

水蒸气二氧化碳共活化制备聚苯胺基活性碳 在离子液体超级电容器中的应用

刘超, 李世林, 高宏权, 周海涛

(江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 通过水蒸气二氧化碳($\text{H}_2\text{O}(\text{gas})-\text{CO}_2$)共活化的物理活化方法制备聚苯胺基活性碳被广泛应用于商业活性碳的规模化生产, 相比于化学活化方法, 该方法制备的活化产物无活化剂残留、清洗简单且工艺过程环保。以聚苯胺为原料, 探究了 $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ 的量和 CO_2 分压对活化产物的影响。采用氮气吸/脱附、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等表征手段系统研究了活性碳的孔径分布及孔道结构, 采用电化学工作站研究了活性碳作为离子液体电容器电极材料的电化学性能。当 $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ 和碳化产物的质量比为4:1、 CO_2 分压为0.6时, 所制备活性碳的比表面积和孔体积可分别达到 $2357 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该样品具有丰富的中孔和大孔结构, 且中孔比表面积占总比表面积的比率约为40%。采用离子电解液时, 该样品作为电容器的电极材料具有较高的容量, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下容量可达 $203 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 并拥有优异的倍率性能以及良好的循环稳定性, 在10 000次循环($5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)后具有91%的容量保持率。采用有机电解液时, 其在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下容量可达 $134 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下容量保持率达100%。该活性碳在离子电解液和有机电解液中均具有的优异电化学性能, 可归因于其丰富的中孔和大孔结构极大地减少了离子迁移阻力, 从而提升了其倍率性能和在离子电解液中的循环性能。

关键词: $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})-\text{CO}_2$ 共活化; 聚苯胺基活性碳; 超级电容器; 离子电解液; 有机电解液

中图分类号: TM242; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)04-0308-06

Preparation and Application of $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})-\text{CO}_2$ Co-Activated Polyaniline-Based Carbon Materials for Ionic Liquid Supercapacitor

LIU Chao, LI Shilin, GAO Hongquan, ZHOU Haitao

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The preparation of polyaniline-based activated carbon by $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})-\text{CO}_2$ co-activation has been successfully applied to the preparation of commercial activated carbon. Compared with the chemical activation method, the product prepared by this physical activation method has no residue of activator, and the cleaning and environmental friendly. In this work, we used the polyaniline as the raw material, and explored the effect of the amount of $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ and the partial pressure of CO_2 on the activated product. The pore size distribution and space structure of activated carbon were studied by means of N_2 adsorption and desorption, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical performance of activated carbon as electrode materials of ionic liquid capacitor was studied by electrochemical workstation. When the mass ratio of $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})$ to the carbonized product is 4:1, the partial pressure of the CO_2 is 0.6, the specific surface area and the pore volume of activated carbon reaches $2357 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. In addition, the sample has a mesopores and macropores-rich structure, and the ratio of the mesopore specific surface area to the total specific surface area is about 40%. In ionic liquid electrolyte, the activated carbon used as electrode material of super capacitor has a high capacitance of $203 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and has a capacitance retention of 91% after 10 000 cycles ($5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), which shows excellent rate performance and good cycle stability. When the organic electrolyte was used, the capacitance of sample is $134 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and the capacitance retention is 100% at the current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. The excellent electrochemical performance of activated carbon in the ionic liquid electrolyte and organ-

收稿日期: 2019-09-05 修回日期: 2019-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51702131, 51774151);
江苏省自然科学基金项目(SBK 2017041705); 江苏大
学绿色材料与冶金研究院科研启动基金项目(5501670
001, 5501670002, 4111220019)

第一作者: 刘超, 男, 1993年生, 硕士研究生

通讯作者: 周海涛, 男, 1985年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: haitao19850@ujs.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201909007

ic electrolyte is due to the unique mesopores and macropores-rich structure, which greatly reduces the ion transport resistance, thus improving the rate performance and cycle stability in ionic liquid electrolyte.

