

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.001

氢醌-甲醛聚合物的制备及其电化学性能

王世珍,杨云峰,冯彦梅,杨沛然,刘亚坚,李宇飞

(中北大学理学院,太原 030051)

摘要:以对苯二酚、甲醛等为原料,酸性条件下经缩聚反应合成了氢醌-甲醛聚合物,通过傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜表征了结构,采用循环伏安法研究了聚合物的电化学性能。结果表明,合成的聚合物为线性结构,孔隙率较高;在反应温度35℃下反应16 h时,甲醛/对苯二酚物质的量之比为2.5的氢醌-甲醛聚合物具有最高的比容量;在0.5 mol/L的 Li_2SO_4 溶液中,合成聚合物在低扫描速度下发生了单电子可逆氧化反应,且反应受扩散控制;随扫描速度增加,聚合物电化学可逆性和比电容均下降;当扫描速度为5 mV/s,电压区间差值为1.7 V时,聚合物的质量比电容可达到203.25 F/g,等效比容量为95.98 mA·h/g,且经50次扫描或4℃冷冻干燥7 d后再扫描,循环伏安曲线的峰型完全相同,呈现出较好的电化学可逆性和稳定性。

关键词:对苯二酚(氢醌);甲醛;缩聚;电化学性能;循环伏安;电极材料

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0001-06

Preparation and Electrochemical Properties of Hydroquinone-formaldehyde Polymer

Wang Shizhen, Yang Yunfeng, Feng Yanmei, Yang Peiran, Liu Yajian, Li Yufei

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Hydroquinone and formaldehyde was used as raw material to synthesis hydroquinone-formaldehyde polymers by polycondensation under acidic conditions, and the structure was characterized by FTIR and SEM. The electrochemical properties of the polymer were studied by cyclic voltammetry. The results show that, the polymers have linear structure and high porosity, at the reaction temperature of 35℃ and the reaction time of 16 h, the polymer with molar ratio 2.5 of formaldehyde/hydroquinone has the maximum specific capacity. In the 0.5 mol/L Li_2SO_4 solution, the single-electron reversible oxidation reaction of the polymer occurs at low scanning speed, and the reaction is controlled by diffusion. With the increase of scanning speed, the electrochemical reversibility and specific capacitance all decrease. When the scanning speed is 5 mV/s and the voltage range difference is 1.7 V, the mass specific capacitance of the polymer can reach 203.25 F/g, the equivalent specific capacity is 95.98 mA·h/g, and the peaks in the curve of cyclic voltammetry are similar with scanning for 50 times or after refrigerating at 4℃ for 7 d, which showing good electrochemical reversibility and stability.

Keywords: hydroquinone; formaldehyde; polycondensation; electrochemical property; cyclic voltammetry; electrode material

随着我国城镇化进程的不断推进,能源需求持续增长,能源供需矛盾也越来越突出。煤、石油等不可再生能源过度使用,新能源和可再生能源开发不足,严重制约能源发展。开发新能源和可再生能源成了当今世界经济可持续发展的重要课题之一。而通过化学电源进行储电,充放电效率高,体积小容易实现规模储能。因此,研究开发环境友好型的高性

能电极材料对化学电源的发展具有重要战略意义。高分子导电材料作为一种新兴工程塑料,近年来已成为电极材料的研究热点。

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、工作温度范围宽、安全性能好等众多优点,因而成为近年来备受关注的化学电源之一^[1]。目前锂离子电池常用的无机正极材料是氧化钴锂(LiCoO_2)^[2]、氧化

通讯作者: 杨云峰,教授,主要从事有机合成及分子结构研究、功能高分子制备及性能研究 E-mail: yangyunfeng@nuc.edu.cn

收稿日期: 2018-07-05

引用格式: 王世珍,杨云峰,冯彦梅,等. 氢醌-甲醛聚合物的制备及其电化学性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(9):1-6.

Wang Shizhen, Yang Yunfeng, Feng Yanmei, et al. Preparation and electrochemical properties of hydroquinone-formaldehyde polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):1-6.

