



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108715447 A

(43)申请公布日 2018.10.30

(21)申请号 201810961675.0

H01M 10/054(2010.01)

(22)申请日 2018.08.22

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 纪效波 邹国强 侯红帅

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所

43114

代理人 张伟 魏娟

(51) Int. Cl.

C01B 32/318(2017.01)

C01B 32/348(2017.01)

H01G 11/44(2013.01)

H01G 11/24(2013.01)

H01M 4/587(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种樟树基多孔活性炭及其制备方法和在电化学储能中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种樟树基多孔活性炭及其制备方法和在电化学储能中的应用,樟树基多孔活性炭的制备方法是:将樟树原料粉末与活化剂一起进行高能球磨处理,高能球磨处理所得产物置于保护气氛下进行炭化处理,即得;樟树基活性炭材料保持了樟树木质纤维原有生物组织及有序孔结构,且比表面积大,传质速度快,将其用于制备钠离子电池负极材料或双电层电容器电极材料,可以获得能量密度高、循环性能较好的钠离子电池或高容量的电容器;且该活性炭的制备成本低、操作简单、生产周期短,满足工业化生产。

1. 一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:将樟树原料粉末与活化剂一起进行高能球磨处理,高能球磨处理所得产物置于保护气氛下进行炭化处理,即得。

2. 根据权利要求1所述的一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:

所述樟树原料粉末包括樟树木质纤维粉末;所述樟树原料粉末的粒度在60~100目之间;

所述活化剂包括 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 中至少一种。

3. 根据权利要求2所述的一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:所述活化剂为 $\text{NaOH}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 复合物或 $\text{KOH}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 复合物。

4. 根据权利要求3所述的一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:所述 $\text{NaOH}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 复合物中 $\text{NaOH}$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量比为4:1~4;所述 $\text{KOH}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 复合物中 $\text{KOH}$ 与 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的质量比为4:1~4。

5. 根据权利要求2所述的一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:樟树原料粉末与活化剂的质量比为1:0.5~5。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:所述高能球磨的条件:转速为1000r/min~8000r/min,时间为0.5h~5h,球料比为1:0.5~5。

7. 根据权利要求1~5任一项所述的一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,其特征在于:所述炭化处理的条件:在2~20℃/min的升温速率升温至500~1400℃,保温0.5~5h。

8. 一种樟树基多孔活性炭,其特征在于:由权利要求1~6任一项方法制备得到。

9. 根据权利要求8所述的一种樟树基多孔活性炭,其特征在于:所述樟树基多孔活性炭的比表面积为600~2800 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔径以分布在1~10纳米范围内的微孔和介孔为主。

10. 权利要求8或9所述的樟树基多孔活性炭在电化学储能中的应用,其特征在于:作为钠离子电池负极材料应用或者作为双电层电容器电极材料应用。

## 一种樟树基多孔活性炭及其制备方法和在电化学储能中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种多孔碳材料,特别涉及一种樟树基多孔活性炭及采用樟树原料通过高能球磨和高温炭化制备樟树基多孔活性炭的方法,还涉及樟树基多孔活性炭作为电极材料在电化学储能中的应用,属于电化学储能材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 多孔碳材料因其高的比表面积,制备容易,微结构易调节,形式多样,以及良好的导电性和电化学稳定性而备受关注,被广泛应用于吸附剂、催化剂载体以及储能方面。目前,活性炭的来源主要是富含碳的有机材料,包括无烟煤、沥青、果壳、农作物的副产物等;其活化方法主要包括物理活化法、化学活化法。其中物理活化是在加热过程中采用氮气、水蒸气、二氧化碳等气体进行活化,化学活化主要是用NaOH、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和ZnCl<sub>2</sub>等在较高温度下进行活化。总的来说,活化过程通常分为2步,首先对原材料进行预炭化的过程,然后将预炭化所得的材料与活化剂按一定比例混合均匀后再进一步高温活化。Ding等人使用稻壳做前驱体,先使用硫酸水热活化,然后在400℃下预炭化30min,最后在800℃下使用NaOH、KOH、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化1h(The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials, Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects,2013,423,104-111);相对物理活化来说,化学活化所用的时间更短,得到的活性炭比表面积更大。而两步的化学活化方法过程比较繁琐,能耗较大,产率较低。

