

## 层次孔结构双功能碳负极材料的制备及性能

杨 娟, 娄世菊, 周向阳, 李 劼, 赖延清

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 在 500~900 °C 的活化温度下, 以酚醛树脂为碳源, 采用模板-物理活化联合法制备系列超级电容电池用层次孔结构双功能碳负极材料。借助扫描电镜、透射电镜及比表面积测试分析仪分析材料的物理结构, 组装模拟电容器和对锂半电池, 利用恒流充放电法及循环伏安法考察其电化学行为。结果表明: 制备的层次孔结构碳材料具有较大的中微孔结构和局域石墨微晶结构; 在  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  和  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$  两种电解液中均表现出良好的电化学性能; 其中以活化温度为 600 °C 时制备的碳材料性能最优, 其锂离子半电池可逆容量达到 611.2 mA·h/g (0.2C), 50 次循环效率为 74%, 6C 倍率下稳定可逆容量仍高达 223 mA·h/g, 模拟电容器比电容高达 143 F/g (0.1 A/g), 且倍率性能优异。

**关键词:** 超级电容电池; 层次孔结构; 石墨微晶; 碳负极材料

**中图分类号:** O646

**文献标志码:** A

## Preparation and properties of hierarchical porous graphitization carbon anode

YANG Juan, LOU Shi-ju, ZHOU Xiang-yang, LI Jie, LAI Yan-qing

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A series of hierarchical porous graphitization carbon (HPGC) anode materials were synthesized for super lithium ion capacitor (SLIC) using phenolic resin as carbon precursor through physical activation-templating combined methods between 500–900 °C. The structure of HPGC was investigated by SEM, TEM and nitrogen adsorption. The electric double layer capacitor and half-cell were fabricated to investigate the electrochemical performances of HPGC anode materials by charge-discharge of constant current and potential-sweep cyclic voltammetry. The results show that the macro-meso-microporous pore-size distribution and graphite microcrystalline structure of HPGC. The HPGC anodes exhibit good performance in both  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  and  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$  electrolyte. The carbon material obtained at 600 °C (HPGC-600) has the optimal electrochemical performance. The reversible charge capacity reaches 611.2 mA·h/g (0.2C), and the rate of capacity retention is 74% after 50 cycles. The reversible capacity at 6C is 225 mA·h/g. The capacitance of HPGC in capacitor reaches 143 F/g (0.1 A/g), and the rate performance is good.

**Key words:** super lithium ion capacitor; hierarchical pore structure; graphite microcrystalline; carbon anode

随着环境污染与能源危机的日趋严重, 人们对绿色环保储能器件的开发和利用越来越重视, 其中锂离子电池具有能量密度高、自放电小的优点, 但功率密度较低<sup>[1-3]</sup>。而超级电容器具有功率密度较高、循环寿

命较长的优点, 但能量密度较低<sup>[4-5]</sup>(约为锂离子电池的 1/10)。目前, 有研究者将锂离子电池与超级电容器通过“内结合”构成超级电容电池系统, 可望兼具两者的优势。超级电容电池的成功突破将解决现行的二

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50974136, 51074185); 中央高校基本科研业务费专项资金资助

**收稿日期:** 2011-05-29; **修订日期:** 2011-09-23

**通信作者:** 周向阳, 教授, 博士; 电话: 0731-88836329; E-mail: zxy13908482918@163.com

次电池与超级电容器无法单独解决的问题,可望替代现行的二次电池或超级电容器而得到广泛应用<sup>[5-8]</sup>。

负极材料是决定超级电容电池性能的三大关键因素(正、负极材料和电解液)之一,是目前研究的热点之一<sup>[9-13]</sup>。作为超级电容电池的负极材料,需要同时兼具超级电容器与锂离子电池负极材料的特性。炭材料是目前已成功应用于超级电容器与锂离子电池中的电极材料,其中酚醛树脂基多孔炭在作为超级电容器用电极材料时,具有比表面积大、杂质少、活化工艺可控的优点<sup>[11-12, 14-16]</sup>,如 WANG 等<sup>[11]</sup>将制备的酚醛树脂多孔炭作为超级电容器的电极材料,表现出较高的功率密度和能量密度;在作为锂离子电池用负极材料时,具有较高可逆容量、低造价和优良循环性能的优点<sup>[14]</sup>,如章颂云等<sup>[13]</sup>制备酚醛树脂热解碳作为锂离子电池的负极材料时,其比容量高达 670 mA·h/g,远高于石墨的理论容量(372 mA·h/g),其缺点是不可逆容量较大,出现电压滞后现象<sup>[17-19]</sup>,而采用合适的前驱体和热处理工艺可以改善这一缺陷<sup>[20-21]</sup>。因此,这种酚醛树脂基多孔炭材料具有用于超级电容电池负极的潜力。