镍锂 (LiNiO_2)^[3]、氧化锰锂 (LiMn_2O_4)^[4]、磷酸亚铁锂 (LiFePO_4)^[5] 及其改性品种。因为这些正极材料分子量较大,使其只有 $60 \sim 80 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的实际比容量^[6],所以它不能满足大规模能源系统对比容量、稳定性、能量密度和使用寿命的要求,而且无机电极材料带来的资源短缺和环境污染问题也使人们忧心忡忡。针对这一问题,可行解决办法是研究开发理论比容量高、来源丰富、结构多样和低温可控制备(能耗低)的有机电极材料^[7-9]。有机电极材料按照材料结构可分为碳基化合物^[10]、导电聚合物^[11]、硫化物^[12]和自由基化合物^[13]等。其中,有机碳基化合物材料具有较大的共轭结构,同时还包含多个含氧官能团,因此决定了该类材料具备比容量较高、结构多样化和反应速率快等优良特点。

在有机碳基化合物材料中,酚醌类有机碳基聚合物具有良好的电化学可逆性,且其合成条件简单,电极电位和稳定性可调,电化学性能优越,在适于规模储能的液流电池上展现出较好的应用前景和研究价值^[14]。对苯二酚,又称氢醌,是一种重要的化工原料中间体。对苯二酚具有很强的还原性,很容易氧化成对苯醌。对苯醌分子中既有羰基,又含有碳碳双键,是电子转移的优良载体,是二次锂电池中最有前途的有机活性材料之一。对苯醌的分子量较小,转移电子能力强,理论比容量高。虽然对苯醌单体的放电比容量高,但其循环寿命较差且呈现出低的倍率性能,这是由电极材料在有机电解液中的溶解性引起的。解决对苯醌在电解液中的溶解性问题最有效的策略之一,就是将对苯醌单体进行聚合。大部分研究者都致力于研究超级电容器和金属空气电池的开发,在对苯醌等小分子共轭碳基化合物聚合方面并没有进行很好的探索。通过研究对苯二酚和对苯醌的聚合不仅能了解酚醌聚合物在氧化还原过程中的电子转移,还能认识到酚醌聚合物良好的电化学性能在有机电极材料中所起的关键作用。因此笔者拟通过对苯二酚和甲醛的缩聚反应合成高度多孔的氢醌-甲醛聚合物,并对其结构进行表征,研究其电化学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

对苯二酚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醛:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

浓盐酸:分析纯,天津市天大化工厂;

炭黑:天津天阳秋实化工科技有限公司;

聚四氟乙烯 (PTFE):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市博迪化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

数显恒速搅拌电热套:HDM-250D型,江苏省金坛市荣华有限公司;

分析天平:TG328(s)型,上海精密科学仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101-1A型,北京中兴伟业仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:FT-IR4800S型,日本岛津研究所;

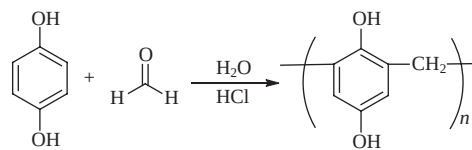
扫描电子显微镜 (SEM):日立-1500型,日本Hitachi公司;

电化学工作站:VSP-300型,法国比奥罗杰有限公司。

1.3 氢醌-甲醛聚合物的制备

在使用前将所用试剂按标准方法进行重结晶或干燥后蒸馏纯化。在氮气保护下,将对苯二酚和37%甲醛溶液混合,二次蒸馏水为反应溶剂,浓盐酸为催化剂,超声处理15 min混合均匀,将混合液转移至100 mL圆底烧瓶中,保持体系温度 35°C ,反应16 h,体系为棕褐色固液混合物。待反应体系冷却至室温后,抽滤,将所得产物研磨处理,用无水乙醇反复洗涤,干燥,得棕黑色固体,即为氢醌-甲醛聚合物。

氢醌-甲醛聚合物合成路线如下所示。



聚合物的合成分两步进行:首先是对苯二酚与甲醛的加成反应,生成邻位的羟甲基对苯二酚;随后羟甲基对苯二酚与对苯二酚分子间进行缩聚反应,最终形成一定分子量的氢醌-甲醛聚合物。

1.4 测试与表征

采用FTIR仪测试合成聚合物的结构,取少许干燥合成聚合物与KBr进行混合,将其置于研钵中充分研磨,压制成薄片,在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 扫描范围内进行测试;

采用SEM观察合成聚合物的微观结构;

采用电化学工作站在 Li_2SO_4 溶液中测试氢醌-

甲醛聚合物的循环伏安特性,测试前向电解池中通入氮气 10 min,以除去溶剂中的溶剂氧,然后在室温下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氢醌-甲醛聚合物的合成工艺研究

