

电化学和新能源

碳纳米纤维在铝离子电池中的应用研究

杨文文^{*1}, 刘建学²

(1.北京工业职业技术学院 基础教育学院,北京 100042;2.航天材料及工艺研究所,北京 100076)

摘要:碳纳米纤维作为一种三维碳纳米材料,可作为铝离子电池正极活性材料的载体形成柔性自支撑复合结构,兼具生长模板、导电基体以及缓冲支撑三重作用,以改善正极活性材料在储铝过程中存在的循环稳定性差、比容量不足以及倍率性能低下等问题。以聚丙烯腈为前驱体制备了氮掺杂碳纳米纤维,分别在 700、800 和 900 °C 进行热处理。TEM、Raman 和 ICP-OES 结果表明,高碳化温度会增加碳纳米纤维的石墨化程度提高其导电性,但能作为电化学活性位点的缺陷含量也会随之降低。结合 EIS 测试结果分析表明,900 °C 碳化的碳纳米纤维由于具有更高的石墨化程度而具有更小的电荷转移阻抗,而 800 °C 碳化的碳纳米纤维由于具有更多的吡啶氮和吡咯氮等缺陷位点而具有更小的扩散阻抗。循环充放电结果显示,800 °C 碳化的碳纳米纤维在铝离子电池中表现出了最佳的储能性能,这是碳纳米纤维的微观结构、石墨化程度、缺陷浓度等因素共同作用的结果。这一研究成果为铝离子电池正极的设计提供了理论基础和设计依据。

关键词:碳纳米纤维;铝离子电池;氮掺杂;碳化温度;石墨化;缺陷位点

中图分类号:TM911.4 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2025)03-0053-06

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0479

Application Research of Carbon Nanofibers in Aluminum-ion Batteries YANG Wen-wen^{*1}, LIU Jian-xue² (1.School of Basic Education, Beijing Polytechnic College, Beijing 100042, China; 2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Served as a three-dimensional nanomaterial, carbon nanofibers can act as substrates for the cathode active materials of aluminum ion batteries to form free-standing composite structures, in which carbon nanofibers act as conductive substrate, growth template and buffer support to improve the aluminum storage performance, including rate performance, cycle stability and specific capacity. Polyacrylonitrile was used as the precursor to prepare N-doped carbon nanofibers, which were thermally treated at 700, 800 and 900 °C. TEM, Raman, and ICP-OES results showed that the graphitization of carbon nanofibers enhanced with the increase of carbonization temperature, while the defects which acted as electrochemical active sites would decrease. EIS results indicated that the carbon nanofibers at 900 °C exhibited lower charge transfer impedance due to the graphitization, while the carbon nanofibers at 800 °C have lower diffusion impedance due to more defect sites such as pyridine nitrogen and pyrrole nitrogen. As a result of microstructure, graphitization degree and defect concentration, the carbon nanofibers at 800 °C exhibited the best energy storage performance in galvanostatic charge-discharge tests. The research provided a theoretical and design basis for the design of the cathode materials of aluminum ion batteries.

Key words: carbon nanofibers; aluminum ion batteries; nitrogen doping; carbonization temperature; graphitization; defect sites

随着能源需求量的日益增加,作为主要能源的传统化石能源面临枯竭。此外,化石燃料的大量使用还会带来一系列的环境问题。因此,发展新型高效可持续能源成为大势所趋。由于存在时间和空间的限制,风能、太阳能、潮汐能等可持续清洁能源无法可持续、可移动地实现随时随地的能量供应。而能量储存与转化设备,如二次电池,可以通过氧化还原反应实现化学能和电能的相互转化,从而实现可持续、可移动的能量供应^[1]。

锂离子电池是目前最成功的商业化二次电池。然而,由于金属锂的成本和储量限制,以及锂

离子电池的安全隐忧,科研工作者正致力于开发可作为锂离子电池替代品或补充品的新一代金属离子电池,如钠离子电池^[2]、镁离子电池^[3]、铝离子电池^[4]等。其中,铝离子电池作为一种新兴的可充电电池,近年来在能源储存领域引起了广泛

