

碳化硅衍生碳的制备及其超级电容性能

于艳艳¹ 关云锋¹ 丛野^{*,1} 袁修兰¹ 李轩科^{*,1,2} 张江¹

(¹ 武汉科技大学化学与化工学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

(² 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 以聚碳硅烷(PCS)为原料, 通过不同温度高温热解制备碳化硅(SiC)前驱体, 将得到的碳化硅前驱体在1 000 ℃条件下采用氯气刻蚀, 成功制备了碳化硅衍生碳(SiC-CDCs)。采用X-射线衍射光谱(XRD)、拉曼光谱(Raman)、透射电子显微镜(TEM)和N₂吸附-脱附法等表征方法, 研究了热解温度对SiC前驱体及SiC-CDCs的物相、形貌、孔结构和分布的影响; 并将制备的材料作为超级电容器的电极材料, 测试了其电化学性能。结果表明: 采用氯气刻蚀聚碳硅烷热解生成的SiC, 可以得到具有较高比表面积和亚纳米孔(<1 nm)的SiC-CDCs; SiC-CDCs用作超级电容器的电极材料, 具有较高的比电容且在不同的电流密度下均表现出良好的电容性能。

关键词: 聚碳硅烷; 热解; 氯气刻蚀; 碳化硅衍生碳; 孔结构; 超级电容器

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)05-0853-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.085

Preparation and Supercapacitive Performances of SiC-CDCs

YU Yan-Yan¹ GUAN Yun-Feng¹ CONG Ye^{*,1} YUAN Xiu-Lan¹ LI Xuan-Ke^{*,1,2} ZHANG Jiang¹

(¹ Wuhan University of Science and Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Province

Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, China)

(² Hunan University, College of Materials Science and Engineering, Changsha 410082, China)

Abstract: Silicon carbide precursors were synthesized by pyrolysis of polycarbosilane (PCS) at higher temperature. Subsequently, silicon carbide-derived carbons (SiC-CDCs) were obtained via chlorination of the SiC precursors at 1 000 ℃. The microstructure and morphology of the SiC-CDCs were characterized by X-ray diffraction pattern (XRD), Raman spectra, Transmission electron microscope (TEM) and N₂ adsorption-desorption method. The effects of pyrolysis temperature on the crystal phase, morphology, pore size and distribution of the SiC-CDCs were investigated and the electrochemical performances as the electrode of supercapacitors were evaluated. The results show that SiC-CDCs with larger specific surface areas and sub-nanometer pores can be successfully prepared by chlorination of SiC precursors. Meanwhile, the SiC-CDCs exhibit better specific capacitances and supercapacitive performances at different current densities.

Keywords: polycarbosilane; pyrolysis; chlorine etching; silicon carbide-derived carbons; pore structure; supercapacitor

超级电容器作为一种新型能量储存装置, 由于其具有容量大、功率高、寿命长和无污染等优越性能, 被广泛应用于电动汽车、航空航天、军事等现代高科技领域, 近年来已成为国内外能源领域的研究热点^[1]。超

级电容器电极材料的性能直接决定了超级电容器的储能特性, 所以如何制备出优良的电极材料成为提高其储能特性的关键^[2]。

碳材料、聚合物材料和金属氧化物是主要的3类

收稿日期: 2016-12-18。收修改稿日期: 2017-03-13。

国家自然科学基金重点项目(No.51472186, 51402221)资助。

*通信联系人。E-mail: congye626@126.com, xkli8524@sina.com

电极材料^[3-5]。近年来,碳材料因具有稳定的物理化学性能、优良的导电性质和丰富的来源等优点,备受青睐。目前应用在超级电容器中的碳材料主要有碳气凝胶、活性炭、石墨烯、模板碳、碳纳米管和碳化物衍生碳^[6-9]。