本文作者以酚醛树脂为碳源,以氢氧化镍为模板, NH<sub>3</sub> 为活化气氛,采取一种模板-物理活化联合法制备了一系列不同热解温度的酚醛树脂基多孔碳材料,研究了物理活化、热解温度对于材料比表面积及孔径结构的影响,考察了 HPGC 材料分别在 LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 与 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN 电解液中的电化学行为,研究其作为超级电容电池负极材料的可行性。

## 1 实验

### 1.1 多层次孔石墨化碳材料及电极片的制备

在 200 mL 锥形瓶中配置 10% NaOH(质量分数)的水溶液 50 g。在 250 r/min 的搅拌下缓慢加入 20%(质量分数)的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液 25 g,继续搅拌 4 h,然后调整搅拌速度至 350 r/min,缓慢滴加 20%(质量分数)酚醛树脂乙醇溶液 25 g,搅拌 15 min。将所得混合液放在恒温干燥箱中 60 °C 蒸干溶剂,200 °C 固化 2 h。将固化料在氮气气氛的管式炉中热处理即可。热处理工艺为:氮气流速为 200 mL/min,以 5 °C/min 升温到 400 °C 炭化 2 h,再以 2 °C/min 升温到一定的活化温度(500~900 °C)活化 4 h,随炉冷却至室温。经 3 mol/L 的盐酸洗涤脱出模板,再以去离子水洗至 pH 值为 7,然后在 110 °C 下干燥 24 h 得到 HPGC 系列材料,根据温度的不同,依次记为样品 HPGC-500、

HPGC-600、HPGC-700、HPGC-800 与 HPGC-900。

按活性物质(HPGC)、炭黑、聚偏氟乙烯质量比为 8:1:1 混合研磨,将充分研磨的浆料均匀涂覆于铝/铜箔集流体之上,在 120 °C 真空干燥 4 h。将制备的铝箔电极片制成直径 1 cm 的圆形电极片,备用。

### 1.2 多层次孔石墨化碳材料的物化性能测试

HPGC 材料的表面结构形貌在 JSM-6360 型扫描电镜测试仪与 TecnaiG220 型透射电镜测试仪上测得;采用 Autosorb-6 型 N<sub>2</sub> 吸附仪分析电极材料的比表面积和孔隙结构。通过 HK 和 BJH 方法计算多孔活性炭中的微孔和中孔的含量。

将质量相等的两片 HPGC 铝箔电极片,以商业用 1 mol/L Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN 溶液为电解液,在充满氩气的手套箱内,将匹配好的电极片、隔膜、对电极片按顺序装配模拟电容器。放置 12 h 后,在室温下用武汉金诺蓝电(LAND)系列电池测试系统在 0~2 V 的电压区间进行恒流充放电实验,用电化学工作站(Model 273A/10, Perkin-Elmer Instruments)对模拟电容器进行循环伏安测试。

以 HPGC 铜箔电极片为正极、锂片为负极(参比电极)、商业用 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 溶液为电解液,在充满氩气的手套箱内,将电极片、隔膜片、锂片、泡沫镍片按顺序装配扣式电池。放置 12 h 后,在室温下用 LAND 电池测试系统在 0~2 V 的电压区间进行恒流充放电实验,用电化学工作站对锂离子半电池进行循环伏安测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多层次石墨化碳材料的形貌特征

图 1 所示为 HPGC-600 材料的 SEM/TEM 谱。可看出制备的 HPGC 材料具有片状结构,材料表面以及壁上的孔洞很多,孔径分布主要有 100 nm、50 nm、20 nm 及 1~2 nm 几个层次,是一种三维的层次孔结构材料。从图 1(c)中可清晰看到材料短程有序的石墨微晶片层结构。这是因为 NH<sub>3</sub> 在温度高于 500 °C 的时候分解出 H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub> 可以将模板剂 NiO 还原为 Ni 金属颗粒,这些金属颗粒可以对碳材料起到刻蚀石墨化的作用,使材料产生更多的石墨微晶结构,这与唐志红等<sup>[22]</sup>研究中表明的金属(铁、钴、镍、锰等)的催化石墨化可以增加材料中石墨微晶的含量是一致的;同时 H<sub>2</sub> 也起到了物理活化作用,即对碳材料具有造孔和扩孔的作用<sup>[23-24]</sup>。

