

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.004

聚苯乙烯基多孔炭/二氧化锰复合材料的制备及电容性能^{*}

陈晨,蔡江涛,杜美利,张亚婷,党永强,卫凯

(西安科技大学化学与化工学院,西安 710054)

摘要:以水溶性聚磷酸铵为致孔剂,苯乙烯为碳源,制备出分级多孔炭(HPC),然后经水热法制备得到二氧化锰包覆多孔炭复合材料。采用X射线衍射分析、扫描电子显微镜、热重分析和物理吸附等对所得材料表面形貌以及结构性能进行表征;采用循环伏安法、恒流充放电、交流阻抗和循环稳定性测试对其进行电化学性能分析。结果表明,当 $\text{KMnO}_4:\text{HPC}=4:1$ 时,所得复合材料中二氧化锰的含量为55%时,电容性能最好。在 0.2 A/g 的电流密度下, $1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 电解液的三电极体系中测试,该复合材料比电容最高可达到 216 F/g ,且循环1000次后,比容量保持81%。复合材料优异的电容性能归功于分级多孔炭发达的孔隙结构和均匀的二氧化锰包覆。

关键词:聚苯乙烯;多孔炭;二氧化锰;聚磷酸铵;电容性能

中图分类号: O632·13, O613·71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0019-06

Preparation and Capacitance Properties of PS-based Porous Carbon/Manganese Dioxide Composite Materials

Chen Chen, Cai Jiangtao, Du Meili, Zhang Yating, Dang Yongqiang, Wei Kai

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Composite electrode materials with high specific capacity and long cycle stability is the focus of current supercapacitor research. Hierarchical porous carbon was prepared by water-soluble ammonium polyphosphate as the porogen and the styrene as the carbon source. Then, manganese dioxide coated porous carbon composites were prepared by hydrothermal method. The surface morphology and structure of the composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and physical adsorption. The electrochemical performance was analyzed by cyclic voltammetry, charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic stability test. The results show that the mass ratio of KMnO_4 to carbon is 4:1, the content of MnO_2 in the composites is 55%, and the capacitance of which can be the best. At a current density of 0.2 A/g , the specific capacitance of as-made composites is up to 216 F/g in the three-electrode system of $1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte, and the specific capacity is 81% after 1000 cycles. The excellent capacitive properties of the composites are attributed to the well-developed pore structure of hierarchical porous carbons and the coating uniform manganese dioxide.

Keywords: polystyrene; hierarchical porous carbon; manganese dioxide; ammonium polyphosphate; capacitive performance

多孔炭因其比表面积大、导电性好、化学性质稳定、环境友好并且价格低廉,被广泛应用于储能、催化剂载体等高新技术领域^[1-4]。目前,多孔炭的制备主要有两大类:活化法和模板法。活化法是通过水^[5]、二氧化碳^[6]、强碱^[7]及强酸^[8]等在高温下与炭材料直接反应,从而在炭材料表面及内部形成丰富的孔结构,增大炭材料的孔容及比表面积。然而其具有工序复杂,耗能高,酸碱消耗多等明显缺点。而模板法则根据模板剂性质的不同主要分为硬模板法^[9]和软模板法^[10]。硬模板法通过物理作用将碳源填充在模板剂孔隙中,炭化后通过酸或碱将模板剂刻蚀从而得到有序多孔炭。

R. Rooy等^[11]以蔗糖为碳源,首次采用介孔二氧化硅为模板合成得到有序介孔炭,通过该方法制备得到的多孔炭,其孔径大小及尺寸易于调节,但其模板必须由强酸或强碱溶解,容易造成环境污染,并且模板合成步骤繁琐,在一定程度上限制其产业化应用。软模板法则是在碳源组装时即加入模板剂,之后高温炭化时,模板剂热解气化产生孔道,从而致孔。Zhang Fuqiang等^[12]以酚醛树脂为碳源, F127

^{*} 国家自然科学基金项目(41172142, 41672154), 国家自然科学基金青年项目(21503164), 大学生创新项目(201710704161)

