

高效超级电容器电极材料新型改性方法

指导老师：张 巍

作者：马颖骥 39241403

崔雅丽 39241202

刘 媛 39241302

王晨煜 39241303

2012/4/1

目录

摘要	2
1. 引言	2
1.1. 超级电容器的基本概念	2
1.2. 电化学超级电容器的原理	3
1.2.1. 双电层电容器	3
1.2.2. 法拉第准电容	4
1.3. 电化学电容器的应用	4
1.4. 电化学电容器的发展状况	5
2. 正文	5
2.1. 核心创意	5
2.1.1. 超级电容器电极材料	5
2.1.2. 碳极材料改性方法	6
2.1.3. 表面氟化理论	8
2.2. 可行性分析	9
2.3. 作品应用前景	10
2.4. 作品研究意义	10
【参考文献】	11

高效超级电容器电极材料新型改性方法

摘要：双电层电容器即超级电容器是近年来发展起来的一种新型储能装置。它可以在短时间内存储和释放高的能量。制备超级电容器电极的材料主要为多孔碳材料。本文通过对超级电容器多孔碳电极的表面处理的深入研究，提出碳纳米管表面微量氟化的概念以提高超级电容器性能。

关键词：超级电容器，表面氟化，碳纳米管，多孔碳电极

New method of modification of electrode materials for supercapacitor

Abstract: Electrochemical double-layer capacitor(EDLCs)(also known as 'supercapacitor') is a new energy-storage device developed in recent years. It's able to store and deliver energy at high rates. And the EDLC are based on porous carbon electrodes. Based on the knowledge of the performances of the porous carbon electrode, we create the conception of the surface fluorination in order to enhance the performances of the EDLC.

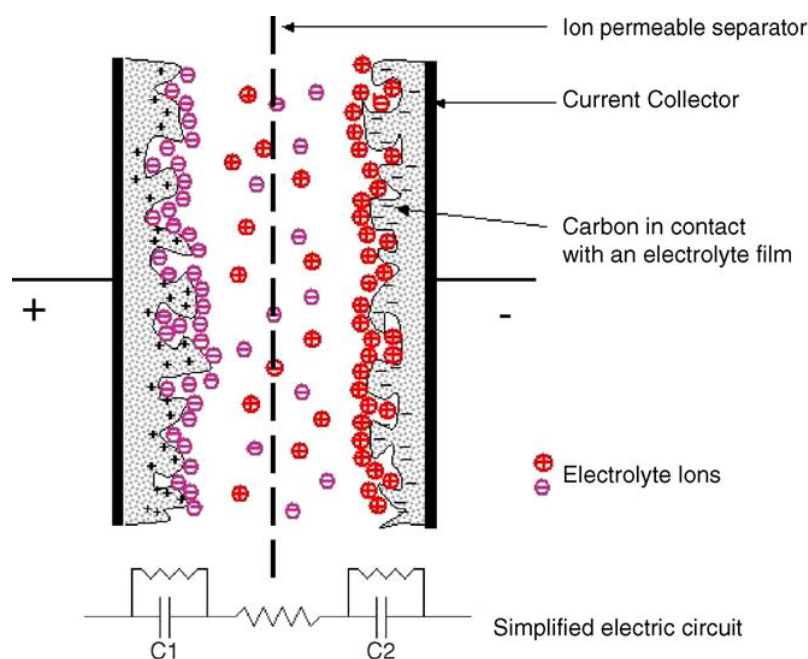
Key words: supercapacitor, surface fluorination, carbon nanotube, porous carbon electrode.

1. 引言

1.1. 超级电容器的基本概念

超级电容器（supercapacitors）(图表 1)采用高比表面积碳材料或 RuO_2 等贵金属氧化物做电极，电容量为传统电容器的 20-200 倍，它是一种基于电极与电解质溶液界面的电化学过程的储能元件。它具有比蓄电池更大的比功率和循环使用寿命，有比传统电容器更大的比能量。

B.E.Conway 将介于电池和静电电容器之间的装置称为电化学电容器，并将之分为两类；一类是基于高比表面碳材料与溶液间界面双电层原理的双电层电容器，另一类是基于二维或准二维材料表面的欠电位沉积或氧化还原过程的法拉第准电容电容器。



