

以糠醇为碳源的新型炭材料制备及其超级电容特性

赵青蓝, 王先友, 江兰兰, 吴昊, 吴春

(湘潭大学 化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘要: 用溶剂热法制备金属有机骨架化合物(MOF-5, 对苯二甲酸-锌配位化合物), 将糠醇引入 MOF-5 的孔道中得到碳前驱体, 炭化处理后, 用 14.5 mol/L HNO₃ 进一步活化, 得到新型多孔炭材料。用红外光谱、扫描电镜、X 射线衍射和 N₂ 吸附等温线等对其进行测试和表征。结果表明: 经硝酸处理后的多孔炭材料表面含氧官能团明显增加。由于多孔炭材料具有较高的双电层电容, 而含氧官能团能提高材料的氧化还原赝电容, 因此材料具有优良的电化学性能。循环伏安测试表明, 在 6.0 mol/L KOH 电解液中扫描速度为 5 mV/s 时, 多孔炭材料的比电容高达 243.3 F/g, 组装成超级电容器经 5 000 次循环后比电容仍高达 74 F/g。

关键词: 多孔炭材料; Zn₄O(OOCC₆H₄COO)₃ (MOF-5); 糠醇; 超级电容器

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation and supercapacitive characteristics of new carbon materials derived from furfuryl alcohol

ZHAO Qing-lan, WANG Xian-you, JIANG Lan-lan, WU Hao, WU Chun

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications, Ministry of Education,
School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The carbon precursor was prepared by infiltrating the furfuryl alcohol into pores of metal-organic framework (MOF-5, Zn₄O(BDC)₃, BDC=1,4 benzenedicarboxylate), which was synthesized by solvothermal method. With the direct carbonization and further activation treatment with 14.5 mol/L HNO₃, a new porous carbon material was obtained. Infrared spectrum (IR), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption/desorption isotherm were utilized to characterize the as-prepared new porous carbon material. The results show that the oxygen-enriched functional groups on the surface of the new porous carbon material obviously increase after HNO₃ activation. Due to the combination of electric double-layer capacitance of the porous carbon material and pseudo-capacitance of the oxygen-enriched functional groups, the as-prepared new porous material shows an excellent electrochemical performance. The results based on cyclic voltammetry test demonstrate that the specific capacitance is as high as 243.3 F/g at a scanning rate of 5 mV/s in 6.0 mol/L KOH electrolyte. Furthermore, the specific capacitance of the supercapacitor using this new porous carbon as the electrode active material still keeps at 74 F/g after 5 000 cycles.

Key words: porous carbon materials; Zn₄O(OOCC₆H₄COO)₃ (MOF-5); furfuryl alcohol; supercapacitor

超级电容器又称电化学电容器, 因其具备循环性能好、功率密度高、充电时间短、使用寿命长和环境友好等优势而受到广泛关注。随着电动车等战略性新兴产业的不断发展, 超级电容器显示出了良好的应用前景^[1-6]。超级电容器发展的核心技术在于电极材料的

研发, 目前应用的电极材料主要有炭材料、导电聚合物和金属氧化物 3 类。其中, 炭材料由于价格低廉、导电性好、能提供较大的双电层电容及在电解液中具有优良的化学稳定性, 在超级电容器中获得了广泛应用^[7]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20871101, 51272221)

收稿日期: 2012-10-08; 修订日期: 2013-01-14

通信作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 0731-58292060; E-mail: wxianyou@yahoo.com

金属有机骨架化合物(MOF)是一种新型的纳米多孔材料,具有孔隙尺寸可调、孔径范围分布较宽与热稳定性较高等特点,而且其开放性的孔道结构有利于小分子的自由进入,被认为是一种优良的纳米多孔炭材料模板^[8-9]。在MOF系列化合物中,MOF-5($\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$)具有三维交叉孔道结构,通过引入碳源,炭化后可得到新型多孔炭材料,故常将其作为模板使用^[10]。以MOF-5为模板,引入糠醇^[10-14]、酚醛树脂^[15]和甘油^[16]等为碳源制备多孔炭材料的工作已有报道。其中,糠醇因含碳量高、聚合条件较灵活等优点而在模板法制备多孔炭材料中常被用作碳源来制备用于超级电容器的高性能活性炭^[12-13]。LIU等^[10]以MOF-5为模板,引入气化的糠醇为碳源合成了纳米多孔炭材料,并获得了比电容高达204 F/g的超级电容器电极材料。之后,该课题组^[11]又以MOF-5为模板,糠醇为碳源,采用液相浸渍法制备纳米级多孔炭材料,研究了炭化温度对炭材料的影响,发现当炭化温度从530℃升高到1000℃时,所制备的材料比电容(扫描速度为5 mV/s)为12~167 F/g。HU等^[15]将MOF-5直接炭化,或者用MOF-5作模板,引入酚醛树脂或四氯化碳和乙二胺作碳源,得到3种可用于超级电容器的多孔炭材料。XIA等^[16]以MOF-5为模板、甘油为碳源得到了具有蠕虫状的介孔炭材料,比电容可达147 F/g。

