

# 碳化钙基炭材料的制备 及其在超级电容器中的应用

毛贝贝<sup>1</sup>, 陈志萍<sup>1\*</sup>, 杨晓峰<sup>1</sup>, 张越鹏<sup>1</sup>, 李重庆<sup>1</sup>, 杨寅帅<sup>2</sup>

(1. 中北大学理学院, 山西 太原 030051; 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**以电石(CaC<sub>2</sub>)为碳源,通过氧化法合成炭材料(CM),并用氢氧化钾(KOH)进一步活化,制得具有微观细孔结构的活性炭材料(ACM)。利用XRD、Raman、FT-IR测试了CM的结构。利用FESEM、BET、循环伏安法(CV)和恒流充放电(GCD)探究了活化对炭材料结构、形貌和电容性能的影响。结果表明,氧化法制得的CM具有一定程度的石墨化,同时表面发生了部分氧化。活化后炭材料表面呈疏松状,比表面积和总孔容均变大,当活性炭碱比( $R_{CM/KOH}$ )为0.5时,比表面积为1 114.3 m<sup>2</sup>/g,总孔容达到0.35 cm<sup>3</sup>/g。炭碱比活化的炭材料ACM<sub>0.5</sub>电极在0.64 mol/L的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解质溶液中,电流密度为0.5 A/g时,比电容达165.47 F/g,可作为超级电容器的电极材料。

**关键词:**碳化钙;炭材料;氧化法;KOH活化;超级电容器

**中图分类号:** O646.54; TQ15

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)12-0125-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.027

## Synthesis of calcium carbide-based carbon materials and applications in super capacitor

MAO Bei-bei<sup>1</sup>, CHEN Zhi-ping<sup>1\*</sup>, YANG Xiao-feng<sup>1</sup>, ZHANG Yue-peng<sup>1</sup>,  
LI Chong-qing<sup>1</sup>, YANG Yin-shuai<sup>2</sup>

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Carbon material (CM) is synthesized by oxidation method with calcium carbide as raw material, and further activated by a chemical method using potassium hydroxide (KOH) as activator to obtain activated carbon material (ACM) with microscopic pore structure. The structure of CM is analyzed by XRD, Raman, and FT-IR. The effects of activation on the structure, morphology and capacitance properties of carbon material are investigated by means of FESEM, BET, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge and discharge (GCD). The results show that the CM synthesized by the oxidation method has a certain degree of graphitization and its surface is partly oxidized. ACM's surface shows a loose shape, with larger specific surface area and total pore volume than CM. The specific surface area and total pore volume of ACM<sub>0.5</sub> reaches 1,114.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and 0.35 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, respectively when the carbon material/KOH ratio ( $R_{CM/KOH}$ ) is 0.5. In a 0.64 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution, the specific capacitance of ACM<sub>0.5</sub> reaches 165.47 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 0.5 A·g<sup>-1</sup>, which is higher than that of CM electrode prepared by oxidation method, and can be used as an electrode material for super capacitor.

**Key words:** calcium carbide; carbon materials; oxidation method; activation by KOH; super capacitor

炭材料由于具有生产成本低、比表面积大、孔隙结构可调控、导电性能优良,且炭材料基电极制备工艺简单,因此,在电化学电容器领域受到研究者的广泛关注。用作双电层电容器的炭材料主要有<sup>[1-3]</sup>:活性炭(AC)、炭纳米管(CNTs)、活性炭纤维(ACF)、炭气凝胶和模板炭等<sup>[4-10]</sup>。Yan等<sup>[11]</sup>由棒状的聚苯胺碳化并用KOH活化制得活性炭,由于其高表面积(1 976 m<sup>2</sup>/g)、窄的孔径分布(<3 nm)以

及短的扩散长度,显示出较高的比容量(455 F/g)和显著的倍率性能。Jiang等<sup>[12]</sup>利用ZIF-8同时作为前驱体和模板,以糠醇(FA)为外加碳源制备纳米多孔碳材料。通过改变煅烧温度(800~1 000℃)得到比表面积可以调控(2 169~3 405 m<sup>2</sup>/g)的炭材料。恒电流充-放电测量结果表明,在50 mA/g的电流密度下的比容量约为200 F/g。