碳化物衍生碳(Carbide-Derived Carbons, CDCs)是一种新型纳米多孔碳材料,它是通过超临界水、卤素或其它刻蚀剂从碳化物晶体结构中有选择性的去掉金属原子得到的^[10]。碳化物衍生碳比表面积大、自身结构具有可调控性和多样性,使其在超级电容器电极材料的应用方面具有良好的前景^[11-13]。通过调节反应温度、反应时间等工艺参数以及选择合适的碳化物前驱体,可以实现衍生碳比表面积大范围可调、孔径等微观结构精准可控的目的^[14-15]。常用的碳化物前驱体有B₄C、ZrC、TiC 和 Ti₂AlC 等^[16-20],但是研究表明^[21],采用VC、HfC、SiC 等碳化物为前驱体生成的衍生碳结构更有序。Kormann 等^[22]采用 SiC 和 TiC 两种碳化物在合适的温度下,制备了无序多孔衍生碳。清华大学的耿淑雅^[23]利用不同形貌(晶须和颗粒)的立方相 SiC 为前驱体与氯气在 1 000 ℃反应形成了碳化物衍生介孔炭,研究了不同形貌 SiC 对于生成的碳化物衍生碳结构、性能的影响。Presser 等^[24]指出,由于 CDCs 是通过去掉碳化物晶格中的金属原子后而形成微孔结构的,故 CDCs 的孔隙率主要是由碳化物的结构决定的。徐江等^[25]制备了不同结构的 CDCs,揭示了 CDCs 的形成过程与机理,以及对超级电容性能的影响。姜露等^[26]以聚碳硅烷和中间相沥青为原料,成功制备了碳化硅衍生碳/中间相沥青炭复合材料。目前,以聚碳硅烷热解生成的碳化硅为前驱体,通过氯气刻蚀制备碳化硅衍生碳是一种常用的方法^[27]。但聚碳硅烷在不同热解温度对碳化硅及其衍生碳结构和电化学性能的影响,尚不十分明确。

本文以聚碳硅烷为原料,在不同温度(1 200~2 400 ℃)条件下热解制备了碳化硅前驱体;然后以氯气为刻蚀剂,将碳化硅前驱体在 1 000 ℃进行刻蚀,以除去 SiC 中的 Si 原子,得到碳化硅衍生碳(SiC-CDCs)。采用多种表征方法对碳化硅前驱体及其衍生碳进行了微观结构和形貌表征,并将所制备的碳化硅衍生碳作为超级电容器的电极材料测试其电化学性能,考察了热解温度对碳化硅及其衍生碳的结构和模拟超级电容器电容性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及材料

本实验采用的原料是聚碳硅烷(PCS),购于江苏赛

力菲陶纤有限公司,其分子量为 1 000~2 000,软化点为 170~220 ℃。

1.2 样品的制备

将一定量的聚碳硅烷(PCS)置于刚玉坩埚中,在立式低温炭化炉中于高纯氩气保护下缓慢加热至 900 ℃,保温 1 h,进行初步热解。然后将其置于立式高温石墨化炉中,在不同温度(1 200、1 800、2 400 ℃)条件下进一步热解,制备得到 SiC-T 前驱体(*T* 表示热解温度)。将所制备的上述碳化硅前驱体置于自制方舟中放入卧式管式炉中,在氩气气氛保护下升温至 1 000 ℃,然后通入高纯氯气(纯度 99.999%, 流量 20~30 mL·min⁻¹) 反应 1.5 h, 得到碳化硅衍生碳, 表示为 SiC-CDCs-*T*,*T* 为 PCS 的热解温度。

1.3 样品的表征

采用荷兰产 Philips X'Pert MPD Pro 型转靶 X 射线粉末衍射仪对所制备的材料进行物相表征,以阳极 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射线($\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$)为辐射源(电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 10°~90°)。材料的显微结构采用日本 JEM-2100 型透射电子显微镜进行表征(工作电压 20 kV)。采用 Thermo 公司 Renishawin Via Reflex 型激光显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析,使用氦氖激发器,激发波长为 632.8 nm。采用 Micromeritics ASAP2020 型物理吸附仪测试样品的 N₂ 吸附-脱附性质。样品的比表面积(SSA)采用布鲁瑙尔-埃利特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller,BET)方法,根据相对压力在 0.04~0.20 范围内进行吸附数据计算;微孔的比表面积通过 *t*-Plot 模型计算。孔径分布(PD)由等温线吸附分支根据密度泛函理论(Density Function Theory, DFT)模型计算。

1.4 电化学性能测试

按照 80:10:10 的质量比,称取一定量的活性物质(所制备的 SiC-CDCs-*T*)、导电剂(炭黑)和粘结剂(60%的 PTFE 乳液)倒入玛瑙研钵中,并加入一定量的 *N*-甲基吡咯烷酮混合研磨均匀,直至呈片状。然后在对辊机上压实,放到真空干燥箱中烘干。之后在切片机上冲成 12 mm 的圆形极片,并将该极片与泡沫镍在压片机上压实成薄片。以 6 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液作为电解液,选取 2 个质量相近的极片作为对电极,组装成模拟超级电容器。采用深圳新威尔公司的 Neware 电池测试系统对组装好的电容器进行恒电流充放电测试,电压范围为 0~1 V, 电流密度为 0.1~1 A·g⁻¹。采用上海辰华仪器公司 CHI660D 型电化学工作站对电容器进行循环伏安,扫描范围为 0~1 V, 扫描速率为 1.5 和

