

惰性盐辅助合成介孔石墨化碳片及其电容性能

曹卫国¹ 高 伟^{*2} 彭于怀¹ 骆艳华¹ 潘 峰^{*,1,3}

(¹ 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

(² 大连理工大学化工机械学院, 大连 116024)

(³ 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 南京 210094)

摘要: 以惰性盐 KCl 为模板、硝酸镍为金属催化剂镍源、葡萄糖为碳源, 通过碳化处理制备了介孔石墨化碳片。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线衍射仪和比表面测试仪对介孔石墨化碳片进行了表征。探讨了碳片形成的机理, 采用三电极测试体系研究了介孔石墨化碳片电极材料的电化学性能。结果表明, 10 g KCl 制备的碳片比表面积最大 ($989 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中, 当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容达到 $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度达到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容维持在 $148 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示了电极具有较好的倍率性能; 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 2 000 次循环充放电测试后电容没有发生衰减, 展示了在超级电容器方面的应用潜力。

关键词: 惰性盐; 介孔; 碳片; 电极材料; 超级电容器

中图分类号: O648 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)08-1741-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.246

Mesoporous Graphitized Carbon Sheets: Inert Salt Assisted Preparation and Electrochemical Capacitance

CAO Wei-Guo¹ GAO Wei^{*2} PENG Yu-Huai¹ LUO Yan-Hua¹ PAN Feng^{*,1,3}

(¹ School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(² School of Chemical Machinery, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

(³ National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China)

Abstract: With assistance of the inert salt KCl, two-dimensional mesoporous graphitized carbon sheets were synthesized by using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as the metal catalyst and glucose as the carbon source. The morphology and structure of the title sheets were investigated by using the X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption. The formation mechanism of the title sheets was suggested. The electrochemical performances of the title sheets as the electrode materials for supercapacitors were also studied. The results show that the specific surface area of the title sheets is as high as $989 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ when using 10 g KCl. The electrode shows a high capacitance of $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte and a good rate capability with a capacitance retention of 80% at $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ vs. $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. It also delivers an excellent cycling stability without capacitance fading over 2 000 cycles.

Key words: inert salt; mesoporous; carbon sheet; electrode material; supercapacitor

收稿日期: 2014-02-17。收修稿日期: 2014-04-07。

国家自然科学基金(No.51372117)、江苏高校优势学科建设工程(PAPD)资助项目、江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX13_028)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: panfengiem@njut.edu.cn; gaowei07@mail.ustc.edu.cn

随着经济、社会的快速发展,人类对能源的需求也日益增多,一些新能源技术相继被开发,如风能、太阳能、潮汐能等。但是由于自然原因,这些能源的生产不是连续的,为此需要一些新的储能设备将这些能源储存起来^[1]。

超级电容器是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能元件,具有和电池接近的能量密度,同时其功率密度、循环寿命、充放电效率又能和传统电容器相媲美^[2-3]。超级电容器的性能很大程度上取决于电极材料的性能,碳基电极材料是超级电容器电极材料研究最为成熟的一种,由于其充放电稳定且价格低廉,因此成为目前产品化最为成功的电极材料^[4-7]。用于超级电容的碳材料主要有活性炭、碳纳米管、石墨烯等。其中活性炭具有较高的比表面积,但是其内部存在大量的微孔,导致电解液难以接触,实际利用率较小。因此,容量一般只为其理论值的 10%~20%^[8];碳纳米管具有较好的导电性,但是其内表面也很难利用,而且碳纳米管的价格也较高,这就限制了其广泛应用^[9-10];二维石墨烯具有较高的比表面积和高的导电性,但是石墨烯制备的工艺复杂且容易团聚,这造成石墨烯材料的电容一般为 100~200 F·g⁻¹^[11-13]。石墨烯的发现展示了二维材料在储能领域有着潜在的前景,碳纳米片具有二维结构且具有较高的比表面积,在超级电容器领域显示了优越的性能^[14-15],碳纳米片的制备方法主要有化学气相沉积法^[16]、自组合法^[17]、模板法等^[18-19],但是这些方法都比较繁琐且性价比不高。此外,导电性和比表面积是碳材料用于能源领域的两个主要因素。因此,通过简单的手段制备具有高比表面积和导电性的新型碳材料仍然是非常有必要的。