控制反应温度 35℃,反应时间 16 h,考察了不同甲醛/对苯二酚物质的量之比 (n_f/n_h) 对聚合物电化学性能的影响,如图 1 所示。由图 1 可以看出,当 n_f/n_h 为 2.5 时,聚合物的阴极和阳极峰电流都达到了最大值,此时对应的比容量也达到最大,约为 100 mA·h/g,因此将 $n_f/n_h=2.5$ 作为反应最佳单体配比,在此基础上对聚合物的结构和电化学性能进行深入研究。

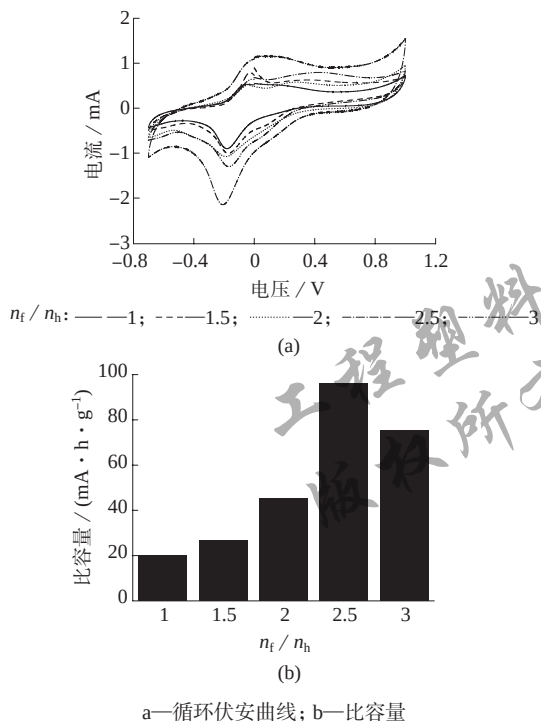


图 1 不同甲醛/对苯二酚物质的量之比的氢醌-甲醛聚合物循环伏安曲线及比容量

2.2 氢醌-甲醛聚合物的 FTIR 分析

图 2 是合成的氢醌-甲醛聚合物 FTIR 谱图。通过图 2 可知,3411 cm^{-1} 处为多聚体羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动峰;2963 cm^{-1} 处为亚甲基的伸缩振动吸收峰;1645 cm^{-1} 和 1448 cm^{-1} 处为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 的骨架振动吸收峰,1218 cm^{-1} 处为酚羟基的伸缩振动峰,说明形成聚合物的过程中苯环并未破坏,且酚羟基未参与反应。1031 cm^{-1} 处有较弱的亚甲基醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称伸缩振动,它是酚醛聚合过程的交联键,说明醚键含量较少。且将少量聚合物溶于二甲基亚砷 (DMSO) 中,磁力搅拌数小时后,

发现绝大部分聚合物能溶解,说明聚合的交联度不高,制备得到的聚合物呈线性结构。

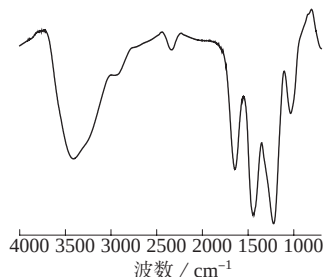
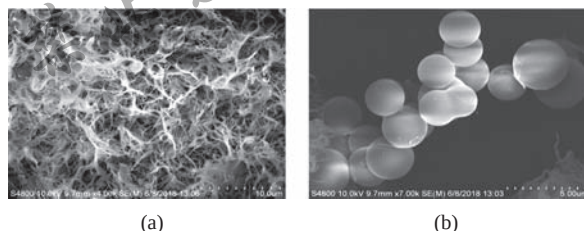


图 2 氢醌-甲醛聚合物的 FTIR 谱图

2.3 氢醌-甲醛聚合物的 SEM 分析

图 3 为氢醌-甲醛聚合物的 SEM 照片。在图 3 中白色球状为聚合物颗粒,黑色为孔隙。从图 3 可以看出,聚合物颗粒大小比较均匀,形状较为规则,颗粒大小为 500~650 nm;聚合物的微观结构呈现一定的线性结构,线性结构较为疏松,孔隙率较高,可能是聚合过程中部分亚甲基醚键发生了断裂和重组,产生了有机物的挥发,小分子的有机物挥发后骨架收缩,留下了大量的孔隙。



