

黄麻基碳纤维/MnO/C 锂离子电池负极材料的制备及其电化学性能

周步宇¹ 张春艳² 吴长昊¹ 刘 涵¹ 于 静¹ 杨 淳¹ 沈玉华^{*,1}

(¹ 安徽大学化学化工学院, 清洁能源与绿色催化创新实验室, 合肥 230601)

(² 安徽农业大学理学院应用化学系, 合肥 230036)

摘要: 利用黄麻碳化后的纤维和吡咯单体作为还原剂, 高锰酸钾作为氧化剂, 通过原位氧化还原反应法合成了碳纤维/MnO/C 一维复合物。扫描电子显微镜(SEM)结果显示, MnO/C 纳米颗粒分布在碳纤维的外壁上, MnO 被包裹在由聚吡咯碳化而来的碳中, MnO/C 纳米颗粒大小为 50~150 nm。将制备的产物作为锂离子电池负极材料进行充放电测试, 结果表明当电流密度为 100 mA·g⁻¹ 时, 循环 50 次后仍具有 410 mAh·g⁻¹ 的比容量, 同时也展现了良好的倍率性能。

关键词: 一维复合物; 负极材料; 碳纤维; 锂离子电池

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)05-0811-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.112

Preparation and Electrochemical Performance of Carbon Fiber/MnO/C Composites as Anodes for Lithium Batteries

ZHOU Bu-Yu¹ ZHANG Chun-Yan² WU Chang-Hao¹ LIU Han¹

YU Jing¹ YANG Chun¹ SHEN Yu-Hua^{*,1}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Lab for Clean Energy & Green Catalysis, Anhui University, Hefei 230601, China)

(² Department of Applied Chemistry, School of Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Natural jute was simply treated by a controllable hydrothermal process performed in alkaline solutions, wherein abundant natural cellulose fibers in jute *in situ* get separated and dispersed spontaneously. After carbonization, cellulose fibers were transformed to hollow carbon fibers with roughness surface. Potassium permanganate was employed as the oxidant for pyrrole in the presence of carbon fibers. The carbon fiber/MnO/C was first prepared by solvothermal method followed by calcination in nitrogen and MnO/C distribution on the surface of carbon fiber. The MnO nanoparticles with the size of 50~150 nm were wrapped in the carbon which came from the polypyrrole. A high reversible capacity of about 400 mAh·g⁻¹ is maintained without obvious decay up to 50 cycles at the current density of 100 mA·g⁻¹. Meanwhile, the composite also exhibits well rate performance.

Keywords: one dimensional structure; composites; anode material; carbon fiber; lithium ion batteries

0 引 言

随着混合动力电动汽车以及全电动汽车市场份额的逐年增加, 锂离子电池以其电压高, 比容量大, 循环寿命长, 安全性能好, 快速充电等优点被人们所

重视^[1-6]。传统锂离子电池负极材料主要是石墨, 但是其理论比容量(372 mAh·g⁻¹)偏低难以满足人们的需求。探索高容量的锂离子电池负极材料是当今科技亟待解决的问题之一。