10 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

图1为PCS经不同温度热解后的XRD图。由图可知,当热解温度为1200、1800℃时,在 $2\theta=35.6^\circ$ 、 60.0° 和 71.8° 处有3个较明显的衍射峰,分别对应于立方相 β -SiC的(111)、(220)和(311)晶面;且随着热解温度的升高, β -SiC的衍射峰强度逐渐增强、半峰宽变窄。表明PCS经过不同温度热解后,生成了不同结晶程度的SiC,SiC晶体的微晶尺寸随温度升高逐渐变大,结晶性变好。当热解温度升至2400℃时, β -SiC的衍射峰强度进一步增强,晶粒变大,且出现了 α -SiC相。在 $2\theta=26.5^\circ$ 处,有一个较微弱的碳(002)晶面的衍射峰,这是源于SiC在高温条件下分解所产生的碳。表明聚碳硅烷在2400℃的高温下已经发生了相变,生成的SiC结构发生了变化。

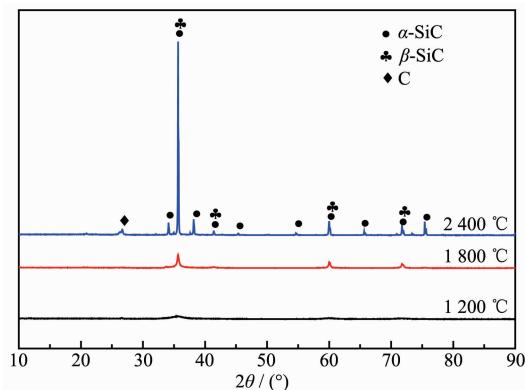


图1 经过不同温度热解制备的SiC的XRD图

Fig.1 XRD patterns of SiC pyrolyzed at different temperatures

图2为PCS在不同温度热解制备的SiC-T样品在1000℃经Cl₂刻蚀后的SiC-CDCs-T的XRD图。热解温度为1200℃制备的SiC-1200经刻蚀后,SiC的衍射峰基本消失,表明SiC中的Si原子已被除去,生成了碳化硅衍生碳(SiC-CDCs-1200)。在 $2\theta \approx 26.5^\circ$ 左右,出现了2个峰的叠加,较弱且较宽的峰为无序的衍生碳产生的峰,较尖锐的峰为PCS裂解生成的SiO₂所产生的峰^[28]。当热解温度为1800℃时,在衍射峰 $2\theta=26.5^\circ$ 处,只有较弱且较宽的衍生碳的峰,SiO₂的峰基本消失。这是因为热解温度较高时,SiO₂被还原生成了SiC。当PCS的热解温度达到1000℃时,热解产物中Si-H键的含量下降,自由碳的含量上升;随着热解温度提高($>1200^\circ\text{C}$),有连续的SiC结晶相形成,同时SiO₂和Si-O-C含量下降,自由碳的含量轻微上升^[29]。当热解温度超过1400℃时, β -SiC的平均晶粒

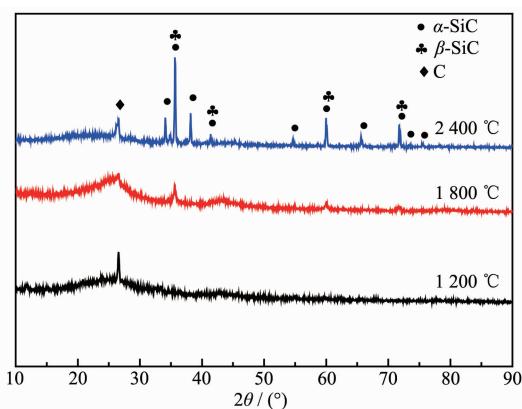
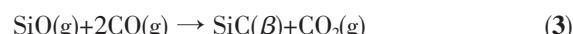
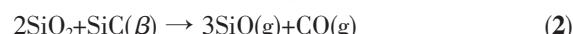
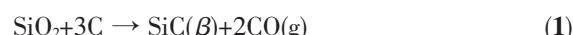


图2 Cl₂刻蚀制备的SiC-CDCs-T的XRD图

Fig.2 XRD patterns of SiC-CDCs-T chlorinated at 1000 °C

尺寸长大,Si-O-C继续发生相分离,生成 β -SiC,可能发生的主要反应如下^[30]:



当热解温度达到2400℃时,在 $2\theta=26.5^\circ$ 处出现的C的衍射峰,为SiC高温分解生成的碳和刻蚀后生成的衍生碳的峰的叠加。由图2可以看出,经1800℃和2400℃热解后,样品中仍残留少量的SiC,这是由于高温热解得到的SiC晶粒较大,结晶性比较完整,导致SiC并未完全刻蚀掉,其衍射峰并未完全消失,但其强度与刻蚀前相比较明显减弱。对于结晶性较好、微晶较大的SiC可通过增大氯气流量,延长刻蚀时间等来实现Si的完全脱除。

在碳材料领域的表征中,相比于XRD图,拉曼光谱则为更常用的方法,可以更全面地分析SiC-CDCs-T中碳有序程度的变化规律。如图3所示,在500~

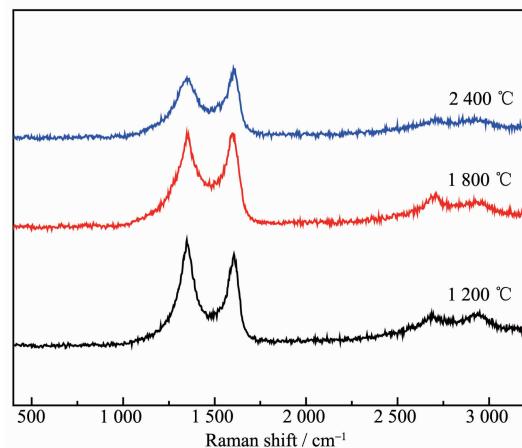


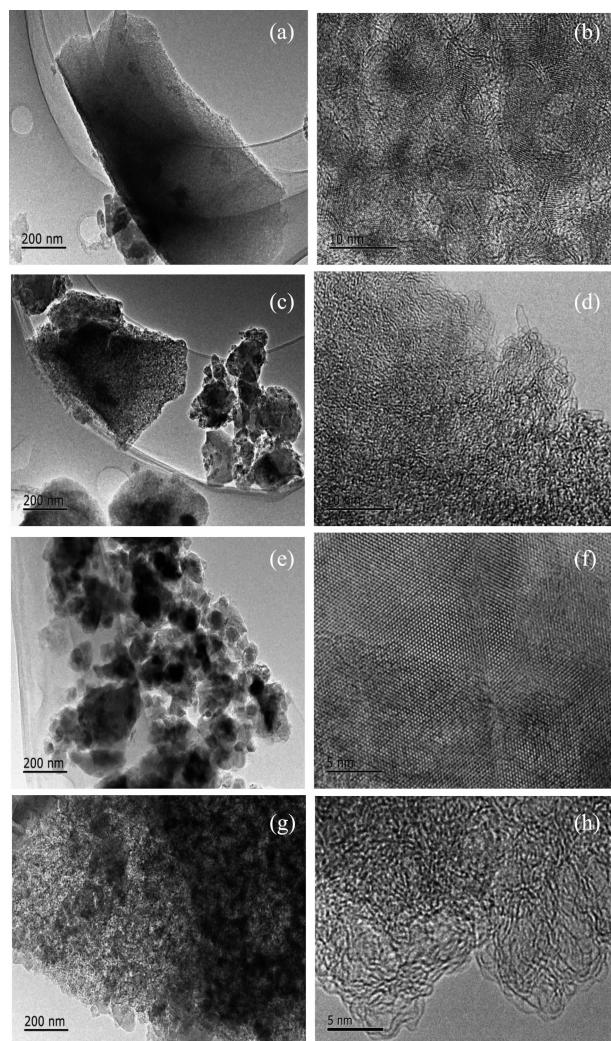
图3 SiC-CDCs-T的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of SiC-CDCs-T

3 000 cm⁻¹范围内,所有光谱均出现~1 325 cm⁻¹的D峰和1 590 cm⁻¹的G峰2个明显的峰,G峰是sp²杂化的碳原子面内伸缩振动产生的,代表一阶E_{2g}平面声子振动。D峰则代表了晶体的紊乱程度,在完美的石墨晶体中不会出现,只有无序结构存在时才会变得活跃^[31]。通常可以用D峰和G峰的强度比值(I_D/I_G)来表示材料的无序性。从图3可以清晰地看出,随热解温度升高,对应SiC-CDCs-T的D峰与G峰的强度比值 I_D/I_G 呈减小趋势,说明热解温度越高,生成的衍生碳有序度越强;但G峰仍主要表现为较宽且强度较弱的峰,表明SiC-CDCs-T中的碳仍然是以无定形的碳为主的。同时,拉曼光谱中并没有出现明显的SiC的峰,这是因为SiC的含量相对较少,而且激光拉曼光谱对碳更加敏感^[32]。

