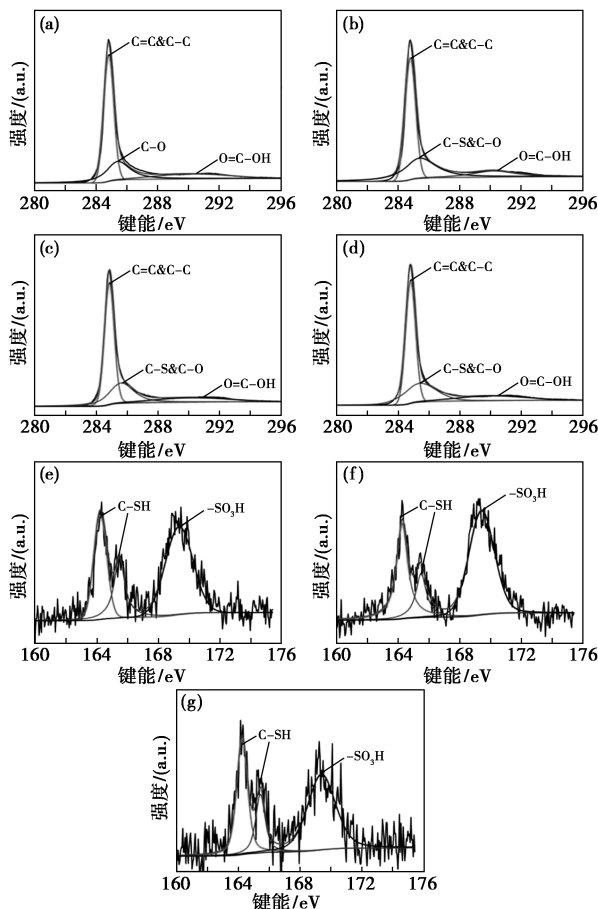


图 5 MWNTs(a)、H-6(b)、H-12(c)、H-24(d)的 C1s 解析谱图和 H-6(e)、H-12(f)、H-24(g)的 S2p 解析谱图

峰后被分为 164.2eV 处(S $2\text{p}^{3/2}$)以及 165.4eV 处(S $2\text{p}^{1/2}$)的 C—SH 键,还有 169.2eV 处的—SO₃H 基团^[16]。从 C1s 和 S2p 解析谱图可以看出,SH-MWNTs 成功接枝—SH 基团。

为明确各基团所占的比例,表 2 列出了 C1s 和 S2p 分峰后的面积占比。从面积分布上来看,与 MWNTs 相比,SH-MWNTs 中 C—O、C—S 键所占的面积随着反应时间的延长增加, sp^2 价态的 C=C 含量相对减少,在 CNTs 表面上 sp^3 价态的 C—C 相对增多,说明反应时间越长,接枝到 MWNTs 表面的一SH 基团越多,同样说明了最佳反应时间为 24h。而 O=C—OH 在 MWNTs 中是一种杂质,在反应过程中,O=C—OH 基团所占的面积变化不大,说明杂质在反应过程中未发生任何转变。随着反应时间延长,SH-MWNTs 中氧化的一SH 基团也增多。如图 5(g)所示,当反应时间为 24h 时,—SO₃H 基团面积占比高达 50.74%,说明在 SH-CNTs 中很大一部分—SH 基团被氧化。根据表 1 (S 元素总含量)和表 2(S 元素的分布)计算出 H-24 中—SH 基团所含的 S 元素含量为 0.41%,比文献报道的 S 含量稍高。

表 2 MWNTs 和 SH-MWNTs 样品中基团面积分布

样品	C1s/%			S2p/%	
	$\text{Sp}^2 \text{ C}$	C—O & C—S	O=C—OH	C—H	—SO ₃ H
MWNTs	87.35	6.78	5.87	—	—
H-6	82.03	11.15	6.82	50.99	49.01
H-12	77.51	16.61	5.88	49.89	50.11
H-24	72.40	21.42	6.18	49.26	50.74

注: $\text{Sp}^2 \text{ C}$ 为呈 Sp^2 价态的 C 含量,即 MWNTs 中 C=C 键的含量,用以表征 MWNTs 中未被破坏的 C 含量。