[0003] 超级电容器电极材料主要有过渡金属氧化物、导电聚合物以及各种碳基材料。然而,制备这些碳材料往往需要昂贵的、不可再生的原材料,高成本的无机模板,繁杂的制备步骤或长的制备时间与高的能量消耗。生物质多孔活性炭材料可再生、来源广泛且价格低廉,是制备多孔碳材料的首选碳源,也是最具前景的超级电容器电极材料。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的缺陷,本发明的第一个目的在于提供一种比表面大,且具备丰富微孔/介孔结构的樟树基多孔活性炭。

[0005] 本发明的第二个目的是在于提供一种以樟树为原料通过高能球磨结合高温炭化工艺制备樟树基多孔活性炭的方法,该方法成本低,工艺流程短,易于操控,满足工业化生产。

[0006] 本发明的第三个目的是在于提供一种樟树基多孔活性炭的应用,将樟树基多孔活性炭应用于制备钠离子电池负极材料或者双电层电容器电极材料,可以获得高性能钠离子电池及双电层电容器。

[0007] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种基于高能球磨辅助制备樟树基多孔活性炭的方法,该方法是将樟树原料粉末与活化剂一起进行高能球磨处理,高能球磨处理所

得产物置于保护气氛下进行炭化处理,即得。

[0008] 优选的方案,所述樟树原料粉末包括樟树木质纤维粉末。樟树原料粉末主要是指将樟树枝、杆等原料去皮后,保留木质纤维部分,干燥,粉碎成粉末状。樟树属樟科、属常绿大乔木,广泛分布于中国长江流域以南区域,对土壤要求不严,萌芽力强,耐修剪,产量高。樟树具有较为致密的组织结构,其内碳含量较高,这为合成具有丰富微孔/介孔结构的高比表面积活性炭提供了潜在的可能性,且相对现有的使用木屑来制备碳材料的方法产量更高、成本更低廉,得到碳材料的电化学性能更好,因此以樟树为原料制备活性炭具有工业化生产应用的前景。

[0009] 优选的方案,所述活化剂包括 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 中至少一种。较优选的活化剂为 $\text{NaOH}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 复合物或 $\text{KOH}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 复合物。 $\text{NaOH}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 复合物中 $\text{NaOH}$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量比为4:1~4;最优选为4:1。 $\text{KOH}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 复合物中 $\text{KOH}$ 与 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的质量比为4:1~4;最优选为4:1。选用 $\text{NaOH}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 复合活化剂或者 $\text{KOH}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 复合活化剂能够有效避免樟树炭化过程结构的塌陷,能保持樟树原有的生物质多孔有序结构。如果单独选用 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 活化效果相对较差,而单独选用 $\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}$ 很容易破坏樟树原有生物质多孔有序结构。

[0010] 优选的方案,樟树原料粉末与活化剂的质量比为1:0.5~5;较优选为1:1~4;最优选为1:3,活化剂量过多会导致碳材料的产量很低,活化剂的量过少活化的程度不够,得到的碳材料的性能不好。

[0011] 优选的方案,所述樟树原料粉末的粒度在60~100目之间。采用该粒度范围内的樟树原料粉末,极大地增强了樟树原料粉末与活化剂的接触面积,使炭化/活化过程更加的均匀、充分。

[0012] 优选的方案,所述高能球磨的条件:转速为1000r/min~8000r/min,时间为0.5h~5h,球料比为1:0.5~5。转速优选为2000r/min~6500r/min。时间优选为1~4h。本发明的高能球磨并非一般的球磨混合,一般的球磨只能实现物理混合,在高能球磨条件下可以诱发活化剂与樟树原料粉末之间的化学反应,实现对樟树原料粉末之间的活化过程。通过高能球磨活化过程相对一般的活化过程,反应更加均匀、充分,获得的多孔炭孔径更加均匀,孔径集中在1~10纳米范围内的微孔和介孔,电化学活性更好。

[0013] 优选的方案,所述炭化处理的条件:在2~20°C/min的升温速率升温至500~1400°C,保温0.5~5h。较优选的方案,所述炭化处理的条件:在5~10°C/min的升温速率升温至700~1200°C,保温1~3h。