多孔炭材料通常可形成双电层电容,而在多孔炭材料表面用含氮或含氧官能团修饰后,除双电层电容外,还将产生法拉第电容,因而能进一步提高多孔炭材料的比电容^[17]。LANG等^[18]用硝酸处理有序介孔炭材料CMK-3和CMK-8,发现在2 mol/L KOH电解液中,用硝酸处理后的CMK-3的比电容从165 F/g增加到210 F/g,CMK-8的比电容由175.7 F/g增加至246.3 F/g。DAI等^[19]采用硝酸处理方法,提高了多壁碳纳米管的表面官能团浓度,这些表面官能团能作为活性位点,促进了材料的电子传输,使其电极材料比电容由8.9 F/g增加到22.6 F/g。戴春岭等^[20]以水溶性酚醛树脂为前驱体制备了活性炭,经硝酸活化后炭材料表面亲水基团明显增加,电极比电容从100 F/g提高至250 F/g。

但是,近年来对以MOF-5为模板、糠醇为碳源合成的炭材料进行表面修饰并研究其电化学性能的报道还相对较少。本文作者以MOF-5为模板,引入糠醇后高温煅烧得到多孔炭材料,重点研究硝酸处理对材料电化学性能的影响。

1 实验

1.1 主要试剂

对苯二甲酸(AR),天津市光复精细化工研究所生产;硝酸锌(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(AR),广东光华科技股份有限公司生产;氢氧化钾($\geq 85.0\%$,质量分数),西陇化工股份有限公司生产;硝酸(65%~68%,质量分数),湖南省株洲市星空化玻有限责任公司生产。

1.2 多孔炭材料的制备

参照文献[21],采用溶剂热法制备MOF-5,并将其作为模板剂,通过浸渍搅拌法引入糠醇,炭化得到多孔炭材料。具体步骤如下:将一定量的MOF-5置于恒温真空干燥箱(110℃)中脱气5 h,冷却至室温后迅速引入糠醇,于25℃下浸渍搅拌24 h。用无水乙醇洗涤已浸渍的MOF-5,干燥后得到碳前驱体。将该前驱体放入管式炉中,于15℃下通Ar 1 h,80℃下聚合24 h,150℃下保温6 h,900℃下炭化3 h(在此过程中反应始终保持在Ar气氛中)。再将炭化得到的材料依次用0.1 mol/L HCl和蒸馏水洗涤,干燥即得到最初的多孔炭材料,记为PC(Porous carbon)。

将上述高温煅烧得到的多孔炭材料放入烧瓶中,加入浓度为14.5 mol/L的硝酸,先后在70℃与25℃下分别搅拌12 h,最后用蒸馏水洗涤至中性,干燥后得到活化多孔炭材料产品,记为APC(Activated porous carbon)。

1.3 多孔炭材料结构表征

采用上海精密仪器有限公司生产的WRT-3P/XRT-2P型热重分析仪对样品进行质量损失分析,气氛为 N_2 ,升温速率为10℃/min;采用美国Perkin-Elmer Spectrum型傅里叶变换红外光谱仪用KBr粉末压片法测试样品的红外吸收光谱;采用日本理学D/Max-3C型X射线衍射仪分析样品的晶体结构,辐射源为Cu K_α ,波长为0.154 056 nm,管压为40 kV,管电流为100 mA,扫描速率为40(°)/min;采用日本JEOL公司生产JSM-6700F型扫描电镜对样品表现形貌进行分析;采用美国康塔的Quantachrome NovaWin2气物理吸附仪对样品孔结构进行表征,以液氮为吸附介质,77 K下进行吸附。