2.6 SH-SWNTs 的表征分析

图 6 为纯 SWNTs(P-SWNT)、u-H-SWNT 和 H-SWNT 的 FT-IR 谱图。由图可知,将 P-SWNT 直接与硫粉熔融共混后,同样未显现出—SH 峰,而在 466cm^{-1} 处出现了一个很明显的 S—S 峰,经过

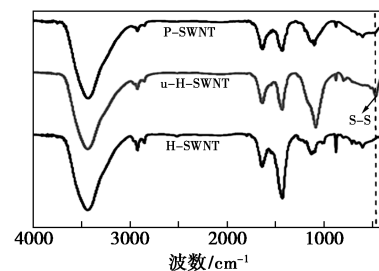


图 6 P-SWNT、u-H-SWNT 和 H-SWNT 的 FT-IR 谱图

NaBH_4 还原后 S—S 峰完全消失,说明 S—S 峰全部被转化为一SH 基团。

图 7 为 P-SWNT、H-SWNT 的拉曼光谱图。由图可以看出,与 P-SWNT 相比,H-SWNT 的 I_D/I_G 明显增加,说明 SWNTs 表面的缺陷被打开,G 峰也从 1568cm^{-1} 右移至 1572cm^{-1} ,此结果印证了 SWNTs 表面成功接上一SH 基团的结论。

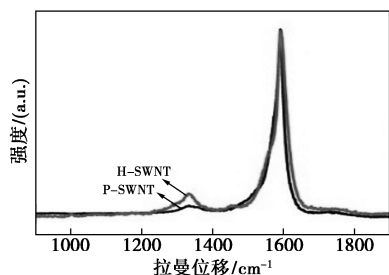


图 7 P-SWNT、H-SWNT 的拉曼光谱图

图 8 为 P-SWNT、H-SWNT 的 TG 曲线图。由图可以看出:P-SWNT 在 500°C 时仅分解 0.87%,而 H-SWNT 在相同温度下的失重率达到 16.7%。H-SWNT 的失重比 H-24 明显,说明 SWNTs 表面接枝的一SH 基团更多。这是因为 SWNTs 只有一层石墨片层,在 SWNTs 表面产生缺陷比 MWNTs 容易,因此 SWNTs 表面接枝的一SH 基团比 MWNTs 更多,SWNTs 改性效果比 MWNTs 更好。

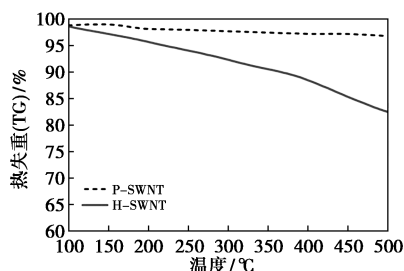


图 8 P-SWNT、H-SWNT 的 TG 曲线图

从 H-SWNT 的 XPS 全扫描谱图[见图 9(a)]可以看出,H-SWNT 的 S2p 比 SH-MWNTs 更加明显,H-SWNT 的 C、O、S 元素含量分别为 86.57%、5.29%和 7.65%,元素 S 的含量比 H-24 的高。与 SH-MWNTs 类似,C1s 被分峰为 284.6eV 处的 C sp^2 、285.4eV 处的 C—O、C—S 峰以及 290.2eV 处的 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 基团,各小峰的面积占比分别为 65.06%、33.29%和 1.65%[见图 9(b)]。S2p 被分峰为 164.2eV 处($\text{S } 2\text{p}^{3/2}$)和 165.4eV 处($\text{S } 2\text{p}^{1/2}$)的 C—SH 键,以及 169.2eV 处的一 SO_3H 基团[见图 9(c)],面积占比分别为 49.18%和 50.82%。C1s 分峰后,C—O、C—S 含量比 H-24 更高,这是因为

在 SWNTs 表面引入的一SH 基团比 MWNTs 更多。S2p 分峰后,一 SO_3H 基团的面积占比达到 50.82%,说明约一半的 S 元素发生了氧化。通过计算求出 H-SWNT 中一SH 基团的 S 元素含量约为 3.75%,比文献所报道的 S 元素含量高,说明这种热改性的方法能够成功且有效地在 CNTs 表面接枝一SH 基团。