本工作设计了一种简单制备介孔石墨化碳片的方法,借助惰性盐 KCl 为模板,葡萄糖为碳源,单质镍为催化剂原位合成了具有较高比表面积和导电性的介孔石墨化碳片。介孔石墨化碳片的比表面积可以通过 KCl 的用量调控,将制备的介孔石墨化碳片制备成电极表现出优异的电容特性和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,西陇化工股份有限公司);葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氯化钾(KCl, 分析纯,南京化工试剂有限公司);盐酸(HCl, 分析纯,南京化工试剂有限公

司);实验用水均为一次蒸馏水。

1.2 石墨化碳片的制备

称取 0.52 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;2.0 g 葡萄糖与不同质量的 KCl(5、7 和 10 g)放入研钵中,加入 10 mL 蒸馏水使硝酸镍和葡萄糖形成糊状物,研磨好后放入烘箱中进行烘干,然后放入管式炉,在氩气氛围下,以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行程序升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行碳化,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 2 h,然后冷却至室温。将煅烧后的产物用水洗涤除去 KCl,然后放入 37wt% HCl 中进行水热 24 h 除去单质镍,最后将反应产物用蒸馏水洗涤至中性并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥。

为了探讨 KCl 作用,我们在合成过程中不添加 KCl,采用同样的配方和热处理工艺制备碳材料。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相进行分析,仪器型号为 Philips X'Pro,采用铜靶($\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 0.154\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA);采用场发射扫描电镜(FESEM)对样品进行形貌分析,仪器型号 Hitachi S-4800。使用透射电镜对样品进行结构表征,低分辨电镜型号为 JEOL-1011,高分辨率电镜型号为 JEOL-2100;Raman 光谱在日本 Horiba 的 LabRAM Aramis 型号共聚焦拉曼光谱仪上进行;用 Micromeritics ASAP 3020 N_2 吸附仪在 77K 条件下进行样品的比表面积和孔分布测试,采用 BET 方法进行比表面积计算,孔分布曲线用 BJH 中孔方法以脱附分支进行计算,测定前样品均于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气处理 4 h。

1.4 电化学性能测试

将活性材料、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(5wt% PTFE)按质量比为 90:5:5 比例混合均匀后涂敷在泡沫镍集流体上,涂覆完后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h,然后在 10 MPa 压力下进行压片。每片电极上活性物质的质量在 5 mg 左右。采用三电极体系进行电化学性能测试,制备的电极作为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极; $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 水溶液作为电解液,测试窗口电位为 $-1\sim 0\text{ V}$;所有电化学性能包括循环伏安测试(CV)、恒流充放电(CP)、循环性能测试均在 RST-5200 电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 介孔石墨化碳片的形貌分析

图 1(a)为介孔石墨化碳片的扫描电镜照片,从图

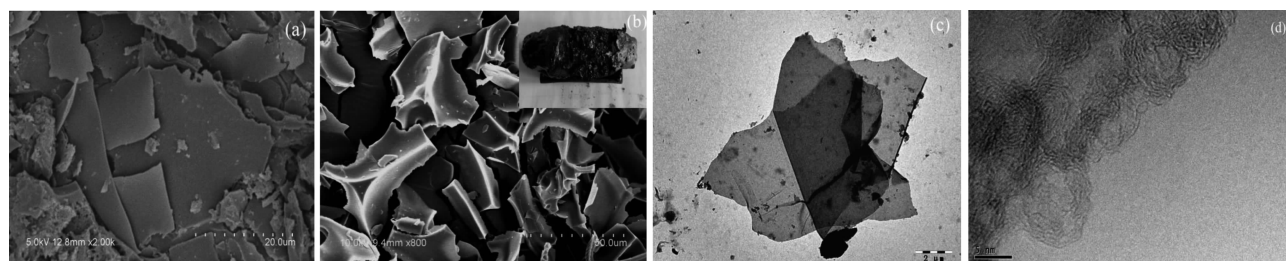


图1 (a) 10 g KCl 条件下制备的介孔石墨化碳片的 SEM 照片;(b)未加 KCl 条件下制备的样品 SEM 照片;(c)10 g KCl 条件下制备的介孔石墨化碳片的 TEM 照片;(d)介孔石墨化碳片的高分辨透射电镜照片