联系人: 杜美利, 教授, 博导, 主要从事化学能源开发利用研究

收稿日期: 2017-10-03

为模板,通过调节碳源和 F127 的比例来控制有序介孔炭的形貌。与硬模板法相比,软模板法制备多孔炭具有良好的可控性与可操作性,合成过程简单,为多孔炭的大规模工业应用提供了可能^[13]。但这些模板剂合成过程耗时繁琐、原料价格昂贵,故选择质优价廉的原料做模板剂,为进一步工业化生产多孔炭材料而缩短周期、降低成本提供参考依据,是一项有意义的研究。

笔者以易得的聚苯乙烯为碳前驱体,首次以价格低廉的水溶性聚磷酸铵作为致孔剂,制备得到了具有高比表面积的分级多孔炭(HPC),并采用水热法在 HPC 上原位生长 MnO_2 纳米片。研究表明,所得 HPC/ MnO_2 复合材料具有优良的电容性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯乙烯(St)、偶氮二异丁腈(AIBN)、无水氯化铝、四氯化碳、正庚烷:化学纯,天津市福晨化学试剂厂;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):分析纯,德国 BASF 公司;

十二烷基磺酸钠(SDS):分析纯,郑州派尼化学试剂厂;

水溶性聚磷酸铵(APP):分析纯,苏州亚科化学试剂股份有限公司;

高锰酸钾(KMnO_4):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

X 射线衍射(XRD)仪: miniflex600 型,日本理学公司;

冷场发射电子扫描电镜: S-4800 型,日本日立公司;

氮气吸附脱附仪: QUADRASORB SI 型,美国康塔公司;

热分析仪: STA 449 F3 型,德国耐驰公司;

电化学工作站: CHI660D 型,上海辰华仪器有限公司;

电池测试系统: CT2001A 型,武汉蓝电电子股份有限公司。

1.3 分级多孔炭的制备

将 2 g PVP 和 2 g 聚磷酸铵溶于 90 mL 乙醇和 10 mL 水的混合溶剂中,投入装有搅拌器、冷凝器、温度计和通 N_2 的 250 mL 四口烧瓶中,以 120 r/min 的速率进行搅拌,在 N_2 保护下,搅拌 30 min;

同时升温至 70℃,将预定量的 St 和 AIBN 混合溶解后,缓慢滴入四口烧瓶中,70℃下反应 12 h,冷却终止,得到乳液产品;然后以 4000 r/min 转速进行离心沉降,用无水乙醇洗涤以除去未反应的单体,之后将其放置在真空干燥箱中 60℃干燥 8 h,即得白色粉末状产品聚苯乙烯微球。将 8 g 聚苯乙烯微球和 4.8 g 无水氯化铝混合均匀后加入三口烧瓶中,倒入所需的正庚烷 80.0 mL,开动磁力搅拌器,通过搅拌 12 h 使其充分混合,搅拌的同时在滴液漏斗中加入适量的四氯化碳 80.0 mL,逐滴滴入四口烧瓶中,约 10 h 后滴加结束。然后将反应体系置于 60℃的水浴锅中,并以设定的搅拌速度(240 r/min)进行机械搅拌,反应 14 h 后停止,将产物置于 100℃烘箱中老化 24 h,再炭化得到 HPC。

重复以上步骤,不加聚磷酸铵得到聚苯乙烯炭微球(PC)。

1.4 HPC/ MnO_2 复合材料的制备

将质量 0.04 g 的乳化剂 SDS 溶在盛有 20 mL 蒸馏水的聚四氟乙烯水热釜中,加入 0.05 g 的 HPC,搅拌使之浸润并均匀分散,记为体系一;将氧化剂高锰酸钾在 20 mL 蒸馏水中溶匀后,倒入体系一中,并用 10 mL 蒸馏水将残留高锰酸钾充分洗涤入水热釜中;将水热釜密闭放置在 120℃鼓风烘箱中反应 10 h。之后取出冷却至室温,用蒸馏水将复合材料洗涤至中性,在真空干燥箱中 100℃干燥 5 h 得到复合材料命名为 HPC/ MnO_2 -x,其中 x 是高锰酸钾与 HPC 的质量比,分别将 x 为 0.5,1,2,4 时的 HPC/ MnO_2 -x 材料标记为 1[#],2[#],3[#],4[#]。