图表 1 超级电容器

1.2. 电化学超级电容器的原理

电化学电容器作为能量储存装置，其储存电能的大小表现为电容的大小，充电时产生的电容包括：在电极、溶液界面通过电子、离子或偶极子的定向排列产生的双电层电容（Electric Double Layer Capacitance, EDLC）；在电极表面或体相中的二维空间或准二维空间或三维空间，电活性物质进行欠电位沉淀，发生高度可逆的吸附脱氧和氧化还原反应，产生和电极电位法拉第准电容（Pseudocapacitance）。

1.2.1. 双电层电容器

双电层电容器原理即固体与液体、固体与固体界面性质的理论。它由亥姆霍兹最早发现。插入电解液中的金属，由于库伦力、分子间作用力或原子间作用力的作用，使金属表面表面出现稳定的、符号相反的两层电荷，此电荷层称为双电层。事实上，双电层结构并非非常紧密，由于离子或分子的热运动，双电层结构往往具有一定的分散性。正如斯恩特所言，双电层的结构由紧密的双电层和分散双电层两部分组成。根据双电层理论，金属表面的静电荷将从溶液中吸附部分不规则分配的离子，使它们在电极和溶液的界面上，在溶液那侧排成一行，且离电极有一定距离。这些离子形成一个电荷数量与电极表面剩余电荷量相等而符号相反的界面层，但由于界面上存在一个位垒，两层电荷都不能越过边界彼此中和，因而存在电容量。为形成稳定的双电层，必须采用不与电解液反应的导电性能良好的电极材料，还应施加直流电压，促使电极和电解液界面发生极化。本质上这是一种静电能量存储方式。由此，双电层电容器的大小与电极电位和比表面积大小有关，我们可以通过提高电极电位和增大电极比表面积来提高双电层电容。

双电层电容器电极电压受电解液分解电压的限制，仅为 1-4V。我们可以增大电化学电容器的表面积，或者适当的加强两极的极性来提高双电层电容器电容量。从目前研究成果来看，电化学电容器的极性材料的最佳选择是多孔性的碳纳米管。碳纳米管已能在极大程度上增加电极的表面积，但是我们还可以通过改变碳极材料的性质来改变电极的极性，从而加大电化学电容器的电容量，增加它的比能量，增加循环寿命。

1.2.2. 法拉第准电容

此类电容器储存电荷的过程不仅包括双电层上的电荷存储，也包括电解液中离子在电极活性物质中由于氧化还原反应而发生的电荷在电极上的电荷存储。电极活性物质中存在着法拉第电荷传递化学变化的电化学变化，如 H 或一些碱金属(Pb, Bi, Cu)在 Pt 或 Au 上发生单层欠电势沉淀，或多孔过度金属水和(RuO₂, IrO₂)及各种氧化混合物发生氧化还原反应等。这些放电和再充电行为更接近电容器而不是电池，因而称为法拉第准电容。

1.3. 电化学电容器的应用

电化学电容器是介于传统电容器和化学电容器之间的一种新型储能元件，它具有高能量密度、高功率密度、使用寿命长、使用温度范围广、充电速度快、免维护环保等优点。因此，在国防、航天航空、汽车工业、消费电子、通信电力和铁路等领域，电化学电容器已得到成功运用，而且它的应用范围还在不断地扩大。根据电容量，放电时间和放电量的大小，电化学电容器主要可以用作辅助电源，备用电源，主电源和替换电源。

1 辅助电源

电化学电容器自问世以来就在军事方面得到了极大的关注。由电化学电容器和电池组成的“致密性超高功率脉冲电源”能为微波武器和激光武器提供兆瓦级的特大运行功率。由电池和电化学电容器组成的复合电源系统可以保证军用装甲车和军用载重卡车在恶劣的环境中的启动。电化学电容器还可应用于军队和武警部队的武器、通信设备和防护系统的数字化装备上。

电化学电容器作为辅助电源可以与电源连用组成电动汽车的动力电源。

此外，目前市场上推出的电动自行车、电动助力车、电动摩托车因为电源的限制，一次行驶里程有限，且充电时间长、使用寿命短、成本高。但是电化学电容器作为辅助电源可以很好地弥补这一缺憾。