1.4 电极制备与电化学性能测试

将活性炭、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀, 再加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)调节至一定的黏度, 超声波充分振荡30 min, 再磁力搅拌2 h后, 将材料均匀涂敷于直径为1.5 cm的泡沫镍集流体上, 于110 °C下干燥至质量恒定, 15 MPa下压制成型。将制备好的电极, 按照电极-隔膜-电极的顺序置入电池壳中, 组装成模拟电容器。

采用CHI660A电化学工作站在6.0 mol/L KOH溶液中进行电极(采用经典的三电极体系, 以Hg/HgO为参比电极, 大面积泡沫镍为辅助电极)或电容器的循环伏安与恒流充放电测试, 在BTS二次电池检测仪上进行电容器的循环寿命测试。

由循环伏安曲线可计算出单电极的比电容 C_s 如下^[22]:

$$C_s = \frac{I_a + |I_c|}{2m \left(\frac{dv}{dt} \right)} \quad (1)$$

式中: I_a 为循环伏安图中阳极支的中点电流, A; I_c 为循环伏安图中阴极支的中点电流, A; m 为单电极上活性物质的质量, g; dv/dt 为电位扫描速度, V/s。

用CHI660A电化学工作站进行恒流充放电测试, 得到电极或电容器的比电容 C ^[23]:

$$C = \frac{It_d}{m\Delta V} \quad (2)$$

式中: I 为电流, A; t_d 为放电时间, s; ΔV 为放电电压降, V; m 为活性物质的质量, g。在计算比电容时, ΔV 常采用 t_1 和 t_2 时电压的差值来作为平均电压降。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的质量损失

图1所示为引入糠醇的MOF-5前驱体的TG-DTG曲线。由图1可知, 前驱体的TG-DTG曲线呈现4个质量损失台阶, 而DTG曲线上则呈现出4个放热峰。第一个质量损失台阶在189 °C处, 质量损失率为5.526%, 归属于前驱体骨架间较弱的束缚水和溶剂的挥发。280 °C处的质量损失台阶为糠醇的热解和炭化, 质量损失为8.657%。485 °C处存在一个最大质量损失台阶, 应归属于MOF-5中有机配体对苯二甲羧基的热解炭化和 Zn^{2+} 盐的分解, 这一阶段的质量损失率高达36.38%。在900 °C左右TG曲线上有3.290%

的微弱的质量损失, 可能是该温度下热解和炭化形成的焦质C和ZnO发生了氧化还原反应^[24]: $C+ZnO \rightarrow Zn+CO$, 一部分碳变成CO气体离开反应体系所致。在更高的炭化温度下得到的炭材料通常具有更多的介孔与更好的导电性^[11], 结合TG测试结果可知, 本实验中应采用900 °C的炭化温度。

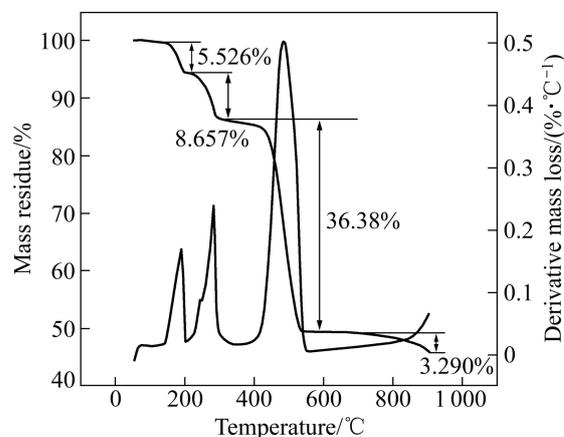


图1 MOF-5-糠醇前驱体的TG-DTG曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of MOF-5/furfuryl alcohol precursor

2.2 多孔炭材料的结构和形貌

经硝酸处理前后多孔炭材料的红外光谱如图2所示。图2中曲线(a)和(b)分别为PC与APC的红外光谱。由图2可知, 在450~4 000 cm^{-1} 范围内, 经硝酸处理后, APC样品曲线峰数明显增多。曲线(a)中, 3 420.3与1 153.2 cm^{-1} 处的振动峰应归属于微量水的H—O—H的伸缩振动峰, 1 591.7 cm^{-1} 处的吸收峰可能对应于芳香酯基。曲线(b)中, 3 739.1、3 398.5与1 235.3 cm^{-1} 处的吸收峰归属于H—O—H的伸缩振动峰, 1 584.1 cm^{-1} 处的吸收峰可能对应于芳香酯基, 而