1.5 性能测试

(1) HPC/ MnO_2 复合材料的结构及性能测试。

采用 XRD 仪和冷场发射电子扫描电镜表征材料的晶体结构和微观形貌。采用氮气吸附脱附仪测试材料孔隙结构和比表面积。采用热分析仪进行热性能分析。

(2) 工作电极的制备及电化学性能测试。

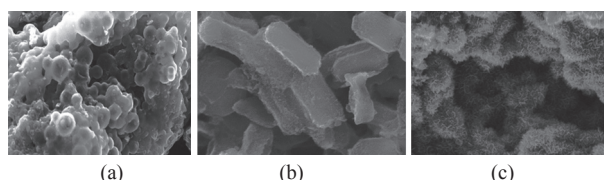
将电极活性物质、乙炔黑、粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)按质量比 8 : 1 : 1 混合组成,乙醇为分散剂,钛网为集流体。在烧杯中加入活性物质、乙炔黑和 PTFE,再加入适量的乙醇,混合均匀,超声分散 10 min。在真空干燥箱中 80℃干燥 2 h,然后研磨,压片;再放入鼓风干燥箱中 80℃干燥 2 h,取出压片,多孔炭材料浸泡在 6 mol/L 的 KOH 溶液中 24 h,复合材料在 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中

24 h。采用电化学工作站和电池测试系统测试工作电极的电容性能和循环稳定性(均在三电极体系下进行)。

2 结果与讨论

2.1 多孔炭及其复合材料表面形貌分析

对所得 PC, HPC 和 HPC/MnO₂ 复合材料通过扫描电镜拍照所得形貌照片如图 1 所示。



a—PC; b—HPC; c—HPC/MnO₂ 复合材料

图 1 PC, HPC 和 HPC/MnO₂ 复合材料的 SEM 图

从图 1a 可以看出,聚苯乙烯基多孔炭呈球状,表面光滑;与图 1a 相比,图 1b 的 HPC 表面较为粗糙,这是由于聚磷酸铵在炭化的过程中分解,使得炭材料表面出现不规则的孔道结构,从而增大炭材料的比表面积。将生成的 HPC 与高锰酸钾按比例进行水热反应,得到的 HPC/MnO₂ 复合材料如图 1c 所示, HPC 表面均匀分布着 MnO₂ 纳米片,形成完整的包覆结构,这样的结构不仅缩短了离子传输距离,而且可以加快氧化还原反应速度。

2.2 多孔炭及其复合材料孔隙结构分析

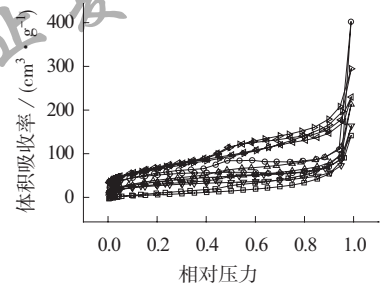
在 HPC 制备过程中,由于聚磷酸铵的添加导致聚苯乙烯基炭材料表面形貌发生改变,其孔隙结构以及表面形貌也应发生变化,这可通过对材料进行氮气物理吸附测试结果证明, PC 和 HPC 样品的孔结构参数如表 1 所示。

表 1 多孔炭及复合材料的比表面积与孔结构参数

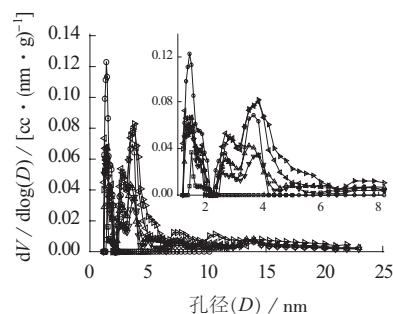
样品	BET 比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	总孔容 / (cm ³ · g ⁻¹)	介孔孔容 / (cm ³ · g ⁻¹)	介孔比表面积 / (m ² · g ⁻¹)
PC	45.92	0.228	0.127	23.125
HPC	193.24	0.631	0.576	89.854
1 [#]	149.68	0.339	0.272	81.032
2 [#]	114.39	0.263	0.224	56.802
3 [#]	247.57	0.365	0.297	142.421
4 [#]	259.19	0.465	0.404	169.653