收稿日期:2024-12-08;修回日期:2024-12-23

基金项目:北京工业职业技术学院重点课题项目(BGY2020KY-22Z)。

作者简介:杨文文(1992-),女,天津人,博士,讲师,主要研究方向为铝离子电池正极材料制备及储能机理研究, E-mail: yww@bgy.edu.cn。

关注。铝离子电池以金属铝作为负极,在电化学反应过程中进行三电子交换而获得高理论比容量(理论质量比容量:2 980 mAh/g、理论体积比容量:8 040 mAh/cm³),加之铝金属的丰富储量和高稳定性,使得铝离子电池成为近年来的研究热点^[5]。

为了与铝负极的高理论比容量相匹配,研究者探索了各种可实现可逆充放电的正极材料,主要包括碳材料^[6-8]、金属氧化物^[9]、金属硫化物^[10-12]等。其中,碳材料导电性好、比表面积大,具有良好的化学稳定性、热稳定性、机械稳定性,作为正极活性材料,可以获得优异的倍率性能和循环稳定性。但由于碳材料的储能机理为 AlCl₄⁻的可逆嵌入/脱嵌,不能发挥 Al³⁺三电子氧化还原反应的优势,且空间位阻大,因而比容量较低。而金属氧化物、金属硫化物等活性材料比容量高,但导电性及循环稳定性较差。因此,在铝离子电池研究领域,通常采用碳材料作为载体,与金属氧化物和金属硫化物等形成复合结构,以获得最佳的储能性能^[13]。常用的碳基载体材料包括石墨烯、碳微球、碳纳米管、碳纳米纤维等。石墨烯可以作为活性材料的支撑骨架,提高其结构稳定性并加快电子传输速度。Cai 等^[14]利用还原氧化石墨烯作为载体负载 CoSe₂,制备了具有优异的循环稳定性的铝离子电池,电池经历了 500 次循环后仍可获得 142 mA/g 的比容量。以碳微球作为活性材料的生长基底,可以获得高比表面积的三维球状分层纳米结构,增大活性材料与电解液的有效接触面积,从而提升电池容量。Wang 等^[15]利用 CuS@碳微球复合结构作为铝离子电池正极材料,获得了 240 mAh/g 的首次放电比容量。碳纳米管可以形成微孔和介孔结构,有助于电解液的渗透和电子/离子的传输。Hu 等^[16]以 Co₉S₈ 包覆碳纳米管复合结构作为铝离子电池的正极材料,在 1 A/g 大电流密度下,获得了 154 mAh/g 的电流密度,表现出优异的倍率性能。超高长径比的一维碳纳米纤维交织形成三维网络结构,具有良好的柔韧性,能够缓冲活性材料在充放电过程中由于反应离子的反复嵌入/脱嵌带来的应力变化,提高电池的循环稳定性。此外,三维网络结构可以使电极具有更理想的电子传输和离子扩散特性,提高电极的导电性。将碳纳米纤维柔性薄膜作为活性材料的载体,兼具导电基体、生长模板以及缓冲支撑三重作用,形成电化学性能优异的柔

性自支撑复合结构,能直接作为电池的电极材料,简化了电池的制备工艺并减轻电池的整体重量。Li 等^[17]用 NiS₂/碳纳米纤维复合结构作为铝离子电池正极材料,在 5 A/g 电流密度下在 500 次循环后电池容量为 76 mAh/g。Yang 等^[18]用 MoS₂/碳纳米纤维碳复合结构形成柔性自支撑电极材料,在 100 mA/g 电流密度下获得了 293.2 mAh/g 的放电比容量。碳纳米纤维的碳化工艺会对其结构和电化学性能造成显著的影响,本论文对碳纳米纤维的碳化温度对其结构和储能性能的影响进行了研究,为铝离子电池及其他电化学储能材料的设计提供了理论基础和设计依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HTG-100 型反应釜(安徽科睿机械有限公司);FA2204 型分析天平、LC-MSH-PRO 型温控磁力搅拌器(上海力辰仪器科技有限公司);Elite 型静电纺丝仪(北京永康乐业科技有限公司);DZF-2 型真空干燥箱(常州万科仪器科技有限公司);Universal2400/750 型手套箱(米开罗那(中国)有限公司);CT2001A 型 LAND 电池测试系统(武汉蓝电电子股份有限公司);Reference-3000 型电化学工作站(美国 Gamery 有限公司);OTF-1200X-S 型管式炉、MSK-115A-S 型真空预封机、MSK-116A 型软包电池气动烫边机(合肥科晶材料技术有限公司);Merlin 扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司);JEM-2100F 型透射电子显微镜(日本电子株式会社);Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司);Renishaw inVia 型 Raman 光谱仪(英国雷尼绍公司);Agilent 7800ce 型电感耦合等离子质谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。

