

专业学位论文

从煤沥青和石油焦出发制备储能炭材料

**The preparation of energy storage carbon materials
from coal tar pitch and petroleum coke**

作者姓名: 李树花

工程领域: 化学工程

学号: 31507073

指导教师: 李文翠 教授

完成日期: 2018.06

大连理工大学

Dalian University of Technology

摘 要

煤沥青和石油焦是化工工业生产过程中重要的不可再生的重质碳源, 不仅利用效率低, 而且给环境带来了严重的污染。通过对其进行深加工和轻质化来设计新颖性能独特的储能炭材料来提高资源利用率, 从而提高其产品的附加值。石油焦的含碳量占80%以上, 而煤沥青是一种化学成分极其复杂、多变的混合物, 其基本的组成单元为多环、稠环芳烃及其衍生物, 含碳量高达90%以上, 所以它们作为制备炭材料的碳源, 不仅收率高、导电性好, 而且电化学性能优异。本文从煤沥青和石油焦出发制备电化学储能炭材料, 具体研究内容如下:

(1) 以石油焦为炭前驱体, K_2CO_3 作为活化剂, 利用炭化-活化一步法制备了一系列石油焦基多孔炭, 探索了活化时间、升温速率和预氧化处理对孔隙结构的影响, 当用20wt%的 H_2O_2 预氧化时得到的材料的比表面积最大, 可达 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 总孔容为 $1.477 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; 在活化比例2:1、活化温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间2 h、升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 下电化学性能最佳, 在 0.5 A g^{-1} 下, 比电容为 227 F g^{-1} , 当电流密度达到 50 A g^{-1} 时容量为 168 F g^{-1} , 保持率可达74.0%。

(2) 以煤沥青为炭源, K_2CO_3 为活化剂, 在活化时间 2 h, 活化比2, 活化温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的多孔炭的比表面积最大, 为 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 电化学性能最佳, 在 6 M KOH 电解液中, 0.5 A g^{-1} 的电流密度下三电极体系的比电容值可达 244 F g^{-1} ; 以煤沥青和酚醛树脂为炭前驱体, 在最佳的活化条件下, 考察了煤沥青的比例对多孔炭结构和电化学性能的影响, 煤沥青占碳源的75%时比表面积 $2163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 电化学性能最佳, 三电极体系 0.5 A g^{-1} 下比电容值可达 299 F g^{-1} 。

(3) 为了改善锂离子电池石墨负极循环过程剥离的问题, 结合炭材料的优势, 以煤沥青作为炭层, 采用液相包覆的方法, 设计合成了核壳结构的石墨@煤沥青材料, 其中, 当炭化温度 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 包覆量5%时, 炭层厚度约为7 nm。电化学测试结果表明, 该条件下的石墨@煤沥青具有良好的循环性能, 循环100圈后, 可逆容量仍为 $387.5 \text{ mA h g}^{-1}$, 并且其容量保持率为96.5%。

关键词: 煤沥青; 石油焦; K_2CO_3 活化; 石墨; 电化学

The preparation of carbon based materials and study of energy storage properties

Abstract

Coal tar pitch and petroleum coke are important non-renewable carbon sources in the chemical industry's production process. They not only have low utilization efficiency, but also cause serious pollution to the environment. Through its deep processing and lightweighting, the unique energy storage carbon material with unique performance is designed to improve resource utilization, thereby increasing the added value of its products. The carbon content of petroleum coke accounts for more than 80%, and coal tar pitch is a very complex and changeable chemical composition. Its basic constituent units are polycyclic, polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, which carbon content is as more as 90%.so they are carbon materials prepared from carbon sources, which have high yield, good conductivity, and excellent electrochemical performance. This paper aims at the preparation of electrochemical energy storage carbon materials from coal tar pitch and petroleum coke. The main research contents were as follows:

(1) Using petroleum coke as carbon precursor and K_2CO_3 as activator, a series of petroleum coke-based porous carbons were prepared by carbonization-activation one-step method. The effect of pore structure of the activation time, and the heating rate pre-oxidized process were explored. The specific surface area of the porous carbon with wt20% H_2O_2 was maximum which is $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the total pore volume of $1.477 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; The electrochemical performance was best which the specific capacitance is 227 F g^{-1} at the activation ratio is 2:1, the activation temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$, the activation time of 2 h and the heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ at 0.5 A g^{-1} , when the current density reaches 50 A g^{-1} capacity is 168 F g^{-1} and the retention rate is up to 74.0%.

(2) The porous carbon with high specific surface area was prepared by using potassium carbonate chemical activation technology, When the single coal tar pitch was used as the carbon precursor, the specific surface area of the porous carbon prepared at the activation ratio of 2 and the activation temperature of $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h was the maximum, which is $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the electrochemical performance was the best, which has the specific capacitance of 248 F g^{-1} of the three-electrode system at

0.5 A g⁻¹ in 6 M KOH. Using coal tar pitch and phenolic resin as carbon precursor, the influence of the proportion of coal tar pitch on the structure and electrochemical performance of porous carbon was investigated under the optimal activation conditions. The specific surface area is 2163 m² g⁻¹ at 75% of coal tar pitch, and the electrochemical performance is best which has the specific capacitance of 244 F g⁻¹ of the three-electrode system at 0.5 A g⁻¹.

(3) In order to improve the problem of graphite stripping of the Li-ion battery, combined with the advantages of carbon materials, the core-shell graphite@ coal tar pitch material was designed and synthesized using the liquid-phase coating method. When the carbonization temperature was 900 °C and the coating amount was 5%, The carbon layer is approximately 7 nm. Electrochemical test results show that graphite @ coal tar pitch has good cycling performance, the reversible capacity reaches 387.5 mA h g⁻¹ after 100 cycles, and its capacity retention rate is 96.5%.