Key words: H₂O(gas)-CO₂ co-activation; polyaniline-based activated carbon; supercapacitors; ionic liquid electrolyte; organic electrolyte

1 前言

超级电容器是一种安全环保的储能器件,目前被广泛应用于交通运输和工业等领域^[1-6]。超级电容器具有非常高的功率密度和超长的循环寿命,虽然能量密度较低,但其整个使用寿命周期中所储存的能量远高于其他储能器件。电极材料决定着超级电容器的电化学性能,其中活性碳是应用最为广泛的电极材料,与其它电极材料,如金属氧化物^[7,8]、石墨烯^[9,10]、碳纳米管^[11,12]、导电聚合物^[13,14]等相比,其具有来源广泛、成本低等显著优点,目前已被广泛应用于商业超级电容器^[15-18]。

活性碳的制备方法决定了以活性碳为电极材料的超级电容器的电化学性能。目前,化学活化和物理活化是最常用的活性碳制备方法,化学活化的活化剂一般采用 ZnCl₂、KOH、H₃PO₄、FeCl₃ 等;物理活化一般采用 H₂O(gas)、CO₂ 作为活化剂。相比于物理活化,采用化学活化制备活性碳的工艺较为复杂、成本较高,且需要用盐酸洗涤活化产物以除去残余的活化剂;此外,在化学活化过程中,活化剂会腐蚀仪器和设备。因此,采用物理活化制备活性碳是目前商业领域中最为常用的工艺。

活性碳孔径的优化可以极大地提高以活性碳为电极材料的超级电容器的综合电化学性能。对于有机电解液四乙基四氟硼酸铵/乙腈(TEABF₄/AN)而言,早在2006年,Yury 团队^[19]发现当活性碳平均孔径接近0.7 nm、略大于四乙基胺离子(TEA⁺)的直径时,电容器归一化电容达到最大。而对于粘度较高、离子迁移较困难的离子电解液1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸(EMIMBF₄)而言,挪威科技大学陈德团队^[20]发现活性碳孔径为离子尺寸的2~3.5倍时,电容器的综合电化学性能有很大的提高。此外,活性碳大孔骨架上均匀分布着小介孔和亚微孔,可减少离子扩散距离,降低离子运输阻力,从而进一步提高超级电容器的综合电化学性能^[21]。因此,除了比表面积外,活性碳的孔体积和孔径分布对超级电容器的电化学性能也有很大影响。活性碳丰富的介孔结构可降低离子扩散阻力,提高超级电容器的倍率性能;较大的孔体积能够吸附更多的离子,增加超级电容器的容量^[22,23]。

本文采用 H₂O(gas)-CO₂ 共活化法制备了多级孔道结构的活性碳。该活性碳具有丰富的大孔和中孔结构,有利于电解液离子的运输,可减少离子运输阻力,因此以活性碳为电极材料的超级电容器采用离子电解液和有

机电解液均具有优异的倍率性能、循环性能以及较高的容量。在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下,电容器采用离子电解液和有机电解液的容量分别为 203 和 140 F·g⁻¹,对应的能量密度为 167 和 62 Wh·kg⁻¹。