从表 1 中能明显看出,引入致孔剂聚磷酸铵能明显增加聚苯乙烯基碳微球的比表面积,并且其结果与扫描电镜分析结果一致。进而将 HPC 作为还原剂与高锰酸钾发生反应,在这其中, HPC 作为反应物而被部分消耗,并且新产生的 MnO₂ 纳米片原位生长在多孔炭表面上形成新的次级结构,从而导致复合材料孔结构和比表面积发生变化。图 2 为 HPC/MnO₂ 复合材料的氮气吸附脱附等温曲线和

孔径分布曲线。图 2a 为所有样品的氮气吸附脱附等温曲线,从图中能够明显地看出所有样品均为 IV 型等温曲线并且含有 H3 型滞后环,这表明有大量的介孔存在。对其数据解析见表 1。从表 1 中可看出, HPC/MnO_{2-x} 样品的 BET 比表面积为 114.39 ~ 259.19 m²/g, 总孔容在 0.263 ~ 0.465 cm³/g 范围内。所制备的 HPC 含有一定的微孔,因此采用 NLDFT 模型对所有样品进行孔径分析,如图 2b 所示,随着高锰酸钾与炭的比例上升,复合材料的微孔孔容减小,介孔孔容明显增大,这是由于高锰酸钾对炭表面的刻蚀加剧,使得微孔孔径增大,而 MnO₂ 的生长延伸,形成毛刺状的 MnO₂ 纳米片, MnO₂ 间的空隙增大,从而导致复合材料的孔结构更发达、比表面积更大,增大了材料的比表面积。然而样品 HPC/MnO_{2-0.5} 和 HPC/MnO₂₋₁ 这两样品比表面积以及孔容的降低是由于当高锰酸钾与炭配比较低时,反应生成的 MnO₂ 覆盖在炭表面,堵塞了炭表面的孔道。



(a)



(b)

□—PC; ○—HPC; △—1[#]; ▽—2[#]; ◀—3[#]; ▶—4[#]

a—吸附脱附等温曲线; b—孔径分布曲线

图 2 HPC/MnO₂ 复合材料的氮气吸附脱附等温曲线和孔径分布曲线

2.3 多孔炭及其复合材料 XRD 分析

用 XRD 仪对所得材料进行结构表征,所得数据如图 3 所示。在各曲线中都看到在 2θ=23° 和 44° 处有明显的衍射峰,这分别为石墨炭的 (002) 和 (100) 晶面。另外复合材料在 37° 和 66° 这两个地方均有微弱的衍射峰,分别是 (110) 和 (020) 晶面,

与 MnO_2 的标准谱 JCPDS 42-1317 比较可知,这些特征峰与 Birnessite 型 MnO_2 的特征峰一致^[14-15]。随着 KMnO_4/HPC 的质量比增加,复合材料中多孔炭的含量逐渐较少,故位于 44° 的衍射峰逐渐消失,(110) 和 (020) 晶面对应的衍射峰变得明显,说明多孔炭与高锰酸钾在氧化还原反应过程中,生成的 MnO_2 结晶度和晶体尺寸的增加,包覆在多孔炭表面,从而使炭的 (100) 晶面不能被检测到^[16]。