Key Words: Coal tar pitch; Petroleum coke; K₂CO₃ activation; Graphite; Electrochemistry

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
目 录.....	IV
引 言.....	1
1 文献综述.....	2
1.1 超级电容器和锂离子电池的概述.....	2
1.1.1 超级电容器的简介.....	2
1.1.2 锂离子电池的简介.....	7
1.2 炭材料在超级电容器中的应用.....	9
1.2.1 活性炭粉末.....	9
1.2.2 碳纳米管.....	10
1.2.3 炭气凝胶.....	10
1.2.4 活性炭纤维.....	10
1.3 超级电容器用炭材料的制备方法.....	11
1.3.1 物理活化法.....	11
1.3.2 化学活化法.....	12
1.3.3 模板法.....	13
1.3.4 煅烧金属有机框架 (MOFs).....	15
1.3.5 静电纺丝法.....	16
1.4 炭材料在锂离子电池的应用.....	17
1.4.1 纯炭材料用作锂离子电池负极材料.....	17
1.4.2 杂原子掺杂炭用作锂离子电池负极材料.....	18
1.4.3 炭复合物用作锂离子电池负极材料.....	19
1.5 本论文选题依据和研究内容.....	19
1.5.1 本论文选题依据.....	19
1.5.2 本论文研究内容.....	20
2 实验总述.....	21
2.1 实验试剂和仪器设备.....	21
2.1.1 实验药品.....	21
2.1.2 仪器设备.....	22

2.2 材料的表征技术.....	22
2.2.1 透射电镜显微镜 (TEM)	22
2.2.2 扫描透射电子显微镜 (SEM)	23
2.2.3 X 射线衍射分析.....	23
2.2.4 氮气物理等温吸附.....	23
2.2.5 元素分析.....	23
2.2.6 振实密度.....	23
2.3 电化学测试	23
2.3.1 电极片的制备过程.....	23
2.3.2 电极测试体系.....	24
2.3.3 循环伏安测试.....	24
2.3.4 恒电流充放电测试.....	24
2.3.5 交流阻抗测试.....	25
3 石油焦基多孔炭的制备及其超级电容器性能研究.....	26
3.1 前言	26
3.2 实验部分	26
3.3 结果讨论	26
3.3.1 活化时间对孔结构及电化学性能的影响.....	26
3.3.2 升温速率对结构和吸附性能的影响.....	27
3.3.3 预氧化对结构和吸附性能的影响.....	28
3.3.4 水系三电极超级电容器性能测试.....	29
3.4 本章小结	33
4 煤沥青基多孔炭的制备及其超级电容器性能研究.....	34
4.1 前言	34
4.2 实验部分	34
4.3 结果讨论	35
4.3.1 活化比例对结构和吸附性能的影响.....	35
4.3.2 活化温度对结构和吸附性能的影响.....	36
4.3.3 活化时间对结构和吸附性能的影响.....	38
4.3.4 不同煤沥青与碳源比例对结构和吸附性能的影响.....	39
4.3.5 水系三电极超级电容器性能测试.....	42
4.4 本章小结	47

5 石墨@煤沥青的制备及其锂离子电池性能研究.....	49
5.1 前言	49
5.2 实验部分	49
5.3 结果讨论	50
5.3.1 不同炭化温度下石墨@煤沥青的结构表征.....	50
5.3.2 不同炭化温度下石墨@煤沥青的电化学性能.....	51
5.3.3 不同包覆量下石墨@煤沥青的表征.....	53
5.3.4 不同包覆量下石墨@煤沥青的电化学性能.....	55
5.4 本章小结	56
结 论.....	57
参 考 文 献.....	58
攻读硕士学位期间发表学术论文情况.....	65
致 谢.....	66
大连理工大学学位论文授权使用授权书.....	67

引 言

全球化石燃料需求的增长及其对环境的不利影响给当今社会带来巨大能源的同时也给生态环境带来巨大挑战。2017年习近平总书记在浙江的探索与实践提出了“绿水青山就是金山银山”的理念，强调人与自然和谐发展，提出我们共享蓝天白云、绿水青山的同时，应该遵循天人合一、道法自然的理念，寻求永续发展之路。新能源储能器件如超级电容器和锂离子电池，符合绿色发展策略，在21世纪的今天得到了政府的大力支持，所以许多学者们纷纷投身新能源领域的研究、开发和生产。

超级电容器和锂离子电池具有一些共同的特征，它们的性能都依赖于电子和离子在电解液中的传导，在充电和放电过程中离子和电子的传输都是独立的，然而另一方面也表明二者存在一些区别，超级电容器是在高比表面积活性电极材料如多孔炭、金属氧化物和聚合物上发生的静电吸附或者氧化还原反应，而锂离子电池是离子在充放电过程中在电极材料中的嵌入和脱出。然而值得注意的是，锂离子电池概念的提出使得二者的区别变得不再那么清晰。

表 1.1 3 种常用储能装置的性能比较

Tab.1.1 Performances comparison in 3 kinds of energy storage devices

元器件	锂离子电池	传统电容器	超级电容器
放电时间	0.3-3h	1-30s	10^{-6} - 10^{-3} S
充电时间	1-5h	1-30s	10^{-6} - 10^{-3} S
比能量 (W.h.Kg ⁻¹)	20-100	<0.1	1-10
比功率 (W.Kg ⁻¹)	50-200	1000-2000	>10000
充放电循环效率/%	75-85	90-95	约 100
循环寿命/周	500-2000	>100000	几乎无限