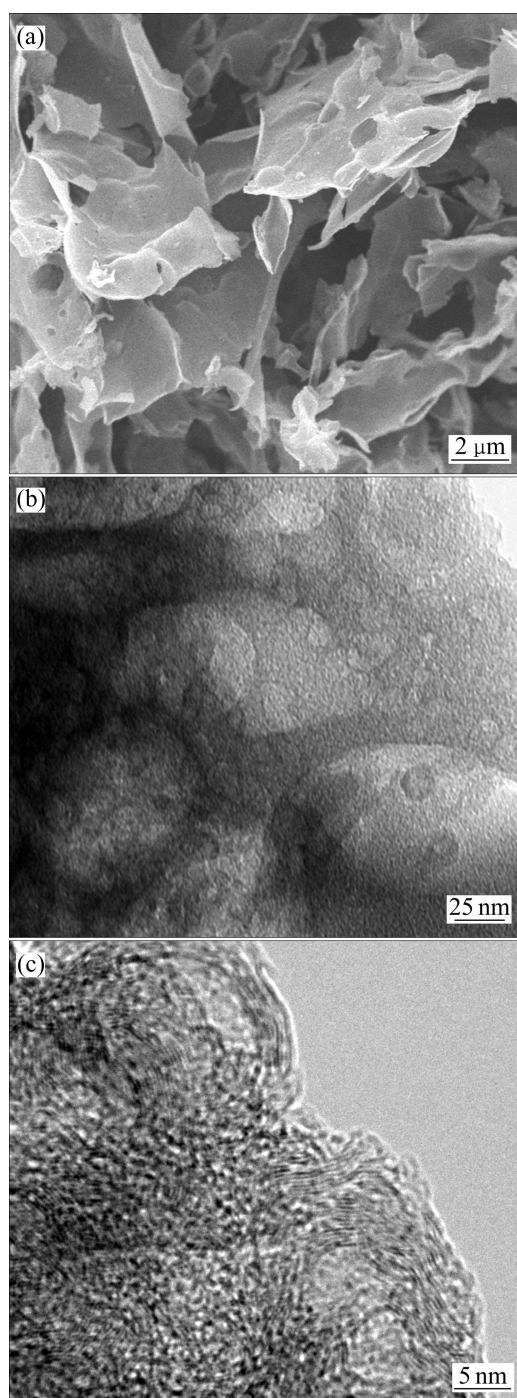


图 1 HPGC 材料的 SEM 像和 TEM 像

Fig. 1 SEM (a) and TEM ((b), (c)) images of HPGC material

## 2.2 多层次石墨化碳材料的 BET 比表面积与孔径分布

图 2 所示为 HPGC-600 与 HPGC-800 的  $N_2$  脱吸附与孔径分布图。由图 2(b) 中孔容随孔径的变化率 ( $dV/dD$ ) 计算出 HPG-600 和 HPG-800 的相应孔径结构参数, 结果列于表 1。对比可以发现, 两个样品的  $N_2$  吸脱附图的相同之处在于: 吸附等温线按 IUPAC 的规

定均属于 I / II<sup>[25]</sup> 型等温线, 在相对压力 ( $p/p_0$ ) 较低时, 吸附曲线快速增加, 在较高相对压力下, 出现滞后环, 而滞后环代表的是该碳材料含有复杂的非均一的中孔结构。其不同之处在于 HPGC-800 在低的相对压力下,  $N_2$  吸附量较高, 滞后环略小。这反映出 HPGC-800 的微孔较多, 表 1 中 HPGC-800 的微孔孔容较大也说明这一点。表 1 中数据表明 HPGC-800 的微孔孔容、中孔孔容均大于 HPGC-600 和 HPGC-800 的总孔容, 达到  $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 比表面积高达  $524.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这可能是因为  $NH_3$  在高于  $500^\circ\text{C}$  时开始分解产生  $H_2$ ,  $H_2$  在从碳化温度升到活化温度的过程中将模板剂中镍的化合物完全还原成金属镍, 升温所需时间越长, 到达活化阶段后便会生成更多的 Ni 金属颗粒, 从而刻蚀碳材料形成更多的石墨微晶结构, 产生更多孔径小于  $2 \text{ nm}$  的微孔, 因此, HPGC-800 的微孔孔容与总孔容均较高。