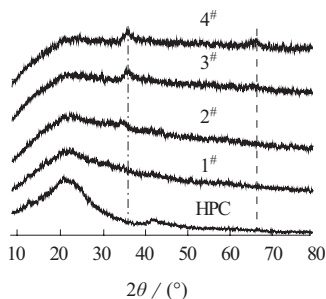


图3 HPC/ MnO_2 复合材料的 XRD 曲线

2.4 多孔炭及其复合材料热性能分析

对材料进行热性能分析,图4为多孔炭和复合材料在空气氛围下,30~900℃范围内 TG 曲线。从图4中看出,在250℃之前有轻微失重,这是由于结合水的失去;在250~550℃之间有较大的失重,与 HPC 热重曲线相比较,能看出是多孔炭的氧化燃烧,在这其中锰的形态从 MnO_2 变为 $1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3$;最后,在550~900℃曲线趋于平缓,形成了 Mn_3O_4 ^[17-18]。根据原子质量守恒可知锰氧化物之间的转化不会发生质量的改变,因此可以算出 HPC/ MnO_2 -x(x=0.5,1,2,4) 复合材料中 MnO_2 的含量分别约为18%,31%,42%和55%,说明随着 KMnO_4 与 HPC 的质量比增加, MnO_2 含量增大,与 XRD 结果相互印证。

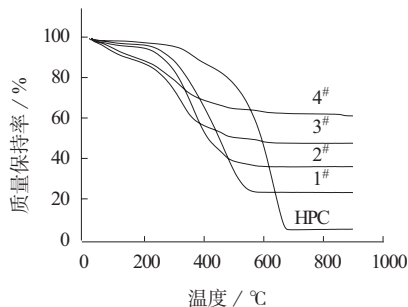
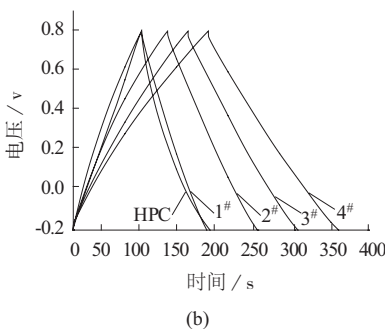
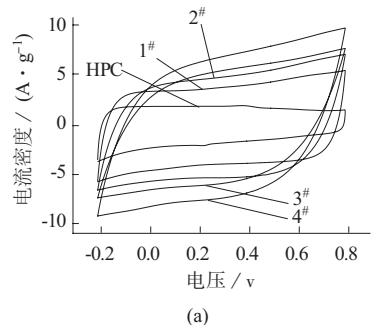


图4 HPC/ MnO_2 复合材料的 TG 曲线

2.5 多孔炭及其复合材料电化学性能分析

基于以上特征和分析,HPC/ MnO_2 复合材料丰富的孔结构为离子的扩散和传输提供了通道,并且拥有较高的电活性比表面积,因此在三电极体系下

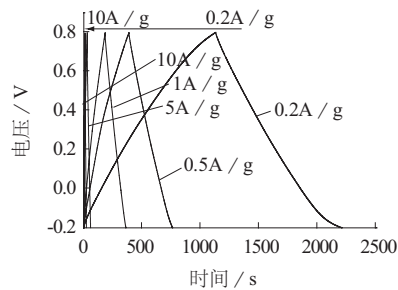
对复合材料的电化学性能进行检测,所有复合材料在扫描速率为 10 mV/s 下的循环伏安 (CV) 曲线如图 5a 所示。由图可知,不同高锰酸钾与多孔炭质量比制备得到的复合材料,其循环伏安曲线均没有显著的氧化还原峰,且图形近似于矩形,说明在此电压区间内,氧化还原反应均匀地进行。而随着高锰酸钾与多孔炭配比的上升,循环伏安曲线从相对规整的矩形逐渐变为柳叶状,这是由于生成的 MnO_2 增多,提供双电层电容的多孔炭被消耗,从而导致循环伏安曲线发生变化^[19]。其中 HPC/ MnO_2 -4 复合材料的 CV 曲线所围成的矩形面积最大,表明该材料具有良好的电化学可逆性,这归功于材料合适的孔结构和适当的 MnO_2 含量。图 5b 为 HPC/ MnO_2 复合材料在 1 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线,电压窗口为 -0.2~0.8 V,能明显看出所有样品基本呈等腰三角形且压降较小,说明电极材料具有较小的内阻和良好的可逆性,其中, HPC/ MnO_2 -4 电极在此电流密度下放电时间高于其他复合材料制备的电极,说明 HPC/ MnO_2 -4 有较高的比电容,这与 CV 曲线的得到的结果一致。