笔者采用碳化钙作为碳源并通过氧化法制备有

收稿日期:2019-08-15;修回日期:2019-10-08

基金项目:山西省自然科学基金项目(201801D121066);山西省留学人员科技活动择优资助项目(2016);山西省131领军人才项目(2016);超重力化工山西省重点实验室(CZL201507)

作者简介:毛贝贝(1993-),女,硕士研究生,研究方向为电极材料的制备,1173595734@qq.com;陈志萍(1975-),女,博士,副教授,研究方向为功能材料的制备及性能研究,通讯联系人,Zhipingchen2008@126.com

一定程度石墨化的炭材料<sup>[13]</sup>,并考察了 KOH 活化剂对炭材料孔结构、比表面积和电容性能的影响。并进一步分析和提出了 KOH 的两步活化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 炭材料的氧化法制备

将粉碎的电石( $\text{CaC}_2$ )与  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按摩尔比 1:1.2 于研钵中混匀,填充到瓷舟中并压实。迅速将瓷舟放入管式炉中,以 100 mL/min 速率通入氩气 30 min,排出炉内空气。然后以 5°C/min 的速率升温至 600°C,在氩气氛下恒温 4 h,以 5°C/min 的速率降温至 200°C,关闭保护气,冷却至室温后,取出产物。

用氨水(25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和四氯化碳( $\text{CCl}_4$ ) (体积比为 4:1)的混合溶液 75 mL 搅拌 11.5 g 产物 3 h,使其形成分散体系,过滤,依次分别用去离子水、1 mol/L 盐酸(HCl)、去离子水洗涤滤饼,直到滤液呈无色中性。将收集到的滤饼用 3.2 mol/L 浓硝酸( $\text{HNO}_3$ )浸泡 3 h 后,用去离子水洗涤至滤液呈中性。滤饼置于 60°C 真空干燥箱中干燥 10 h,收集黑色粉末状炭材料,命名为 CM。

### 1.2 炭材料的活化

将不同摩尔比的 CM 与 KOH 活化剂混合并置于烧杯中超声 1 h,室温下静置 23 h 后,在 120°C 下烘干。然后在管式炉中以 5°C/min 的速率升温至 600°C 并在该温度下活化处理 1 h。冷却至室温后,先用稀盐酸浸泡一定时间,然后用去离子水反复洗涤至中性,在 80°C 下烘干即得产物。活化之后的炭材料根据炭碱摩尔比( $R_{\text{CM/KOH}}$ ) 0.5:1、1:1、3:1、5:1、10:1 分别标记为  $\text{ACM}_{0.5}$ 、 $\text{ACM}_1$ 、 $\text{ACM}_3$ 、 $\text{ACM}_5$ 、 $\text{ACM}_{10}$ 。

### 1.3 材料表征

利用英国雷尼绍公司生产的 Invia 型拉曼光谱仪对碳原子杂化状态进行分析,激发波长为 780 nm。利用日本理学公司生产的 D/max-rF 型 X 射线衍射仪对材料的物相结构和结晶状态进行分析,测试条件为:  $\text{CuK}_\alpha$  靶( $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$ ),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 10~50°。利用日本岛津公司生产的 FTIR-8400s 型傅里叶变换红外光谱仪对官能团进行分析。利用 SU5000 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对活化前后炭材料的颗粒尺寸和微观形貌进行观察。利用美国 Quantachrome instruments 公司生产的 NT4LX-1 型比表面-孔径测试仪对样品的比表面积进行分析,

并通过 BJH 方法计算样品孔径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CM 的结构分析表征

氧化法制备炭材料的反应方程如式(1)所示,带负电荷的碳离子经铜离子氧化后生成了单质碳。炭材料的 X-射线衍射图如图 1(a)所示,从图 1(a)中可以看出,在  $2\theta = 26.6^\circ$  附近出现 1 个尖锐的衍射峰,与晶态石墨(002)晶面衍射峰匹配<sup>[14]</sup>;CM 的拉曼光谱图如图 1(b)所示。由图 1(b)中可以看出,1 333.82  $\text{cm}^{-1}$  处出现较强的 D 峰( $\text{sp}^2$  杂化态碳原子),证明 CM 中碳发生了一定程度的石墨化。整体上看,D 峰较强,G 峰较弱,说明 CM 中以  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子含量较多,炭材料石墨化程度较高。此外,图 1(a)中在  $2\theta = 20^\circ$  附近出现 1 个宽峰,表明材料中部分碳在空间上以无定型状态存在<sup>[15]</sup>。CM 的红外光谱图如图 1(c)所示。由图 1(c)中可以看出,在 3 436、1 734、1 558、1 506、1 105  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了一 OH、C=O、C=C、C—O—C 和 C—O 伸缩振动