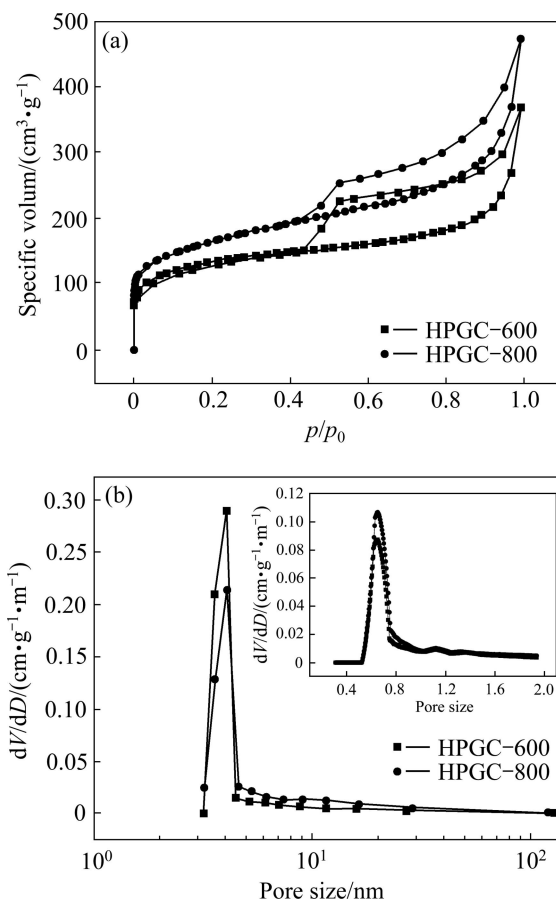


图 2 HPGC-600 与 HPGC-800 的  $N_2$  脱吸附和孔径分布图

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore-size distribution (b) of HPGC-600 and HPGC-800 materials (inset is micropore-size distribution below  $2 \text{ nm}$ )

表 1 HPGC-600 与 HPGC-800 材料的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of HPGC-600 and HPGC-800 materials

| Sample   | BET surface area/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Micropore specific<br>volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Mesopore specific<br>volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Total pore specific<br>volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Mesopore<br>rate/% | Average pore<br>diameter/nm |
|----------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| HPGC-600 | 416.9                                                   | 0.201                                                            | 0.368                                                           | 0.569                                                             | 64.7               | 5.46                        |
| HPGC-800 | 524.2                                                   | 0.247                                                            | 0.483                                                           | 0.730                                                             | 66.2               | 5.57                        |

2.3 多层次石墨化碳负极材料在 LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 电解液中的电化学性能

图 3 所示为不同活化温度下的 HPGC 负极材料在 LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 电解液中的首次恒流充放电曲线。由图 3 可以看出, HPGC-600 的脱嵌锂容量最大, 且远大于 HPGC-800 的脱嵌锂容量。这可能是因为 HPGC-800 的中孔孔容和微孔孔容的来源与 HPGC-600 的不同, HPGC-800 的中孔部分来自于几个微孔在高温下的结构塌陷, 而部分微孔来自 Ni 金属颗粒对中孔的刻蚀; 也可能是因为 HPGC-800 的团聚较严重, 其表面的孔洞少于 HPGC-600 的, 不利于锂离子脱嵌。此外还可看出, 700~900 °C 活化温度下制备的 HPGC 材料的电化学性能相差不大, 但均比 HPGC-600 的要差, 这说明 600 °C 是最佳的活化温度。这可能是因为这个温度下制备的 HPGC 材料的独立微孔尚未被破坏, 独立微孔的高静电吸附容量可赋予碳材料优异的电化学储能活性, 有利于储存更多的锂离子。

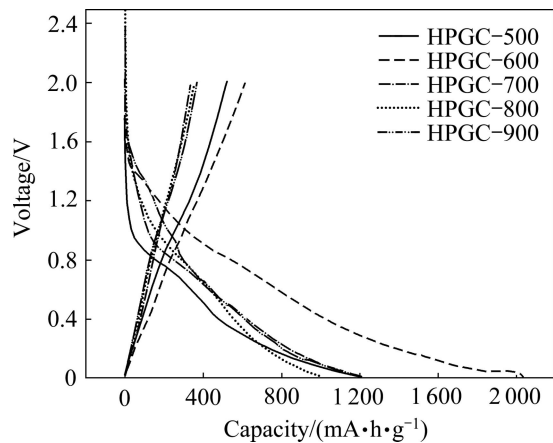


图 3 0.2C 时不同活化温度下 HPGC 电极的首次充放电曲线  
Fig. 3 First charge-discharge cycle of HPGC half cell at 0.2C and different activate temperatures