表 1.1 列举了三种常用储能装置的性能比较，从表中可以看出超级电容器不仅具有高比功率，还具有充电时间更短、搁置寿命更长、循环寿命更长以及放电效率高，而不影响性能和寿命等一系列优势，而锂离子电池具有高的较高的能量密度，所以超级电容器和锂离子电池在社会上各占领了一定的市场份额。炭材料具有高的比表面积、短的离子传输通道和高的电子导电性等优点，开创了具有高能量密度和高功率密度储能装置的新领域。本论文的主要工作集中于炭材料的制备，然后应用在锂离子电池和超级电容器方向。

1 文献综述

1.1 超级电容器和锂离子电池的概述

1.1.1 超级电容器的简介

超级电容器作为能量储存器件，其电容值的大小代表存储能量的多少。根据储能原理把超级电容器分为双电层电容器和赝电容电容器，其中赝电容电容器又可分为金属氧化物电容器和导电高分子聚合物电容器。

1) 双电层电容器

双电层电容器，是通过静电吸附作用，将电解液中的离子可逆地吸附到高比表面的活性炭材料中，进行电荷的储存，电荷分离发生在电极/电解液界面处，形成亥姆霍茨在 1853 年所描述的双电层电容 $C^{[1]}$ ：

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \text{ 或 } C/A = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (1.1.)$$

式中， ϵ_r -电解液的相对介电常数； ϵ_0 -真空介电常数

d -双电层的有效厚度（电荷间距）； A -介电的表面积

这个电容模型后来被 Gouy、Chapman 和 Stern、Geary^[2]改进，他们提出：在水系电解液中，电极表面附近由于离子聚集而形成一层扩散层，如图 1.1 所示。

双电层电容通常在 $5\text{-}25 \mu\text{F cm}^{-2}$ 之间，电容的大小取决于所使用的电解液。由于水系电解液介电常数较高，以及水合离子半径较小，有更高的接触面积，所以相同材料在水系电解液中的比电容一般比在有机电解液中的比电容高。但是由于有机电解液的电压窗口可以达到 2.7 V，电容器的功率密度正比于电压窗口的二次方[式 1.3]，电压窗口提高 3 倍，相同电容性能的情况下功率密度就会增加约一个数量级，因此高电压有机电解液的器件在实际储能应用中具有很大的吸引力，传统有机电解液的组成成分有含 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^4\text{BF}^+$ 盐的乙腈（ CH_3CN 或 ACN ）和碳酸丙烯酯溶剂。

最大功率密度为

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (1.2)$$

式中， V -最大电压（V）； R -串联电阻（ Ω ）； P -最大功率（W）

最大的能量密度为

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (1.3)$$

式中， U -最大电压（V）； C -电容（F）； E -能量（J）

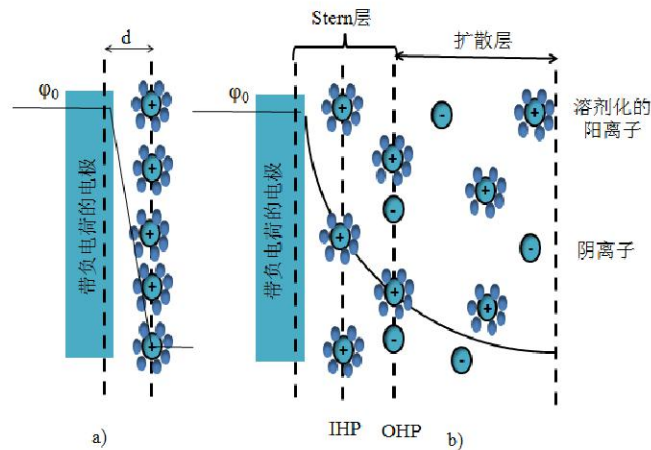


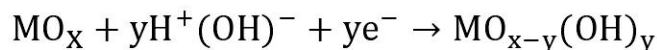
图 1.1 在水系电解液中，带负电荷的电极/电解液界面形成的双电层亥姆霍兹模型 (a) 和斯特恩模型 (b) 示意图。IHP 表示紧密层到电极距离；OHP 表示不确定吸附离子到电极距离，OHP 也是扩散层开始的地方；d 是亥姆霍兹模型的双电层距离； φ_0 是电极表面电势^[3]

Fig. 1.1 Schematic diagram of double-layer Helmholtz model (a) and Stern model (b) formed at negatively charged electrode/electrolyte interface in aqueous electrolyte. IHP indicates the close layer-to-electrode distance; OHP indicates Uncertain adsorption of ions to the electrode distance, OHP is also where the diffusion layer begins; d is the distance of the double layer of the Helmholtz model; φ_0 is the electrode surface potential^[3]

双电层电容器的主要电化学性质是能量密度和功率密度，它的独特静电电荷储存机理如图 1.1 所示。为了改善电容器的电化学性能，通常通过提高电极材料与电解液的接触面积来实现，主要的方法就是通过改变前驱体和合成条件来增大炭材料的比表面积。不幸的是，表面积和电容之间并不是简单的线性关系^[4]。事实上，材料的比电容不仅与孔容有关，还与材料的孔径大小、孔径分布、表面化学性质和导电性等因素有关。

2) 赝电容电容器

赝电容电容器的储能原理是活性材料在电极表面或体相中的二维或准二维空间上进行欠电位沉积，发生表面快速可逆的化学吸附脱附或氧化还原反应^[5]，在法拉第反应过程中的电荷转移数量与电压成正比，这种效应叫做法拉第赝电容。其储存的能量不但包括静电吸附作用产生的双电层电容，还包含电解液中离子快速在电极活性物质中发生氧化还原反应产生的赝电容。对于金属氧化物的化学吸附脱附机理来说，一般可认为：