2 实验

2.1 材料制备

聚苯胺(PANI)纳米纤维前驱体是以苯胺单体为原料,采用快速混合的方法制备而来的^[22-24]。将苯胺单体(国药集团化学试剂有限公司,纯度大于99.5%)溶于 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液,配制成浓度为 30 g·L⁻¹ 的苯胺溶液,采用搅拌的方式使其混合均匀。过硫酸铵(国药集团化学试剂有限公司,纯度大于98%)溶于 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液,配制成浓度为 18.4 g·L⁻¹ 的过硫酸铵溶液,同样采用搅拌的方式使其混合均匀。将苯胺溶液和过硫酸铵溶液以体积比 1:1 进行混合,在 400 r·min⁻¹ 的转速下搅拌混合 20 min 后,用滤纸过滤出所得产物 PANI,采用去离子水洗涤产物至 pH=7,之后将洗涤后的产物放置在温度为 60 °C 的烘箱中干燥 12 h。然后将干燥后的样品 PANI 经研磨后放入镍坩锅中,并将镍坩锅水平放置在石英管式炉中,在氩气(Ar)流量为 100 mL·min⁻¹ 的环境下进行碳化,炉子的加热速率设定为 10 °C·min⁻¹,在 650 °C 温度下保温 2 h,得到碳化产物。将碳化的 PANI 研磨 10 min 后放置于镍舟中,并将镍舟放置在氮气(N₂)流量为 100 mL·min⁻¹ 的石英管式炉中,对碳化产物进行活化,管式炉的加热速率设定为 10 °C·min⁻¹,当管式炉温度达到 800 °C 时,开始向石英管式炉中通入 H₂O(gas),使得 H₂O(gas)/碳化产物的质量比为 2:6,加热速率为 5 °C·min⁻¹。当管式炉温度达到 950 °C 时,停止通入 H₂O(gas),CO₂ 分别在分压值(CO₂ 气体流量/总气体流量)为 0, 0.4, 0.6 和 0.8 的条件下通入,在 950 °C 温度下保温 1 h 后停止通入 CO₂ 并开始降温至室温,最终获得活化产物。

纳米海绵碳(carbon nanosponge materials, CNSs)是通过以 PANI 为原料、以碱(KOH)为活化剂的典型化学活化方法制备的^[20]。PANI 的制备工艺和碳化工艺与上述方法相同,之后按照 KOH:碳化产物为 4:1 的质量比在 Ar 流量为 100 mL·min⁻¹ 的石英管式炉中进行活化,管式炉的加热速率设定为 10 °C·min⁻¹,当管式炉温度达到 850 °C 时保温 1 h,冷却至室温取出样品,之后经

1 mol · L⁻¹ HCl 洗涤后得到最终样品。

2.2 材料表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-71F) 和透射电子显微镜 (TEM, FEVTS20 显微镜) 表征活性碳的微观结构和形貌。采用 N₂ 吸/脱附测试仪器 (MicrotracBEL, BELSORP-MAX) 分析活性碳的比表面积、孔径分布和孔体积等信息。

2.3 电化学测试

将活性碳、导电炭黑 (Super-P)、聚四氟乙烯粘合剂 (PTFE, solvay) 以 85 : 8 : 7 的质量比研磨混合, 充分研磨后将混合物通过热辊压机在 80 °C 的温度下压制成片层形状, 将片层混合物平铺在涂碳铝箔上, 在 6 MPa 的压力下压制 2 min 使混合物牢固粘贴在涂碳铝箔上, 然后用裁片机将其裁成直径为 12 mm 的圆形极片 (活性碳的负载量约为 2 mg · cm⁻²)。将极片放置在温度为 120 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 然后在 Ar 手套箱中进行扣式超级电容器组装。当采用离子电解液 EMIMBF₄ 时, 隔膜采用聚酰亚胺隔膜; 当采用有机电解液 TEABF₄/AN 时, 隔膜采用 TF4535 纤维素隔膜。组装成 2025 扣式超级电容器来进行电化学性能测试, Ar 手套箱中水和氧浓度为 1 × 10⁻⁵。制备的扣式超级电容器在测试前放置 12 h。

使用 8 通道电池分析仪 (BTS-5V6A, neware) 在室温 (T = 25 °C) 下进行恒电流充放电测试。采用普林斯顿电化学工作站 (PARSTAT MC, ametek) 测量电化学交流阻抗 (EIS) 图谱和循环伏安 (CV) 曲线。根据 $C = (i\Delta t) \cdot (m\Delta V)^{-1}$ 进行比容量计算, i 为电流大小, Δt 为放电过程的持续时间, m 为电极材料中活性碳的质量, ΔV 为放电过程中的电压变化。在充放电测试过程中新威测试仪会自动测量出能量密度。