结合上述分析,选择样品结晶程度有所差异的SiC-1200和SiC-1800样品及其经氯气刻蚀后的样品进行了TEM和HRTEM分析,以说明不同温度热解的SiC-T以及经Cl₂刻蚀后的SiC-CDCs-T结构特征及变化,如图4所示。图4a和图4b为1 200 ℃热解制备的SiC-1200的TEM图和HRTEM图,从图4a中可以看到大量细小的灰黑色颗粒状物质,与之相应的HRTEM图(图4b)中呈现较清晰的晶格条纹,其晶格条纹间距为0.25 nm,对应β-SiC的(111)晶面间距,表明颗粒状物质为SiC。由图4c和图4d可知,SiC-1200经Cl₂刻蚀后,SiC的晶格条纹消失,呈现的是排列杂乱无序的衍生碳的结构,其中分散着较短的、弯曲的石墨烯片层。SiC-1800(图4e和f)中SiC的晶格条纹相比SiC-1200更清晰有序,且晶粒尺寸更大,表明当热解温度升高时,SiC的有序度明显增强,结晶也更加完整。经过Cl₂刻蚀后(图4g和h),SiC-CDCs-1800中未见明显的SiC晶格条纹,生成的衍生碳仍然以无序的无定形碳为主,但石墨烯的片层长度明显增加,表明其有序性提高,这与Raman光谱的表征结果相一致。

图5为SiC-CDCs-T的低温(77 K)N₂吸/脱附等温曲线。由图可知,对于SiC-CDCs-1200,其吸/脱附曲线呈典型的I型,即相对压力较低($p/p_0 < 0.1$)的阶段,吸附量有一个快速上升,且吸附和脱附曲线基本重合,说明材料中含有丰富的微孔。当热解温度升高至1 800 ℃时,样品吸/脱附曲线转变为I型和IV型的混合形式,在相对压力较低的区域仍有吸附量的快速增加,而在相对压力较高的区域($p/p_0 > 0.4$)吸/脱附曲线不重合,出现了一个迟滞回环,且迟滞环为H4型,表明了样品中存在部分介孔。随着热解温度继续升高至2 400 ℃,低相对压力区的吸附量降低,而较高相对压



(a, b) SiC-1200; (c, d) SiC-CDCs-1200; (e, f) SiC-1800;

(g, h) SiC-CDCs-1800

图4 氯气刻蚀前后样品的TEM和HRTEM图

Fig.4 TEM and HRTEM images of samples before and after chlorination

力区的迟滞回环面积增大,表明微孔含量减少,介孔和大孔增多。从等温吸附曲线可以看出,随热解温度升高,其平衡吸附量逐渐减小,滞回环出现处的相对压力逐渐增大,介孔孔径也逐渐增大。同时,从对应的孔径分布曲线及表1所列出的孔结构参数可知,SiC-CDCs-T均主要以<1 nm的微孔为主,比表面积较大,孔径分布范围较为集中;随着热解温度的升高,比表面积呈下降趋势,孔径则略有增大。

图6为SiC-CDCs-T在电流密度为0.1 A·g⁻¹时的恒流充放电曲线。由图可知,电流密度恒定,不同热解温度制备的SiC-CDCs-T样品充放电曲线均表现出良好的对称性,表明电极具有较好的可逆性;并且材料的电压和时间具有线性关系,说明其双电层性能良