一维结构的碳电极材料因具有特殊的形貌特征

收稿日期: 2016-01-12。收修改稿日期: 2016-04-06。

国家自然科学基金(No.21173001, 21371003)资助项目。

*通信联系人。E-mail: s_yuhua@163.com

和优良的导电性^[7-9],成为极具前景的锂离子电池负极材料之一。Yang 等^[10]采用氢氧化钾活化碳化、化学氧化法合成的聚吡咯纤维制备了多孔碳纤维,将其用作锂离子电池负极材料,首次循环具有 $1\ 010.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,且具有较好的循环性能。Reddy 等^[11]采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈纤维,再通过碳化的方法合成了形貌均一的碳纤维,将其作为锂离子电池负极材料时容量明显高于商业的石墨碳。另外,将金属氧化物纳米颗粒包裹在一维的碳纤维中,不仅能够缓解活性成分在循环过程中因体积膨胀而粉化的现象还能增强其导电性。Zhou 等^[12]将 SnO_2 纳米颗粒分散到聚丙烯腈溶液中,采用静电纺丝方法首先制备聚丙烯腈/ SnO_2 纳米纤维,通过在惰性气体保护下高温碳化得到 SnO_x/C 纳米纤维,制成电极材料经测试,在 200 次循环之后仍然有 $608\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。Zheng 等^[13]采用 CuO 纳米带作模板用氧化还原法制备了 CuO/PPy 核壳结构纳米带,80 次循环后其比容量可维持在 $613\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而在金属氧化物中, MnO 拥有高比容量,无毒无害,成本低廉等优势,是一种理想的锂电池负极材料,引起了研究者的广泛关注。Kang 等^[14]将超薄 MnO 纳米颗粒嵌入多孔碳中制备了锂离子电池负极材料,所得 MnO/C 电极材料首次放电具有 $1\ 080\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。Qiu 等^[15]以甘氨酸和乙酸锰的混合物作为前驱体,通过热分解过程成功制备了 $\text{MnO}/\text{N-C}$ 纳米复合材料,在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 50 次循环后其比容量可保持在 $473\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ding 等^[16]通过将 MnO 与天然石墨进行复合制得 MnO/NG 复合材料,即便在 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 120 次后比容量仍可保持在 $511.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wu 等^[17]通过制备 $\text{MnO}/\text{石墨烯}$ 杂化纳米复合材料,100 次循环后,比容量可稳定在 $705.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Li 等^[18]通过制备多孔的 MnO/C 复合材料,可以得到高放电比容量,在循环 200 次后,比容量依然高达 $1\ 691\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。用这些方法制备出来的活性物质确实大大的提高了锂电性能,但是原材料的高成本以及对设备、仪器的高要求却大大的限制了活性材料的规模化生产。

黄麻纤维是最廉价的天然纤维之一,种植量和用途仅次于棉花。本文将黄麻碳化后制得了形貌均匀的石墨碳纤维,将它用作锂离子电池负极材料进行充放电性能测试,结果显示其具有一定的储锂容量和较好的循环性能。此外,我们选用碳化后的黄麻纤维作模板,用高锰酸钾作为氧化剂,吡咯作为还原

剂,采用氧化还原结合高温退火的方法制备了碳纤维/ MnO/C 三元复合物,作为锂离子电池负极材料时也展现了较好的容量和倍率性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

黄麻为市售商品,氢氧化钾(KOH)、盐酸(HCl)、高锰酸钾(KMnO_4)、吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、导电炭和电解液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$, 1:1, V/V)等均购于国药集团化学试剂有限公司。实验所用药品均为分析纯,实验用水为 Milli-Q 超纯水,电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2 碳纤维的制备

将黄麻纤维剪碎后称取 5 g 加入到 70 mL 的 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中搅拌均匀,将其转移至 100 mL 反应釜中,然后置于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱保温 12 h 后取出,待自然冷却后抽滤,固体烘干后再重复上述操作 1 次,最后得到白色纤维素纤维,反复用水洗后放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥。将干燥后的纤维在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 管式炉中氮气气氛中碳化 2 h 得到黑色碳纤维。将碳纤维再次水洗烘干待用。

1.3 碳纤维/ MnO/C 复合物的合成

称取 237 mg KMnO_4 超声溶于 20 mL 乙醇中,待高锰酸钾完全溶解后加入 50 mg 的上述碳纤维,超声分散得到 A。称取 201 mg 的吡咯溶于 16 mL 乙醇中得到溶液 B,将 B 逐滴加入到 A 中,搅拌均匀。将混合体系装入 50 mL 反应釜中,放入 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中,6 h 后取出自然冷却至室温。离心分离,并用乙醇和水分别洗涤沉淀 3 次,放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干待用,产物为碳纤维/ $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{PPy}$ (PPy =聚吡咯)。将上述烘干的粉末放入管式炉中,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气保护下煅烧 2 h 得到目标产物碳纤维/ MnO/C 。