表 2 给出了不同活化温度的 HPGC 负极材料在 LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 电解液中 0.2C 倍率下的首次充放电数据。由表 2 可以看出, HPGC-600 电极循环 50 次后容

量仍高达 452 mA·h/g, 远大于市场石墨材料的理论容量(372 mA·h/g); HPGC-600 的首次可逆容量低于 HPGC-500 的, 但 50 次循环容量保持率却大于 HPGC-500 的, 这是由于 NH<sub>3</sub> 在 500 °C 时候尚未分解, 致使 HPGC-500 的比表面积较低, 孔结构不稳定, 随着循环次数的增加, 电解液大分子扩散时容易导致微孔结构的塌陷, 从而降低其循环过程中的容量保持率。

为进一步研究不同活化温度 HPGC 材料的锂离子脱嵌储能机理, 实验分别对不同活化温度的 HPGC 材料进行循环伏安测试, 其结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 不同活化温度制备的 HPGC 材料均在 0.05 V 出现还原峰, 该峰对应的是锂离子插层反应的特征, 对比可知, HPGC-600 的锂离子嵌入反应较容易进行, 这可能是因为 HPGC-600 具有大中微孔结构、石墨微晶结构以及颗粒分布均匀团聚不明显的特征; 0.8 V 呈现出锂离子嵌入平台特征曲线, 该平台对应的是 SEI 膜的形成<sup>[9, 14, 17]</sup>, 对比可知 HPGC-600 的平台较宽, 这可能是因为 HPGC-600 材料的电化学活性较高, 从而消耗了较多的锂离子形成 SEI 膜; HPGC-800 与 HPGC-900 曲线在 0.4 V 处出现明显的还原峰, 该峰对应的是溶剂化锂离子发生反应的特征, 这是因为其颗粒之间的团聚及表面孔径结构消失造成锂离子嵌入困难。综上所述, 活化温度为 600 °C 时, 制备的 HPGC 材料具有最佳的锂离子脱嵌性能。

图 5 所示为 HPGC-600 分别在 0.2C~6C 的倍率下的循环性能曲线。由图 5 可以看出, 随着充放电倍率的升高, 电极的循环可逆容量逐渐减少, 当充放电倍率升高到 4C 之后, 继续升高充放电倍率, 对电极的循环可逆容量影响不大, 6C 时电极的可逆容量仍高达 225 mA·h/g, 对比 5C 倍率下的容量, 其倍率保持率为 95%, 表明了 HPGC-600 具有优异的倍率性能。这可能是因为 HPGC-600 含有大量未完全炭化的含氧官能团(C=O)和含 H 官能团(—CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>—), 这些官能团在充放电过程中发生氧化还原反应, 从而产生赝电容<sup>[26]</sup>, 这些电容可以弥补材料在大电流下容量的损失, 从而可以在大电流充放电时获得较高的可逆容量。

表 2 不同活化温度 HPGC 半电池的恒流充放电数据

Table 2 Charge-discharge data of HPGC materials at different activate temperatures

| Sample   | Discharge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> ) | Charge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> ) | Irreversible capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> ) | Initial efficiency/% | Capacity retention after 50 cycles/% |
|----------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| HPGC-500 | 518.5                                      | 1194.7                                  | 676.2                                         | 43.4                 | 58.2                                 |
| HPGC-600 | 611.2                                      | 2031.2                                  | 1420                                          | 30.1                 | 74                                   |
| HPGC-700 | 335.9                                      | 1203.6                                  | 867.7                                         | 27.9                 | 63.4                                 |
| HPGC-800 | 354.7                                      | 1003                                    | 648.3                                         | 35.4                 | 58.8                                 |
| HPGC-900 | 366.2                                      | 1206.4                                  | 840.2                                         | 30.4                 | 57.4                                 |

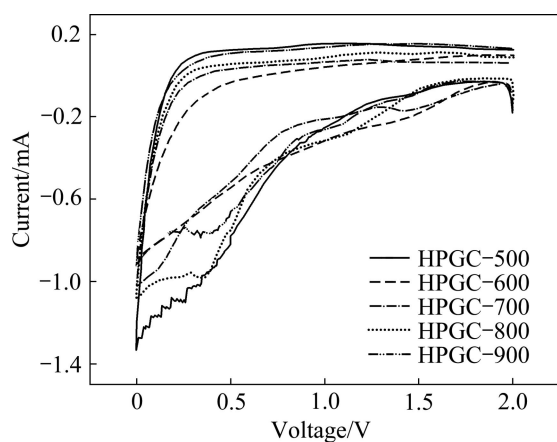


图 4 不同活化温度的 HPGC 半电池的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of HPGC half cells at different activate temperatures