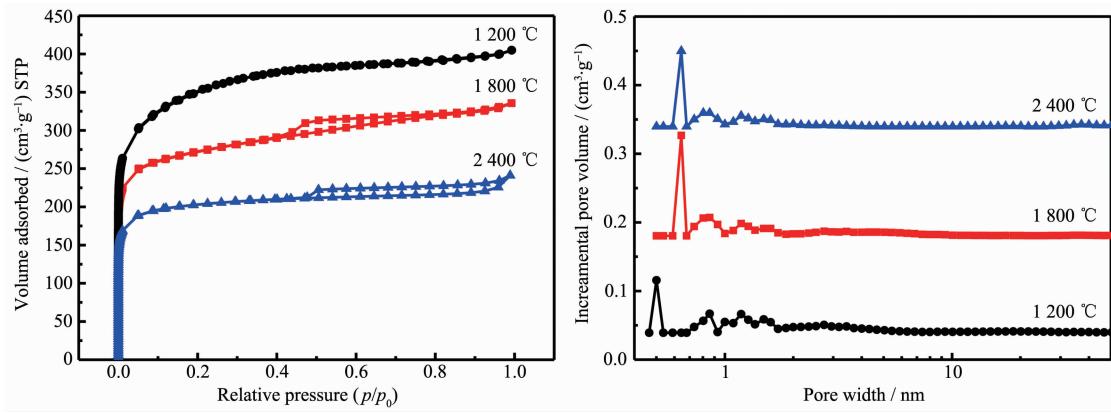
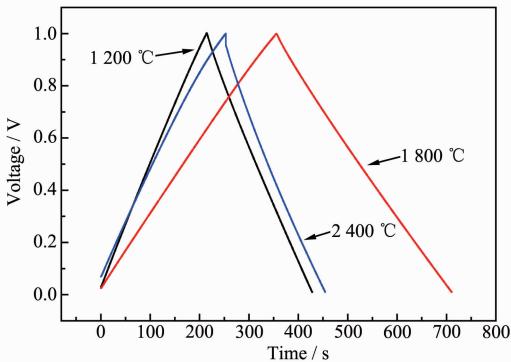
图 5 SiC-CDCs-T 的 N_2 吸/脱附等温曲线及孔径分布图Fig.5 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves of SiC-CDCs-T

表 1 SiC-CDCs-T 的比表面积及孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of SiC-CDCs-T

Sample	S_{BET} / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Micropore size / nm
SiC-CDCs-1200	1 268	722	0.30	0.50
SiC-CDCs-1800	896	625	0.30	0.64
SiC-CDCs-2400	700	569	0.26	0.65

图 6 SiC-CDCs-T 的恒流充放电曲线(电流密度为 $0.1 A \cdot g^{-1}$)Fig.6 Charge-discharge curves of SiC-CDCs-T (current density of $0.1 A \cdot g^{-1}$)

好。随着热解温度升高,充放电时间先增大再减小。通过计算可得,经 1200、1800 和 2400 °C 热解处理后,样品对应的质量比电容值分别为 44、73 和 54 F·g⁻¹。作为评价超级电容器电荷储存能力的评价参数,体积比容量更加可靠和准确,引起人们越来越多的关注^[33-34]。经 1200、1800 和 2400 °C 热解处理后,样品对应的体积比容量分别为 39、72、62 F·cm⁻³。所采用的计算公式如下^[35-36]:

$$C_V = \rho C_g \quad (1)$$

$$\rho = \frac{1}{V_{total} + \frac{1}{\rho_{carbon}}} \quad (2)$$

其中, V_{total} 为总孔容, ρ_{carbon} 为碳材料的真密度, $2 g \cdot cm^{-3}$ 。因此可得, SiC-CDCs-1800 充放电时间最长,其比电容值最大。由上文分析可知,样品的比表面积是随着热解温度升高而减小的,然而其充放电时间和比电容值却出现了随热解温度升高先增大后减小的规律,这说明充放电时间和比电容与其比表面积并非呈单一的线性关系。主要原因可能是:虽然 SiC-CDCs-1200 比表面积较大,但其结构中主要存在微孔,几乎不存在介孔。而研究表明具有层次孔结构的碳更适合用作超级电容器的电极材料,微孔有利于电荷的存储提高能量密度,而介孔有利于改善电解液的湿润性、加速离子的扩散和传输等动力学性能^[37-38]。SiC-CDCs-1800 不仅有较大的比表面积,而且具有较高含量的微孔和部分有序介孔,可为电解液离子提供传输通道。同时,经 1800 °C 热解处理后,样品中碳的有序程度提高,可以提高电极材料的电导率,有利于电荷和离子的传输。而对应样品 SiC-CDCs-2400,过高的温度则导致碳原子重新结合,使生成的孔发生闭合,导致其比表面积较小,进而导致其比电容较低。

从图 7 SiC-CDCs-1800 不同电流密度下的恒流充放电曲线可以看出,模拟超级电容器的充放电时间随着电流密度的增加而减小,相应地,比电容值先增大后降低。同时,不同的电流密度下的充放电曲线皆为对称的三角形,表明材料具有理想的超级电容性能。通过计算得到, SiC-CDCs-1800 在 0.1、0.2、0.5 和 1.0