1.4 仪器与表征

产物的物相由辽宁丹东浩元产 DX-2700 型 X 射线衍射仪进行表征,以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线作为辐射源(波长: $0.154\ 1\text{ nm}$,扫描速率: $0.04^\circ\cdot\text{s}^{-1}$),加速电压和电流分别为 35 kV 和 25 mA。用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 JEM100SX 型透射电镜对样品的形貌进行表征。拉曼光谱是在英国雷尼绍公司产 INVIA-REFLEX 型拉曼光谱仪上进行测试,测试频率范围: $2\ 500\sim 100\text{ cm}^{-1}$,激发波长为 532 nm。红外光谱表征是在傅里叶变换红外光谱仪

(NEXUS-870, 美国尼高力仪器公司, 频率范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$)上进行的。

1.5 电池组装及充放电性能测试

将纳米复合物纤维(0.057 2 g)、导电碳黑(0.007 3 g)和聚偏氟乙烯(0.007 3 g)按照 80:10:10 的质量比例,用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散剂进行研磨配制,研磨均匀后使用刮刀涂布法将其均匀涂布于铜箔上,放入 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 12 h 后用冲片机冲片,制备成直径为 14 mm 电极片,极片活性材料的质量为 1.053 7 g。电池的组装是在充满氩气的手套箱中进行,其中氧气和水蒸气的浓度低于 $0.5\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$,以 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 作为电解液,聚丙烯(PP)膜(直径 18 mm)作为电池隔膜,金属锂片作对电极,组装成 2016 扣式电池。将组装好的电池在新威高精度电池性能测试系统上进行充放电性能测试,测试电压为 $3\sim 0.01\ \text{V}$ 。采用 CHI880 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)对制成的扣式电池进行循环伏安测试(CV)和交流阻抗(EIS)测试。CV 测试的电压扫描范围为 $3\sim 0\ \text{V}$,扫描速率为 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,EIS 测试的小振幅电压为 5 mV,频率范围为 $0.01\ \text{Hz}\sim 1.0\ \text{MHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维的组成与形貌

图 1a 是碳纤维的制备过程示意图,剪碎的黄麻纤维呈黄色,在 KOH 浓溶液中水热处理之后得到的纤维为白色。将纤维素纤维在氮气保护下于 $800\ ^\circ\text{C}$ 碳化后就制备了黑色的碳纤维(图 1b 插图)。从图 1b 中,我们可以看出碳纤维的直径在 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间。碳纤维的表面有明显的裂纹和褶皱(图 1c),从其

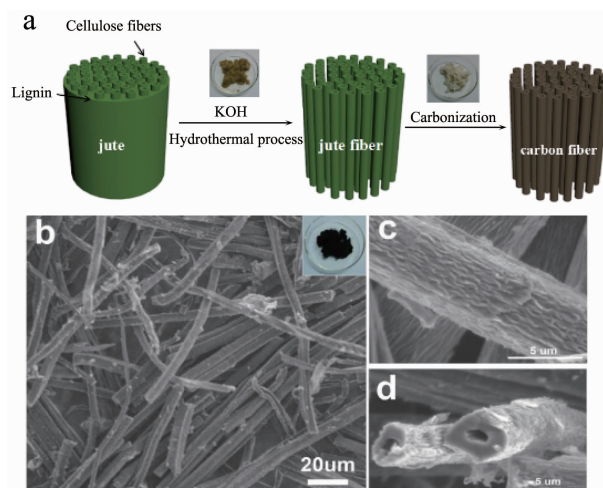


图 1 碳纤维的制备过程示意图 (a)和 SEM 图 (b~d)

Fig.1 (a) Schematic illustration of the evolution of jute into uniform carbon fibers; (b~d) SEM images of carbon fibers