其原理示意图如 1.2 所示

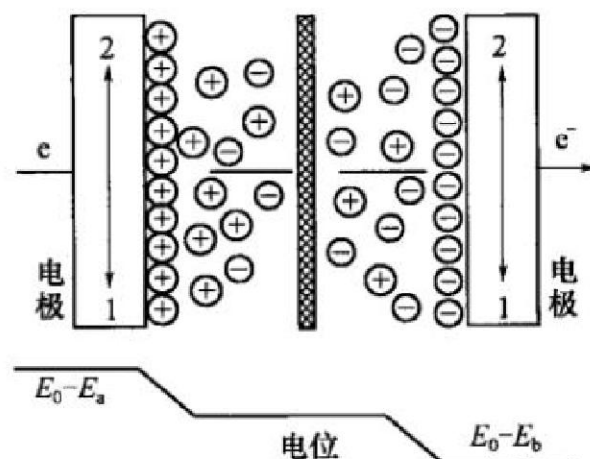


图 1.2 赝电容充电电位分布图， E_0-E_a —充电状态正极电位； E_0-E_b —充电状态负极电位

Fig. 1.2 Electrochemical tantalum capacitor charge state potential distribution

E_0-E_a —Positive Charge Potential; E_0-E_b —Positive Charge Potential

3) 混合型电容器

由于传统的 EDLC 普遍的能量密度低，因此其用途是有限的，不能满足近期市场多种性能的需求，特别是在汽车领域，强烈希望新能源器件具有锂离子电池和 EDLC 的混合特性，因此一种新颖的混合型电容器应运而生，其目标是能量密度能达到 $20-30 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ^[6]。对以下一些重要的问题（如图 1.3）已经开展了许多研究，以提高 EDLC 器件的能量密度。主要有三种方法：1) 改变电极材料（使用更高能量的炭或其他氧化还原材料）；2) 改变电解液（使用耐用的新型电解液或离子液体）；3) 开发混合电容器。多数混合电容器系统可通过使用氧化还原活性材料来实现（如石墨^[7, 8]，金属氧化物^[9-11]，导电聚合物^[12, 13]和 AC）。这种方法克服传统的 EDLC 能量密度受限的缺点，因此采用了一种类电池（法拉第反应）和类电容器（非法拉第反应）电极的混合系统，它将产生更高的工作电压和电容。使用这些系统，相比于传统的 EDLC，可以实现能量密度 2-3 倍的提升。

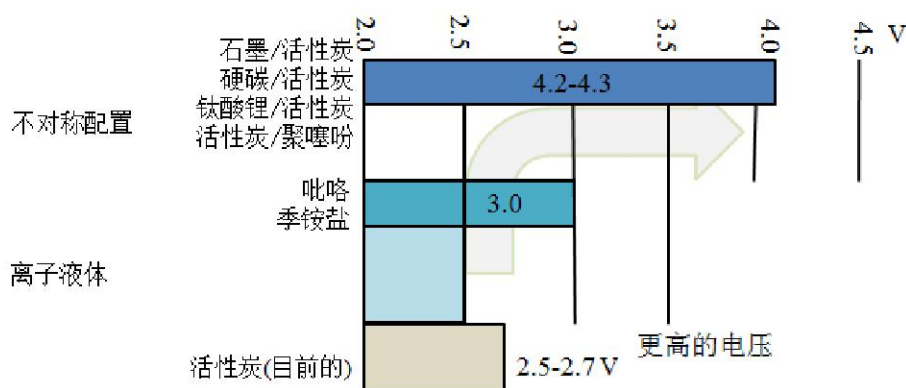


图 1.3 增加超级电容器能量密度的主要方式：用更高电容量的赝电容材料替换活性炭，更高电压的混合单元配置和耐用的电解质

Fig. 1.3 Main ways to increase the energy density of a supercapacitor: Replacement of activated carbon with higher capacitance tantalum materials, higher voltage hybrid cell configurations, and durable electrolytes

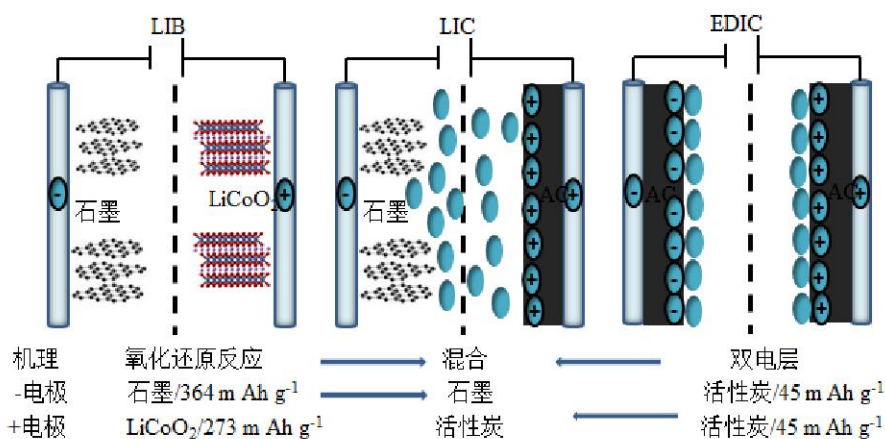


图 1.4 锂离子电池(LIB)、锂离子电容器(LIC)与双电层电容器(EDLC)的单元结构和工作原理

Fig. 1.4 Cell Structure and Operation of Li-Ion Battery (LIB), Li-Ion Capacitors (LIC) and Electric Double-Layer Capacitors (EDLC)