Fig.1 SEM images of mesoporous graphitized carbon sheets prepared using 10 g KCl(a) and without KCl(b); TEM image (c) and HRTEM image(d) of mesoporous graphitized carbon sheets prepared using 10 g KCl

中可以看出石墨化碳片比较平整且尺寸有 10~20 μm ,对于没有使用 KCl 的样品,热处理完后形成蓬松的三维结构(如图 1(b)内插图),从图 1(b)的 SEM 照片可以发现样品大多以块体结构存在,这说明 KCl 作为模板,使得葡萄糖和硝酸镍的混合物能够包覆在 KCl 上面,避免了在碳化过程中葡萄糖相互交联形成三维结构^[20]。图 1(c)为将镍除去后碳片的 TEM 照片,从图中可以看出片层比较薄且发生了折叠。图 1(d)为高分辨透射电镜(HRTEM)照片,从图中可以看到有些 5 nm 左右的孔,这些是单质镍除去后留下来的。碳片上还可以发现有一圈圈洋葱状的条纹,通过测量发现这些条纹的间距为 0.34 nm,与石墨的层间距相吻合,表明碳片具有很好的石墨化结构,这是因为一些金属如铁、钴和镍等在较低温度时候可以对碳材料进行催化石墨化^[21]。另外,这些石墨层并不是连续的,表明碳片存在许多缺陷^[22]。

2.2 介孔石墨化碳片的结构分析

图 2(a)为介孔石墨化碳片除镍前后的 XRD 图。从图中可以看出,碳化后用水洗涤除去 KCl 后,出现单质镍的特征峰(PDF 04-0850);另外,在 25°有一特征峰,此峰为石墨化碳的(002)特征峰,表明通过反应形成了 Ni@C 产物。图 2(b)为 Ni@C 浸渍在 HCl 中水热除去单质镍后样品的 XRD 衍射花样,从图中可以看出单质镍的特征峰不存在了,只剩下石墨化碳的(002)特征峰,此特征峰比较尖锐,表明具碳片有较好的石墨化程度。

介孔石墨化碳片的拉曼光谱如图 3 所示,从图中可以发现 1 354、1 586 和 2 740 cm^{-1} 处存在 3 个特征峰,这 3 个峰分别为碳材料的 D 峰、G 峰和 2D 特征峰,这些峰的出现表明碳材料有一定的石墨化程度,根据 D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)可以判断碳材料的石墨化程度,比值越大,石墨化程度低,缺陷

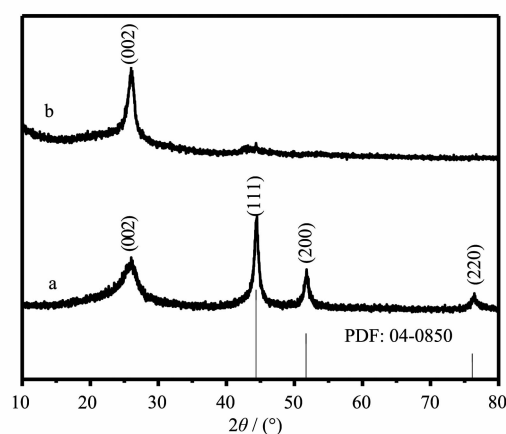


图2 (a)Ni@C 及(b)石墨化介孔碳片 XRD 图
Fig.2 XRD patterns for Ni@C (a) and mesoporous graphitized carbon sheets (b)