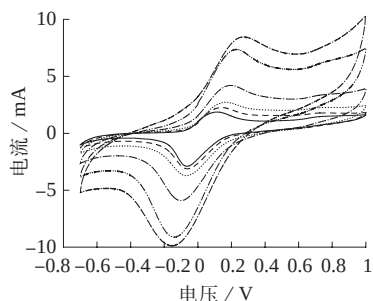
放大倍数: a—4000 倍; b—7000 倍

图 3 氢醌-甲醛聚合物的 SEM 照片

2.4 氢醌-甲醛聚合物循环伏安曲线分析

室温下采用三电极工作系统对氢醌-甲醛聚合物进行循环伏安测试,以 0.5 mol/L 的 Li_2SO_4 溶液为电解液,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,通过混合氢醌-甲醛聚合物 (0.0912 g),炭黑 (0.0114 g) 和 PTFE (0.0114 g) 制备工作电极。工作电极具体制备过程为:称取 PTFE 0.0114 g 于无水乙醇中超声处理 20 min,将 0.0912 g 氢醌-甲醛聚合物和 0.0114 g 的炭黑混合,在研钵中充分研磨,置于 PTFE 混合液中,室温搅拌 24 h,之后将得到的混合液均匀涂抹于泡沫镍上,压片制得工作电极。

控制电压范围在 $-0.7 \sim 1.0$ V,分别以 5,10,20,50,100,200 mV/s 扫描速度进行扫描,所测的循环伏安曲线如图 4 所示,对应的循环伏安测试结果列于表 1。



扫描速度 / ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): —5; ---10; 20;
-----50; -----100; -----200

图4 不同扫描速度下氢醌-甲醛聚合物的循环伏安曲线

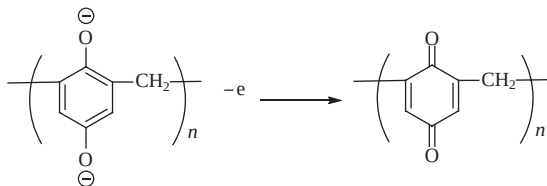
表1 氢醌-甲醛聚合物的循环伏安数据

扫描速度 / ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{pa}/V	E_{pc}/V	ΔE	I_{pa}/mA	I_{pc}/mA
5	0.095	-0.042	0.13	1.865	-2.09
10	0.114	-0.047	0.16	2.529	-3.11
20	0.128	-0.053	0.18	2.715	-3.31
50	0.167	-0.072	0.23	4.489	-5.89
100	0.184	-0.093	0.28	7.891	-8.76
200	0.230	-0.145	0.37	8.450	-9.83

注: E_{pa} 为氧化峰电势; E_{pc} 为还原峰电势; ΔE 为电势差; I_{pa} 为氧化峰电流; I_{pc} 为还原峰电流。

由图4和表1可以得出,在 $-0.2 \sim 0.2 \text{ V}$ 范围内氢醌-甲醛聚合物只有一对对称性良好的氧化还原峰。扫描速度为 5 mV/s 时,阳极扫描中的氧化峰电势为 0.095 V ,对应的是电极材料失去电子发生氧化反应的过程,此时聚合体系由酚类物质转变为醌类。

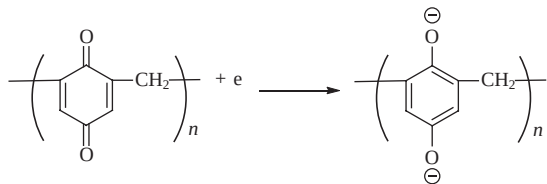
阳极电化学反应式如下所示。



聚醌类物质的电阻率较小,电阻极化迅速下降,极化电流迅速增大,因此会出现较高的氧化峰电流。

扫描速度为 5 mV/s 时,阴极扫描的还原峰电流为 -0.042 V ,此时体系的导电性明显提高,电流迅速上升到很高的值,对应的是醌类物质转化为酚类的过程。

阴极的电化学反应式如下所示。



随着扫描速度增大,氧化峰电势和还原峰电势均增大,当扫描速度增大到 200 mV/s 时氧化峰电

势正移至 0.23 V ,还原峰电势负移至 -0.145 V ,电势差由 0.13 V 变为 0.37 V ,峰电位差明显增大,说明随着扫速的增大,聚合物电化学可逆性降低。因此研究聚合物的电化学可逆性时,要控制合适的扫描速度,否则会导致测试结果产生较大的偏差。