由非水的氧化还原材料组成的高能量混合电容器中，锂离子电容器(LIC)系统特别受关注^[14]。如图 1.4 所示，LIC 是一种混合型电容器，其正极和负极分别由 AC 和预掺锂的石墨电极组成。因此，LIC 是锂离子电池(LIB)负极和 EDLC 正极的混合型系统。与 LIB 系统相比，锂离子在石墨电极的嵌入-脱嵌发生的是浅的充电状态 (SOC 小于 50%)，而发生在 EDLC 的 AC 电极上则为阴离子的吸附-脱附。整个过程不是像 LIB 一样的摇椅型反应，而是阳离子和阴离子间的消耗反应。

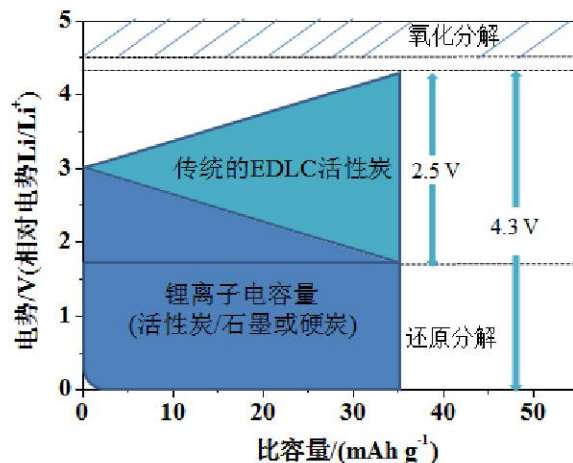


图 1.5 以活性炭作为正负极的传统双电层电容器(EDLC)和由预嵌锂的石墨负极取代的非水型混合锂离子电容器(LIC)的电压分布比较图

Fig. 1.5 Comparison of voltage distribution of conventional electric double layer capacitor (EDLC) with activated carbon as positive and negative electrodes and non-aqueous mixed lithium ion capacitor (LIC) with pre-lithology inserted graphite negative electrode

最近, Naoi 的研究小组开发出一种高能量密度、高稳定性和高安全性的混合电容器系统。它使用一个超高倍率的纳米结构钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) /碳材料作为负极, 组成纳米混合电容器(NHC), 科研工作者们把目光放在钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 它作为一个稳定和安全的氧化还原材料, 不仅能够提高混合电容器的能量密度, 而且不牺牲其界面特性。钛酸锂的工作电压是 $1.55 \text{ V vs Li/Li}^+$, 在电解液可能被分解的范围之外, 因此在安全稳定的电容系统中能够起到重要作用。Amatucci 等^[15]首先提出了以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AC}$ 的体系作为一个更安全的能源存储系统。然而, 常规的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 最大的问题在于功率特性差, 这主要是由于其固有的差的扩散系统 ($<10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)^[16]和差的电子电导率 ($<10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) 造成的^[17]。为了解决输出性差的问题, 可以把 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒从 $10 \mu\text{m}$ 的粉碎到小于 10 nm 的颗粒, 也可以结合导电材料制备复合材料^[18, 19]。

4) 超级电容器的应用领域

电化学电容器的质量比容量或者体积比容量是其它储能器件无法相比的, 但是与传统电容器相比, 它在高温下的使用寿命非常短。此外, 电化学电容器充放电速度还不够快, 无法应用于交流电线性滤波的使用。但是, 尽管如此, 与目前销售好的高功率锂离子电池相比, 电化学电容器的充放电速度还是要快的多。因此, 双层电容器常作电池的补充, 应用到需要快速功率变换的领域, 其在电动车和混合电动汽车上的应用就是典型例子。如表 1.2 所示, 并且其应用范围还在不断拓展。

表 1.1 超级电容器的应用^[20]

Tab. 1.2 Applications of the supercapacitors^[20]

应用领域	典型应用	性能要求
存储备用电源	消费电子、计算机、通讯设备	低功率、低电压
电动车负载调整	电震发生器	高功率、高电压
空间	功率集束	中/高功率、高电压、稳定性
军队	电子枪、“无声”交通工具	中/高功率、高电压
汽车分系统	催化预处理、刹车、冷启动辅助装置	中/高功率、中等电压
医疗		高功率、高电压、稳定性
太阳能	路灯、航标	长寿命
风能	风力发电机的变桨系统的储能系统	高功率
交通运输	轨道车辆能量回收、邮电混合系统	高功率

1.1.2 锂离子电池的简介

1) 锂离子电池的工作原理^[21]

锂离子电池选用氧化还原电位较高的嵌入化合物作正极，氧化还原电位较低的嵌入化合物作负极，随着充电放电的进行，锂离子在正负极之间来回摆动，从而形成“摇椅电池”。锂离子电池的充放电原理(以石墨为负极、LiCoO₂为正极为例)，原理图如 1-6 所示，充电时锂离子从八面体位置发生脱嵌，释放一个电子，Co⁺³氧化为 Co⁺⁴，放电时锂离子嵌入到八面体位置，得到一个电子，Co⁺⁴还原为 Co⁺³。而在负极中，当锂插入到石墨结构中后，石墨与此同时得到一个电子。电子位于石墨的石墨烯分子平面上，与锂离子发生一定的静电作用。电极反应如下：