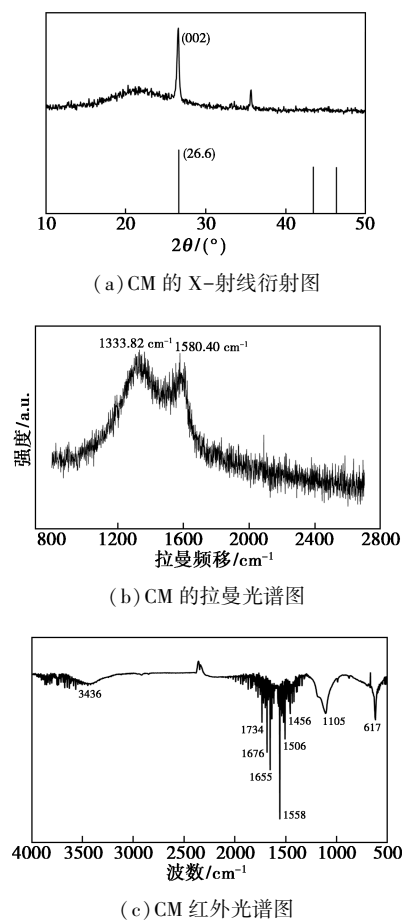
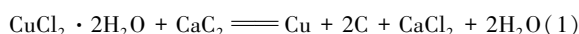


图 1 CM 的 X-射线衍射图、拉曼光谱图、红外光谱图

峰,表明炭材料表面存在含氧基团,发生了部分氧化。



## 2.2 活化对炭材料结构性能的影响

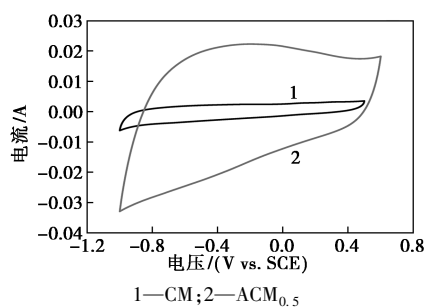
炭材料具有较大的比表面积和双电层电容特性,可用作超级电容器的电极材料。将 CM 与乙炔黑(导电剂)、60% PTFE 乳液(粘结剂)按质量比 8:1:1 混合制成浆料后,涂布于泡沫镍上制成工作电极。采用三电极体系(甘汞电极为参比电极,碳棒为辅助电极)以及 0.64 mol/L 的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  电解液,分别在 100 mV/s 扫速下和 0.5 A/g 电流密度时,在 VSP-300 型电化学工作站进行循环伏安(CV)和恒流充放电测试(GCD),结果如图 2(a)和图 2(b)所示。从图 2(a)、图 2(b)中可以看出,CM 的 CV 曲线对称性良好,没有明显的氧化还原峰,GCD 曲线呈对称等腰三角形,表明所制备的炭材料具有明显的双电层电容特性。根据式(2)计算得到 CM 的比电容为 24.78 F/g,小于文献[16]中报道的多数活

性炭的比电容。其中比电容的计算式为:

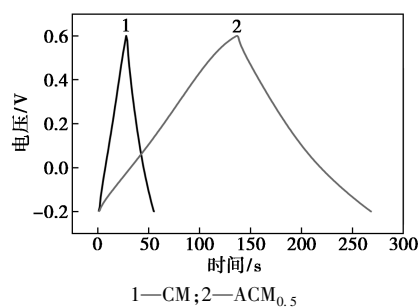
$$C_{\text{SP}} = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (2)$$