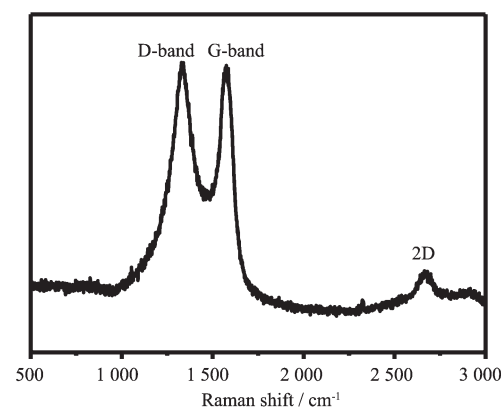


图3 介孔石墨化碳片 Raman 光谱图
Fig.3 Raman spectrum of mesoporous graphitized carbon sheets prepared using 10 g KCl

较多^[21,23]。通过计算介孔石墨化碳片的 I_D/I_G 值约为 1,表明合成的石墨化碳片存在大量缺陷,这与高分辨电镜观察到的结果相符。

2.3 比表面积与孔分布测试

图 4 为不同条件下样品的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图。从图 4(a)可以看出合成的石墨化碳片的吸脱附等温曲线为 IV 型等温线, 在相对压力 $P/P_0=0.5\sim 1.0$ 区间内有明显的滞后回环, 表明合成的石墨化碳片具有介孔结构。在 10、7、5 g KCl 添加量条件下制备的介孔石墨化碳片比表面积分别为 989、845 和 728 $m^2\cdot g^{-1}$, 而没有使用 KCl 制备的样品

比表面积为 473 $m^2\cdot g^{-1}$ 。说明添加盐避免了葡萄糖碳化过程的团聚, 提高比表面积。图 4(b)为不同样品的孔径分布图, 从图中可以发现, 制备出来的碳材料孔径分布主要在 2~5 nm, 是以介孔形式存在, 较好的解释了高分辨率透射电镜中观察到的介孔, 介孔的存在有利于电解液的传质^[24]。

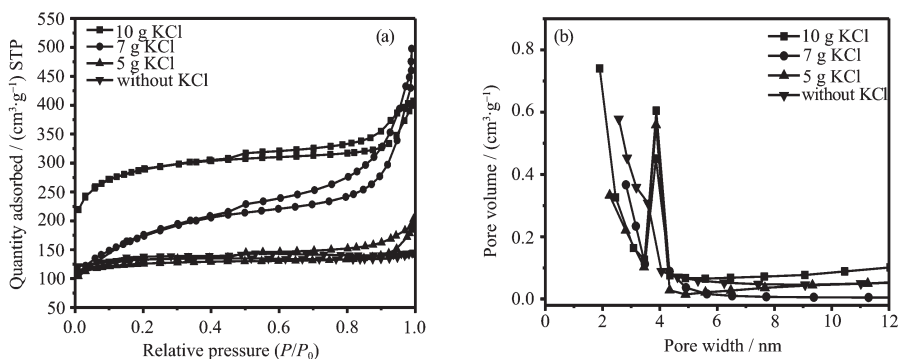


图 4 不同样品的 N_2 吸脱附曲线(a)和孔径分布(b)

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution(b) of various samples

2.4 介孔石墨化碳片形成的机理

根据前面的讨论, 我们推测了碳片形成的机理如图 5 所示。首先 KCl 与 $Ni(NO_3)_2$ /葡萄糖糊状物均匀混合, 待溶液干燥后, $Ni(NO_3)_2$ 和葡萄糖的混合物以 KCl 为模板包覆在其上面; 将混合物在惰性气氛下进行热处理, 由于 KCl 是惰性盐, 在高温过程中不发生分解, 此时葡萄糖在 KCl 表面碳化; 此外, 碳化过程中 $Ni(NO_3)_2$ 发生分解并被碳还原成单质镍颗粒

粒, 由于单质镍对碳材料具有催化石墨化的作用, 因此在单质镍周围的碳就会被催化石墨化形成一圈圈洋葱状的石墨层, 用蒸馏水将 KCl 洗去从而得到片状的 $Ni@C$; 最后将 $Ni@C$ 浸渍在盐酸溶液中除去单质镍, 就会形成含有介孔结构的石墨化碳片。而对于不添加 KCl 的样品, 在碳化过程中由于硝酸镍分解产生的气体促使葡萄糖聚合膨胀形成蛋白黑素聚合物^[25], 并形成三维结构。