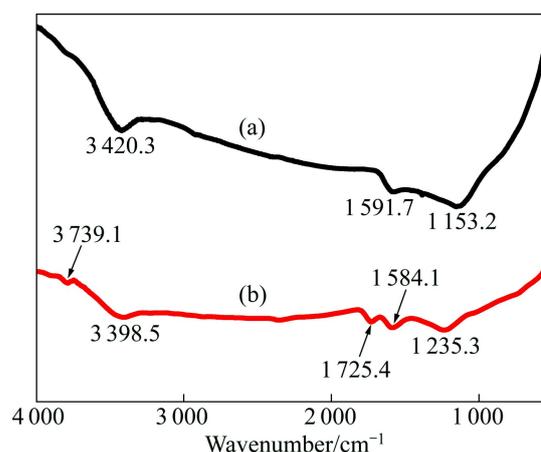


图2 PC与APC的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of PC (a) and APC (b) samples

1725.4 cm^{-1} 处的吸收峰则应归属于—CO—(可能为羧基、羰基或醌基)的伸缩振动峰。由此可见,经硝酸处理后,炭材料含氧表面官能团数目与种类均有所增加。而含氧官能团的增多,将有利于电解液在多孔炭材料表面的润湿,以增大电解液与活性物质的接触面积,从而提高多孔炭材料比表面积的利用率;此外,含氧官能团还会在充放电过程中发生氧化还原反应,产生赝电容,从而使电容器的比电容增加。

为了进一步研究炭材料的微观结构,将硝酸处理前后的样品进行扫描电镜测试。图3所示为经硝酸处理前后样品的SEM像。由图3可知,PC与APC均呈薄片状结构,其中,PC孔隙较密,材料表面凹凸不平,为明显的无定形碳;APC结构更为清晰,孔隙增多。经硝酸处理后炭材料具有较疏松的孔隙网络结构,因而有利于电解液与电极材料的充分接触,增加电极的有效比表面积,并且发达的孔道结构还可以吸附更多的电解液离子,有助于电解液离子进入孔道深处和电解液离子的快速传输。

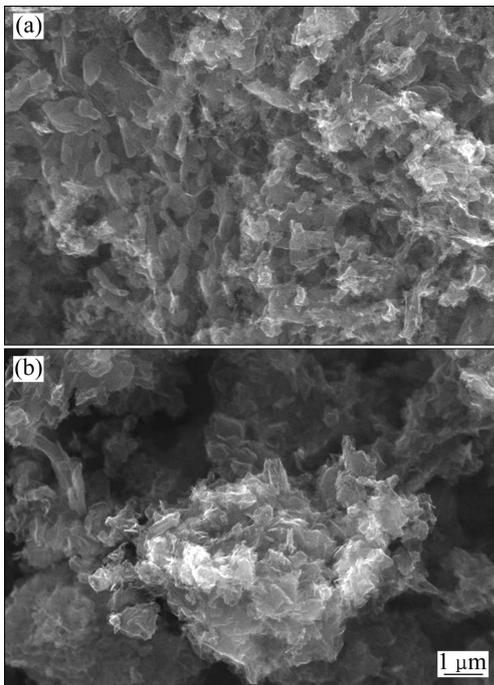


图3 PC与APC样品的SEM像

Fig. 3 SEM images of PC (a) and APC (b) samples

图4所示为经硝酸处理前后样品的XRD谱。从图4可知,经硝酸处理前后的炭材料均在 24.5° 和 43.5° 出现宽衍射峰,分别对应石墨的(002)和(100)峰,说明PC与APC均表现出类石墨结构特征,具有一定的石墨化程度,这种结构可使该炭材料具有良好的导电性

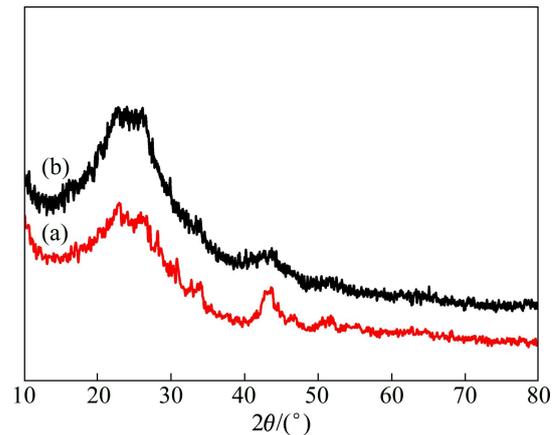


图4 PC与APC样品的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of PC (a) and APC (b) samples