聚丙烯腈($M_w = 150\ 000$,美国西格玛奥德里奇公司);N,N-二甲基甲酰胺(99.9%)、无水乙醇(分析纯)(北京伊诺凯科技有限公司);超干氯化铝(99.99%,阿法埃莎(中国)化学有限公司);1-乙基-3-甲基氯化咪唑鎓(98%,比利时 Acros 公司);玻璃纤维隔膜(GF/D,英国 Whatman 公司);铝箔(99.999 9%,河北冠泰电子技术有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 碳纳米纤维的制备及铝离子电池组装

将 0.5 g 聚丙烯腈溶解在 5 g N,N-二甲基甲

酰胺中,在 50 ℃ 下搅拌 6 h,形成均匀的具有一定粘度的溶液,作为纺丝前驱体。采用 10 mL 注射器和 21 号不锈钢针头进行溶液推进,推进速度为 0.6 mL/h。不锈钢针头与接收板之间的距离为 18 cm。接收板采用平板接收器,在平板接收器上贴一层铝箔,产物在铝箔上无序交织形成纤维薄膜。正高压设置为 18 kV,负高压设置为 -2 kV。温度设置为 25 ℃,湿度为 40%。纺丝结束后,将聚丙烯腈纤维薄膜从铝箔上揭下,置于鼓风干燥箱中 60 ℃ 下干燥 6 h,以去除残余的溶剂防止黏连。

热处理过程:首先进行预氧化,将聚丙烯腈纤维膜在空气气氛中以 5 ℃/min 的升温速率升至 230 ℃,保温 2 h。预氧化后,进行高温碳化处理。将管式炉交替抽真空充入 N_2 ,将管式炉中的空气排尽,再通 10 min N_2 后启动加热程序。在 5 ℃/min 的升温速率下,将温度分别升高到 700、800、900 ℃,保温 6 h,进行碳化处理。样品分别标记为 700-CNFs、800-CNFs、900-CNFs。实验流程图如图 1 所示。

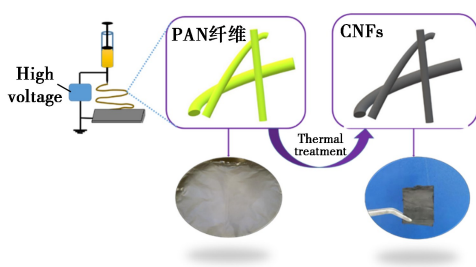


图 1 碳纳米纤维制备流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of carbon nanofibers

将柔性自支撑的碳纳米纤维薄膜直接作为铝离子电池的正极,负极采用厚度为 0.2 mm 的高纯铝箔,电池隔膜采用玻璃纤维隔膜。以 $n(AlCl_3):n(1\text{-乙基-3-甲基氯化咪唑鎓}([EMIm]Cl))=1.3:1$ 室温离子液体作为电解液,配制电解液在高纯氩气无水气氛的手套箱中进行。为了防止残余水份造成副反应,先将 $AlCl_3$ 和 $[EMIm]Cl$ 在 120 ℃ 下真空干燥 24 h 除去残余水份。称取一定质量的 $[EMIm]Cl$ 放入玻璃烧杯,按照 $n(AlCl_3):n(1\text{-乙基-3-甲基氯化咪唑鎓}([EMIm]Cl))=1.3:1$ 称取相应质量的无水氯化铝粉末,将无水氯化铝粉末缓慢地加入 $[EMIm]Cl$ 中,由于溶解过程会放出大量的热,故不可一次性将无水氯化铝粉末倾倒进烧杯,应缓慢逐渐加入。将配制好的电解液搅拌至溶解,静置 10 h 得到浅黄色