端头可以看出这些碳纤维具有空心管状结构(图 1d),管壁厚度大约为 110 nm。这些裂纹和褶皱以及空心结构都让碳纤维具有较大的比表面积,为后续制备复合物提供了反应位点。

XRD 和拉曼谱图用来表征黄麻碳化后的产物,在 XRD 图中我们可以看到六方面心结构碳的(002)面和(100)面对应的 2 个衍射峰(2θ 分别为 25.0° 和 41.1°),表明该碳纤维已碳化化为石墨型碳。在拉曼谱图中我们可以看到在 $1\ 336$ 和 $1\ 594\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现了 2 个明显的指纹峰,他们分别是石墨碳的 D 带和 G 带峰,由此可知,通过上述方法我们已经成功制备了石墨型碳纤维。

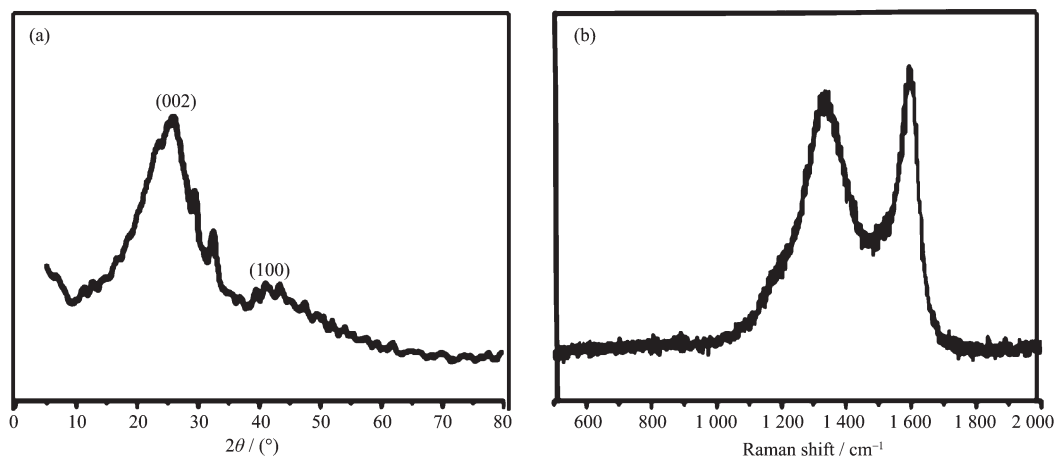


图 2 黄麻碳化后产物的 XRD 图 (a)和拉曼光谱图 (b)

Fig.2 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of carbon fibers

2.2 复合物的组成与形貌

图 3 是产物的 XRD 图和拉曼光谱图。如图 3a-1 所示, 在 2θ 为 18° 、 28° 、 32.3° 、 36.4° 、 37.9° 、 44.4° 、 50.7° 、 58.5° 、 59.8° 和 64.6° 附近出现的衍射峰分别对应的是四方晶系 Mn_3O_4 的 (101)、(112)、(103)、(211)、(004)、(220)、(105)、(321)、(224) 和 (400) 晶面(标准卡片 PDF No.18-0803), 说明吡咯与高锰酸钾发生了原位氧化还原反应。从图 3a-2 可以看到, 在 34.9° 、 40.5° 、 58.7° 、 70.2° 和 73.84° 处出现明显的衍射峰, 分别对

应于立方晶系 MnO 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 与标准卡片(PDF No.04-8344)完全吻合, 说明前驱体碳纤维/ Mn_3O_4 /PPy 中的 Mn_3O_4 经过高温热处理之后被还原成了 MnO 。图 3b 为复合物碳纤维/ MnO /C 的拉曼光谱图, 在 $1\,337$ 和 $1\,593\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了碳的 D 带和 G 带的峰, 此外在 633 cm^{-1} 左右也出现了明显的 MnO 峰, 表明前驱体中的 PPy 已经被碳化。综上所述, 碳纤维/ Mn_3O_4 /PPy 已转变成了碳纤维/ MnO /C 复合物。