3 结果和讨论

3.1 孔道结构表征

通过调节 H₂O(gas) 的量和 CO₂ 的分压制备的一系列活性碳, 所有样品以活化过程中 H₂O(gas) 的量和 CO₂ 的分压进行命名。例如, 416 样品表示 H₂O(gas) 与 PANI 碳化产物的质量比为 4 : 1, CO₂ 气体流量占总气体流量的比值为 0.6。为了探究 H₂O(gas) 不同的量对活化产物的影响, 将 H₂O(gas) 与 PANI 碳化产物的比值从 2 一直调至 6, 发现当比值为 4 时, 活化产物的比表面积和孔体积同时达到最大。因此, 后续固定 H₂O(gas) 与 PANI 碳化产物的比值为 4, 研究 CO₂ 的分压对活化产物的影响, 发现当 CO₂ 分压为 0.6 时, 活化产物比表面积达到最大值, 所有样品的详细参数信息列于表 1。由表 1 可知, 随着 H₂O(gas) 与 PANI 碳化产物质量比的增加, 活化产物比表面积逐渐增加, 当比值为 4 时达到最大值, 然后逐渐降低。如图 1c 和 1d 所示, N₂ 吸附/脱附曲线显示在相对压力大于 0.9 时, 所有样品的吸附值均会陡然增加, 这意味着所有样品均具有丰富的大孔。通过非局部密度泛函理论 (NLDFT, Tarazona) 在假定孔为狭缝孔结构的情况下绘制了样品的孔径分布曲线 (PSD 曲线, 图 1e 和 1f), 所有样品均在 1~2 nm 的微孔区具有较高的峰。结果表明, 当增加 H₂O(gas) 的量时, H₂O(gas) 对碳化产物的刻蚀程度逐渐增加, 当 H₂O(gas) 与 PANI 碳化产物的质量比为 4 时, 刻蚀效果最好。随着 H₂O(gas) 的量继续增加, 多孔结构逐渐被蚀刻掉, 导致比表面积和孔体积减少。固定 H₂O(gas) 与 PANI 碳化产物的质量比为 4, 调节 CO₂ 的分压, 结果表明, 随着 CO₂ 的分压的增加, 样品的比表面积先增加后下降, 当 CO₂

表 1 由氮气吸附/脱附曲线计算得到的全部样品的孔道结构数据

Table 1 Pores structure data for all the samples calculated from N₂ adsorption/desorption curves

| Samples | BET SSA/ (m ² · g ⁻¹) | BJH mesopores SSA/ (m ² · g ⁻¹) and ratio/% | Micropores SSA ratio/% | Average pore size/nm | NLDFT pore volume /(cm ³ · g ⁻¹) |
|---------|---|---|---------------------------|-------------------------|--|
| 210 | 1716.8 | 334.6(19.5) | 80.5 | 2.128 | 0.913 |
| 310 | 1237.8 | 319.0(25.8) | 74.2 | 2.293 | 0.656 |
| 410 | 1946.7 | 634.7(32.6) | 67.4 | 2.636 | 1.205 |
| 414 | 2071.9 | 848.2(40.9) | 59.1 | 2.981 | 1.461 |
| 416 | 2357.7 | 1070.3(45.4) | 54.6 | 3.125 | 1.768 |
| 418 | 1900.8 | 785.3(41.3) | 58.7 | 2.998 | 1.425 |
| 510 | 1925.1 | 737.9(38.3) | 61.7 | 2.873 | 1.321 |
| 610 | 1742.4 | 869.0(49.9) | 50.1 | 3.355 | 1.461 |
| CNSs | 2734.4 | 809.0(29.6) | 70.4 | 2.530 | 1.610 |