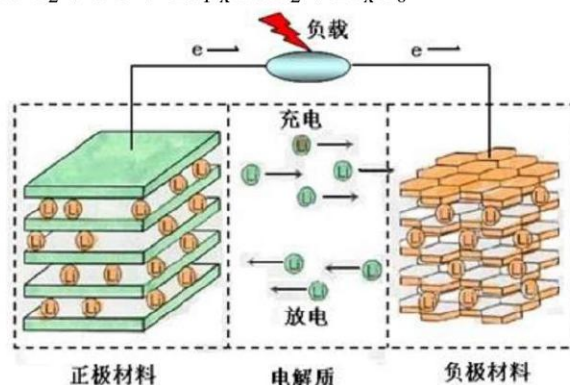
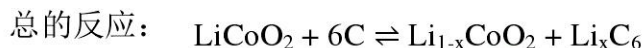
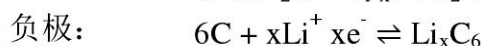
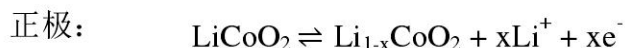


图 1.6 锂离子电池的充放电原理示意

Fig 1.6 Lithium-ion battery charge and discharge principle

2) 锂离子电池的特点

通过和其他类型的电池作对比（表 1-2），锂离子电池的特点显而易见：

- (1) 平均输出电压高（约 3.6 V）；(2) 质量能量密度和体积能量密度都大于传统的一些二次电池；(3) 循环性能优越；(4) 对环境污染较小；(5) 没有记忆效应；(6) 很宽的工作温度范围；(7) 残存容量测试方便；(8) 输出功率大。

表 1.2 不同的动力电池性能比较^[22-25]

项目	铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池	超级电容器	燃料电池
商品化时间	1890 年	1956 年	1990 年	1991 年	1979 年	未商业化
工作电压/V	2.0	1.2	1.2	3.3-3.7	0.8-1.2	0.7-1.2
能量密度 /Wh kg ⁻¹	<30	50	60-80	150-200	4-10	>200
功率密度 /W kg ⁻¹	110	250	230	500	>1000	35-1000
循环寿命	300	400-500	500	>1000	500000	>500
每月自放电 率/%	4-5	20-30	30-35	<5	高	低
安全性	一般	良	良	较差	优	差
记忆效应	无	有	有	无	无	轻微
价格 /元 Wh ⁻¹	<1.5	3	3-6	1.8-4	2.5-3	—
优点	技术成熟， 价格低	价格便 宜，循环 寿命长	能量密度 稍高，循环 寿命较长	快速充放电， 能量密度高， 循环寿命长	快速充放 电，循环寿 命长	能量密度 高
缺点	倍率性能 差，能量密 度低，寿命 短	记忆效 应，能量 密度低， 环境污染	记忆效应， 高温性能 差，充放电 效率低	价格较高，安 全性较差	能量密度 低，自放电 率高	价格高，安 全性差
定位	用于电动 自行车及 大客车	即将退出 市场竞争	HEV 主导 电池，但难 满足更高 需求	临近大规模 商用	与其它电池 组合使用， 但难占据主 导地位	未来可能 作为动力 电池使用
行业生命	成熟期后 期	衰退期	成熟期	成长期	成长期	研发期

3) 锂离子电池的应用

如表 1.3 所示，列出了锂离子电池的应用领域。特别是在 2015 年杭州首脑会议之后，全世界号召“绿色化学”，提倡可持续发展，锂离子电池在交通运输

方面如电动汽车方面得到了很大的发展，由于汽车为一个国家的支柱产业，因此这方面的研究和开发得到很大重视。

表 1.3 锂离子电池的应用

Tab. 1.3 Applications of the Li-ion batteries

应用领域	典型应用
电子产品	通信、便携计算机、消费电子产品
交通工具	现代汽车、电动车、混合电动车
航天航空	航天工具、深空探测、着陆器、地球同步轨道卫星
军事	无人侦察机、水下机器人、卫星、尖端武器
微型机电系统	微型传感器、微型传动装置、微电子元件
储能	智能电网、太阳能、风能、峰谷电
采煤采矿业	井下矿灯、
医学方面	心脏起搏器、功能性神经肌肉刺激器

1.2 炭材料在超级电容器中的应用

1.2.1 活性炭粉末

同电池一样，材料成本是双层电容器应用的一个限制因素，因此就限制了价格高昂的合成工艺和前躯体的开发和利用。活性炭由于比表面积高，价格相对低廉等特点，所以得到了广泛的应用。活性炭是通过在惰性气氛下对富碳有机前躯体热处理得到的，然而再通过物理或化学活化的方法增大其表面积^[26]，活化后的比表面积可以达到 $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。如图 1.7 所示对一种从椰子壳得到的活性炭做扫描电镜时发现，大孔隙都是源于前躯体的结构。这些大孔隙不能有效地吸附各种各样的分子，活化前存在的大孔能为活化时形成中孔和微孔创造条件。

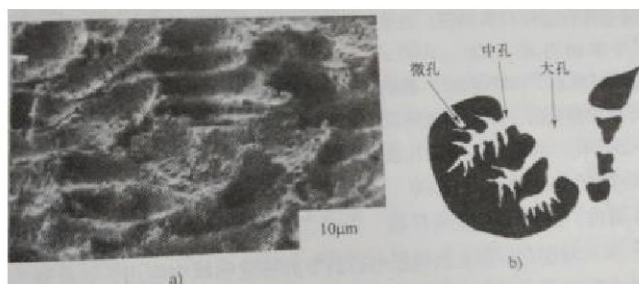


图 1.7 a) 椰子壳炭化得到的活性炭和 b) 活性炭的孔隙特征

Fig. 1.7 a) Activated carbon of carbonized coconut shell (b) the pore characteristics of activated carbon