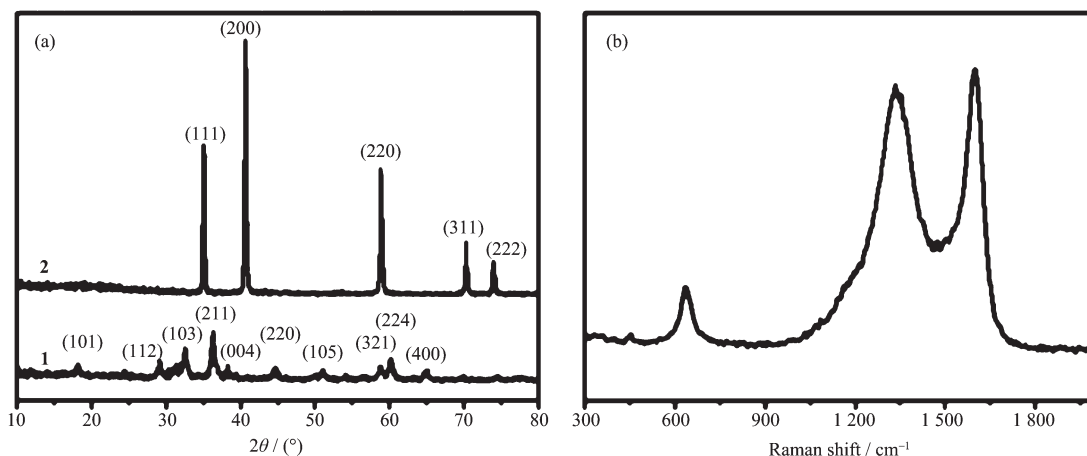


图 3 (a) 碳纤维/ Mn_3O_4 /PPy (1) 和碳纤维/ MnO /C (2) 的 XRD 图; (b) 碳纤维/ MnO /C 拉曼光谱图

Fig.3 (a) XRD patterns of carbon fiber/ Mn_3O_4 /C (1) and carbon fiber/ MnO /C (2); (b) Raman spectrum of carbon fiber/ MnO /C

图 4 为吡咯单体, 前驱物碳纤维/ Mn_3O_4 /PPy 和最终产物碳纤维/ MnO /C 的傅里叶变换红外光谱图。从图 4b 可以看到碳纤维/ Mn_3O_4 /PPy 在 $1\,630$ 、 $1\,400$ 和 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显的特征峰, 分别为吡咯环的伸缩振动峰、C-C 对称伸缩振动峰和 N-H 的伸

缩振动峰^[19-20], 对照图 4a 吡咯单体的红外谱图可以粗略判断, 与高锰酸钾原位反应后, 吡咯单体可能已转变成聚吡咯。由图 4c 可以看出, 经过高温处理聚吡咯的特征峰消失了, 说明经过高温碳化后前驱物中的聚吡咯或许已经转变成碳。

产物的形貌通过扫描电子显微镜进行表征, 与纯碳纤维的 SEM 图相比较, 发现复合后有很多 MnO /C 纳米颗粒分布在碳纤维的表面, 如图 5a 所示。由图 5b 可见, 纳米颗粒的大小在 $50\sim 150\text{ nm}$ 之间。图 5d 为能谱图, 显示了产物中含碳、氧和锰等元素, 图 5e~g 是图 5c 的 SEM 图对应的元素面分布, 清晰直观地反映了在该区域分布着碳、氧和锰元素。再一次表明我们成功制备了碳纤维/ MnO /C 三元复合物。

3.3 产物的电化学性能分析

图 6a、b 为制备的不同样品前 3 次充放电曲线, 电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电电压范围为 $0.01\sim 3\text{ V}$ 。图 6a 是黄麻碳化后的石墨碳纤维的充放电曲线图, 从图中可以看到其首次放电比容量为 $201.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充电比容量为 $205.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 6b