以峰电流对扫描速度的平方根($v^{1/2}$)作图,如图5所示。由图5看出,峰电流绝对值随着 $v^{1/2}$ 升高而增加,这是因为随着扫描速度的提升,聚合物的电子迁移效率不断提高,进而表现为峰电流不断增加。在低扫描速度下,阴极峰(还原峰)和阳极峰(氧化峰)电流均与 $v^{1/2}$ 呈现良好的线性关系,此时电极反应表现出良好的可逆性,表明低扫描速度下反应受扩散控制。在实际应用中,过高的扫描速度会导致电极反应过程中电流密度下降程度增大,材料的利用率降低,因此选择相对较低的扫描速度,更有利于该聚合物电化学性质的研究。

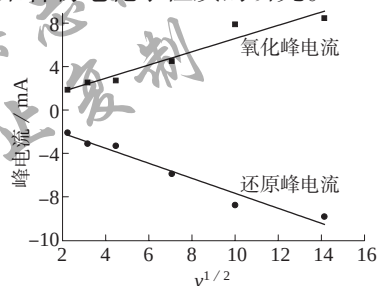


图5 氧化和还原峰电流与扫描速度的平方根关系图

2.5 低扫描速度下电子转移数

测定参与电极反应的电子转移数 n ,对探究电极反应的机理,确定电极在氧化还原过程中产物、中间体的结构有着重要的意义。由图5可知,在低扫描速度下, $v^{1/2}$ 与峰电流呈现良好的线性关系,此时电极表面发生扩散控制的可逆氧化还原反应,根据Laviron理论^[15],峰电流与电子转移数 n 有如下关系:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma}{4RT} \quad (1)$$

式中: I_p ——峰电流, mA ;

F ——法拉第常数,其值为 96485 C/mol ;

v ——扫描速度, mV/s ;

A ——电极表面积, cm^2 ;

Γ ——吸附量, mol/cm^2 ;

R ——气体常数,其值为 $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$;

T ——绝对温度, K 。

法拉第定律的数学表达式为 $Q=nZF$, Z 是物质发生氧化还原时的价态变化值,而 Q 的含义是通过

电极的电量,即循环伏安单一过程的峰面积。因此,式(1)可转化为:

$$I_p = \frac{nFQv}{4RT} \quad (2)$$

由式(2)可得:

$$n = \frac{I_p 4RT}{QvF} = K \frac{I_p}{Qv} \quad (3)$$

式(3)中, K 为常数,约为 0.103。

通过对图 4 中低扫描速度下循环伏安测量中单一过程的峰面积进行积分,得到 Q ,由 I_p 对 Qv 作图,结果如图 6 所示。由直线斜率可得转移电子数 $n \approx 1$,说明聚合物的氧化还原过程,即酚类和醌类相互转变时,发生单电子氧化还原反应,可能的原因是单体聚合后,导致分子间空间位阻增大,利于单电子转移反应的发生。

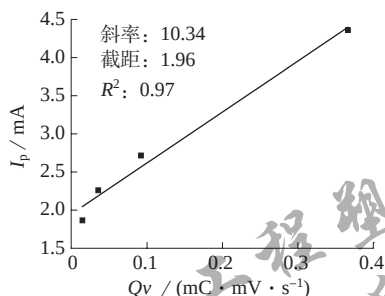


图 6 I_p 和 Qv 的关系图

2.6 氢醌-甲醛聚合物的比电容和比容量

比电容是衡量电极材料电化学性能的一个重要指标,它反应了电极材料承载电荷的能力。通过恒流充放电,循环伏安,交流阻抗测试三种方法均可计算电极材料比电容值。一般在循环伏安曲线中采用积分方法得出的比电容值较为准确,循环伏安曲线中比电容计算公式如下:

$$C_{sp} = \frac{1}{m\Delta V} \int IdV \quad (4)$$

式中: C_{sp} ——单电极的质量比电容, F/g ;

m ——单片活性物质的质量, g ;

ΔV ——电压区间差值, V ;