2 备用电源

电化学电容器可以作为市场上电子产品的备用电源，因为它价格低廉，循环寿命长，充电快，环境适应性强，且对环境无害。作为备用电源，电化学电容器主要用在如视频录像机、电视卫星接受器等仪器上。

3 主电源

电化学电容器作为主电源可以在瞬时完成充电，而且它的循环寿命比较长，常在数字时钟、照相机、录音机、便携式摄像机中做主电源。

4 替换电源

电化学电容器具有寿命长、循环效率高、使用范围广、自动放电速率和免维护等优点，可与太阳能电池、发光二极管结合，应用于太阳能手表、路标灯等物体上。

1.4. 电化学电容器的发展状况

电化学电容器的历史可以追溯到 18 世纪电化学界面的电容性质的发现，但双电层结构用于能量的存储仅仅是几十年的事。

1957 年，美国通用电气公司的 Becker 最早申请了关于电化学电容器的专利。

1978 年，日本 Matsushita 公司最早将电化学电容器推向市场。

进入 20 世纪 90 年代后，人们开始着手考虑电化学电容器和蓄电池联合使用，组成复合电源以满足电动车量和高性能脉冲系统的要求。

日本制定的“新阳光计划”，将电化学电容器列为核心研究项目，其研究单位主要有 Panasonic, Matsushita, NEC, Elna, Tokin 和 Murata 等公司。

1996 年欧共体开始实施 Joule3 框架工程，以开发电动车辆用的电化学电容器。

目前，在电化学电容器产业化方面，美国、日本、俄罗斯处于领先的位置，几乎占据了整个电化学电容器的市场。

我国在电化学电容器方面起步较晚，研究水平明显落后与日本俄罗斯，美国等国家。近年来，随着对电化学电容器的认识加深，国家和企业对电化学电容器研究的投入日益增大，越来越多的科研院所和高校投入到电化学电容器的研究的行列，研究水平也得到了长足的进步，但从整体来看，我国在电化学电容器研究领域明显落后与世界先进水平。

为适应市场的需求，电化学电容器将向着小体积，自放电低的趋势发展。

2. 正文

2.1. 核心创意

2.1.1. 超级电容器电极材料

我们选用碳材料作为超级电容器的电极材料。碳材料有其独特的物理和化学性质：1) 优良的导电性能；2) 较高的比表面积 ($1000\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$)；3) 良好的抗腐蚀性；4) 密度低，且高温下有较高的稳定性；5) 可控的孔结构；6) 相对价格较便宜^[1]。由于双电层电化学电容器主要是利用电极表面与电解液之间形成的双电层储存能量，充电时电荷就由电解液运载并存储于双电层中的原理，活性

炭表面积的大小将对碳电极存储电有较大的影响。根据双电层理论,电极表面的双电层电容约为 $25\mu\text{F}/\text{m}^2$,若比表面积为 $1000\text{m}^2/\text{g}$,则双电层电容器的比容量为 $200\text{F}/\text{g}$ 。这种较高的理论值使得人们对高比表面积的碳材料产生了极大的兴趣^[2]。

现在,作为双电层电容器碳电极材料的材料有:活性炭粉末、碳纳米管、碳气凝胶、纳米碳纤维以及一些有机物的碳化物等。

其中,碳纳米管是本次研究的重点。

近些年,随着纳米技术的不断发展,多孔碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)以其优异的性质逐渐为人们所重视。CNTs作为电化学电容器电极材料,具有其他电极材料无法比拟的优点。首先,CNTs良好的导电性使得电容器具有低等效串联电阻(ESR)和良好的功率特性;其次,CNTs的孔径都在中孔范围,在电容器的储电原理中中孔非常有利于双电层的形成,CNTs具有很高的比表面积利用率;由于CNTs的管间空隙相互连通,因此可以避免“死孔”现象,因此CNTs电容器具有良好的频率响应特性^[3]。