式中: $C_{\text{SP}}$ 为比电容,F/g; $m$ 为单片活性物质的质量,g; $\Delta t$ 为放电时间,s; $\Delta V$ 为电压区间,V; $I$ 为放电电流,A。

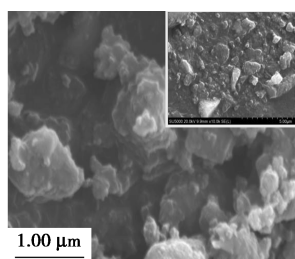
为了进一步改善该类炭材料的电容特性,利用 KOH 对其进行活化处理。活化处理前后炭材料的 FESEM 图如图 2(c)、图 2(d)所示。对比 FESEM 图可发现,活化前炭材料[图 2(c)]显示出微米级颗粒紧密堆叠结构;经 KOH 活化后,刻蚀掉的产物挥发[图 2(d)],其表面呈现疏松多孔状,赋予炭材料较大的比表面积。CM 和  $\text{ACM}_{0.5}$  的氮气吸附脱附等温线和孔径分布图如图 2(e)、图 2(f)所示。从图 2(e)、图 2(f)中可以看出,活化前后其等温线均属于 IV 型,在中高压分段有 1 个 H3 型滞后环,且炭材料表面出现约 1.9 nm 的微孔。进一步对比发现,KOH 活化后, $\text{ACM}_{0.5}$ 在整个相对压力( $p/p_0$ )范围内的氮吸收量明显增大。比表面积从 CM 的 147.5  $\text{m}^2/\text{g}$



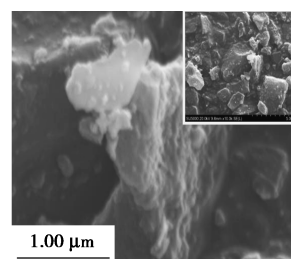
(a) CM 和  $\text{ACM}_{0.5}$  在 100 mV/s 扫速下的 CV 图



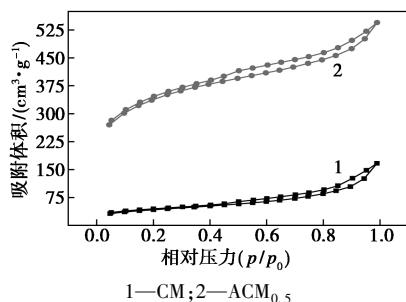
(b) CM 和  $\text{ACM}_{0.5}$  在 0.5 A/g 下的 GCD 图



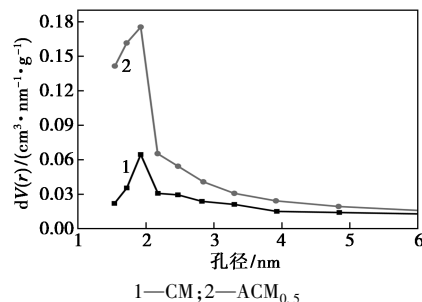
(c) CM 的场发射扫描电镜图



(d)  $\text{ACM}_{0.5}$  的场发射扫描电镜图



(e) CM 和  $\text{ACM}_{0.5}$  的氮气吸附脱附等温线



(f) CM 和  $\text{ACM}_{0.5}$  的孔径分布图

图 2 CM 和  $\text{ACM}_{0.5}$  电化学性能测试图、场发射扫描电镜图、氮气吸附脱附等温线图、孔径分布图

增大到  $ACM_{0.5}$  的  $1\ 114.3\ m^2/g$ , 总孔容从 CM 的  $0.22\ cm^3/g$  增加到  $ACM_{0.5}$  的  $0.35\ cm^3/g$ 。比表面积和总孔容的增加有利于提高炭材料的双电层储能特性。图 2(a) 中,  $ACM_{0.5}$  的 CV 曲线呈现良好对称性, 无明显氧化还原峰出现。图 2(b) 中,  $ACM_{0.5}$  的充放电曲线呈对称的三角形分布, 也证实了  $ACM_{0.5}$  电极主要发生了双电层电荷转移反应, 具有典型的双电层电容特征。根据式(2) 计算得氧化法制备的炭材料经活化后  $ACM_{0.5}$  比电容可达  $165.47\ F/g$ , 远大于活化前炭材料的比电容 ( $24.78\ F/g$ ), 并且超过文献[17] 中报道的通过 KOH 活化的活性炭 ( $118.0\ F/g$ ) 以及活化后碳球的比电容 ( $150\ F/g$ )<sup>[18]</sup>。