[0014] 优选的方案,保护气氛为氮气或惰性气氛,或者它们的混合气氛。

[0015] 本发明还提供了一种樟树基多孔活性炭,其由上述方法制备得到。

[0016] 优选的方案,所述樟树基多孔活性炭的比表面积为600~2800 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔径以分布在1~10纳米范围内的微孔和介孔为主。所述樟树基多孔活性炭比表面积为1300~2500 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔径以分布在1~5纳米范围内的微孔和介孔为主。

[0017] 本发明还提供了樟树基多孔活性炭在电化学储能中的应用,其作为钠离子电池负极材料应用,或者作为双电层电容器电极材料应用。

[0018] 相对现有技术,本发明技术方案具有以下优点:

[0019] 1、本发明采用樟树作为炭源,樟树原料来源广,成本低廉,产生的经济价值效益高。

[0020] 2、本发明采用樟树原料本身具备网状桥连的有序多孔结构,通过适当的高能球磨和高温炭化工艺后,仍然能保持樟树的原有生物质结构,获得的活性炭孔系结构发达、比表面积大、传质速度快。

[0021] 3、本发明采用樟树作为炭源,其碳含量高,炭化产率高,降低了炭材料的生产成本。

[0022] 4、本发明采用高能球磨结合高温炭化工艺来制备多孔活性炭材料,相对现有技术获得的活性炭孔径更加均匀,比表面积更高。

[0023] 5、本发明采用高能球磨结合高温炭化工艺来制备多孔活性炭材料,相对现有的高温活化和高温炭化两步工艺,更便捷,能耗更低,成本更低。

[0024] 6、本发明的炭化过程一步完成,且操作简单、周期短、成本低,满足工业化生产要求。

[0025] 7、本发明的樟树基活性炭材料由于其具有特殊的生物质有序多孔结构,具备较高的比表面积和传质速率,作为钠离子电池负极材料展现出了较好的倍率性能,作为双电层电容器电极材料,能显著提高电极容量。

#### 附图说明

[0026] 【图1】是实施例1制备的活性炭的氮气吸脱附曲线图。

[0027] 【图2】是实施例2制备的活性炭的扫描电镜图。

[0028] 【图3】是实施例2制备的活性炭的透射电镜图。

[0029] 【图4】是实施例4制备的活性炭的粒径分布图。

[0030] 【图5】是实施例1制备的活性炭作为钠离子电池负极材料时的充放电测试图。【图6】是实施例1制备的活性炭作为双电层电容器电极材料时的充放电测试图。

#### 具体实施方式

[0031] 下面结合具体的实施例对本发明内容作进一步说明。这些实施例应理解为仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的保护范围。在阅读了本发明记载的内容之后,基于本发明的原理对本发明所做出的各种改动或修改同样落入本发明权利要求书所限定的范围

[0032] 实施例1

[0033] 活性炭制备:

[0034] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0035] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、10g KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (质量比2:1)混合,在2000r/min的转速下球磨1h,得到混合固体。

[0036] (3) 炭化:将(2)中混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以10℃/min升温至1200℃,保温1h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积2368m<sup>2</sup>/g,孔径主要集中在2~4nm范围内(图1)。

[0037] 对比实施例1

[0038] 活性炭制备:

[0039] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0040] (2) 炭化:称取(1)中的炭源10g、10g KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(质量比2:1)手动研磨混合,置于管式炉中,在氩气气氛下,以10℃/min升温至1200℃,保温10h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积468m<sup>2</sup>/g,孔径主要集中在1.5nm左右。该对比实施例说明高能球磨对比表面积和孔径的影响比较大,通过高能球磨的活化作用可以获得高比表面积的活性炭。

[0041] 对比实施例2

[0042] 活性炭制备:

[0043] (1) 炭源准备:选取稻壳分别作为前驱体碳源,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的稻壳粉末。

[0044] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、10g KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(质量比2:1)混合,在2000r/min的转速下球磨1h,得到混合固体。

[0045] (3) 炭化:将(2)中混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以10℃/min升温至1200℃,保温1h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积568m<sup>2</sup>/g,孔径主要集中在2~4nm范围内(图1),得到的活性炭的比表面积很低,说明此方法不适用于稻壳等果壳类物质。

[0046] 实施例2

[0047] 活性炭制备:

[0048] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0049] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、20g NaOH混合,在1000r/min的转速下球磨2h,得到混合固体。