透明电解液。铝离子电池的负极采用厚度为 0.2 mm 的高纯铝箔,将其裁剪成与正极同样大小的方形,无水乙醇洗净表面并干燥。电池隔膜采用玻璃纤维隔膜(GF/D),将隔膜也裁剪成与正负极电极片相同大小的尺寸。正极极耳为 4 mm 宽的镍极耳,负极极耳为 4 mm 宽的铝极耳。将极耳与对应的电极片粘好,正极、隔膜和负极按照顺序对齐放置,制备成电芯。将电芯和预封好的铝塑膜在鼓风干燥箱中干燥后移入手套箱中,进行电解液注入和终封。每个电池的电解液添加量为 2 mL,用移液枪量取电解液注入电池的电芯中,待电解液浸润后将软包电池抽真空终封。

1.2.2 测试方法

电化学测试:循环伏安测试(CV)扫描电压范围为 0.1~2 V,扫描速率为 0.1~2 mV/s。电化学阻抗测试(EIS) AC 振幅为 5 mV,频率范围为 100 kHz~0.1 Hz。充放电循环测试中,以电压上下限作为充放电的截至条件,电压窗口为 0.1~2 V,电流密度为 50~1 000 mA/g,电池的比容量以碳纳米纤维质量计算。

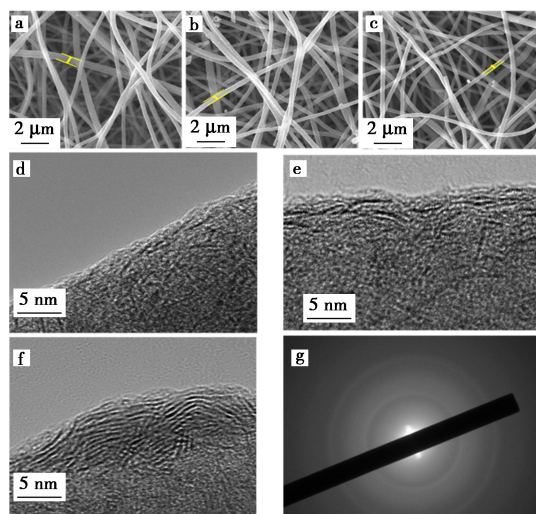
2 结果与讨论

2.1 碳化温度对碳纳米纤维结构的影响

利用 SEM 观察碳纳米纤维的形貌随着碳化温度的升高而变化的情况,结果如图 2a~2c 所示。在 700(图 2a)、800(图 2b)、900 ℃(图 2c)下,得到的都是连续均匀高长径比的一维纤维无须交织形成的三维网络结构,表面光滑无黏连。这种由一维纤维交织形成的三维导电网络可以减小电子的传输路径,为电子提供各个方向的传输通道,提高电极材料的导电性^[19]。碳纳米纤维的直径随着碳化温度的提高而变小,这是因为杂原子如 N、H、O 会随着碳化温度的升高而从 CNFs 中去除,在挥发的过程中还会带走一部分 C 原子^[20]。

TEM 高分辨显微图可以看出,700 ℃ 下(图 2d),碳纳米纤维的结构以无序结构为主。随着碳化温度的升高,有序化程度增加。800 ℃ 下(图 2e),出现了少量短程有序结构,900 ℃ 下,出现了部分长程有序结构(图 2f)。900 ℃ 下的碳纳米纤维的选区电子衍射图如图 2e 所示,中心出现了(002)晶面的取向衍射弧,两个衍射环对于应(001)和(100)晶面^[21]。这一结果再次证明,高碳化温度下,石墨化程度提高。有序化的碳结构

能够作为电子传导通路,改善电池的倍率性能。然而,除了导电性之外,影响碳纳米纤维电化学性能的还有其他因素。杂原子如 N、S、B 等,将其掺杂在碳材料中形成功能化缺陷位点,可以作为反应活性位点提高碳材料的电化学反应性能,因此掺杂是碳材料结构调整和性能优化的重要手段之一。对于聚丙烯腈基碳纳米纤维来说,由于聚丙烯腈中本身就含有一 CN 基团,可以在碳化过程中形成原位 N 掺杂。此外,聚丙烯腈中的 O 在碳化过程中会以羰基氧、醚基氧以及羟基氧等形式在碳纳米纤维表面形成含氧官能团。



a.700-CNFs 的 SEM 图;b.800-CNFs 的 SEM 图;
c.900-CNFs 的 SEM 图;d.700-CNFs 的 TEM 图;
e.800-CNFs 的 TEM 图;f.900-CNFs 的 TEM 图;
g.900-CNFs 的 SAED 图