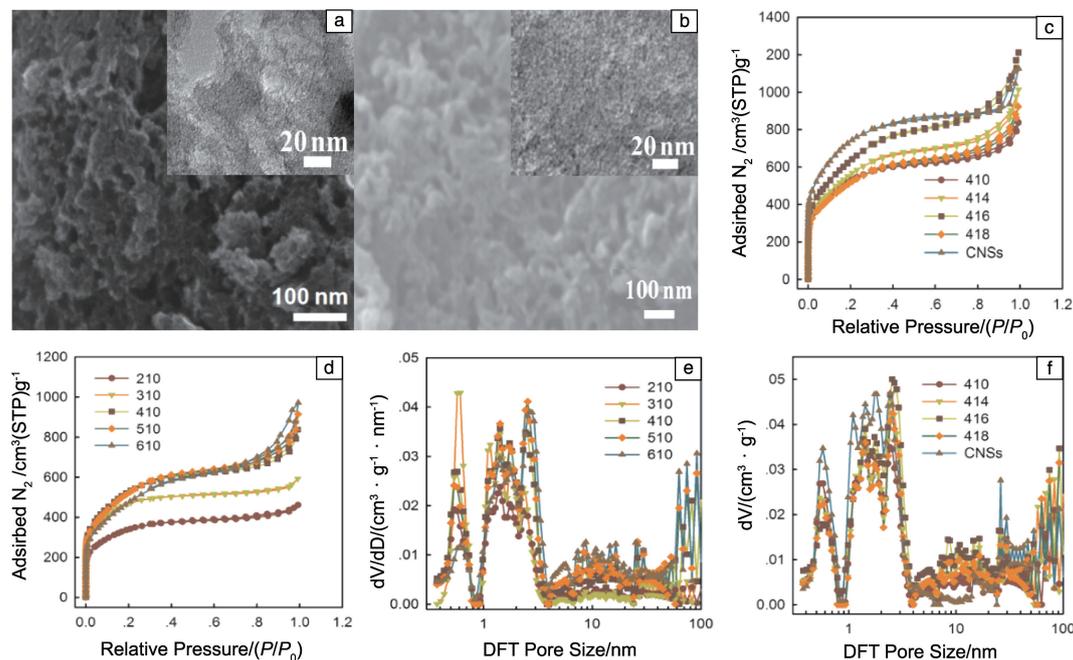


图1 416样品(a)和CNSs样品(b)的SEM和TEM照片,样品的 N_2 吸附/脱附曲线(c, d)和孔径分布曲线(e, f)

Fig. 1 SEM and TEM images of sample 416 (a) and CNSs (b), N_2 adsorption/desorption curves (c, d) and pore size distribution curves (e, f) of samples

的分压为 0.6 时,样品的比表面积和孔容同时达到最大值($2357.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.768 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。由此可知,样品 416 具有最佳孔道结构,其形貌如图 1a 所示,样品具有丰富的大孔和中孔结构,且微孔均匀地分布在大孔和中孔框架上。孔径分布曲线表明该样品大部分孔径分布在 0.6 nm 处和 1~3 nm 之间,并且存在大量 10 nm 以上的孔(图 1e 和 1f)。相比于碱活化制备的 CNSs 样品(图 1b), $\text{H}_2\text{O}(\text{gas})-\text{CO}_2$ 共活化制备的样品具有更少的微孔以及更丰富的介孔和大孔,这与 SEM 和 TEM 的测试结果一致。416 样品的平均孔径可达 3.13 nm,高于 CNSs 样品的 2.5 nm,且远高于绝大多数论文中所报导的活性碳的平均孔径。