[0050] (3) 炭化:称取(2)中混合并球磨均匀,然后将该混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以10℃/min升温至1000℃,保温1.5h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积2850m<sup>2</sup>/g,平均孔径集中在2~8nm左右。制备的活性炭微观结构如图2、3所示,樟树原料进行炭化后,仍然能保持樟树的原有生物质结构,且具有丰富的孔道结构。

[0051] 对比实施例3

[0052] 活性炭制备:

[0053] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0054] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、60g NaOH混合,在1000r/min的转速下球磨2h,得到混合固体。

[0055] (3) 炭化:称取(2)中的混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以10℃/min升温至1000℃,保温1.5h,冷却至室温后,发现瓷舟中没有碳材料剩余,其中的碳元素全部以CO<sub>2</sub>的形式逸出。该对比实施例说明活化剂过多难以获得活性炭材料。

[0056] 实施例3

[0057] 活性炭制备:

[0058] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0059] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、5g KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(质量比2:1),在2000r/min的转速下球磨0.5h,得到混合固体。

[0060] (3) 取(2)中混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以5℃/min升温至800℃,保温3h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积1299m<sup>2</sup>/g,孔径主要集中在3~5nm左右。

[0061] 对比实施例4

[0062] 活性炭制备:

[0063] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0064] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、5g KOH,在2000r/min的转速下球磨0.5h,得到混合固体。

[0065] (3) 取(2)中混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以5℃/min升温至800℃,保温3h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积867m<sup>2</sup>/g,孔径主要集中在2~10nm左右,这说明相对于单一活化剂来说,使用复合活化剂所得到的活性炭的比表面积更大,且孔径分布更均匀,这是由于使用单一活化剂会导致活性炭结构坍塌引起的。

[0066] 实施例4

[0067] 活性炭制备:

[0068] (1) 炭源准备:选取樟树枝作为前驱体碳源,去皮,取其木质主体部分,用蒸馏水洗涤三次后,在烘箱中120℃下干燥24h,然后将其粉碎,过筛选出60~100目的樟树粉末。

[0069] (2) 活化:称取(1)中的炭源10g、20g KOH混合,在4000r/min的转速下球磨0.5h,得到混合固体。

[0070] (3) 称取(2)中混合物置于管式炉中,在氩气气氛下,以5℃/min升温至1200℃,保温4h,冷却至室温后,产物依次用2mol/L的HCl洗涤1次、二次水洗涤至中性,然后过滤、在80℃下真空干燥8h,所得活性炭比表面积1666m<sup>2</sup>/g,其孔径主要集中在1nm左右(图4)。

[0071] 实施例5

[0072] 活性炭应用于钠离子电池:

[0073] (1) 活性炭选择:因为实施例1中所制备的活性炭比表面积、孔结构都优于实施例二、三中的活性炭,因此本例中选取上述例1中所获得的活性炭应用于钠离子电池中。

[0074] (2) 以适量水溶解15mg粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC),搅拌6h;取70mg活性炭材料和15mg导电炭(Super P)在研钵中研磨30分钟,将所得到的混合物分散于CMC的水溶液中,继续搅拌24h,得到浆液。将所获得胶状物质通过涂布机均匀的涂于铜箔上,60℃下干燥6h,真空干燥箱中100℃下干燥12h,即制得极片,接下来将其置于裁片机上裁成所需尺寸,在15MPa的压力下将其压密实,即得到所需要的极片。最后,以金属钠为负极材料、所制备的极片为正极材料、1mol/L的NaClO<sub>4</sub>聚碳酸酯溶液为电解液、聚碳酸乙烯酯(PE)为隔膜在惰性气体手套箱里组装CR2016型扣式电池。

[0075] (3) 电池电化学性能测试:所有的电化学测试都是通过先组装CR2016-型的半电池

来完成的。采用蓝电 (CT-2001A) 在  $100\text{mAh g}^{-1}$  的电流密度下来测试电池的充放电性能 (图 5), 首次放电/充电比容量为  $796/331.1\text{mAh g}^{-1}$ , 对应的首次库伦效率为  $41.6\%$ , 在 100 次循环之后, 其容量仍然可以达到  $301.6\text{mAh g}^{-1}$ , 展现出了优异的电化学储钠性能。此外相应的样品的储钠性能如下表所示。