活性炭的炭前躯体多种多样，可以从生物质中获得，如花生壳、蟹壳和动物

骨头等也可以从工业副产品中获得，如沥青、焦油和煤等，还可以从聚合物中获得，如酚醛树脂等。樊课题组^[27]以生物质玉米芯为炭前驱体，通过炭化-活化的方法获得的活性炭的比表面积高达 $1909 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，孔容为 $0.852 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ，在 0.1 A g^{-1} 时比电容高达 404 F g^{-1} ，当电流密度升到 10 A g^{-1} 时其电容仍为 253 F g^{-1} ，展现很好的倍率性能。

1.2.2 碳纳米管

碳纳米管 (CNT) 由于质量轻、可变形性、出色的机械性能和电子特性，目前已被广泛地应用到超级电容器领域中。但是对于纯碳纳米管而言，即使具有比表面积高和导电性高，但是作为电容器的活性材料，其电容值并不是很理想，仅有 $20\text{-}80 \text{ F.g}^{-1}$ ^[28, 29]，在多壁碳纳米管中，微孔体积通过活化的方法可以得到提高^[30]，但是相比活性炭电容器来说，电容值仍不理想。通常，科研工作者对纳米管进行氧化处理，使其可以提高电容值，但是效果仍不能满足要求，所以科研人员想开发出具有致密、纳米有序、定向排列的碳纳米阵列，这样的碳纳米管能微调管间距，从而增大电容性能^[29, 31]，这样一种基于碳纳米管的纳米结构电极材料具有很大的发展前景，特别是在微电子领域中的应用^[32]。彭课题组^[33]通过化学气相沉积合成生物相容性的 CNTs 序列，比表面积为 $395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，然后直接作为超级电容器电极材料，其电容性能为 10.4 F cm^{-3} ，在氧含量高达 $10.8 \text{ wt}\%$ 的同时，循环 10000 次后容量仍然保持 98.3% 。

1.2.3 炭气凝胶

炭气凝胶是采用溶胶-凝胶法制备的，通过间苯二酚和甲醛的缩合反应得到，然后在惰性气氛中经过高温分解得到多孔的炭气凝胶，它具有可控的、均匀的中孔结构和高的电导率（几 S/cm ），它的比表面积在 $400\text{-}900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 之间，与活性炭相比较小。由于有序的、互连的多孔结构，炭气凝胶基电容器的功率较高^[34]。然而，据文献报道，在有机电解液和水系电解液中，其比电容约为 $50\text{-}100 \text{ F g}^{-1}$ ，因此限制了它的可用能量密度^[35]。另一方面，这些材料的密度低，从而导致了体积比电容小，因此人们对其应用开发的兴趣小。

1.2.4 活性炭纤维

与活性炭粉末相比，活性炭纤维或者碳纳米纤维纸不需要任何粘结剂，而且可以直接被用作活性炭的膜。活性炭纤维的电导率在 $200\text{-}1000 \text{ S cm}^{-1}$ 之间，其值比其它炭材料的高。活性炭纤维布和纤维纸^[36]都是从聚合物的纤维丝中得到的，如人造丝和聚丙烯腈，经过活化后炭纤维的比表面积可以达到 $1000\text{-}3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 与活性炭相差不大。然而，活性炭纤维的价格较高，从而限制它只能在双电层电

容器中的特定领域中应用。表 1.4 是几种常用炭电极材料中的电化学性能比较，可见活性炭或者模板炭较其它几种炭电极材料的电化学性能优异。

表 1.4 双层电容器常用炭电极材料的性质

Table 1.4 Properties of commonly used carbon electrode materials for double layer capacitors

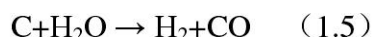
电极材料	SA/(m ² g ⁻¹)	C/(F g ⁻¹)		
		水系	有机系	离子液体
活性炭	1000-3000	200-400	100-150	100-150
模板炭	500-2500	120-350	120-135	150
碳纳米管	120-500	20-180	20-80	20-45
碳化物衍生炭	1000-1600	-	100-140	100-150
炭黑	250-2000	<300	-	-
气凝胶	400-1000	40-200	<160	-

1.3 超级电容器用炭材料的制备方法

1.3.1 物理活化法

物理活化法又称为气体活化法，先把原料炭化后，然后再在 600-1200 °C 的高温下经过水蒸气、二氧化碳、空气、烟道气等进行活化的方法。在物理活化中，首先除去炭前驱体中的大量焦油或者一些轻组分物质，对于获得大量孔隙的炭材料是一个非常重要的过程，所以在物理活化前，先进行炭化过程获得具有一定初始孔隙的炭化物^[37]，由于其孔隙较小，所以接着在 700-900 °C 下进行活化，活化反应仅仅发生活化剂与反应物亲和力较大的部位才发生反应^[38]。

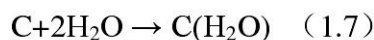
水蒸气活化反应式如下^[39]：



水蒸气过量时的反应式为：



反应机理如下：



由于水蒸气反应是吸热反应，一般在 750-1000 °C 进行，应由外部供热，故多用过热水蒸气（实验室 200 °C），反应应在颗粒内部均匀进行，因此颗粒内部的气体浓度应一致。

二氧化碳活化反应如下^[40]：

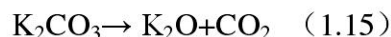
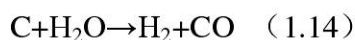
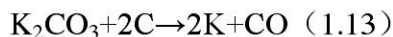
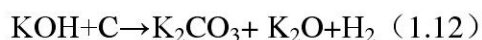