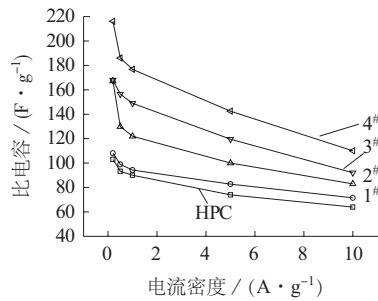
a—循环伏安曲线;b—恒流充放电曲线

图5 HPC/ MnO_2 复合材料的循环伏安曲线和恒流充放电曲线

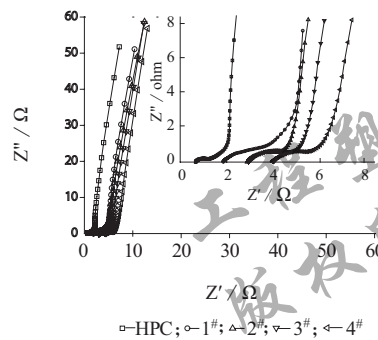
图 6a 为 HPC/ MnO_2 -4 电极材料在 0.2~10 A/g 电流密度下恒流充放电曲线,随着电流密度增加,没有明显的压降产生,这意味着 HPC/ MnO_2 -4 电极内阻较低,并且拥有快速可逆的法拉第反应。



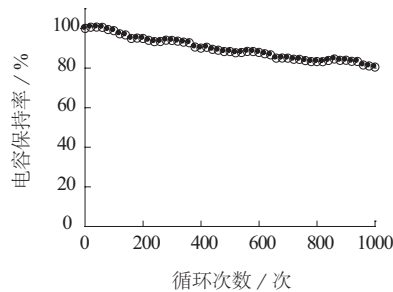
(a)



(b)



(c)



(d)

a—4[#] 复合材料恒流充放电曲线; b—HPC/MnO₂ 复合材料比电容图;

c—HPC/MnO₂ 复合材料交流阻抗谱图;

d—4[#] 复合材料在 1 A/g 电流密度下 1000 次循环

图 6 4[#] 复合材料在不同电流密度下恒流充放电曲线

HPC/MnO₂-x 电极材料在不同电流密度下比电容曲线如图 6b 所示,从图中可以看出,随着电流密度的增加,比电容有所降低,其中,4[#] 电极比电容最高,在 0.2 A/g 电流密度下比电容可达 216 F/g,相对单一的多孔炭材料,其比电容有了较大的提升,这得

益于 MnO₂ 提供的赝电容。HPC 和 HPC/MnO₂-x 电极材料的交流阻抗谱图如图 6c 所示,由图可知,所有曲线均由两部分组成,半径较小半圆与近乎垂直的直线,说明材料反应过程中的扩散电阻较小。随着 MnO₂ 比重的增加,内阻在逐渐增大,这是由于金属氧化物的导电性较差,从而使得复合材料的内阻上升。图 6d 为 4[#] 复合材料在 1 A/g 电流密度下的循环寿命曲线,从图中可以看出循环 1000 次后,4[#] 复合材料电极的比电容保持为原有比电容的 81%,表现出良好的循环稳定性。

3 结论

(1) 首次采用聚磷酸铵作为致孔剂,在苯乙烯聚合前即加入反应体系,有利于获得致孔剂与碳源均匀分布的前驱体体系。热解炭化的同时即可实现对聚苯乙烯基炭微球进行致孔,缩短制备流程,并使炭材料比表面积由 45.92 提升至 193.24 m²/g,总孔容增大至 0.631 cm³/g。

(2) 以该多孔炭 HPC 作为载体,采用水热法制备 HPC/MnO₂-x 复合材料,通过调整高锰酸钾与多孔炭的质量比来控制复合材料的包覆结构以及电容性能。经过一系列测试发现,当 KMnO₄:HPC=4:1 时,所得复合材料电容性能最好。在 0.2A/g 的电流密度下,1 mol/L Na₂SO₄ 电解液的三电极体系中,该复合材料比电容最高可达到 216 F/g,具有良好的电容性能;并且循环 1000 次后,比容量保持为初始容量的 81%。