[0076]

样品	电流密度	首次放电/充电 比容量	首次库仑 效率	100 次循环后 的容量
实施例 1	$100\text{ mA g}^{-1}$	$796/331.1\text{ mAh g}^{-1}$	$41.6\%$	$301.6\text{ mAh g}^{-1}$
对比实施例 1	$100\text{ mA g}^{-1}$	$523/231.1\text{ mAh g}^{-1}$	$44.2\%$	$210.2\text{ mAh g}^{-1}$
实施例 2	$100\text{ mA g}^{-1}$	$698.5/326.1\text{ mAh g}^{-1}$	$46.7\%$	$316.8\text{ mAh g}^{-1}$
实施例 3	$100\text{ mA g}^{-1}$	$628.5/306.6\text{ mAh g}^{-1}$	$48.8\%$	$298.9\text{ mAh g}^{-1}$
实施例 4	$100\text{ mA g}^{-1}$	$705.5/318.7\text{ mAh g}^{-1}$	$45.2\%$	$307.3\text{ mAh g}^{-1}$

[0077] 实施例6

[0078] 活性炭应用于双电层电容器:

[0079] (1) 活性炭选择: 因为实施例 1 中所制备的活性炭比表面积、孔结构都优于实施例二、三、四中的活性炭, 因此本例中选取上述例 1 中所获得的活性炭应用于双电层电容器中。将实施例 1 中得到的活性炭、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、导电炭黑按质量比  $8:1:1$  混合均匀, 加入适量 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 制成浆料并涂于直径为  $13\text{mm}$  泡沫镍上, 待溶剂挥发后置于真空干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  下干燥  $12\text{h}$ , 然后以涂有活性材料的泡沫镍为工作电极,  $6\text{M}$  的 KOH 溶液为电解液, 组装成扣式电池进行充放电测试, 电压范围为  $0-1\text{V}$ 。在  $5\text{A g}^{-1}$  的电流密度下, 其可逆比容量为  $88\text{F g}^{-1}$ ; 在  $10\text{A g}^{-1}$  的电流密度下, 其可逆比容量仍为  $80\text{F g}^{-1}$  (图六), 展现出了极其优异的快速充放电性能。且  $10000$  次循环后, 可逆比容量为  $78\text{F g}^{-1}$ 。