3.2 电化学性能测试

以 416 样品为电极材料,组装扣式超级电容器,采用离子电解液(EMIMBF_4)进行电化学性能测试。图 2a 中充放电曲线呈现规则的等腰三角形形状,表明该样品具有良好的电容行为,其在 0.2, 0.5, 1, 2, 5 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量分别为 174, 165, 159, 152, 140 和 $129 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (基于活性碳的质量)。扫描速率为 $10 \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 测试曲线呈现较为规则的矩形,也证明了该样品具有良好的电容行为(图 2b)。进一步根据不同电流密度下的恒电流放电曲线计算了所有样品的比容量,如图 2c 所示,结果显示所有样品均具有优良的倍率性能,410、414、416、418 和 CNSs 样品在

$0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的比容量分别为 137, 172, 204, 147 和 $203 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,416 样品的比容量为 $129 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 64%。对 416 和 CNSs 样品进行了 EIS 测试(图 2d),结果显示两个样品在低频区域拟合曲线均为一条角度接近 90° 的直线,同样表明这两种样品具有理想的电容行为。然而,相比于 416 样品,CNSs 样品在高频区具有较大的电阻,这是由于 CNSs 样品的中孔含量相对较少,离子运输阻力较大,进一步证明了丰富的中孔和大孔结构可以降低离子运输阻力。416 样品在电流密度为 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的循环稳定性测试结果如图 2e 所示,结果表明该样品具有良好的循环稳定性,经过 10 000 次循环后容量保持率为 95%,在整个测试过程中库仑效率保持在 100% 左右。这进一步证明丰富的中孔和大孔结构有利于高粘度离子电解液的储存,减少电解质离子的迁移距离,并有利于离子在吸/脱附过程中在孔隙内的进出。

当采用有机电解液(TEABF_4/AN)作为超级电容器的电解液时,416 样品仍然具有良好的电化学性能。在 1, 2, 5 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下 416 样品的比容量分别为 134, 133, 132 和 $132 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 3a 中的充放电曲线同样呈现出规则的等腰三角形形状,表明该样品具有良好的电容行为。较小的电压降意味着较小的内部电阻。在不同扫描速率($10 \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)下,416 样品的 CV 曲线呈现出蝶形,表明在采用有机电解液时该样品同样具有良