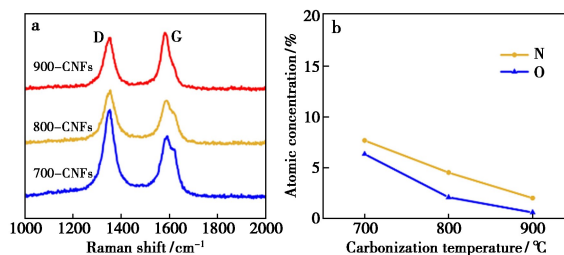
图 2 不同碳化温度的碳纳米纤维的 SEM 和 TEM 表征图

Fig.2 SEM and TEM characterizations of the carbon nanofibers at different temperature

N 的电负性比 C 的电负性大,两者比值为 3.04:2.55,电负性较大的 N 掺杂到 CNFs 中,会使碳网络极化。掺杂的 N 原子以缺陷形式存在于碳网络中,如石墨化氮、吡啶氮和吡咯氮,这些缺陷位点不仅通过电负性差异提高碳纳米纤维的导电性,还能形成电化学活性位点,原因在于:当氮原子掺入碳基体中,作为电子供体会提供额外的电子,这些电子将填充到碳材料的能带中,形成 N 型导电。费米能级是能带中能量最高的电子能级,决定了材料的导电性。氮掺杂使碳材料的费米能级向导带移动,使导带中的电子浓度增加,从而提高材料的导电性^[22]。另一方面,N 掺杂引起碳原子网络发生极化,改变了 C 原子的电荷分布

和电子自旋密度形成电化学活性区^[23]。具体表现为:氮掺杂碳纳米纤维中形成的吡啶氮和吡咯氮具有电化学活性,可以作为反应活性位点;石墨化氮可以提高碳纳米纤维的导电性,借助孤对电子参与 sp^2 碳原子的共轭效应^[24,25]。此外,含氧官能团如羟基和羧基可以提高碳材料在水热反应过程中的亲水性,使水热产物能与碳纳米纤维基底形成牢固的吸附结合,这对于以碳纳米纤维作为水热反应基底在其上包覆其他活性物质是非常有利的^[26]。因此,不能一味地提高碳化温度而牺牲缺陷和杂原子带来的储铝优势。

为了进一步表征碳纳米纤维的石墨化程度和缺陷浓度,进行了 Raman 光谱测试,结果如图 3a 所示。碳纳米纤维的 D 带峰位于 1360 cm^{-1} 附近,代表 C 原子晶格上的缺陷,其强度和半高宽随着石墨晶格缺陷、低对称碳结构以及边缘位点无序排列的增加而增大,为石墨微晶 A_{1g} 的振动模式;G 峰位于 1580 cm^{-1} 附近,代表 C—C 键在 sp^2 杂化面(即石墨晶格面)内的伸缩振动,为 E_{2g} 模式^[27]。随着碳化温度的升高,G 峰和 D 峰的相对强度发生变化,D 峰的强度降低,G 峰的强度升高。700 °C 时 I_D/I_G 为 1.46,当碳化温度提高到 900 °C 时, I_D/I_G 变为 0.94。以上实验结果说明随着碳化温度的升高,碳纳米纤维的石墨化程度逐渐提高,晶格有序度增大,而缺陷含量减少。



a.不同碳化温度的碳纳米纤维的 Raman 测试结果;
b.不同碳化温度的碳纳米纤维的 ICP-OES 测试结果

图 3 不同碳化温度的碳纳米纤维的 Raman 和 ICP-OES 测试结果

Fig.3 Raman and ICP-OES results of the carbon nanofibers at different temperature