与电化学稳定性。

2.3 孔结构性质

图5所示为PC和APC的 N_2 吸附等温线和孔径分布图。由图5(a)可知,经硝酸处理前后炭材料的吸附等温线均为典型的IV型曲线,在相对压力 p/p_0 为

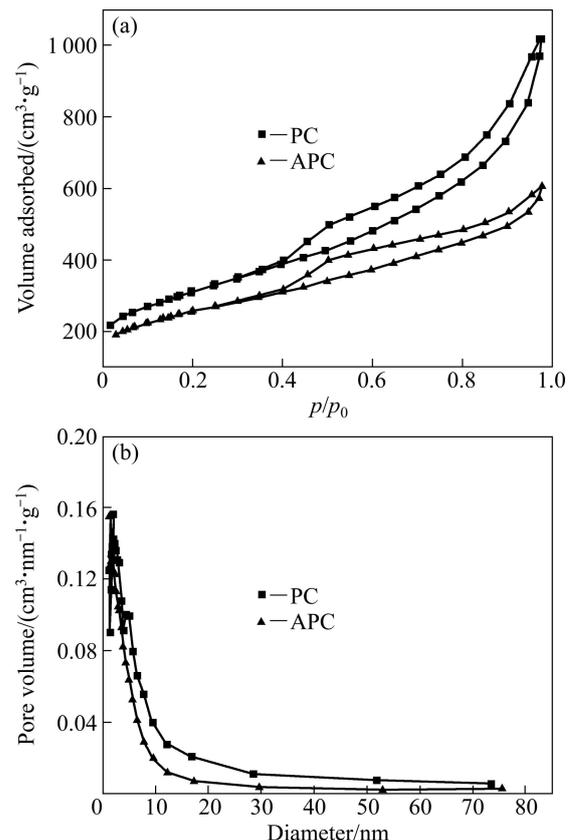


图5 PC与APC的 N_2 吸附等温线和孔径分布

Fig. 5 N_2 adsorption isotherms (a) and pore-size distributions (b) of PC and APC samples

0.40~0.97 范围内出现明显的滞后环, 说明两种样品的孔径分布均较宽, 并有一定数量的介孔存在。从图 5(b) 也可以看出, PC 与 APC 的孔径分布较为相似, 以微孔与介孔为主。表 1 所列为 PC 与 APC 样品的孔结构参数。表 1 数据表明, 经处理后炭材料的平均比表面积与孔容反而下降。一方面可能是由于浓硝酸的氧化作用在活性炭表面引入的官能团造成部分孔道堵塞, 使孔径减小; 另一方面氧化作用可能导致部分多孔炭孔壁的塌陷, 从而使比表面积和孔容下降^[25]。

表 1 PC 与 APC 样品的孔结构参数

Table 1 Pore texture parameters of PC and APC samples

Sample	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Most probable aperture/nm	Total pore specific volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
PC	1116.9	1.847	1.493
APC	916.7	1.195	0.851

2.4 电化学性能

图 6 所示为 PC 和 APC 单电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图 6 可知, 两种材料的循环伏安曲线均呈现类矩形特征, 表现出典型的电容行为与良好的可逆性。APC 样品的循环伏安曲线在很宽的电压范围(-0.7~0.1 V)形成了一个宽而平缓的氧化还原峰, 说明经硝酸处理引入的表面基团在充放电过程中发生氧化还原反应, 产生了氧化还原赝电容。由式(1)计算 PC 与 APC 的单电极比电容, 结果如表 2 所列。

从表 2 可见, 在不同扫描速度下 APC 的比电容均较处理前有所增加, PC 单电极在 5 mV/s 的比电容为 156.8 F/g, 而经硝酸处理后 APC 的比电容增至 243.3 F/g, 增幅约为 55%。其比电容明显高于 LIU 等^[10]采用气相引入法制备的炭材料(比电容仅为 204 F/g)以及采用液相浸渍法^[11]所得炭材料的比电容(最高仅达 167 F/g)。这可能是因为经硝酸处理后, 炭材料表面的含氧官能团增加了材料的润湿性, 从而提高了材料的有效比表面积, 有利于电解质离子的吸附和双电层的形成; 此外, 表面官能团还可增加氧化还原赝电容。因此, APC 的比电容得到较大的提高。

图 7(a)所示为经硝酸处理前后的炭材料所制备的电极在电流为 1 A/g 时的恒流充放电曲线。由图 7(a)可知, APC 电极的充放电时间长于 PC 电极的充放电时间, 由式(2)计算可得, PC 电极比电容为 180.1 F/g, APC 电极比电容为 238.0 F/g。同时, PC 电极充放电