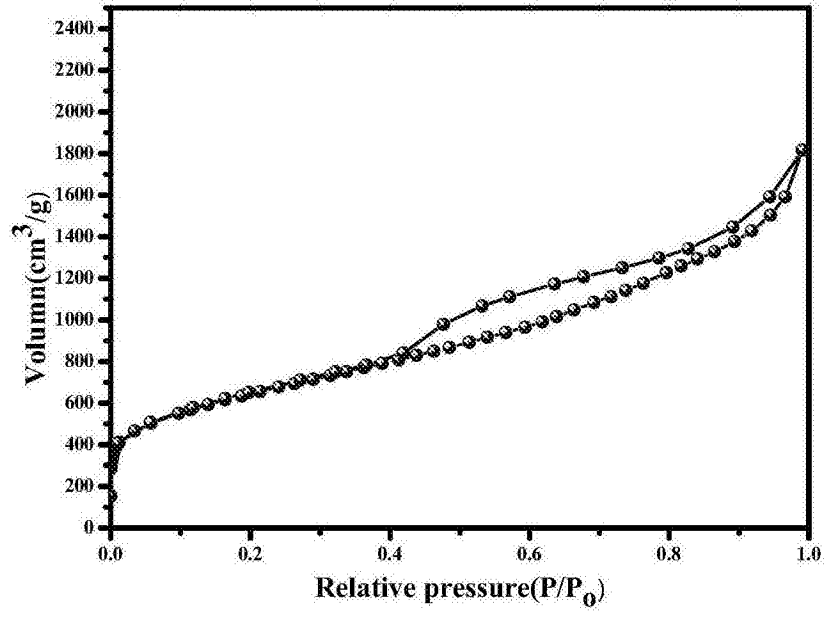


图1

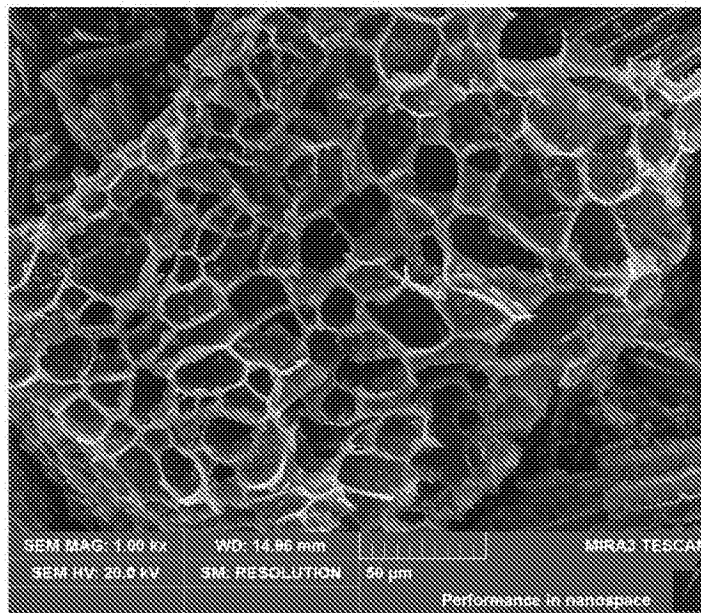


图2

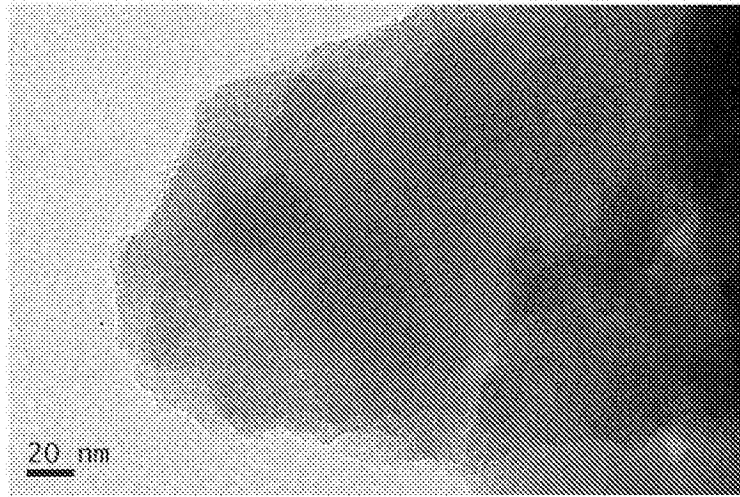


图3