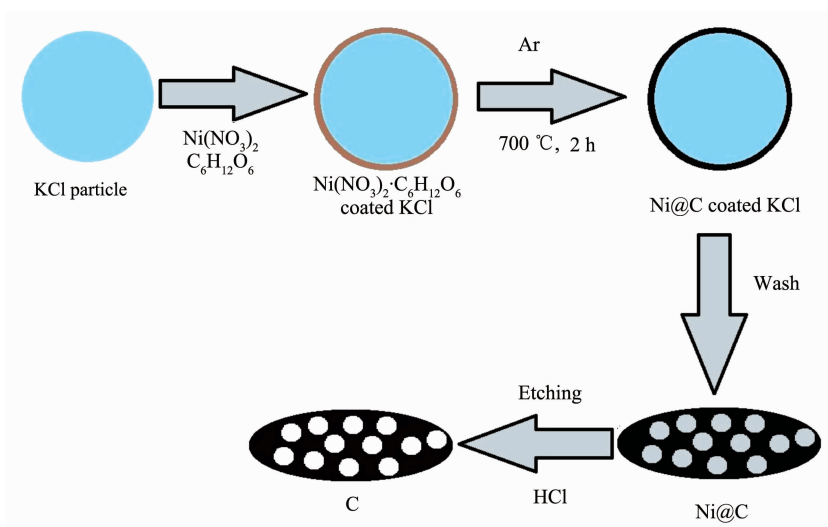


图 5 介孔石墨化碳片形成机理

Fig.5 Schematics for formation of mesoporous graphitized carbon sheets

2.5 电化学性能测试

我们将合成的介孔石墨化碳片涂抹在泡沫镍上进行电化学性能测试。图 6(a)为不同条件下制备的样品在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中, $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率条件下的循环伏安曲线, 从图中可以发现曲线呈现矩形形状, 没有氧化还原特征峰, 说明电极是典型的双电层电容特性^[26]。与没使用惰性盐样品相比, 添加惰性盐的样品具有较大的矩形面积, 说明添加惰性盐样品具有较高的比电容, 这是因为片状结构有利于电解液充分接触; 另外, 根据矩形面积可以发现添加 10 g KCl 制备的介孔石墨化碳片电极 CV 曲线面积最大, 表明该电极的比电容最高。这可能是由于

在 10 g KCl 条件下制备的样品具有较高的比表面积, 从而碳材料表面可以吸附更多的电荷, 具有较高的储能能力。

为了进一步研究电极的特性, 我们选择 10 g KCl 制备的碳片电极进行研究。图 6(b)为 10 g KCl 条件下制备的电极在 $10, 20, 50, 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率条件下的循环伏安曲线图, 从图中可以发现随着扫描速率的增大, 相同电位条件下对应电流密度也增大, 电极的循环伏安曲线仍然能够保持矩形形状, 表明电极具有较好的倍率性能。这主要归功于材料较高的比表面积和适宜的孔道结构, 电解质可以快速的在孔道内扩散形成双电层。

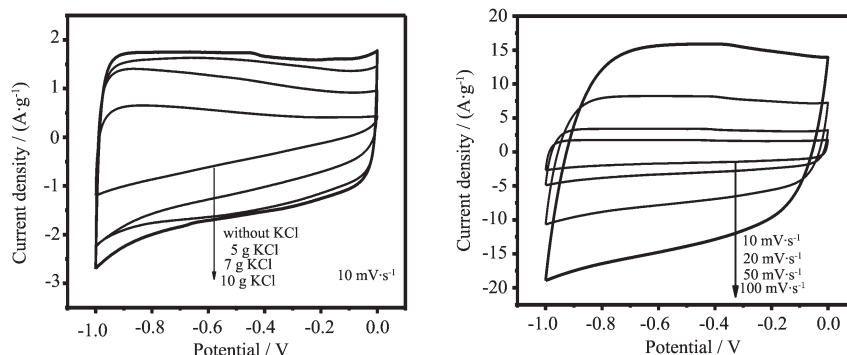


图 6 (a)不同样品在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下的循环伏安曲线; (b) 10 g KCl 条件下电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线图