### 2.3 活化 $R_{CM/KOH}$ 对炭材料结构性能的影响

KOH 对炭材料的活化作用有利于其储能特性的提高, 为了进一步优化活化条件, 考察了  $R_{CM/KOH}$  对炭材料活化的影响规律。固定活化温度和活化时间, 改变  $R_{CM/KOH}$  进行实验。 $ACM_{0.5} \sim ACM_{10}$  的 FESEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 炭材料经活化后颗粒表面均呈现疏松状, 且随着  $R_{CM/KOH}$  的不同其疏松程度也有所变化。其中, 在  $R_{CM/KOH}$  为 0.5:1 和 3:1 时, 可以看到  $ACM_{0.5}$  和  $ACM_3$  有明显的孔结构和片层结构, 这 2 种结构有利于比表面积的增大。

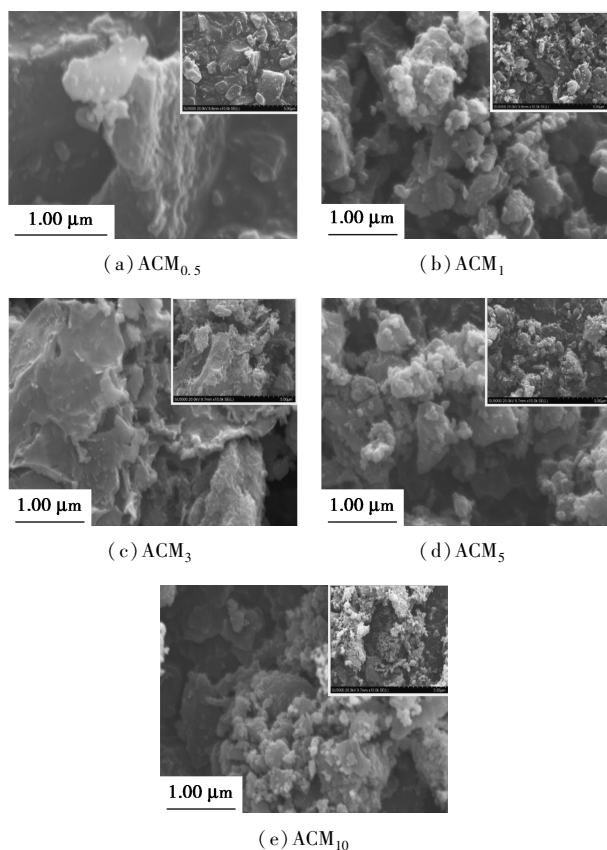
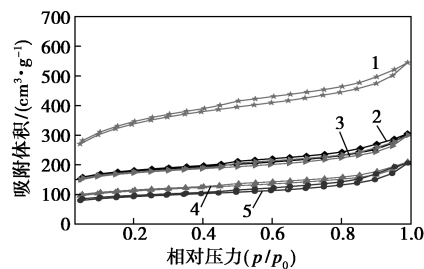
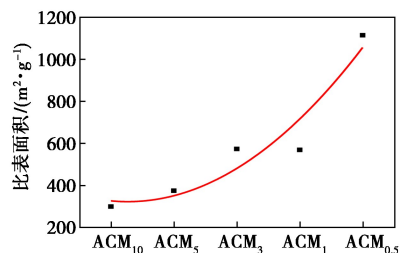