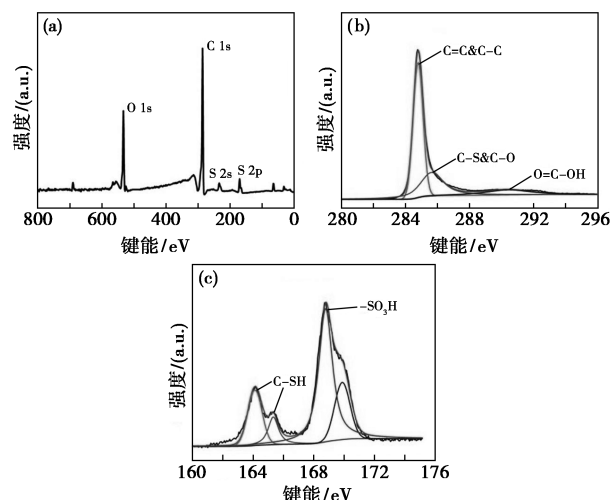


图 9 H-SWNT 的 XPS 全扫描谱图(a)、C1s 解析谱图(b)和 S2p 解析谱图(c)

3 结论

(1)通过热处理方式,使元素硫发生开环反应,形成双硫自由基,与 CNTs 共混 24h 后再用弱还原剂 NaBH_4 进行还原,能够在 CNTs 表面直接接上一SH 基团,这种制备 SH-CNTs 的方法快速、安全,且不会破坏 CNTs 的结构。

(2)由于在索式提取器除去多余硫粉的过程中存在空气,因此 XPS 结果显示约一半一SH 基团发生氧化,形成了一 SO_3H 基团。根据 XPS 所测 S 元素含量和分峰面积比例,SH-CNTs 上属于一SH 基团的 S 元素含量比文献报道的 S 元素含量稍高。

(3) SWNTs 只有一层石墨片层,因此在 SWNTs 表面产生缺陷比 MWNTs 容易。FT-IR、拉曼光谱、TG、XPS 等表征证明,SH-SWNTs 上的一SH 基团比 SH-MWNTs 多。

参考文献

- [1] 唐艳.几种含碳纳米管复合体系的制备、表征及相关应用研究[D].长沙:中南大学,2012.
- [2] Wang S, Guo H, Wang X, et al. Self-assembled multiwalled carbon nanotube films assisted by ureidopyrimidinone-based multiple hydrogen bonds[J]. Langmuir, 2014, 30(43): 12923-12931.

- [3] Yang Z, Kuang W, Tang Z, et al. Generic mechanochemical grafting strategy toward organophilic carbon nanotubes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7666-7674.
- [4] Araújo R F, Proença M F, Silva C J, et al. Grafting of adipic anhydride to carbon nanotubes through a Diels-Alder cycloaddition/oxidation cascade reaction[J]. Carbon, 2016, 98(4): 21-31.
- [5] Georgakilas V, Bourlinos A, Gournis D, et al. Multipurpose organically modified carbon nanotubes: from functionalization to nanotube composites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(27): 8733-8740.
- [6] Lee H J, Han S W, Kwon Y D, et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with various 4-substituted benzoic acids in mild polyphosphoric acid/phosphorous pentoxide[J]. Carbon, 2008, 46(14): 1850-1859.
- [7] Hoyle C E, Bowman C N. Thiol-ene click chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(9): 1540-1573.
- [8] Peng Z, Holm A H, Nielsen L T, et al. Covalent sidewall functionalization of carbon nanotubes by a "Formation-Degradation" approach[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(20): 6068-6075.
- [9] Griebel J J, Namnabat S, Kim E T, et al. New infrared transmitting material via inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high refractive index polymers[J]. Advanced Materials, 2014, 26(19): 3014-3018.
- [10] Li L, Feng W, Welle A, et al. UV-induced disulfide formation and reduction for dynamic photopatterning[J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(44): 13969-13973.
- [11] Philias J M, Marsan B. FT-IR spectroscopic study and thermal and electrical properties of polymer electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(14): 2351-2363.
- [12] Yan X, Itoh T, Kitahama Y, et al. A Raman spectroscopy study on single-wall carbon nanotube/polystyrene nanocomposites: mechanical compression transferred from the polymer to single-wall carbon nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(33): 17897-17903.
- [13] Wang Y, Shi Z, Yin J. Unzipped multiwalled carbon nanotubes for mechanical reinforcement of polymer composites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(46): 19621-19628.
- [14] Peng Z, Holm A H, Nielsen L T, et al. Covalent sidewall functionalization of carbon nanotubes by a "Formation-Degradation" approach[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(19): 6068-6075.
- [15] Jeon I Y, Zhang S, Zhang L, et al. Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: the electron spin effect[J]. Advanced Materials, 2013, 25(42): 6138-6145.
- [16] Hsu M H, Chuang H, Cheng F Y, et al. Directly thiolated modification onto the surface of detonation nanodiamonds[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7198-7203.