理想的CNTs是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体,根据管中碳原子层数的不同,CNTs可分为单壁碳纳米管(singlewalled nanotube, SWNT)和多壁碳纳米管(multiwalled nanotube, MWNT)。对多壁碳纳米管结构与其电化学容量之间关系的研究^[4]表明MWNT的结构与其容量有密切关系,比表面积与孔容成正比关系且孔径大多分布在 $30\sim 40\text{nm}$ 区域。在此区域的CNTs具有更大的电化学容量。从CNTs的外表结构分析来看,通常当管径为 $30\sim 40\text{nm}$,管长较短时,石墨化程度越低CNTs容量越大。而SWNT通常成束存在,且其管腔开口率低,形成双电层的有效表面积小,所以MWNT更适合用作双电层电容器的电极材料。

2.1.2. 碳极材料改性方法

提高超级电容器性能研究的重点是提高其电容量。目前,研究的主要方向集中在提高碳极材料的比表面积上,主要方法是在碳极材料合成工艺上的改良或对现有碳材料的改性。最基本的碳极材料改性方式是改变碳极材料的孔径分布。然而,单纯使用物理方法对碳极材料进行改性,电容量的提高是有限的。活性炭微球和活性碳纤维的实验表明,电容器电容和碳材料总表面积之间并不存在线性关系^{[5][6][7]}。超级电容器中可利用的电容量和在 t 趋向于0时可达到的电容量与电极材料孔径的关系如图表2^[8]。

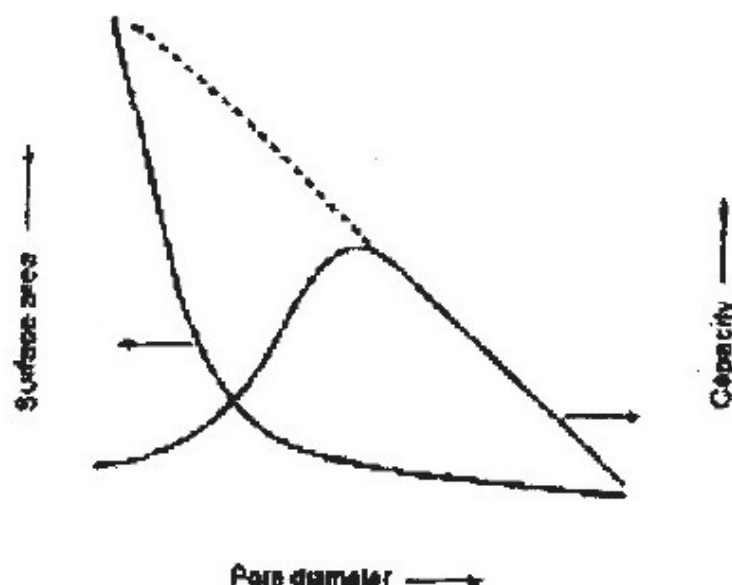


图 2 碳基电容器系统在 t 趋近于 0 时, 可能(虚线)和可达到(实线)电容量与电极材料孔径的关系

可见, 当时间常数趋向于 0 时, 只有在孔径分布合适时才有可能达到高容量。在电容器原理中, 对于中孔 ($2\sim 50\text{nm}$) 和大孔 ($>50\text{nm}$), 电解液能顺利进入并使碳极材料表面湿润且能在这样的表面上形成双电层。然而, 由于毛细管效应, 电解液很难进入微孔中使孔壁被电解液浸润。而在碳极材料颗粒的表面, 只有被浸润, 才能形成双电层。大多数活性炭材料中大孔所形成的表面积通常小于 $2\text{m}^2/\text{g}$, 与中孔和微孔表面积相比可忽略不计, 而总表面积通常也被分为微孔表面积和不包括微孔表面积在内的所谓外表面积, 所以, 一般来说, 孔径分布于 $2\sim 5\text{nm}$ 的中孔 (大于两个溶解离子的直径) 的数量决定了电容器的电容量大小^[9]。又有实验表明, 离子溶剂化后进入微孔 ($<2\text{nm}$) 也能提高超级电容器的电容量。因此, 传统的碳材料改性方式往往是通过氧化等方法, 找到微孔和中孔的最佳比例, 使得超级电容器的比电容达到最大值。

在具体实验中, 碳材料的改性方式通常分为两种: 热处理和化学处理, 如液相氧化法、气相氧化法、等离子体处理、惰性气体中进行热处理等^[10]。通过这些方式, 可以改变碳材料的表面状态、孔隙率、电导率、润湿率等性质。几种碳材料改性方式效果比较见图表 3。