图 3 不同  $R_{CM/KOH}$  活化之后的 FESEM 图

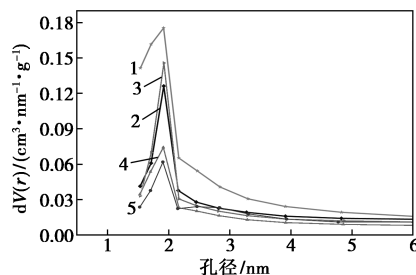
不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料的氮气吸附脱附等温线、比表面积和孔径分布曲线如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 中可以看出, 随着  $R_{CM/KOH}$  的减小, 炭材料的氮气吸附量和比表面积均呈现增大的趋势。在  $R_{CM/KOH} = 0.5$  时最大, 其比表面积达到  $1\ 114.3\ m^2/g$ , 有利于双电层储能特性的提高。以  $0.64\ mol/L$  的  $K_2SO_4$  为电解液, 活化后炭材料在  $100\ mV/s$  扫速下的 CV 图、GCD 图及 CM、 $ACM_{0.5}$ 、 $ACM_{10}$  的比电容图如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, 当  $R_{CM/KOH}$  为 0.5:1 时, CV 曲线面积最大, 说明其比电容最大。由图 5(b)、表 1 可以看出, 在电流密度  $0.5\ A/g$ 、扫描电压窗口为  $-0.2 \sim 0.6\ V$  时, 由于  $R_{CM/KOH}$  的不同, 炭材料的放电时间也不同, 在  $R_{CM/KOH} = 0.5$  时,  $ACM_{0.5}$  放电时间最长, 比电容最大为  $165.47\ F/g$ , 比  $ACM_{10}$  和 CM 的比电容大。此外, 从图 4(b) 中可以看出, 炭材料在  $1.9\ nm$  附近均出现了微孔。且随着  $R_{CM/KOH}$  的不同, 其微孔集中度发生了变化, 在  $R_{CM/KOH}$  为 0.5:1 时, 微



1— $ACM_{0.5}$ ; 2— $ACM_1$ ; 3— $ACM_3$ ; 4— $ACM_5$ ; 5— $ACM_{10}$   
(a) 不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料的氮气吸附脱附等温线

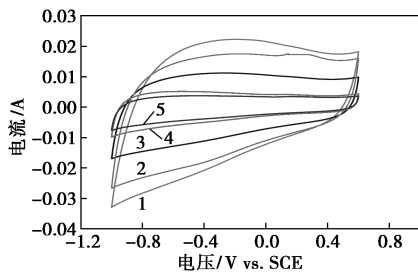


(b) 不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料的比表面积图

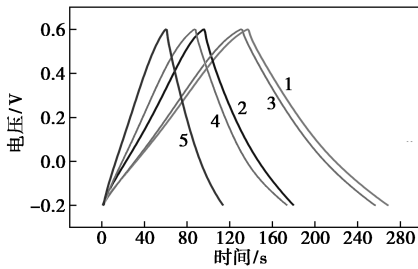


1— $ACM_{0.5}$ ; 2— $ACM_1$ ; 3— $ACM_3$ ; 4— $ACM_5$ ; 5— $ACM_{10}$   
(c) 不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料的孔径分布图

图 4 不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料氮气吸附脱附等温线图、比表面积图、孔径分布图



(a)不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料在 100 mV/s 扫速下的 CV 图



(b)0.5 A/g 电流密度下不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料的 GCD 图

1— $ACM_{0.5}$ ;2— $ACM_1$ ;3— $ACM_3$ ;4— $ACM_5$ ;5— $ACM_{10}$

图 5 不同  $R_{CM/KOH}$  的炭材料的电化学性能测试图

表 1  $CM$ 、 $ACM_{0.5}$ 、 $ACM_{10}$  的比电容

不同 $R_{CM/KOH}$ 的炭材料	CM	$ACM_{0.5}$	$ACM_{10}$
比电容/( $F \cdot g^{-1}$ )	24.78	165.47	69.04

孔最集中。表明不同  $R_{CM/KOH}$  会对微孔的数目产生影响,微孔越多对超级电容器应用中的电子传输和离子扩散越有利。因此,在活化温度为  $600^\circ C$ 、活化时间为 1 h 的条件下, $R_{CM/KOH}$  为 0.5 时,由氧化法制得的炭材料可得到最佳活化。

### 2.4 KOH 活化机理分析

根据实验过程及结果,KOH 活化 CM 机理如图 6 所示。

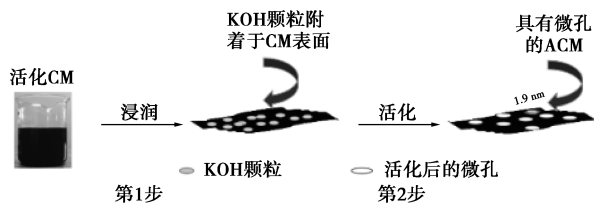
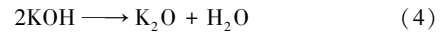
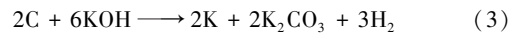