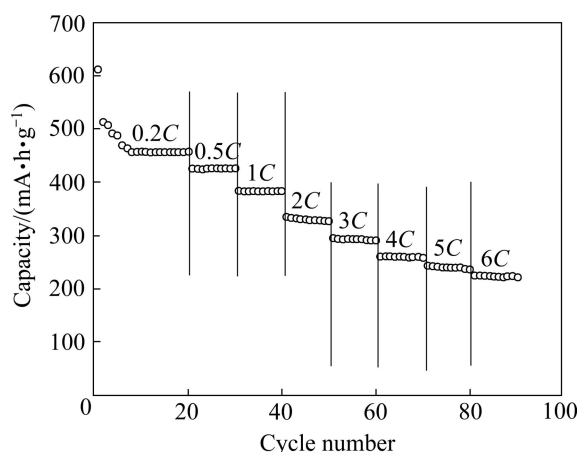


图 5 HPGC-600 半电池的倍率循环性能

Fig. 5 Discharge rate and cycle performance curves of HPGC-600 half cell

同时 HPGC-600 材料具有合适的孔径结构,可以在充放电过程中产生更多的双电层电容,这些双电层电容也可以在一定程度上弥补材料在大电流下容量的损失,这也是超级电容电池具有优良倍率性能的原理所在。

## 2.4 HPGC 电极材料在 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN 电解液中的电化学性能

为了验证 HPGC 负极材料在 LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 电解液中表现出的大倍率特性,将脱嵌锂性能最优的 HPGC-600 材料组装成模拟电容器,并检测其在 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN 电解液中的双电层储能特性,对组装好的模拟电容器进行了恒流充放电和循环伏安测试。图 6 所示为 HPGC-600 电极在 0.1 A/g 电流密度下的首次恒流充放电曲线图。由图 6 可以看出,HPGC-600 表现出一定的双电层储能特性,根据式(1)<sup>[9]</sup>可计算出 HPGC-600 材料的首次可逆电容为 143 F/g,50 次循环保持率为 100%,这就可以证明这种材料在很大的电流密度下能够利用双电层储能弥补在锂离子电池中由于电极极化引起的容量损失。

$$C = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中:  $C$  为活性物质的比电容量, F/g;  $I$  为恒流充放电的电流, A;  $\Delta t$  为充放电时间, s;  $m$  为极片中活性物质的质量, g;  $\Delta V$  为起始电位与终止电位之差, V。

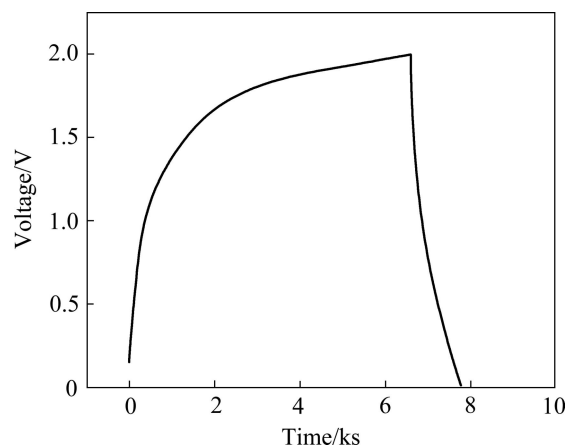


图 6 HPGC-600 模拟电容器的首次恒流充放电曲线

Fig. 6 First charge-discharge curves of HPGC-600 capacitor

从图6还可发现,在首次充电过程中,HPGC-600模拟电容器受到的阻力较大,首次循环效率仅为17.6%,这表明电解液分子在独立微孔中的扩散速度是主要的速度限制步骤。这是因为HPGC-600材料中存在大量的独立微孔,这些微孔在首次循环充电过程中降低了电解液离子和分子的扩散速度,在首次放电过程中不能很好地将储存的双电层电容释放出。之后的循环中,由于微孔已经完全充满电解液分子和离子,材料中具有更多的有效面积用来形成双电层电容,因此,HPGC-600材料在随后的循环中曲线对称性良好,比电容高于首次比电容,循环性能优异。这表明HPGC-600材料具有优异的双电层电容特性。