收稿日期: 2017-10-15

修稿日期: 2018-11-28

(上接第87页)

- [2] Miller J R, Burke A F. Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications[J]. Electrochem Soc Interface, 2008(17): 53-57.
- [3] 周洲. 碳微球/金属氧化物复合材料的制备及其超电容性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [4] 陈旭宏. 超级电容器与蓄电池混合储能系统在微网中的应用[J]. 科技展望, 2014, (16): 255.
- [5] Zhang Y, Gui Y, Wu X, et al. Preparation of nanostructures NiO and their electrochemical capacitive behaviors[J]. Int J Hydrog Energy, 2009, 34: 2467-2470.
- [6] Miller J R, Simon P. Inflammatory biomarkers and physical function in older, obese adults with knee pain and self-reported osteoarthritis after intensive weight-loss therapy[J]. Science Magazine, 2008, 321: 651.
- [7] Maxwell T, Robert T. 超级电容提供重要的高功率特性[J]. 电子产品世界, 2004, 22(20): 83, 86.
- [8] Kuang Q, Jiang Z Y, Xie Z X, et al. High-energy-surface engineered metal oxide micro- and nanocrystallites and their applications[J]. Acc Chem Res, 2014, 47: 308-318.
- [9] Jing M J, Hou H S, Yang Y C, et al. Electrochemically alternating voltage tuned $\text{Co}_2\text{MnO}_4/\text{Co}$ hydroxide chloride for an asymmetric supercapacitor[J]. Electrochim Acta, 2015, 165: 198.
- [10] 李亚寅, 曲炳蔚. 新型储能装置-超级电化学电容器应用前景光明[J]. 中国电子商情: 基础电子, 2005, (12): 61-64.
- [11] Serp P, Feurer R, Kalck P, et al. A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres[J]. Carbon, 2001, 39(4): 621-626.
- [12] Kaempgen M, Chan C K, Ma J, et al. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Lett, 2009, 9: 1872-1876.
- [13] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Pillaring chemically exfoliated graphene oxide with carbon nanotubes for photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation[J]. J Mater Chem, 2010, 4: 7030-7036.
- [14] 沈曾民. 新型碳材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [15] Shuo Z, Wang C Y, Chen M M, et al. Preparation of carbon spheres from potato starch and its stabilization mechanism[J]. New Carbon Materials, 2010, 25(6): 438-443.
- [16] Sun G, Wang J, Li K, et al. Polystyrene-based carbon spheres as electrode for electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2012, 59: 424-428.
- [17] Zhang H, Zhao X, Ding X, et al. A study on the consecutive preparation of D-xylose and pure superfine silica from rice husk[J]. 2010, 101(40): 1263-1267.
- [18] Titirici M M, Thomas A, Yu S H, et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(17): 4205-4212.
- [19] 王芙蓉, 李开喜, 吕春祥, 等. 酚醛树脂基活性炭微球的电化性能研究 I. 酚醛树脂基微球制备过程的研究[J]. 新型炭材料, 2005, (1): 58-62.
- [20] Yu G, Xie X, Pan L, et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors[J]. Nano Energy, 2013, 2: 213-234.

收稿日期: 2017-10-25