图 6 KOH 活化 CM 机理图

KOH 活化 CM 主要经历了 2 个步骤:第 1 步,浸润于 KOH 溶液中的 CM,经溶剂挥发后,KOH 以小团簇的形式成核,吸附于炭材料的表面,形成吸附小团簇 KOH 炭材料;第 2 步,吸附于炭材料表面的小团簇 KOH 在惰性气氛、受热条件下,与炭材料发生式(3)~式(6)所示的化学反应<sup>[19-21]</sup>,使炭材料的表面发生烧蚀,形成 1.9 nm 的微孔,实现活化。



### 3 结论

氧化法制备得到的 CM 具有一定程度的石墨化,但表面被部分氧化。经 KOH 活化并改变  $R_{CM/KOH}$  得到一系列高比表面积炭材料。活化后炭材料整体呈现疏松状,使炭材料的比表面积增大,利于电解液的浸润和双电层的形成,从而提高炭材料的比电容。随着  $R_{CM/KOH}$  的减小,炭材料的比表面积和比电容大小均呈现增大的趋势。在  $R_{CM/KOH}$  为 0.5:1 时, $ACM_{0.5}$  的比表面积和比电容均达到最大, $S_{BET}$  为  $1\ 114.3\ m^2/g$ ,比电容为  $165.47\ F/g$ ,有良好的充放电性能,可作为超级电容器的电极材料。同时,分析和提出了 KOH 的两步活化机理,KOH 活化 CM 主要是通过炭材料与不同的化合物发生化学反应形成 0.19 nm 的微孔。

### 参考文献

- [1] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] Frackowiak E, Francois Béguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors[J]. Carbon, 2001, 39(6): 937-950.
- [3] Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1): 11-27.
- [4] 李晶,黄可龙,刘业翔.超级电容器用活性炭的制备与电化学表征[J].材料科学与工艺,2009,17(1):1-4.
- [5] Ugarte, Daniel. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation[J]. Nature, 1992, 359(6397): 707-709.
- [6] Han F D, Yao, B, Bai Y J. Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(18): 8923-8927.
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov Sv, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [8] 李俊,王先友,黄庆华.炭气凝胶的制备及其在超级电容器中的应用[J].电源技术,2006,30(7):555-559.
- [9] Futaba D N, Hata Kenji, Yamada Takeo, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes [J]. Nature Materials, 2006, 5(12): 987-994.
- [10] 于艳艳,关云锋,丛野,等.碳化硅衍生碳的制备及其超级电容性能[J].无机化学学报,2017,33(5):853-859.

(下转第 134 页)