ICP-OES 可以快速精确地同时测定一个样品中的多种元素含量,因此,我们利用 ICP-OES 对不同碳化温度制备的碳纳米纤维的元素含量进行测定,来检测碳化温度对杂原子的影响。结果如图 3b 所示。700 °C 时,N 含量为 7.68 wt%,O 的含量为 6.37 wt%。随着碳化温度的升高,碳纳米

纤维中的杂原子逐渐减少。在 800 °C, 杂原子的含量下降明显, N 元素含量为 4.52%, O 元素含量为 2.09 wt%。900 °C 时, N、O 元素含量分别仅为 2.01 wt% 和 0.62 wt%。说明高温碳化过程中, 芳香族生长形成石墨化结构的同时, 含杂原子的基团逐渐被去除。

2.2 碳纳米纤维的电化学性能测试和储能机理研究

以碳纳米纤维柔性薄膜作为铝离子电池的正极, 进行恒流充放电循环测试, 电流密度为 100 mA/g, 结果如图 4a 所示。800 °C 碳化的碳纳米纤维表现出了最优异的电化学性能, 比容量最高, 循环稳定性最好。而 700 和 900 °C 碳化的碳纳米纤维的比容量都明显低于 800 °C 碳化的碳纳米纤维, 且 900 °C 碳化的碳纳米纤维的比容量衰减率最高。700、800 和 900 °C 碳化的碳纳米纤维的初始放电比容量分别为 21.77、40.82、33.81 mAh/g, 200 次循环后, 放电比容量分别为 15.14、31.08、12.72 mAh/g。图 4b 为分别在 700、800、900 °C 碳化的碳纳米纤维的首次充放电曲线, 可见, 只有 800 °C 碳化的碳纳米纤维表现出了较为明显的放电平台, 约为 1.4 V, 这也与其他报道的碳材料储铝平台相接近^[28]。

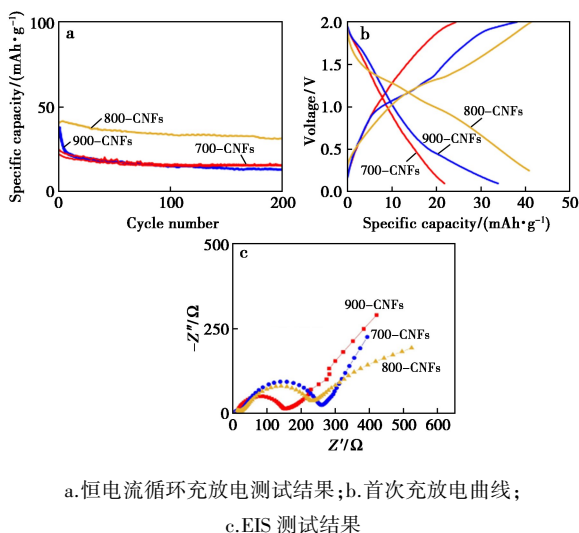


图 4 不同碳化温度的碳纳米纤维的电化学性能测试结果

Fig.4 Electrochemical performance of the carbon nanofibers at different temperature

而 700 和 900 °C 碳化的碳纳米纤维几乎没有放电平台, 仅存在基于电极活性表面吸附/脱附过程的赝电容储铝行为。综合形貌和结构表征结果来分析 700、800 和 900 °C 碳化的碳纳米纤维的电

化学性能: 700 °C 碳化的碳纳米纤维初始比容量最低, 这是因为其石墨化程度最低, 导电性差。而 900 °C 碳化的碳纳米纤维由于碳化温度过高, 导致可作为反应活性位点的氮掺杂缺陷含量降低。因此, 当碳化温度升高到 900 °C 时, 比容量反而会降低。此外, 碳纳米纤维的结晶度越高, 各向异性越强, 形成致密稳定的 SEI 膜需要消耗的电解液越多, 也会造成不可逆的容量损失使比容量下^[29]。