I ——充(放)电电流, A 。

$\int IdV$ 是电流和电压包围的循环伏安曲线面积。 C_{sp} 乘以电压区间范围 ΔV 再除以 3.6 就可以等效转化为比容量。通过对图 4 循环伏安曲线的峰面积积分可求得氢醌-甲醛聚合物的比电容和等效的比容量数据,列于表 2。

通过数据分析,氢醌-甲醛聚合物在扫描速度为 5 mV/s ,电压区间差值 1.7 V 时,质量比电容

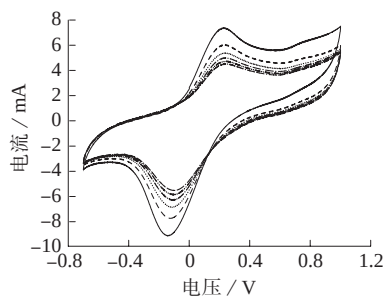
表 2 氢醌-甲醛聚合物的比电容和等效比容量

扫描速度 / ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	积分面积 (J/dV)	质量比电容 / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	等效比容量 / ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)
5	3.87	203.25	95.98
10	5.54	145.45	68.68
20	7.60	99.78	47.11
50	9.33	49.00	23.13
100	14.97	39.31	18.56
200	19.20	25.21	11.90

C_{sp} 可达 203.25 F/g ,等效比容量为 $95.98 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。随着扫描速度的增大,比电容下降较快,当扫描速度达到 200 mV/s 时,等效比容量为 $11.90 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,远远低于理论值。这是因为随着扫描速度的增大,极化程度增加,比容量减小。

2.7 电化学稳定性分析

图 7 是扫描速度 10 mV/s 下,氢醌-甲醛聚合物在 0.5 mol/L 的 Li_2SO_4 溶液中经不同扫描次数及 4°C 冷藏不同时间后扫描获得的循环伏安曲线。从图 7 可以看出,连续扫描 50 次,峰电流下降约 2.1 mA ,将此聚合物于 4°C 冷藏保存,放置 7 d 后进行扫描,峰电流下降约 4.6 mA ,但都保持相同的氧化还原峰型,说明该聚合物的电化学性能具有较好的稳定性。



扫描次数: ——第1次; ----第10次; 第50次
冷藏时间: ----24 h; -----48 h; -----7 d

图 7 不同扫描次数和冷藏时间下氢醌-甲醛聚合物的循环伏安曲线

3 结论

(1) 以对苯二酚和甲醛为反应原料,酸性条件下通过缩聚反应合成了氢醌-甲醛聚合物,电化学性能良好的聚合物适宜的反应条件为:反应温度 35°C ,反应 16 h 时,甲醛/对苯二酚物质的量之比为 2.5。

(2) 得益于氢醌-甲醛聚合物中共轭羰基结构的存在,使得其表现出良好的电化学性能。在 0.5 mol/L 的 Li_2SO_4 溶液中,氢醌-甲醛聚合物在低扫描速度下发生了单电子可逆氧化反应,且反应受扩散控制。

(3) 在循环伏安曲线中,随着扫描速度的增大,氧化峰电势和还原峰电势绝对值逐渐增大,扫描速

度由 5 mV/s 增至 200 mV/s 时,电势差由 0.13 V 变为 0.37 V,聚合物的电化可逆性有所下降。

(4) 当扫描速度为 5 mV/s,电压区间差值为 1.7 V 时,聚合物的质量比电容可达到 203.25 F/g,等效比容量为 95.98 mA·h/g,随着扫描速度的增大,比电容下降较快。