参考文献

- [1] Inagaki M, Konno H, Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(24):7880-7903.
- [2] Wang Shuangyin, Pei Bo, Zhao Xinsheng, et al. Highly porous graphene on carbon cloth as advanced electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. Nano Energy, 2013, 2(4):530-536.
- [3] Shi Quan, Zhang Renyuan, Lyu Yingying, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbons based on cyanamide as the dopant for supercapacitor[J]. Carbon, 2015, 84(1):335-346.
- [4] Zhu Dazhang, Wang Yawei, Lu Wenjing, et al. A novel synthesis of hierarchical porous carbons from interpenetrating polymer networks for high performance supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2017, 111:667-674.
- [5] Ahin Ö, Saka C. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O-CO₂ in two-step pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2013,

- 136(3):163-168.
- [6] Tsuchiya T, Mori T, Iwamura S, et al. Binderfree synthesis of high-surface-area carbon electrodes via CO₂, activation of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel disks: Analysis of activation process[J]. Carbon, 2014, 76(9):240-249.
- [7] Wang Guiqiang, Juan Zhang, Shuai Kuang, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 153:273-279.
- [8] Malins K, Kampars V, Brinks J, et al. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, s 176-177:553-558.
- [9] Meng Yan, Gu Dong, Zhang Fuqiang, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation[J]. Angewandte Chemie, 2005, 44(43):7053-7059.
- [10] Zhang Fuqiang, Meng Yan, Gu Dong, et al. An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology[J]. Chemistry of Materials, 2007, 18(22):5279-5288.
- [11] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(37): 7743-7746.
- [12] Zhang Fuqiang, Meng Yan, Gu Dong, et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with ia 3D bicontinuous cubic structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(39):13508-13509.
- [13] 蔡江涛,付世启,张亚婷,等. 酚醛树脂基高度有序介孔炭材料的合成及其电容性[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):27-32.
- Cai Jiangtao, Fu Shiqi, Zhang Yating, et al. Synthesis and capacitance performance of phenolic resin-based highly ordered mesoporous carbon materials[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):27-32.
- [14] Yan Jun, Fan Zhuangjun, Wei Tong, et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂, composites as supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2010, 48(13):3825-3833.
- [15] Wang Jiangan, Yang Ying, Huang Zhenghong, et al. Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO₂@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224(4):86-92.
- [16] Chang Jian, Jin Meihua, Yao Fei, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene / mno₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(12):2366-2375.
- [17] Ma Renzhi, Yoshio Bando, Zhang Lianqi, et al. Layered MnO₂ nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements[J]. Advanced Materials, 2004, 16(11):918-922.
- [18] Fan Huili, Ran Fen, Zhang Xuanxuan, et al. Hollow carbon microspheres / mno₂ nanosheets composites: hydrothermal synthesis and electrochemical behaviors[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(1):59-67.
- [19] Zhou Dan, Lin Huiming, Zhang Feng, et al. Freestanding MnO₂, nanoflakes / porous carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 161:427-435.

(上接第11页)

- Wang Yi, Wu Yongguang, Lin Renzong. Synthesis and characterization of phosphorus-containing phenolic resin[J]. Thermosetting Resin, 2014(3):21-25.
- [9] Shieh J, Wang C. Synthesis and properties of novel phosphorus-containing hardener for epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 78(9):1636-1644.
- [10] Cai Shengxiong, Lin Ching Hsuan. Flame - retardant epoxy resins with high glass - transition temperatures from a novel trifunctional curing agent: Dopotriol[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 43(13):2862-2873.
- [11] 郝建薇,熊燕兵,张涛. 含磷环氧树脂的合成及阻燃研究[J]. 中国学术期刊文摘, 2006, 26(14):179.
- Hao Jianwei, Xiong Yanbing, Zhang Tao. Flame retardancy study on phosphorus-containing epoxy resin synthesized by the Reaction of DOPO and the diglycidyl ether of bisphenol A[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2006, 26(3):179.
- [12] 王元宏. 阻燃剂化学及其应用[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1988.
- Wang Yuanhong. Chemical and application of flame retardant agent[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Press, 1988.