为表征HPGC-600电极材料在 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ 电解液中的倍率性能,实验分别采用10、20、50与100 mV/s的扫描速率对其进行循环伏安测试。测试结果如图7所示。由图7可看出,随着扫描速度的增加,循环伏安曲线偏离矩形特征的幅度也增加,这是由于扫描速度增加导致层次孔电极内部分散电容的效应增大<sup>[17]</sup>。当扫描速度增大到100 mV/s时,在0.15 V与1.45 V左右处出现了氧化-还原电流。这是由于在较小的扫描速度下,离子运动速度缓慢,电极材料中的活性物质利用率高,使得材料的充放电比较完全,因而电容特性较好。当扫描速度继续增大,电极的极化电流增加,导致极化现象明显,此外,离子在材料内部的运动速度不均匀明显,使得材料受分散电容的影响增大,从而导致高扫描速率下的CV曲线发生变形。

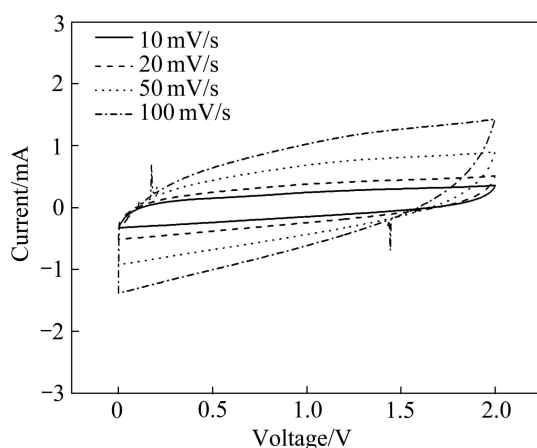


图7 HPGC-600电极在不同扫描速度下的CV曲线

Fig. 7 CV curves of HPGC-600 electrode at different scanning rates

根据式(2)<sup>[14]</sup>计算HPGC-600电极的比电容可知:扫描速度为10 mV/s时比电容为127.5 F/g, 20 mV/s时为85.0 F/g, 50 mV/s时为63.4 F/g, 100 mV/s时为

50 F/g。表明了HPGC-600在电容器中也具有较好的倍率性能。这可能是因为表面官能团的赝电容效应可以弥补材料在大电流下比电容的损失<sup>[26]</sup>,从而获得较好的倍率性能。

$$C = \frac{2I}{mv} \quad (2)$$

式中:  $C$  为活性物质的充/放电比电容, F/g;  $I$  为随扫描电位变化的电流, A, 由实验测得;  $m$  为极片中活性物质的质量, g;  $v$  为电位扫描速度, V/s。

### 3 结论

1) 制备的层次孔结构碳材料具有较大中微孔结构和石墨微晶结构,在 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 和 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ 电解液中均表现出良好的电化学性能。

2) 其中以HPGC-600负极材料性能最优,其锂离子半电池可逆容量达到611.2 mA·h/g (0.2C), 50次循环效率为74%, 6C倍率下稳定可逆容量仍高达223 mA·h/g, 模拟电容器比电容高达143 F/g (0.1 A/g), 且倍率性能优异。

3) HPGC是一种兼具两种储能功能的具有特殊孔结构的新型炭电极材料,有望在超级电容电池中得到应用。

### 参考文献:

- [1] KATZ H, BOGEL W, BUCHEL J P. Industrial awareness of lithium batteries in the world during the past two years[J]. J Power Sources, 1998, 72(1): 43-50.
- [2] BURKE A, MILLER M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications[J]. J Power Sources, 2011, 196: 514-522.
- [3] WEINERT J X, BURKE A F, WEI X Z. Lead-acid and lithium-ion batteries for the Chinese electric bike market and implications on future technology advancement[J]. J Power Sources, 2007, 172(2): 938-945.
- [4] AIDA T, MURAYAMA I, YAMADA K, MORITA M. High-energy-density hybrid electrochemical capacitor using graphitizable carbon activated with KOH for positive electrode[J]. J Power Sources, 2007, 166(2): 462-470.
- [5] FANG B Z, BINDER L. A modified activated carbon aerogel for high-energy storage in electric double layer capacitors[J]. J Power Sources, 2006, 163(1): 616-622.
- [6] PASQUIER A D, PLITZ I, GURAL J, BADWAY F, AMATUCCI G G. Power-ion battery: Bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries[J]. J Power Sources, 2004, 136(1):