方 法	结 果
液相氧化（如氧化性酸）	增加表面积和孔隙率，增加表面官能团的浓度，降低密度
气相氧化（如氧气、水蒸气）	增加表面积和孔隙率，增加表面官能团的浓度，降低密度
等离子体处理	增加表面积和孔隙率，增加表面官能团的浓度，提高润湿率，降低阻率，增加对氧化还原的催化活性
惰性气体中进行预处理	降低表面积和孔隙率，降低表面官能团的浓度，提高密度，结构更加石墨化
表面沉积（如纳米 RuO_2 ）	提高润湿率，降低内阻，增强反应催化活性

图表 3 碳材料改性方式效果比较

综上所述，传统的碳材料改性方式主要集中比表面积的提高上，到目前为止，通过改变碳材料本身结构而提高碳电极比表面面积的幅度已经达到极限。因此，我们从另外一个角度出发即改变电极极性从而提高超级电容器性能。

2.1.3. 表面氟化理论

目前，一般研究方法都是通过对活性电极的氧化和官能团的添加来优化电极的性能^{[11][12]}。

在对电极材料氧化处理的研究中，用硝酸氧化处理过的活性炭的比电容明显增大，随硝酸浓度的增大，活性炭的电容量在不断地增大，随着活化时间的加长，活性炭的电容量不断的下降。研究分析，是浓硝酸具有的强氧化性去除了碳电极中的无用杂质，使得活性炭的孔径增大，此外，由于碳原子的消除产生了新的孔，增大了表面的粗糙度，从而增大碳电极的表面积。再者，活性炭的表面氧化处理，增加了表面的含氧官能团： $-\text{COOH}$ ， $=\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{CO}$ ， $=\text{O}$ 等，这些官能团增加了活性炭的亲水性，有利于阴阳离子的吸附，而产生非法拉第行为，形成假电容。由此可见，电极的氧化对超级电容器性能提高有很大影响。

基于电极的氧化这一思路，我们把目光投向了氧化性更强的元素氟，通过对碳材料进行氟化来优化电极性能。

众所周知，氟是所有元素中电负性最大的，而范德华原子半径又是除氢以外最小的，而且原子极化率是最低的^[13]。H F C三种原子性质比较见图表 4。

元素	电离能 $/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	电子亲和能 $/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	原子极化率	范德华原子半径/ pm	电负性
H	1312.1	74.0	0.667	120	2.20
F	1681.1	332.6	0.557	147	3.98
C	1006.3	121.3	1.760	170	2.55

图表 4 原子性质比较

氟能与大多数含氢高分子聚合物反应，生成非常稳定的链状和环状的氟碳化合物。氟原子形成单键比碳原子与其他元素原子形成的单键键能都大，而且键

长较短。并且碳氟单键的键能和键长分别随着同一碳原子上取代的氟原子数目的增加而增大和缩短。在碳氟链中 C-F 键非常稳定, 当受到化学试剂或受到高温作用时, 分子中发生断裂的首先是 C-C 键而不是 C-F 键; 而且由于 C-F 键的作用, 使 C-F 键的距离缩短, 键能增加。

碳纳米管的氟化是通过打破碳层 π 键, 在不破坏碳纳米管管状结构的同时与表面碳原子结合形成C-F键的过程, 是修饰和控制碳纳米管物理化学性质最有效的方法之一, 这种方法能够显著改善碳纳米管的表面极性、导电性、吸附能力和电容性等性能^{[14][15]}。此外, 还能够通过表面C-F的亲核取代反应对碳纳米管表面进行进一步修饰^[16]。因此氟化碳纳米管(Fluorinated carbonnanotubes, F-CNTs)在做锂电池的阴极材料、固体润滑剂以及复合物的填充剂等众多领域具有重要的使用价值。

但是值得注意的一点, 在碳电极材料表面氧化程度增强的同时伴随着电容器电容量的急剧下降^{[17][18][19]}, 另外, 碳电极的氟化会导致多孔碳电极的比表面积减少, 因此, 为了保留电化学电容器原有的优良性能, 同时尽可能的提高电容器的电容量、比能量、比功率和电化学电容器的循环寿命, 实验对电化学电容器采取极微量氟化处理。实验研究发现, 电化学电容器的正极容量远远小于负极容量。因此氟化是针对碳电极材料正极的改良。