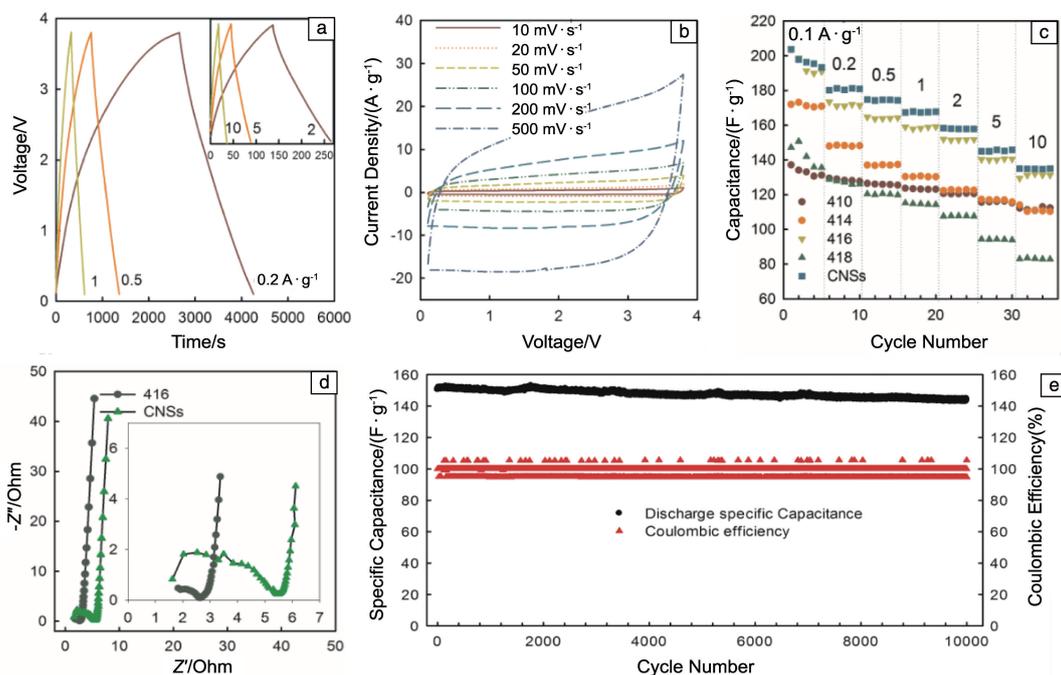


图2 样品在离子电解液中的电化学性能: (a)416 样品在不同电流密度下的充放电曲线, (b)416 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线, (c) 样品在不同电流密度下的比容量, (d)416 和 CNSs 样品的交流阻抗图, (e)416 样品在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能测试

Fig. 2 The electrochemical performance of samples in ionic liquid electrolyte: (a) charge-discharge curves of 416 sample at different current densities, (b) CV curves of 416 sample at different scan rates, (c) specific capacitance of samples at different current densities, (d) impedance of 416 and CNSs samples, (e) cycling stability of 416 sample at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

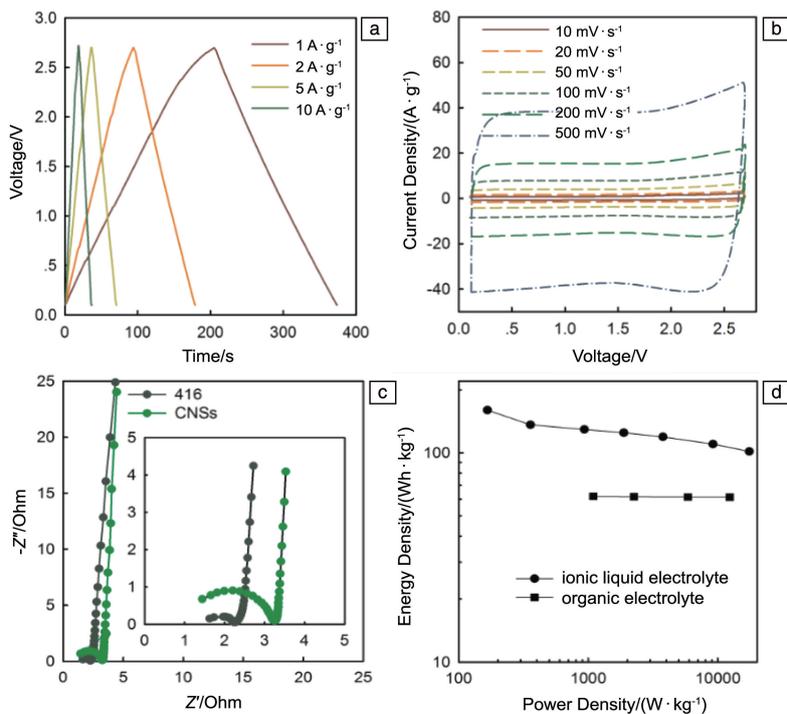


图3 样品在有机电解液中的电化学性能: (a)416 样品在不同电流密度下的充放电曲线, (b)416 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线, (c)416 和 CNSs 样品的交流阻抗图; 采用离子电解液和有机电解液时 416 样品的阿贡曲线(d)

Fig. 3 The electrochemical performance of samples in organic electrolyte: (a) charge-discharge curves of 416 sample at different current densities, (b) CV curves of 416 sample at different scan rates, (c) impedance of 416 and CNSs samples; argon curves of 416 sample in ionic liquid electrolyte and organic electrolyte (d)

好的电容行为(图3b)。此外, EIS 测试结果表明416样品相比CNSs样品在高频区具有较小的内阻(图3c)。416样品在离子电解液和有机电解液中的阿贡曲线如图3d所示, 该样品在离子电解液和有机电解液中的能量密度分别为160和62 Wh·kg⁻¹, 当功率密度达到10 000 W·kg⁻¹以上时, 能量密度分别达到103和61 Wh·kg⁻¹。