- 160–170.
- [7] WANG H, YOSHIO M, THAPA A K, NAKAMURA H. From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, progress in electrochemi-cal capacitors[J]. *J Power Sources*, 2007, 169(2): 375–380.
- [8] 松井恒平, 高畠里咲, 安东信雄. 锂离子电容器. 中国, CN1954397[P]. 2007.
- MATSUI K, TAKAHATA L, ANDONG X. Lithium ion capacitor. China, CN1954397[P]. 2007.
- [9] 李 劫, 杨 娟, 郝 新, 张治安, 赖延清, 周向阳. 超级电容电池用炭类复合负极材料的研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(4): 621–624.
- LI Jie, YANG Juan, HAO Xin, ZHANG Zhi-an, LAI Yan-qing, ZHOU Xiang-yang. Carbon compound as anode material electrode in super lithium Ion capacitor[J]. *Functional Materials*, 2009, 40(4): 621–624.
- [10] KHOMENKO V, RAYMUNDO P E, BEGUIN F. High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(2): 643–651.
- [11] WANG D W, LI F, LIU M, LU G Q, CHENG H M. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(2): 373–376.
- [12] 张玉芹, 秦 军, 陈明鸣, 赵 娜, 王成扬. 活化温度对酚醛基活性炭纤维的孔结构和电化学性能的影响[J]. *炭素*, 2009, 137(1): 8–13.
- ZHANG Yu-qin, QIN Jun, CHEN Ming-ming, ZHAO Na, WANG Chen-yang. Influence of activation temperature on pore structure and electrochemical performance of phenolic resin based activated carbon fibers[J]. *Carbon*, 2009, 137(1): 8–13.
- [13] 章颂云, 宋怀河, 郑妙生, 陈晓红. 酚醛树脂热解炭的制备及其电化学行为的研究[J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31(1): 34–38.
- ZHANG Song-yu, SONG Huai-he, ZHENG Miao-sheng, CHEN Xiao-hong. Preparation of phenolic resin-derived pyrolytic carbon materials and their electrochemical performances[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2004, 31(1): 34–38.
- [14] BRUN N, PRABAHARAN S R S, MORCRETTE M, SANCHEZ C, PECASTAINGS G. Hard macrocellular silica Si(HIPE) foams templating micro/macro-porous carbonaceous monoliths[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(19): 3136–3145.
- [15] HE X J, GENG Y J, QIU J S, ZHENG M D, LONG S, ZHANG X Y. Effect of activation time on the properties of activated carbons prepared by microwave assisted activation for electric double layer capacitors[J]. *Carbon*, 2010, 48(5): 1662–1669.
- [16] ZHANG Z A, CUI M, LAI Y Q, LI J, LIU Y X. Preparation and electrochemical characterization of activated carbons by chemical-physical activation[J]. *Cent South Univ Technol*, 2009, 16(1): 0091–0095.
- [17] TAKAMI N, SATOH A, OHSAKI T, KANDA M. Large hysteresis during lithium insertion into and extraction from high-capacity disordered carbons[J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(2): 478–482.
- [18] PELED E, ESHKENAZI V, ROSENBERG Y. Study of lithium insertion in hard carbon made from cotton wool[J]. *J Power Sources*, 1998, 76: 153–158.
- [19] WILSON A M, XING W, ZANK G, YATES B, DAHN J R. Pyrolysed pitch-polysilane blends for use as anode materials in lithium ion batteries II: The effect of oxygen[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 100(3): 259–266.
- [20] BUIEL E R, GEORGE A E, DAHN J R. Model of micropore closure in hard carbon prepared from Sucrose[J]. *Carbon*, 1999, 37: 1399–1407.
- [21] FONG R, SAHEN U V, DAHN J R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(7): 2009–2013.
- [22] 唐志红, 宋 燕, 刘 朗, 郭全贵, 张园力. 硝酸镍在模板法制备中孔炭中的作用[J]. *新型炭材料*, 2009, 24(1): 93–96.
- TANG Zhi-hong, SONG Yan, LIU Lang, GUO Quan-gui, ZHANG Yuan-li. The influence of nickel nitrate on the structure of mesoporous carbon prepared by a template method[J]. *New Carbon Materials*, 2009, 24(1): 93–96.
- [23] ALONSO A, RUIZ V, BLANCO C, SANTAMARIA R, GRANDA M, MENENDEZ R, JAGER S. Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in super capacitors[J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 441–446.
- [24] LEE S I, MITANI S, YOON S H, KORAI Y, MOCHIDA I. Preparation of spherical activated carbon with high electric double-layer capacitance[J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2329–2366.
- [25] FENG Z H, XUE R S, SHAO X H. Highly mesoporous carbonaceous material of activated carbon beads for electric double layer capacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 24(55): 7334–7340.
- [26] LEE S W, YABUUCHI N, GALLANT B M, CHEN S, KIM B S, HAMMOND P T. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010(5): 531–537.

(编辑 龙怀中)