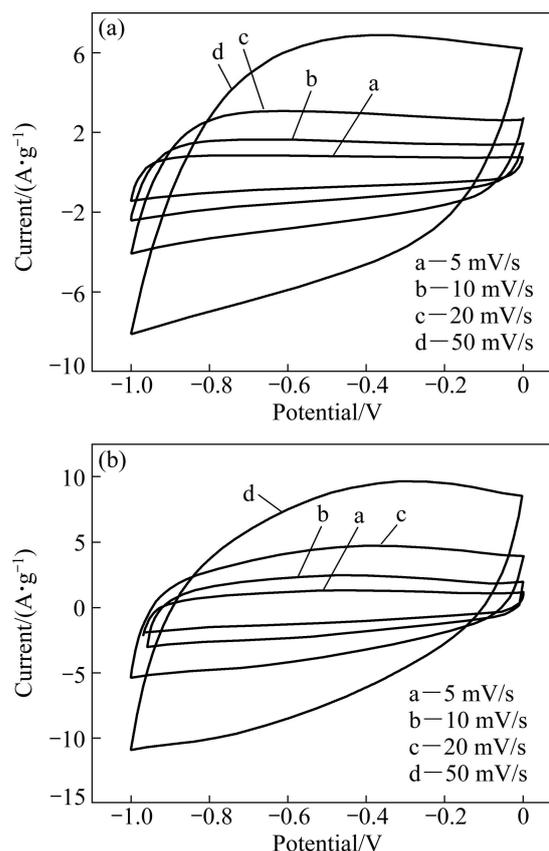


图 6 PC 和 APC 单电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms for PC (a) and APC (b) electrodes at different scanning rates

表 2 PC 和 APC 电极在不同扫描速度下的比电容

Table 2 Specific capacitances of PC and APC electrodes at different scanning rates

Sample	$C_s/(F \cdot g^{-1})$			
	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s
PC	156.8	148.4	139.9	119.6
APC	243.3	227.3	206.7	160.4

曲线基本上呈线性对称, 而 APC 电极的曲线在 0~0.5 V 电压范围内出现明显弯曲, 说明在充放电过程中有氧化还原赝电容存在。

将经硝酸处理后的电容器在 1~5 A/g 的电流下进行恒流充放电测试, 测试结果如图 7(b)所示, 不同电流下计算得到的电容器比电容见表 3。由图 7(b)和表 3 可知, 电容器充放电曲线存在轻微弯曲, 这是炭材料表面含氧官能团提供的氧化还原赝电容引起的。且随电流的增大, 充放电周期缩短, 比电容略有下降, 一

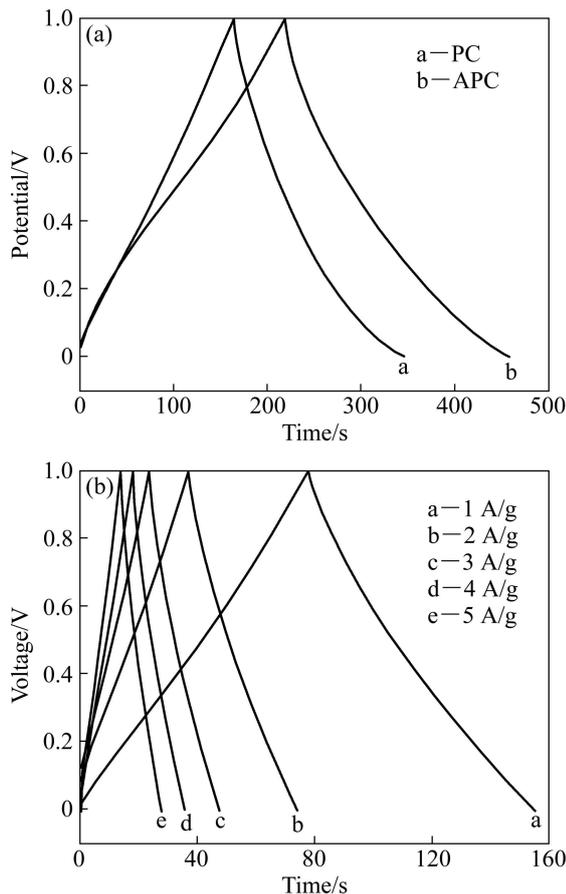


图7 不同电流下PC和APC单电极与APC电容器的恒流充放电曲线

Fig. 7 Galvanostatic charge-discharge profiles of PC and APC electrodes at current of 1 A/g (a) and galvanostatic charge-discharge profiles of APC supercapacitor at different currents (b)