Fig.6 (a) CV curves of different electrodes at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) CV curves of the mesoporous graphitized carbon sheets at various scan rates of $10, 20, 50, 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 7 (a) 为不同制备条件下样品在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时候的恒流充放电曲线, 从图中可以看出, 充放电曲线呈现等腰对称三角形, 为典型的双电层电容充放电特征, 另外从充放电时间可以发现添加

KCl 得到的介孔石墨化碳片充放电时间都比未加 KCl 的样品时间长, 添加 10 g KCl 的样品充放电时间最长。图 7(a)内插图为 10 g KCl 样品制备的介孔碳片在不同电流密度条件下的充放电曲线, 根据公

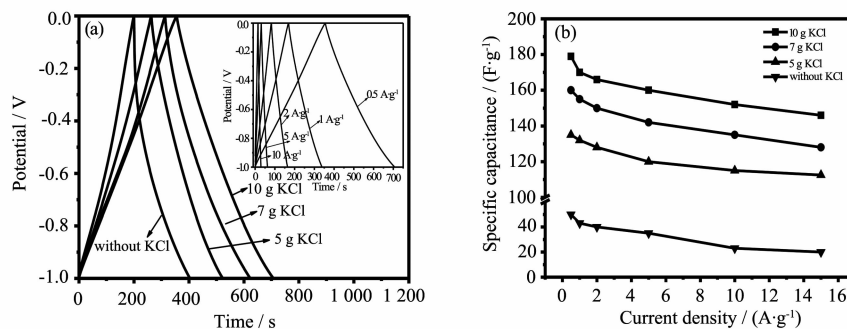


图 7 (a)不同制备条件下电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下恒流充放电曲线(内插图为 10 g KCl 条件下电极在不同电流密度下的充放电曲线); (b)不同制备条件下电极的电流密度-比电容曲线

Fig.7 Galvanostatic charge-discharge curves of mesoporous graphitized carbon sheets at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (The inset image is CP curves of carbon sheets- 10 g KCl at different current densities); (b) the corresponding specific capacitance of mesoporous graphitized carbon sheets at the various current densities

式 $C = I \times \Delta t / (\Delta V \times m)$ 可以计算出不同电流密度条件下的比电容。其中 C 为电极的比电容 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), I 为放电电流 (A), Δt 为放电时间 (s), ΔV 为电位差 (V), m 为活性物质的质量 (g)。不同条件下样品的电流密度-比电容结果如图 7(b) 所示。其中 10 g KCl 条件下的样品电极在电流密度 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件时比电容达到 $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度条件下比电容仍然可以达到 $148 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电容保持率达到 82%, 表明电极具有较好的倍率性能。对于未使用 KCl 的样品在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这主要是因为介孔碳片存在介孔, 有利于电解液能够与活性物质的活性位接触, 而没有添加 KCl 的样品主要是以微孔存在, 由于电解液很难进入微孔, 从而造成一些活性表面的利用率低, 从而比容量降低^[27]。

循环稳定性是超级电容器一个主要性能, 我们对不同条件下的介孔石墨化碳片在电流密度 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下进行循环充放电测试 2 000 次, 结果如图 8 所示。对于 10 g KCl 条件下制备的介孔石墨化碳片在初始 100 次循环时电极的比电容有一定的增长, 这是电极活化的过程, 随着循环过程进行电解液逐渐浸润到泡沫镍中未被利用到的活性物质, 从而使比电容增加^[28-29]。在 2 000 次循环后比电容是初始电容量的 102%, 比电容达到 $155 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明电极具有优异的循环稳定性。