2.2. 可行性分析

在氟化碳纳米管(F-CNTs)的发展过程中, 已经出现了很多的氟化方法, 如直接氟化法、催化氟化法、氟源氟化法、等离子体法等。而对于超级电容器用电极材料的改性氟化, 其主要目标是对碳纳米管进行表面氟化。目前较为有效的表面改性方法有直接氟化法及等离子体法两种。我们将分别利用这两种方法对碳纳米管进行氟化, 并分别研究其表面结构、电化学性能以及对超级电容性能的影响, 从而选择出最有效的氟化方法, 利用此方法对超级电容电极材料进行改性并对超级电容性能进行对比研究。

直接氟化法制备 F-CNT是指采用氟气单质 F_2 或其他含氟元素气体(如 NF_3)的混合气体作为氟化剂, 在一定的条件下直接与碳材料发生反应的方法。是目前合成 F-CNTs 最主要的方法, 并且已经被应用于 F-CNTs 的大规模工业生产中^{[20][21]}。

此种方法的难点在于对反应过程的控制。不同的反应温度对生成物 F-CNTs 的结构以及氟化程度有着重要的影响。此外, 实验采用剧毒含氟气体, 且一般具有腐蚀性, 反应所需温度较高, 所以对实验设备的要求较高。

另一种方法为等离子体法制备 F-CNTs。等离子体法是指在真空条件下利用等离子体化的含氟气体作为氟源进行的氟化反应。氟源常采用 CF_4 等含有氟元素的气体及其混合物。这种方法是一种良好的表面修饰法, 而且简单、实用, 没有副产物, 无污染, 在室温下操作, 氟化时间较短, 耗能较少, 通过控制反应气的比例和流速、等离子体电弧放电的功率和暴露时间等便可得到不同性能的氟化碳^{[22][23][24]}。

本实验难点在与如何对氟进行等离子化。同时, 基于氟的毒性与腐蚀性及反应要求的真空条件, 此方法对实验设备也有一定的要求。

北航中法工程师学院材料实验室正在进行有关氟化的研究,对我们的氟化实验提供了很大的技术及设备支持。本项研究的后续试验将重点实践反应条件的控制。

2.3. 作品应用前景

1879 年, Helmholtz 发现了电解质界面的电容性质。1957 年, Becker 第一次提出了电化学电容器的概念, 并将一种高比表面积碳材料 (SSA) 镀在金属上, 以硫酸溶液作为电解液制成了这种储能元件。

1971 年, NEC(日本)公司在购买了标准石油公司(SOHIO)于 1962 年生产的一种工作电压为 6V, 以碳材料作电极的电容器的技术, 研发出了水电解质电容。这可以说是电化学电容器商业用途的一个开始。该公司从 1979 年开始一直生产超级电容器。并将该技术应用于电动汽车的电池启动系统, 开始了电化学电容的大规模的商业应用。

目前, 如无绳工具(螺丝刀)电动切割器上使用的双电层电容器已可用于市场上。超级电容器的目标市场是交通运输市场。早在 1996 年俄罗斯 Eltran 就研制出了采用纯电容器作电源的电动汽车样品, 采用 300 个电容串联, 可载 20 人, 充电一次可行驶 12km, 时速 25km。日前我国十五计划“863”电动车重大专项攻关中已将电动车用超级电容器的开发列入发展计划。预计超级电容器将在近期得到迅速发展。

而我们所研究探索的这种对超级电容器电极材料的新型改性方式, 将更大限度地优化超级电容器的性能, 以促进其它激发出更大的新市场。一个具有更高性能的超级电容, 拥有更高电容量, 功率和更短的充放电时间, 它完全能够替代现有的储能装置, 在交通业(公共汽车, 搬运车甚至轮椅等)和现代通讯领域内发挥重要作用。一些工业过程(如半导体, 化学, 制药工业)对电源的短暂终止和混乱非常敏感, 动辄引起巨大的损失。而电极被轻度氟化后的超级电容, 完全能够比传统超级电容更好地保护这些敏感负载。它能够对于这些应用提供更好的能量对功率的比率, 并缩减这类系统的成本, 使它们更加安全可靠。此外, 在军事和空间应用中氟化后的超级电容器也将发挥重要作用。比如在潜艇系统中的排水控制、发射运载火箭上强行引导控制传动器、雷管、脉冲激光中以及在燃料电池的动力响应中也都可以用超级电容器来激发。如果仅仅需要部分燃料电池的能量(如晚卜), 那么氟化后的超级电容器就提供基本负载, 燃料电池其它的辅助系统(泵、压缩机)就可关闭, 这将更高地提高其效率。