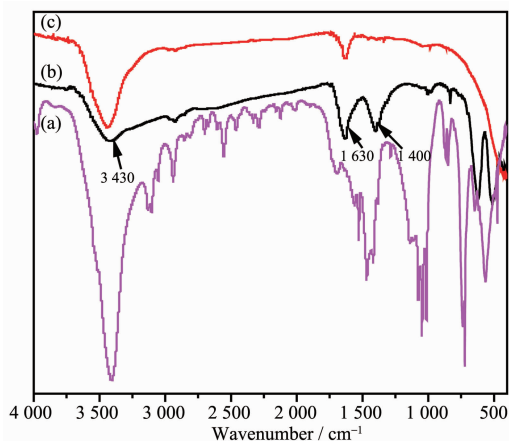


图 4 吡咯单体 (a)、碳纤维/ Mn_3O_4 /PPy (b) 和碳纤维/ MnO /C (c) 的傅里叶变换红外光谱

Fig.4 FT-IR spectra of PPy (a), carbon fiber/ Mn_3O_4 /PPy (b) and carbon fiber/ MnO /C (c)

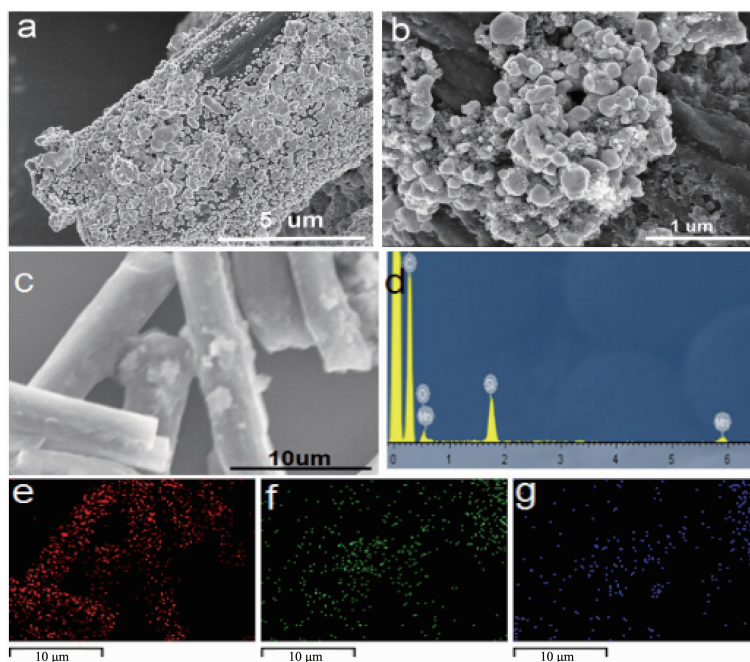


图 5 碳纤维/MnO/C 复合物的 SEM 图 (a~c)、EDX 图 (d)和碳 (e)、氧 (f)与锰 (g)元素面分布图

Fig.5 SEM images (a~c), EDS analysis (d) of carbon fiber/MnO/C composite and EDS mappings of carbon (e), oxygen (f) and manganese elements (g)