表3 不同电流下PC和APC电容器的比电容

Table 3 Specific capacitances of PC and APC supercapacitors at different currents

Current/(A·g ⁻¹)	1	2	3	4	5
Specific capacitance/(F·g ⁻¹)	77.0	73.4	71.3	70.2	68.0

方面是因为在大电流下, 电解液离子不能充分浸润活性物质, 来不及扩散到材料孔隙内部, 从而降低了其比面积的利用率; 另一方面, 电极反应会受动力学限制, 大电流下电化学反应速度较慢, 从而使电极活性物质得不到充分利用。

图8所示为PC与APC电容器在1 A/g电流下的循环寿命曲线。在循环初期, PC曲线存在一个明显的上升趋势, 这可能是由于在该充放电条件下, 未经硝

酸处理的炭材料润湿性较差, 需要一定的时间活化。随着充放电的进行, 电解液逐步渗入并润湿PC电极内部的微孔, 从而其比电容逐渐增加, 在5 000次循环后比电容维持在63 F/g左右。而在整个循环过程中, APC电容器比PC电容器具有更高的比电容, 主要是因为经硝酸处理后, 炭材料表面含氧官能团含量增加, 形成了一部分氧化还原赝电容, 从而使比电容增加。APC电容器的比电容在5 000次充放电循环过程中逐渐趋于稳定, 最终保持在74 F/g左右, 明显高于PC电容器的比电容。

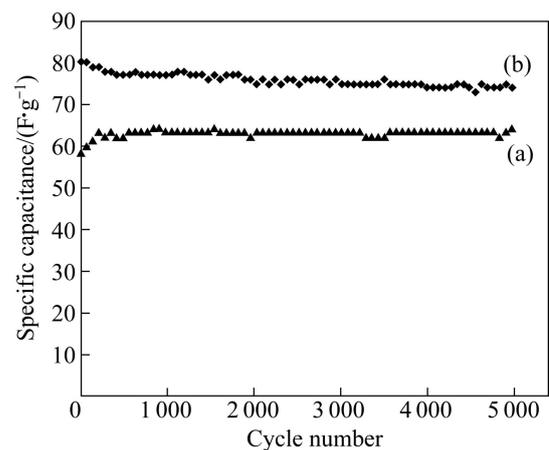


图8 PC与APC电容器的循环寿命曲线

Fig. 8 Cycle life curves of PC (a) and APC (b) supercapacitors

3 结论

1) 以MOF-5为模板、糠醇为碳源制备了多孔炭, 并用硝酸对其进行处理, 得到了新型多孔炭材料。

2) 经硝酸处理前后炭材料均具有类石墨结构特征, 处理后的多孔炭比表面积并未增大, 但其表面的含氧官能团明显增加, 有利于电解液在多孔炭材料表面的润湿, 从而增大了电解液和活性物质的接触面积, 提高了多孔炭材料比面积的利用率; 此外, 含氧官能团还能形成氧化还原赝电容, 进一步提高了材料的比电容。

3) 经硝酸处理后的炭材料在6.0 mol/L KOH电解液中和5 mV/s的扫描速度下的比电容可由156.8 F/g增至243.3 F/g。组装成超级电容器后测试发现, 经硝酸处理后的APC电容器比电容经过5 000次循环后仍可维持在74 F/g, 明显高于活化前PC电容器的63 F/g。