$\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的比容量分别为 73、62、59 和 59 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的体积比容量分别为 72、61、58、58 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。这是因为进行恒流充放电时, 选择端电压作为截止条件, 由于浓差极化产生过电压, 电流密度越大, 充电时实际截止电压低于设定值, 而放电时实际的截止电压则高于设定值, 因此比电容值减小。而且, 提高电流密度, 电解液在高的电流密度下难以完全浸润微孔, 只能在电极材料的表面进行吸附, 导致其比容量降低。但同时, 其比电容下降幅度并不大, 在 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其容量仍保持为电流密度为 0.1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的 82%, 说明 SiC-CDCs-1800 在大电流的充放电情况下, 其电容性能较好, 容量保持率也较高。

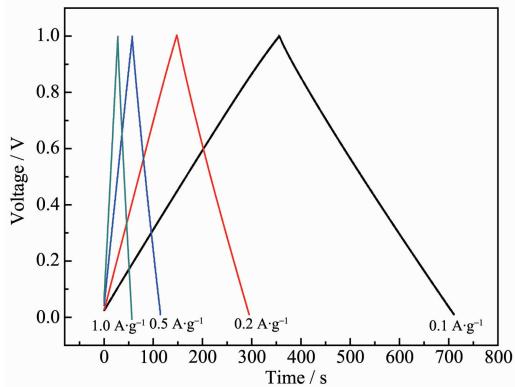


图 7 SiC-CDCs-1800 在不同电流密度下的恒流充放电曲线

Fig.7 Charge-discharge curves of SiC-CDCs-1800 at different current densities

双电层电容器的理想循环伏安特性曲线为矩形, 从图 8 和图 9 中可知, 其 CV 曲线与矩形相似, 均没有出现氧化还原峰, 这说明样品在测试范围内都具有良好的可逆性。图 8 为 SiC-CDCs-1800 在不同扫描速率下的循环伏安曲线, 不同扫描速率下样品循环伏安特

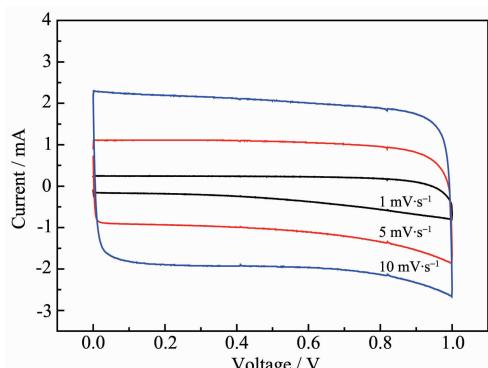


图 8 SiC-CDCs-1800 不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammograms of SiC-CDCs-1800 at different scan rates

性曲线形状均类似矩形, 未出现氧化还原峰, 表明材料具有良好的双电层电容特性, 充放电过程中未发生氧化还原反应。由不同温度热解制备的样品的循环伏安特性曲线(图 9)可以发现, 在相同的扫描速率下($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), SiC-CDCs-1800 的循环伏安窗口最大。这表明其具有最大比电容值, 与恒流充放电曲线的结果相一致。

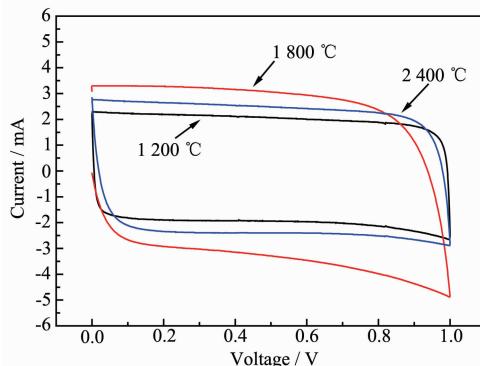


图 9 SiC-CDCs-T 在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammogram of SiC-CDCs-T at $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3 结 论

(1) 采用不同温度热解 PCS 制备 SiC 前驱体, 然后通过氯气高温刻蚀成功制备了不同结构的多孔碳化硅衍生碳。

(2) 所制备的 SiC-CDCs-T 以无序的无定形碳为主, 具有 $700\sim1268 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比表面积和孔径可调的 $<1 \text{ nm}$ 的微孔; 随着热解温度升高, SiC-CDCs-T 的比表面积呈减小的趋势, 微孔孔径略有增加且有部分介孔生成。

(3) PCS 热解温度对 SiC-CDCs-T 的有序度、比表面积和孔径等孔结构参数具有重要的影响; 而介孔和微孔孔径大小及分布会影响电子在电解液中的迁移路径, 进而影响超级电容的比电容。当热解温度为 1800 °C 时, 所制备的 SiC-CDCs 具有最大的比表面积和适宜的孔径分布, 表现出最佳的超级电容性能, 容量可达 $73 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 其体积比容量为 $72 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。且其在不同的电流密度下仍表现出良好的电容性能, 容量保持率可达 82%。