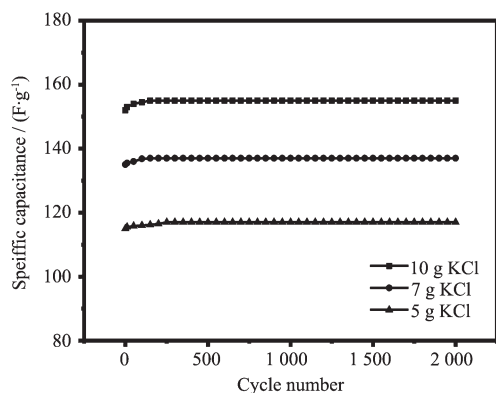


图 8 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下介孔石墨化碳片电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环稳定性

Fig.8 Cycle life of mesoporous graphitized carbon sheets at $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ in a $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

3 结 论

利用廉价的 KCl 盐作为模板剂, 硝酸镍和葡萄糖包覆在其表面进行碳化, 然后去除金属镍, 制备了介孔石墨化碳片, 通过调控 KCl 的用量可以调控碳

片的比表面积, 用 10 g KCl 为模板剂制备的石墨化碳片比表面积为 $989 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。将此介孔石墨化碳片用作超级电容器电极, 表现出优越的双电层特性, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时候比电容可以达到 $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于未加 KCl 时候制备的样品电极; 此外, 电极还具有较好的倍率性能和循环稳定性能。

参考文献:

- [1] Liu C, Li F, Ma L P, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**(8):E28-62
- [2] Tang Z, Tang C H, Gong H. *Adv. Fun. Mater.*, **2012**, **22**(6): 1272-1278
- [3] Wang G P, Zhang L, Zhang J G. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**(2):797-828
- [4] Zhai Y P, Dou Y Q, Zhao D G, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**(42):4828-4850
- [5] Frackowiak E, Beguin F. *Carbon*, **2001**, **39**(6):937-950
- [6] Frackowiak E. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**(15):1774-1785
- [7] SI Wei-Jiang(司维江), ZHOU Jin(周晋), XING Wei(邢伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**, **26**(10):1844-1850.
- [8] Zhang L, Yang X, Zhang F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(15):5921-5929
- [9] Raymundo-Piñero E, Azaïs P, Cacciaguerra T, et al. *Carbon*, **2005**, **43**(4):786-795
- [10] Jiang H, Lee P S, Li C Z. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**(1): 41-53
- [11] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(10):3498-3502
- [12] Vivekchand S R C, Rout C S, Subrahmanyam K S, et al. *J. Chem. Sci.*, **2008**, **120**(1):9-13
- [13] Hang Y, Liang J J, Chen Y S. *Small*, **2012**, **8**(12):1797-1834
- [14] Zhao X, Tian H, Zhu M Y, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **194**(2):1208-1212
- [15] Liang Y R, Li Z H, Fu R W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(11):3768-3773
- [16] Wang J J, Zhu M Y, Outlaw R A, et al. *Carbon*, **2004**, **42**(14):2867-2872
- [17] Fang Y, Lü Y Y, Che R C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(4):1524-1530
- [18] Wang Q, Yan J, Wei T, et al. *Carbon*, **2013**, **60**:481-487
- [19] Wang Y, Sun H, Zhang R, et al. *Carbon*, **2013**, **53**:245-251
- [20] He C N, Wu S, Zhao N Q, et al. *ACS Nano*, **2013**, **7**(5): 4459-4469
- [21] Yoon S M, Choi W M, Baik H S, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**(8):6803-6811

- [22]Chen Y M, Lu Z Q, Zhou L M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(7):7898-7902
- [23]Wang M, Jang S K, Jang W J, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**(19):2746-2752
- [24]Walcarius A. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(9):4098-4140
- [25]Wang X B, Zhang Y J, Zhi C Y, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**,2905-2905
- [26]Zheng C, Qian W Z, Cui C J, et al. *Carbon*, **2012**,**50**(14): 5167-5175
- [27]Cao G, Xia X H, Meng N, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**(10):9085-9090
- [28]Xu J, Gai S, He F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(4): 1022-1031
- [29]MA Yan-Wen (马延文), XIONG Chuan-Yin (熊传银), HUANG Wen(黄雯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(3):546-550