2.4. 作品研究意义

近期, 对超级电容器改良的热点集中在对碳电极材料孔径的控制上。作为目前商品化程度最高, 制备技术最成熟的电极材料, 碳在饱受赞誉的同时有着比能量低的缺点。为了提高它的比能量, 我们的实验从一个全新而高效的角度改善碳电极材料孔径分布, 这不但有较大的理论意义, 也有非常广阔的实际应用前景。

【参考文献】

-
- [1] Elizbieta Frackowiak, Francois Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Pergamon*. 22 July 2000.
- [2] 李现红, 碳材料在超级电容器中的应用, 2009.05.01.。
- [3] 邓梅根, 电化学电容器电极材料研究, 2009.10.。
- [4] 江奇, 刘宝春等, 多壁碳纳米管结构与其电化学容量之间关系的研究, 化学学报, 2002.。
- [5] Gamby J., Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. & Chesneau M. Studies and characterization of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources* 101, 109–116 (2001).
- [6] Shi H.. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim. Acta* 41, 1633–1639 (1995).
- [7] Qu D. & Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *J. Power Sources* 74, 99–107 (1998).
- [8] 刘晨光, 刘敏, 王茂章等。电化学电容器中炭电极的研究及开发, 新型炭材料, 2002(2): 64. 66 页。
- [9] Fuertes, A. B., Lota, G., Centeno, T. A. & Frackowiak, E. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochim. Acta* 50, 2799 (2005).
- [10] Saliger R., Fischer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 81.85P
- [11] KOBE.K.A, OSAKA.T.K, SUI.TA.YI . Double layer capacitor with high capacitance carbonaceous material electrodes [P]. US: 5430606 1995-07-04 .
- [12] 松村雄次, 超级活性炭的开发[J], 化学与工业, 1990, 43 (3): 3 58
- [13] 梁治齐, 陈溥。氟表面活性剂[M]。北京: 中国轻工业出版社, 2005.。
- [14] Shulga Y. M., Tien T. C., Huang C. C., et al. XPS Study of fluorinated carbon multi-walled nanotubes [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, 160(1-3): 22-28.
- [15] 董振华, 朱靖, 刘洋等。功能化碳纳米管的应用研究进展[J]。化工新型材料, 2010, 38(12) : 14-15
- [16] Khabashesku V. N., Billups W. E., Margrave J. L.. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions [J]. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1087-1095.
- [17] YOSHI DA A, TANAHASHI I , NISHI NO A Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers[J] *Carbon* , 1990 , 28 : 611
- [18] HI RATS KA K, SANANA Y, MORI MOTO T .Evaluation of activated carbon electrodes for electric double layer capacitors using an organic electrolyte solution[J]. *Denki Kagaku* , 1991 , 59(7): 607
- [19] LIU X., MOMMA T., OSAKA T., Improvement of active carbon fiber electrode for electric double layer capacitor by electrochemical redox pretreatment[J]. *Denki Kagaku* , 1996 , 64 : 143

-
- [20] Mickelson E.T., Rinzler A.G., Smalley R.E., et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 296(1-2):188-194
- [21] Lee Y.S., Cho T.H., Lee B.K., et al. Surface properties of fluorinated carbon single-walled nanotubes [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 120(2):99-104.
- [22] Yokomichi H., Hayshi T., Amano T., et al. Preparation of fluorinated amorphous carbon thin films [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 227-230(1):641-644
- [23] Bottani C.E., Lamperti A., Nobili L., et al. Structure and mechanical properties of PACVD fluorinated amorphous carbon films [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 433(1-2):149-154.
- [24] Pirau L, Bayot V, Issi J P, et al. Electrical and thermal properties of fluorine-intercalated graphite fibers[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(8):4961-4969.