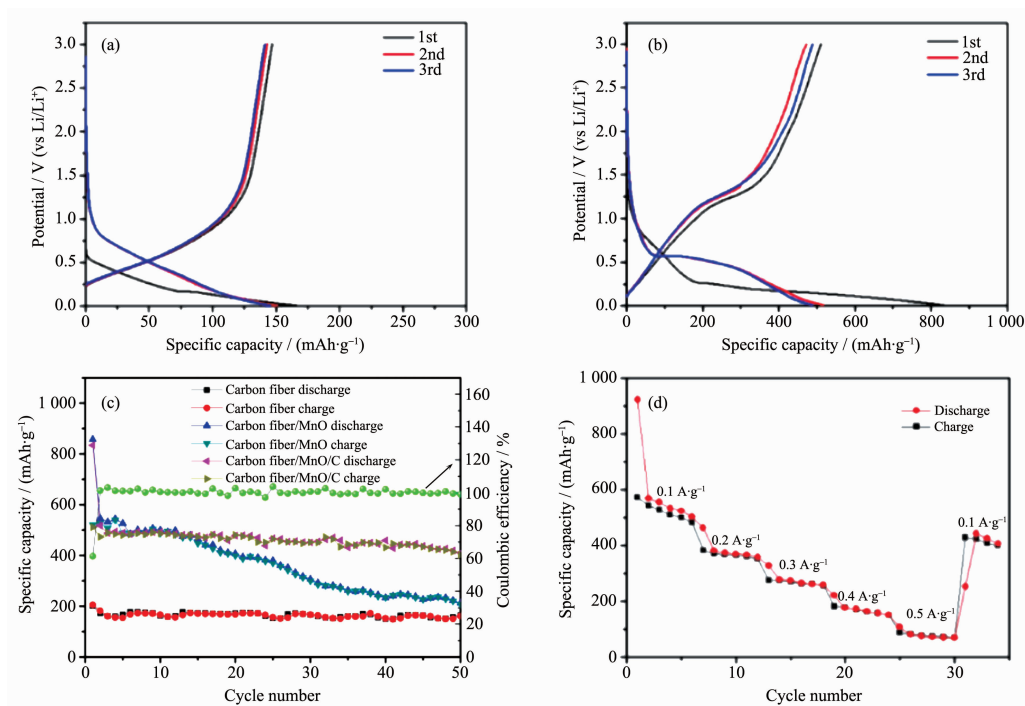


图 6 碳纤维 (a)和碳纤维/MnO/C (b)在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下的前 3 次的充放电循环图; (c)碳纤维、碳纤维/MnO 及碳纤维/MnO/C 在电流密度为 100 mA·g⁻¹ 时的循环性能图和碳纤维/MnO/C 的库伦效率图; (d) 碳纤维/MnO/C 负极材料的倍率性能图

Fig.6 Charge/discharge profiles of carbon fiber (a) and carbon fiber/MnO/C (b) at the current density of 100 mA·g⁻¹ for the initial three cycles; (c) Cycling performance of the carbon fiber, carbon fiber/MnO and carbon fiber/MnO/C at the current density of 100 mA·g⁻¹ and coulombic efficiency of the carbon fiber/MnO/C; (d) Rate performance of carbon/MnO/C composite anode material

为复合物碳纤维/MnO/C 的充放电曲线图,其首次放电比容量为 $834.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电比容量为 $520.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。第二次和第三次的容量相比于首次充放电容量有所降低,但是很接近。图 6c 为样品在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电循环性能图,从中可以看出生物质基碳纤维的循环性能很稳定,但是其容量不够理想。通过在碳纤维上复合上 MnO 之后,其容量得到明显的改善,第一次放电比容量达到 $857.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但其稳定性不太理想,50 次循环之后,放电比容量仅为 $212.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在通过进一步复合形成碳纤维/MnO/C 之后其稳定性得到了很大程度的提高,经过 50 次循环之后复合物碳纤维/MnO/C 仍保留 $410 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量。碳纤维/MnO/C 复合物由于其在结构上具有有效的电子通道和在成分上的多组分复合,使得比容量提高,循环稳定性增强。从图 6c 中可以看到复合物碳纤维/MnO/C 的首次库伦效率为 61.3%, 在随后的充放电过程中逐渐趋于 100%。图 6d 是复合物碳纤维/MnO/C 在不同电流密度下的倍率性能图。可以看到,虽然碳纤维/MnO/C 的放电比容量随着电流密度的增加有所降低,但其循环性能依然较为稳定,当恢复到较小的电流密度($100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)时,复合物的放电比容量基本恢复原来的水平。