(5) 聚合物经过多次使用或冷冻干燥长时间后,扫描测试峰电流虽有所下降,但仍保持相同的氧化还原峰型,表现出较好的电化稳定性。

参考文献

- [1] 郭红霞,乔月纯,穆培振. 锂离子电池正极材料研究与应用进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(3):5-8.
Guo Hongxia, Qiao Yuechun, Mu Peizhen. Research and application progress of cathode materials for lithium ion batteries[J]. Inorganic Salt Industry, 2016, 48(3):5-8.
- [2] 汤雁,刘攀,徐友龙. 锂离子电池正极材料的研究现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(8):1-6.
Tang Yan, Liu Pan, Xu Youlong. Research status and development trend of cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(8):1-6.
- [3] Muto S, Tatsumi K, Kojima Y, et al. Effect of Mg-doping on the degradation of LiNiO₂-based cathode materials by combined spectroscopic methods[J]. Power Sources, 2012, 205:449-455.
- [4] Cui Yongli, Bao Wenjing, Yuan Zheng, et al. Comparison of different soft chemical routes synthesis of submicro-LiMn₂O₄ and their influence on its electrochemical properties[J]. Solid State Electrochemistry, 2012, 16(4):1551-1559.
- [5] 张克宇,姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(1):166-172.
Zhang Keyu, Yao Yaochun. Research progress on lithium iron phosphate cathode materials for lithium ion batteries[J]. Chemical Progress, 2015, 34(1):166-172.
- [6] Prosini P P, Carewska M, Pasquali M. Synthesis of microcrystalline LiFePO₄ in air[J]. Solid State Ionics, 2016, 286:66-71.
- [7] Liang Yanliang, Tao Zhanliang, Chen Jun. Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7):742-769.
- [8] Häupler B, Wild A, Schubert U S. Carbonyls:Powerful organic materials for secondary batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(11):34-67.
- [9] 张凯, 舒喆, 陶占良, 等. 多电子反应的可充锂电池无机与有机电极材料[J]. 材料科学, 2014, 57(1):42-58.
Zhang Kai, Hu Zhe, Tao Zhanliang, et al. Multi-electron reactive rechargeable lithium battery inorganic and organic electrode materials[J]. Science China Materials, 2014, 57(1):42-58.
- [10] Hanyu Y, Ganbe Y, Honma I. Application of quinonic cathode compounds for quasi-solid lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 221:186-190.
- [11] 张捷, 刘伟, 王东红, 等. 导电聚合物基复合吸波材料的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2018, 55(2):91-97, 129.
Zhang Jie, Liu Wei, Wang Donghong, et al. Research progress of conductive polymer-based composite absorbing materials[J]. Micro-nano Technology, 2018, 55(2):91-97, 129.
- [12] 肖富强, 袁大庆, 朱升云, 等. 超级电容器用镍钴硫化物电极材料的研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(9):9001-9006.
Xiao Fuqiang, Yuan Daqing, Zhu Shengyun, et al. Research progress on nickel-cobalt sulfide electrode materials for supercapacitors[J]. Functional Materials, 2017, 48(9):9001-9006.
- [13] Guo Wei, Yin Yaxia, Xin Sen, et al. Superior radical polymer cathode material with a two-electron process redox reaction promoted by graphene[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(1):5221-5225.
- [14] 古丽巴哈尔·达吾提, 卢勇, 赵庆, 等. 可充锂电池酞类化合物电极材料[J]. 物理化学学报, 2016, 32(7):1593-1603.
Dawut Gulbahar, Lu Yong, Zhao Qing, et al. Rechargeable lithium battery bismuth compound electrode material[J]. Journal of Physical Chemistry, 2016, 32(7):1593-1603.
- [15] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1979, 101(1):19-28.

平煤神马计划引进 KBR 技术新建聚碳酸酯装置

中国平煤神马集团已与美国 EPC 承包商 KBR 签订许可证和工程合同,在河南省开封和平顶山建设两座聚碳酸酯装置。

KBR 表示将为新项目授权其专有的基于光气界面的聚碳酸酯技术 PCMAX,这两个装置的年产能均为 10 万 t。

该项目是平煤神马集团整体聚碳酸酯战略的一部分,旨在将公司的产能扩大到 80 万 t/a。

根据平煤神马总经理杨建国的说法,此次投资是公司近年来最大的技术引进项目。“该项目支持中国对先进和高质量开发的要求,以及平煤神马集团产业转型和升级的企业愿

景。”杨补充说。

KBR 声称其 PCMAX 技术能够以最小的资本投入生产“各种高质量的聚碳酸酯产品。”该公司在全球范围内授权和设计聚碳酸酯合成和复合工厂以及互补酚醛技术。该公司声称其集成酚醛树脂产品在原材料、实用性、运营成本和维护成本方面具有优势。

该公司于 2 月份获得了中国沧州大华新材料有限公司(CDNM)的类似合同,在我国沧州市建立一个新的聚碳酸酯装置。位于沧州的工厂也将拥有 10 万 t/a 的产能,是 CDNM 未来将年产量扩大到 20 万 t/a 的战略的一部分。

(中塑在线)