参考文献:

- [1] Zhang Y X, Huang M, Li F, et al. *J. Power Sources*, 2014, 246(3):449-456
- [2] Atwater T B, Cygan P J, Leung F C. *J. Power Sources*, 2000,

- [9] 91(1):27-36
- [3] Chen H S, Cong T N, Yang W. *Prog. Nat. Sci.*, **2009**,**19**(3): 291-312
- [4] JIN Li(金莉), SUN Dong(孙东), ZHANG Jian-Rong(张剑荣). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(6):1084-1090
- [5] Liu Y, Zhao W, Zhang X. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(8): 3296-3304
- [6] Zhang L L, Gu Y, Zhao X S. *J. Mater. Chem.*, **2013**,**1**(33): 9395-9408
- [7] XIN De-Qiong(辛德琼), ZHU Xiao-Hong(朱小红), HE Xiao-Xing(和晓星), et al. *Chemistry(化学通报)*, **2013**,**76**(4):319-325
- [8] 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
- [9] Ariyanto T, Laziz A M, Glisel J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **283**:676-681
- [10] Nikitin A, Gogotsi Y. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, **2004**, 7:553-574
- [11] Nijkamp M G, Raaymakers J EM J, van Dillen A J V, et al. *Appl. Phys. A*, **2001**,**72**(5):619-623
- [12] Lee S M, Kaneko K. *Carbon*, **2003**,**41**(2):374-376
- [13] Ariyanto T, Zhang G R, Riyahi F, et al. *Carbon*, **2017**,<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.032>
- [14] DU Xue-Lian(杜雪莲), CONG Ye(丛野), JIANG Lu(姜露). et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2015**,**31**(3): 583-588
- [15] Yachamaneni S, Yushin G, Yeon S, et al. *Biomaterial*, **2010**, **31**(18):4789-4794
- [16] Dash R K, Nikitin A, Gogotsi Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**,**72**(s1-3):203-208
- [17] Dash R K, Yushin G, Gogotsi Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**86**(1):50-57
- [18] Hoffman E N, Yushin G N, Barsoum M W, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(9):2317-2322
- [19] Cheng G, Long D H, Liu X J, et al. *Carbon*, **2010**,**48**(3):243-250
- [20] Dyatkin B, Gogotsi O, Malinovskiy B, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**306**:32-41
- [21] Urbonaite S, Wachtmeister S, Mirquet C, et al. *Carbon*, **2007**, **45**(10):2047-2053
- [22] Kormann M, Gerhard H, Popovska N. *Carbon*, **2009**,**47**(1): 242-250
- [23] GENG Shu-Ya(耿淑雅), WANG-Chen(王晨), DONG Li-Min(董利民), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2015**,**44**(1):597-599
- [24] Presser V, Heon M, Gogotsi Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**,**21**(5):810-833
- [25] XU Jiang(徐江). *Thesis for the Doctorate of Yanshan University*(燕山大学博士论文). **2015**.
- [26] JIANG Lu(姜露), CONG Ye(丛野), DU Xue-Lian(杜雪莲), et al. *Funct. Mater.*(功能材料), **2015**,**24**(46):24127-24132
- [27] Ariyanto T, Laziz A M, Gläsel J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **283**:676-681
- [28] ZHANG Yi-Qiang(张义强), DONG Zhi-Jun(董志军), ZUO Xiao-Hua(左小华), et al. *J. Wuhan University of Sci. Technol.*(武汉科技大学学报), **2012**,**35**(4):289-292
- [29] ZHANG Chang-Rui(张长瑞). *Ceramic Matrix Composite*(陶瓷基复合材料). Changsha: National University of Defense Technology Press, **2001**:278-281
- [30] Saha A, Raj R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**,**90**(2):578-583
- [31] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2000**,**61**(20):14095-14107
- [32] Ma Y, Wang S, Chen Z. *Ceram. Int.*, **2010**,**36**(8):2455-2459
- [33] Wang Q, Yan J, Fan Z. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**9**(3):729-762
- [34] Gogotsi Y, Simon P. *Science*, **2011**,**334**(6058):917-918
- [35] Yan J, Wang Q, Lin C, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**,**4**(13):1294-1305
- [36] Itoi H, Nishihara H, Kogure T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(133):1165-1167
- [37] Jiang H, Lee P S, Li C Z. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**:41-53
- [38] Wang S, Wang T, Liu P, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2017**,**88**: 62-68