3.4 交流阻抗测试

为了进一步了解碳纤维/MnO/C 材料的电化学性能,我们将极片制成纽扣电池进行了交流阻抗测试。由图 7 的测试结果来看,与纯的石墨碳纤维相比,在高频区,碳纤维/MnO/C 材料具有较小的半圆直径,表明碳纤维/MnO/C 材料具有低反应阻抗^[21]。

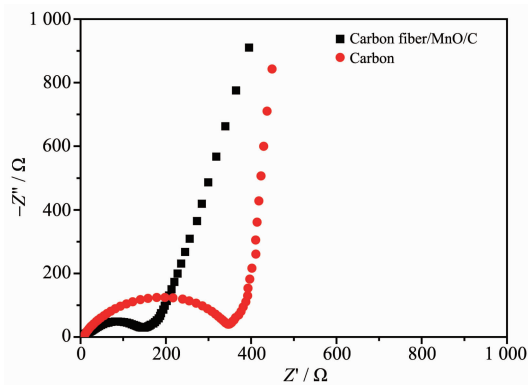


图 7 碳纤维/MnO/C 材料和纯石墨碳纤维电极循环前的电化学阻抗谱图

Fig.7 Electrochemical impedance spectra of the carbon fiber/MnO/C composite as well as the pure carbon fiber before cycling

在低频区,碳纤维/MnO/C 的 EIS 曲线基本为一条直线且有较大斜率,说明碳纤维/MnO/C 材料的扩散阻抗较小。因此,碳纤维/MnO/C 复合材料具有更优异的导电性能。

3 结 论

本文采用黄麻纤维为原料通过水热碱煮结合高温退火的方法成功制备了碳纤维,这种生物质基碳纤维的制备方法简单,原料来源广泛。将其作为模板通过原位氧化还原方法制备了碳纤维/MnO/C 复合物。其在结构上具有有效的电子通道和在成分上的多元协同效应,作为锂电池负极材料表现出较高的比容量、良好的循环性能以及倍率性能。本研究实验方法简单,适用于大规模批量生产。在日益重视环保和能源节约的今天,该方法具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Diouf B, Pode R. *Renewable Energy*, **2015**,**76**:375-380
- [2] Lu L, Han X, Li J, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**226**:272-288
- [3] Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(8):2682-2699
- [4] van Schalkwijk W, Scrosati B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2002**.
- [5] Zhang C Y, Dai J, Zhang P G, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(1): 1044-1049
- [6] Zhang C Y, Zhang P G, Dai J, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(2): 3618-3624
- [7] Einarsrud M A, Grande T. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43** (7): 2187-2199
- [8] Barth S, Hernandez-Ramirez F, Holmes J D, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2010**,**55**(6):563-627
- [9] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5):353-389
- [10] Zhou X, Tang J, Yang J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1** (16):5037-5044
- [11] Wu Y, Reddy M, Chowdari B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(22):12175-12184
- [12] Zhou X, Dai Z, Liu S, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(23):3943-3949
- [13] Yin Z, Ding Y, Zheng Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2012**,**20**:40-43
- [14] Kang D M, Liu Q L, Si R, et al. *Carbon*, **2016**,**99**:138-147

-
- [15] Qiu S, Wang X Z, Lu G X, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, **136**: 289-291
- [16] Ding Y, Du J, Guo L G, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **170**: 9-15
- [17] Wu T H, Tu F Y, Liu S Q, et al. *J. Mater. Sci.*, **2014**, **49**: 1861-1867
- [18] Li K Y, Shua F F, Guo X W, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, **188**: 793-800
- [19] Yu L, Lin J, Tian F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(18): 6402-6411
- [20] Cao X, Ding B, Yu J, et al. *Carbohydr. Polym.*, **2013**, **92**(1): 571-576
- [21] Zhou C, Zhang Y, Li Y, et al. *Nano Lett.*, **2013**, **13**(5): 2078-2085