REFERENCES

- [1] CONWAY B E, BIRSS V, WOJTIWICZ J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66(1/2): 1-14.
- [2] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 11-27.
- [3] 张治安, 崔沐, 赖延清, 李劫, 刘业翔. 中间相沥青粒径对活性炭材料及其电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(9): 1727-1731.
ZHANG Zhi-an, CUI Mu, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effects of particle size of mesophase pitches on material and electrochemical performance of activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(9): 1727-1731.
- [4] 刘泓, 甘卫平, 郭桂全, 刘继宇, 李祥, 郑峰. $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜的制备以及物相演变和伏安特性[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 522-528.
LIU Hong, GAN Wei-ping, GUO Gui-quan, LIU Ji-yu, LI Xiang, ZHENG Feng. Preparation, phase transition and cyclic voltammetric properties of $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ film[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 522-528.
- [5] ZHU Y, MURALI S, STOLLER M D, GANESH K J, CAI W, FERREIRA P J, PIRKLE A, WALLACE R M, CYCHOSZ K A, THOMMES M, SU D, STACH E A, RUOFF R S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537-1541.
- [6] 杨娟, 娄世菊, 周向阳, 李劫, 赖延清. 层次孔结构双功能碳负极材料的制备及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1216-1222.
YANG Juan, LOU Shi-ju, ZHOU Xiang-yang, LI Jie, LAI Yan-qing. Preparation and properties of hierarchical porous graphitization carbon anode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1216-1222.
- [7] XIA K, GAO Q, JIANG J, HU J. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials[J]. *Carbon*, 2008, 46(13): 1718-1726.
- [8] NISHIHARA H, KYOTANI T. Templated nanocarbons for energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(33): 4473-4498.
- [9] JIANG H, LIU B, LAN Y, KURATANI K, AKITA T, SHIOYAMA H, ZONG F, XU Q. From metal-organic framework to nanoporous carbon: Toward a very high surface area and hydrogen uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11854-11857.
- [10] LIU B, SHIOYAMA H, AKITA T, XU Q. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 5390-5391.
- [11] LIU B, SHIOYAMA H, JIANG H, ZHANG X, XU Q. Metal-organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 456-463.
- [12] WANG H, YAO J. Use of poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructured carbons and nanocomposites[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(19): 6393-6404.
- [13] RUIZ V, PANDOLFO A G. High-frequency carbon supercapacitors from polyfurfuryl alcohol[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7816-7822.
- [14] RADHAKRISHNAN L, REBOUL J, FURUKAWA S, SRINIVASU P, KITAGAWA S, YAMAUCHI Y. Preparation of microporous carbon fibers through carbonization of Al-based porous coordination polymer (Al-PCP) with furfuryl alcohol[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(5): 1225-1231.
- [15] HU J, WANG H L, GAO Q M, GUO H L. Porous carbons prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors[J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3599-3606.
- [16] XIA Nan-nan, ZHOU Tian-xiang, MO Shan-shan, ZHOU Shuang-li, ZOU Wu-jun, YUAN Ding-sheng. Supercapacitive behaviors of worm-like mesoporous carbon in non-aqueous electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(1): 71-75.
- [17] SEREDYCH M, HULICOVA-JURCAKOVA D, LU G Q, BANDOSZ T J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance[J]. *Carbon*, 2008, 46(11): 1475-1488.
- [18] LANG Jun-wei, YAN Xing-bin, LIU Wen-wen, WANG Ru-tao, XUE Qun-ji. Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 220-229.
- [19] DAI Y M, LIU W J, PAN T C, JEHNG J M. Surface activation on multi-wall carbon nanotube for electrochemical capacitor applications[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 3027-3032.
- [20] 戴春岭, 王先友, 黄庆华, 李俊. 水溶性酚醛树脂制备超级电容器用活性炭[J]. *化工学报*, 2008, 59(4): 1054-1064.
DAI Chun-ling, WANG Xian-you, HUANG Qing-hua, LI Jun. Activated carbon prepared from water soluble phenol-formaldehyde resin for application in supercapacitor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(4):

- 1054-1064.
- [21] 程绍娟. 金属有机骨架配合物 MOF-5 的合成及其储氢性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007: 26-34.
- CHENG Shao-juan. Synthesis and hydrogen storage of metal organic framework compound MOF-5[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007: 26-34.
- [22] WANG Xing-yan, WANG Xian-you, HUANG Wei-guo, SEBASTIAN P J, GAMBOA S. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1): 211-215.
- [23] LIU M C, KONG L B, ZHANG P, LUO Y C, KANG L. Porous wood carbon monolith for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2012, 60: 443-448.
- [24] 杨 儒, 刘元斌, 刘国强, 李 敏. 对苯二甲酸-锌配合物孔结构的研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(12): 1962-1969.
- YANG Ru, LIU Yuan-bin, LIU Guo-qiang, LI Min. Porous structure analysis of terephthalic acid-zinc complex[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(12): 1962-1969.
- [25] 刘亚菲, 胡中华, 许 琨, 郑祥伟, 高 强. 活性炭电极材料的表面改性和性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(7): 1143-1148.
- LIU Ya-fei, HU Zhong-hua, XU Kun, ZHENG Xiang-wei, GAO Qiang. Surface modification and performance of activated carbon electrode material[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1143-1148.

(编辑 陈卫萍)