为了进一步研究碳化温度对碳纳米纤维在铝离子电池中储铝动力学的影响, 进行了 EIS 测试, 结果如图 4c 所示。在 EIS 阻抗测试中, Nyquist 图从高频区到低频区由一个大圆弧和一条斜线组成, 圆弧的半径代表电荷转移阻抗 R_{ct} 和 $AlCl_4^-$ 的扩散电阻 Z_w , 而圆弧的起点则代表电池的欧姆内阻。由图 4c 可以看出, 700、800、900 °C 碳化的碳纳米纤维的 EIS 曲线起点相近, 说明它们的欧姆内阻相近。随着碳化温度的升高, 在高频区圆弧的半径逐渐减小, 说明碳化温度升高引起石墨化程度增大, 电荷转移阻抗减小。而 800 °C 碳化的碳纳米纤维的斜率比 900 °C 碳化的碳纳米纤维的斜率小, 说明 $AlCl_4^-$ 在 800 °C 碳化的碳纳米纤维中的扩散速率最快, 即 $AlCl_4^-$ 的扩散阻抗 Z_w 最小, 这是因为 800 °C 碳化的碳纳米纤维中的缺陷如吡咯氮和吡啶氮等具有电化学活性, 可以作为反应位点, 有利于 $AlCl_4^-$ 在碳纳米纤维中的嵌入和扩散, 提高电化学性能^[30,31]。

综上所述, 影响碳材料储能性能的因素主要有导电能力、缺陷含量、微观结构等, 800 °C 碳化的碳纳米纤维在铝离子电池中表现出了最优异的储能性能。但是, 即使是储能性能最好的 800 °C 碳化的碳纳米纤维, 最高比容量仅为 41.87 mAh/g, 远远不能满足铝离子电池的实际应用需求, 比容量低也正是碳材料作为铝离子电池正极材料的弊端所在。因此, 碳纳米纤维更适合用来负载高比容量的活性物质, 如金属氧化物、金属硫化物等。碳纳米纤维作为生长模板、导电基底和缓冲支撑, 使活性物质具有均匀分散的微观形貌、三维电子传输网络以及良好的结构稳定性。

3 结论

碳化温度是制备碳纳米纤维的关键工艺参数, 直接影响到碳纳米纤维的结构和电化学性能。升高可以提高碳纳米的石墨化程度从而提高导电性。然而, 随着碳化温度的升高, 碳纳米纤维中的

杂原子带来的具有电化学活性的缺陷会减少,过高的碳化温度反而会降低碳纳米纤维的储能性能。碳化温度对储能性能的影响是石墨化程度、缺陷含量、微观结构等因素综合作用的结果。800 °C 碳化的碳纳米纤维在铝离子电池中表现出了最佳的储能性能。然而,碳纳米纤维的比容量还是不能满足实际应用的需求,这是碳材料储铝的固有缺点。因此,在铝离子电池中,可将碳纳米纤维作为基底,与高比容量的金属氧化物、金属硫化物等活性材料复合,碳纳米纤维可以发挥导电基体、生长模板以及缓冲支撑三重作用,形成电化学性能优异的柔性自支撑结构。这一研究成果为铝离子电池及其他电化学储能材料的设计提供了理论基础和设计依据。

参考文献:

- [1] Liang Z F, Li X F, Guo L R, Zhang J P. *Power Syst. Technol.*, 2024, **48**(7): 2 884-2 894.
梁志峰, 礼晓飞, 郭琳润, 张金平. 电网技术, 2024, **48**(7): 2 884-2 894.
- [2] Wang M, Yang L, Liu M. *Chem. Phys. Mater.*, 2023, **2**(2): 164-171.
- [3] Song L, Li H, Wang P, Shang Y, Yang Y, Wu Z. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2024, **69**(5): 199-211.
- [4] Abhijitha V G, Mishra S B, Ramaprabhu S. *Nanoscale Adv.*, 2022, **4**(18): 3 870-3 882.
- [5] Liu Y P, Li Y G. *Chin. Sci. Bull.*, 2015, **60**(18): 1 723-1 724.
刘玉平, 李彦光. 科学通报, 2015, **60**(18): 1 723-1 724.
- [6] Liu D H, Wang J M, Fan W C, Fang J G, Zhu X J, Meng C Z. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2019, **35**(8): 1 411-1 418.
刘东海, 王俊明, 范卫超, 房金刚, 朱晓军, 孟垂舟. 无机化学学报, 2019, **35**(8): 1 411-1 418.
- [7] Lin M C, Gong M, Lu B G, Wu Y P, Wang D Y. *Nature*, 2015, **520**(16): 325-328.
- [8] Debnath S, Horscheck-Diaz M, Searles D J, Hankel M. *Carbon*, 2021, **183**(14): 546-559.
- [9] Liu J, Li Z, Huo X, Li J. *J. Power Sources*, 2019, **422**(15): 49-56.
- [10] Wang S, Jiao S, Wang J, Chen H S, Tian D, Lei H, Fang D N. *ACS Nano*, 2017, **11**(1): 469-477.
- [11] Zhang K, Lee T H, Cha J H, Jang H W, Choi J W. *Electron. Mater. Lett.*, 2019, **15**(9): 727-732.
- [12] Bai H, Xu J, Liu T N. *J. Chem. Commun.*, 2023, **59**(75): 11 216-11 219.
- [13] Cheng C, Lei X, Sun T, Fan H Y, Shen X J, Wu Z J. *Acta Mater. Compositae Sin.*, 2024, **41**(8): 3 839-3 865.
程成, 雷鑫, 孙涛, 范红玉, 申薛靖, 武湛君. 复合材料学报, 2024, **41**(8): 3 839-3 865.
- [14] Cai T H, Zhao L M, Hu H Y, Li X C, Guo S, Li Y P, Xue Q Z, Xing W, Yan Z F, Wang L Z. *Energy Envir. Sci.*, 2018, **11**(9): 2 341-2 347.
- [15] Wang S, Jiao S Q, Wang J X, Chen H S, Tian D H, Lei H P, Fang D N. *ACS Nano*, 2017, **11**: 469-477.
- [16] Hu Y X, Ye D L, Luo B, Hu H, Zhu Z B, Wang S C, Li L L, Peng S J, Wang L Z. *Adv. Mater.*, 2017, **30**(2): 1 703 824.
- [17] Li J, Hui K S, Zheng Y. *Chem. Eng. J.*, 2022, **450**(4): 138 237.
- [18] Yang W, Lu H M, Cao Y, Xu B B, Deng Y, Cai W. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(5): 4 861-4 867.
- [19] Arif M, Shah M Z U, Syed A, Ahmad M. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2023, **33**(4): 969-980.
- [20] Wang C H, Fan Y L, Chen X H, Wang X X, Liu J. *Poly. Mater. Sc. Eng.*, 2022, (2): 102-108.
王春华, 樊亚玲, 陈肖寒, 王晓旭, 刘杰. 高分子材料科学与工程, 2022, (2): 102-108.
- [21] Wang Y Z, Huang L T, Song F Q. *J. Text. Res.*, 2024, **45**(8): 107-115.
王永政, 黄林涛, 宋付权. 纺织学报, 2024, **45**(8): 107-115.
- [22] Zhang D Y, Lei L Y, Shang Y H. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2015, **35**(3): 831-835.
张德懿, 雷龙艳, 尚永花. 化工进展, 2015, **35**(3): 831-835.
- [23] Lin T, Chen I W, Liu F, Yang C, Bi H, Xu F, Huang F. *Science*, 2015, **350**(6 267): 1 508-1 513.
- [24] Buan M, Muthuswamy N, Walmsley J. *Chemcatchem*, 2017, **9**(9): 1 663-1 674.
- [25] Chen L F, Zhang X D, Liang H W, Kong M, Guan Q F, Chen P, Wu Z Y, Yu S H. *ACS Nano*, 2012, **6**(8): 7 092-7 102.
- [26] Cui W J, Sun X W, Xu S S, Li C P, Bai J. *Sustain. Energy Fuels*, 2024, **21**: 4 895-5 068.
- [27] Li D F, Wang H J, Wang X K. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2007, (11): 107-111.
李东风, 王浩静, 王心葵. 光谱学与光谱分析, 2007, (11): 107-111.
- [28] Zhang C, He R, Zhang J. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2018, **10**(31): 26 510-26 516.
- [29] Pallavi V, Pascal M, Petr N. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**(22): 6 332-6 341.
- [30] Zhen H, Florian M. *Energy Environ. Sci.*, 2009, **22**(2): 215-219.
- [31] An G, Ann H. *J. Power Sources*, 2014, **272**: 828-836.