4 结论

本文采用H₂O(gas)-CO₂共活化法成功制备了具有丰富中孔和大孔结构的活性碳。相比于化学活化方法, H₂O(gas)-CO₂共活化方法更加环保, 活化产物无需酸洗, 且不含活化剂残留。所得活性碳呈现出多级孔道结构, 微孔均匀分布在中孔和大孔框架上, 且具有较大的孔体积。具有多级孔道结构的活性碳有助于提高超级电容器的综合性能, 丰富的中孔和大孔结构可以极大地降低离子的传输阻力, 提高活性碳的倍率性能和循环稳定性。此外, 较大的孔体积可以吸附更多的电解质离子, 从而增加以活性碳为电极材料的超级电容器的比容量。该活性碳在离子电解液和有机电解液中的比容量分别为203(0.1 A·g⁻¹)和134 F·g⁻¹(1 A·g⁻¹), 能量密度分别为160和62 Wh·kg⁻¹, 在离子电解液中循环10 000次后的容量保持率为95%。

参考文献 References

- [1] PATRICE S, YURY G. World Scientific[J], 2009: 320-329.
- [2] MILLER J R, SIMON P. Science[J], 2008, 321(5889): 651-652.
- [3] KÖTZ R, CARLEN M. Electrochimica Acta[J], 2000, 45(15/16): 2483-2498.
- [4] MILLER J R, BURKE A F. Electrochemical Society Interface[J], 2008, 17(1): 53-57.
- [5] 麻伍军, 陈少华, 朱美芳. 中国材料进展[J], 2016, 35(2): 21-25.
MA W J, CHEN S H, ZHU M F. Materials China[J], 2016, 35(2): 21-25.
- [6] 袁豪, 潘辉, 朱申敏. 中国材料进展[J], 2019, 38(5): 440-449.
YUAN H, PAN H, ZHU S M. Materials China[J], 2019, 38(5): 440-449.
- [7] JIANG H, MA J, LI C. Advanced Materials[J], 2012, 24(30): 4197-4202.
- [8] WEI W, CUI X, CHEN W, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2011, 40: 1697-1721.
- [9] WANG Y, SHI Z, HUANG Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2009, 113(30): 13103-13107.
- [10] ZHANG L L, ZHOU R, ZHAO X. Journal of Materials Chemistry[J], 2010, 20(29): 5983-5992.
- [11] KAEMPGEN M, CHAN C K, MA J, *et al.* Nano Letters[J], 2009, 9(5): 1872-1876.
- [12] FUTABA D N, HATA K, YAMADA T, *et al.* Nature Materials[J], 2006, 5(12): 987-994.
- [13] GUO H T, HE W N, LU Y, *et al.* Carbon[J], 2015, 92: 133-141.
- [14] HUANG Y, TAO J, MENG W, *et al.* Nano Energy[J], 2015, 11: 518-525.
- [15] ZHANG L L, ZHAO X. Chemical Society Reviews[J], 2009, 38: 2520-2531.
- [16] FRACKOWIAK E. Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2007, 9(15): 1774-1785.
- [17] GAMBY J, TABERNA P, SIMON P, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2001, 101: 109-116.
- [18] WANG X, LI Y, LOU F, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(38): 23859-23865.
- [19] LARGEOT C, PORTET C, CHMIOLA J, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2008, 130(9): 2730-2731.
- [20] WANG X, ZHOU H, SHERIDAN E, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9: 232-239.
- [21] WANG X, ZHOU H, LOU F, *et al.* ChemSusChem[J], 2016, 9(21): 3093-3101.
- [22] ZHOU H, LIU C, WU J C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7: 9708-9715.
- [23] LIU C, WU J C, ZHOU H, *et al.* Molecules[J], 2019, 24(14): 2589.
- [24] GAO B., ZHOU H, YANG J. Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5: 524-528.

(编辑 费蒙飞)