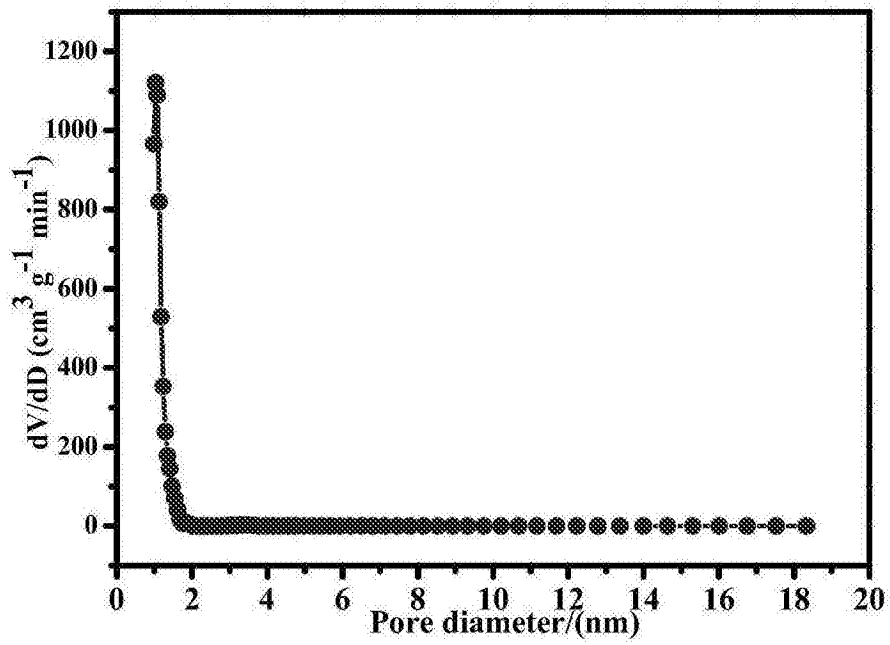


图4

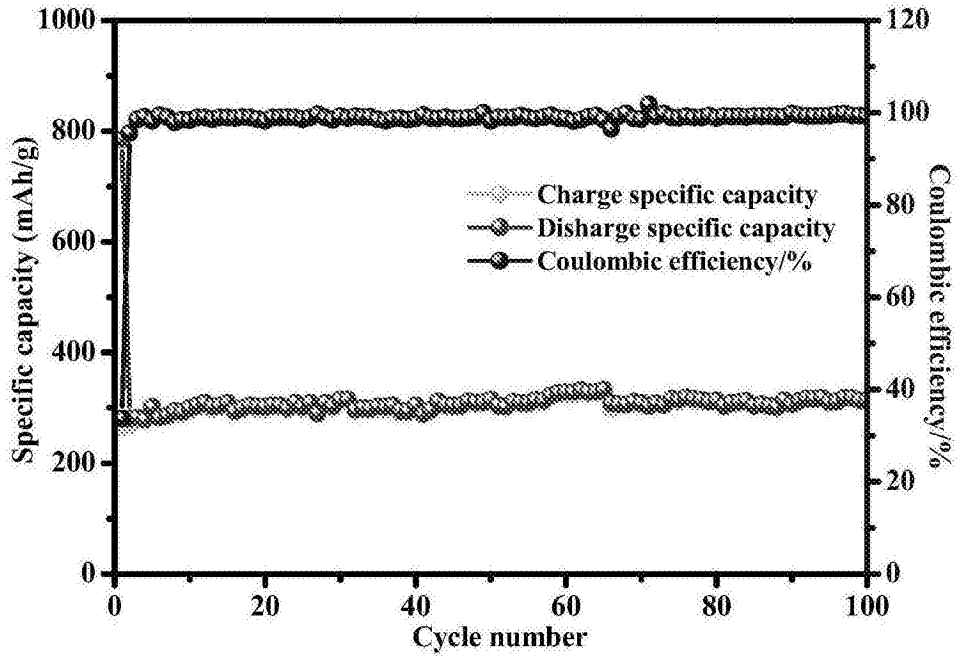


图5

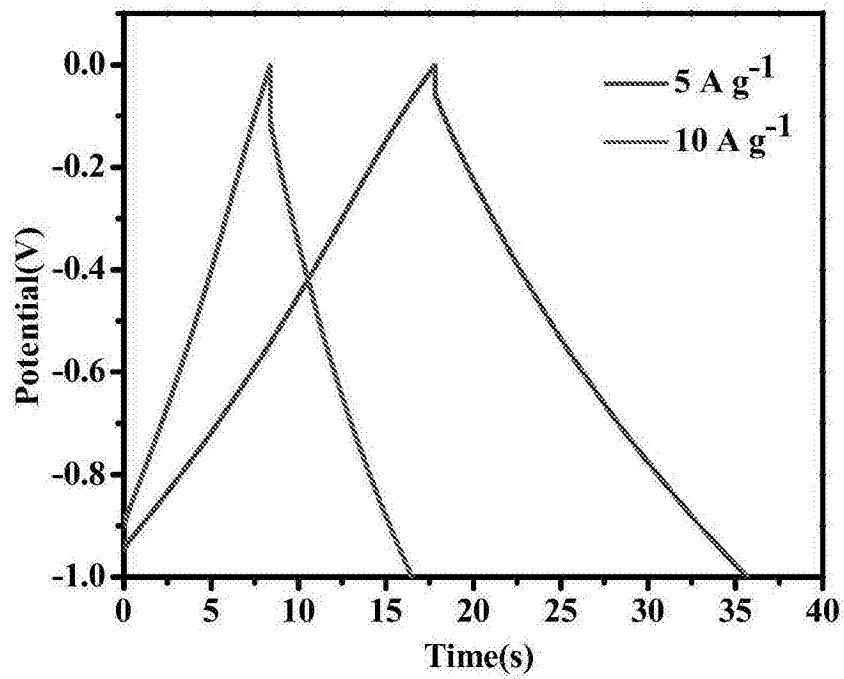


图6