- faced ZnO nanoflowers for flexible gas sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:32876–32886.
- [4] 周锋,任向红,刘建友,等.光催化降解水体有机污染物的研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(10):9–19.
- [5] Cao P J, Lin C Q, Zeng Y X, *et al.* Influence of oxygen flow rate on the morphology and the optical properties of thin ZnO films grown by pulsed laser deposition[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(2):239–242.
- [6] Gao X Q, Guo Z Y, Zhang Y F, *et al.* The electronic structure and optical properties of Al-N codoped ZnO[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(4):509–514.
- [7] Zhao Y N, Zhang J Y, Zhang X Y, *et al.* A backilluminated Au/ZnO/Al shottky UV photodetector[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(4):527–530.
- [8] Premal B P, Maria M D S. Nanoionics-based three-terminal synaptic device using zinc oxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:1609–1618.
- [9] Tu Z M, Yang G Z, Song H W, *et al.* Amorphous ZnO quantum dot/mesoporous carbon bubble composites for a high-performance lithium-ion battery anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:439–446.
- [10] Jia X H, Fan H Q, Afzaal M, *et al.* Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature: Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193:194–199.
- [11] Jing L Q, Zheng Y G, Xu Z L, *et al.* Electronic paramagnetic resonance characteristics of ZnO ultrafine particles and their photocatalytic performance[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2001, 22(11):1885–1888.
- [12] Li K, Guo Y, Ma F, *et al.* Design of ordered mesoporous H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11:839–843.
- [13] Adolfo D S, Jake D Mhew, Saad A, *et al.* Strain-engineering of twist-angle in graphene/hBN super-lattice devices [J]. *Nano Letters*, 2018, 18:7919–7926.
- [14] Ramesh R, Caroline A, Sampa C, *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation[J]. *Apply Nanoscience*, 2017, 7:253–259.
- [15] Liu X J, Pan L K, Zhao Q F, *et al.* UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183:238–243.
- [16] Xue B, Chen P, Hong Q, *et al.* Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(9):2378–2381.
- [17] Tsukasa T, Shigeyoshi I, Suaumu K, *et al.* Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide [J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30:1275–1281.
- [18] Wu J L, Shen X P, Jiung L, *et al.* Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites [J]. *Surface Science*, 2010, 256:2826–2830.
- [19] 孙悦, 孙思瑶, 任铁强, 等. 氧化石墨烯负载纳米 ZnO 光催化剂的性能研究 [J]. *现代化工*, 2015, 5(2):95–98.
- [20] 马晶, 褚佳. 氧化锌/石墨烯复合材料的水热制备及其光催化性能 [J]. *中国科技论文*, 2015, 10(18):2130–2135.
- [21] 柴丽雅, 刘松莹, 杨颖, 等. 氧化石墨烯与氧化锌复合材料的制备及室温 NO<sub>x</sub> 气敏性能研究 [J]. *人工晶体学*, 2013, 42(8):1611–1615.
- [22] 丁樊, 顾雁鸣, 沈彦平, 等. 电化学电镀 ZnO 对石墨烯基 NO<sub>2</sub> 气敏传感器的气敏性影响 [J]. *物理与工程*, 2017, 27(1):88–92.
- [23] Waabg Z C, Luo C Z, Zhang Y P, *et al.* Construction of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanorod array/graphene/ZnO nanocomposites for high-performance photocatalysis [J]. *Journal of Material Science*, 2018, 53:15376–15389.
- [24] Nguyen M T, Le T D, Byeong U H, *et al.* High-performance schottky diode gas sensor based on the heterojunction of three-dimensional nanohybrids of reduced graphene oxide-vertical ZnO nanorods on an AlGaIn/GaN layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:30722–30732.
- [25] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, *et al.* Raman spectroscopy and imaging of graphene [J]. *Nano Research*, 2008, 1:273–291. ■

(上接第 129 页)

- [11] Yan J, Wei T, Qiao W, *et al.* A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(10):1279–1282.
- [12] Hu M, Reboul J, Furukawa S, *et al.* Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6):2864–2867.
- [13] Wang Jiacheng, Stefan Kaskel. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry: An Interdisciplinary Journal dealing with Synthesis, Structures, Properties and Applications of Materials, Particular Those Associated with Advanced Technology*, 2012, 22(45):23710–23725.
- [14] Tang L, Wang Y, Li Y, *et al.* Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17):2782–2789.
- [15] 许聚良, 鄢文, 吴大军. XRD 分峰拟合法测定炭材料的石墨化度和结晶度 [J]. *武汉科技大学学报*, 2009, 32(5):522–525.
- [16] He X J, Ling P H, Qiu J S, *et al.* Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240:109–113.
- [17] 秦川丽, 董楠, 谭强, 等. KOH 活化对超级电容器用活性炭的影响 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2009, 26(1):35–38, 42.
- [18] Zhang J, Gong L, Jiang J, *et al.* Preparation of activated carbon from waste camellia oleifera shell for supercapacitor application [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(6):2179–2186.
- [19] Otowa T, Tanibata R, Itoh M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon [J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(4):241–245.
- [20] Lozano-Castelló D, Calo J M, Cazorla-Amorós D, *et al.* Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen [J]. *Carbon*, 2007, 45(13):2529–2536.
- [21] Raymundo-Pinero E, Azais P, Cacciaguerra T, *et al.* KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation [J]. *Carbon*, 2005, 43(4):786–795. ■