CO_2 作为活化剂，其反应也是吸热反应，一般在 850-1000 °C 进行，二者活化比较温和。活化过程是由扩散速度和反应速度决定的，而物理活化的控制步骤是活化剂进入炭化物中的扩散过程，由于 CO_2 的分子直径(0.33 nm)大于水蒸气分子(0.29 nm)，所以 CO_2 分子在多孔炭中的扩散速度比水蒸气较慢，所以经过 CO_2 活化制备的主要是以微孔为主的炭材料，其具有较窄的孔径分布。而经过水活化制备的即含有大部分微孔也含有一小部分介孔的炭材料^[41]。由于 CO_2 是温室气体，所以 CO_2 常作为小规模的应用，而水蒸气常用于则多用于工业生产。

1.3.2 化学活化法

化学活化法是化学试剂（ KOH 、 K_2CO_3 、 ZnCl_2 、 H_3PO_4 等）与碳前驱体混合，在惰性氛围中进行高温热处理(400-900 °C)，同时进行炭化和活化，进行原位造孔。

① 碱活化。碱活化中目前使用最多的活化剂是 KOH ，也有相关文献报道了 NaOH 活化和 KOH 活化的区别^[42]。对于 KOH 活化用于制备具有高孔隙率且窄孔径分布的多孔炭材料，发生反应如下^[43]：



当温度小于 400 °C 时主要发生 (1.11) 的反应，当温度超过 600 °C， K_2O 、 K_2CO_3 与炭反应会消耗掉部分的炭，产生一些孔隙，当活化温度超过钾的沸点 762 °C 时，钾会变成钾蒸汽，并扩散进入炭层，从而增大了炭层与层之间的距离，并且产生刻蚀作用，促进孔隙的形成和扩展，提高孔容。在碱活化过程中产生的 CO_2 和 H_2O 也是良好的造孔剂，可进一步提高孔容，使炭材料的吸附性能提高。碱活化过程包含径向活化和横向活化，研究发现径向活化不仅可以造成活性炭形成丰富的微孔，而且可以控制活性炭的微孔分布。如图 1-8 所示，Xia 等^[44]将松果壳和 KOH 分散在 PVP 中，混合均匀后在 800 °C 的 H_2/Ar 条件下炭化 2 h 制备得到一种多级孔炭材料（APC）。

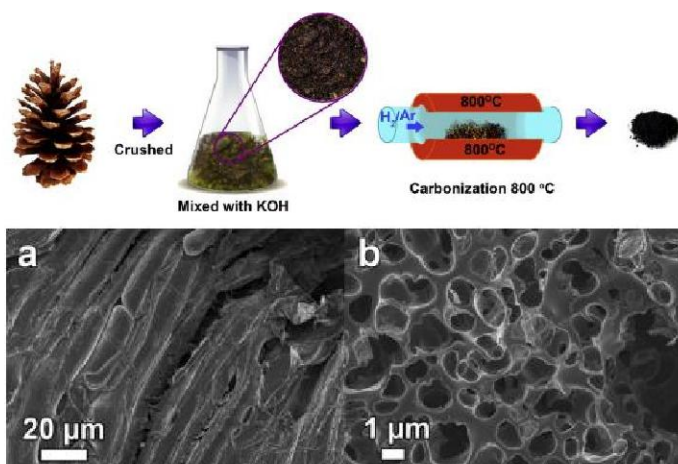


图 1.8 APC 的生成过程^[44], (a)松果原料(b)APC(低和高放大倍数)

Fig.1.8 Schematic diagram of the generation process of APC^[44], (a) raw pine cone, (b) APC (low and high magnification)

② ZnCl_2 活化。氯化锌具有催化脱水作用，一般选择的活化温度在 $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。 ZnCl_2 在高温下能够促使原料中的 H、O 原子以水分子的形式分离出来，使较多的炭存留在原料中，提高了炭材料的收率。当温度过高时， ZnCl_2 不再具有活化作用，并且由于热收缩使得活性炭材料的比表面积和孔容减小。 ZnCl_2 作为骨架支撑，让炭沉积在它的表面，使炭与 ZnCl_2 等锌化物结合在一起，通过酸洗水洗把无机盐等组分除去之后，可以使炭的表面暴露出来。陈庆华课题组^[46]以桐壳为原料，采用 ZnCl_2 活化制备了桐壳基活性炭，其比表面积最大可达 $1995\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，孔容为 $1.048\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ，远远高于未经活化的桐壳的比表面积。

③ H_3PO_4 活化。 H_3PO_4 作为活化剂既有脱水作用也有酸催化作用。在较低温度下，炭前驱体会产生大量的小分子气体，如 CO 、 CO_2 或 CH_4 等，同时 H_3PO_4 与 $-\text{OH}$ 生成酯链，使碳源生成具有交联的聚合物链。随着温度增加，生成的 P-O-C 键将会断裂，聚芳单位尺寸随着环化和缩合反应的进行增加，而开放性孔结构伴随着 H_3PO_4 分解对中间体的膨化作用生成。蒋课题组^[47]以半纤维素为炭前驱体，通过 H_3PO_4 活化制备的纤维素基活性炭其比表面积可达 $1675\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，然后应用于吸附，其性能在所报道的文献处于中上水平^[48, 49]。

1.3.3 模板法

图 1-9 是使用模板法设计合成多孔炭材料的常用模型^[50]：一种是以具有特定形貌的多孔结构的刚性无机物为模板，通过无机模板孔隙生成一种具有新的发达固体孔隙炭材料。另一种是在一些热解模板表面上聚合碳源，在炭化过程中，产生炭孔隙材料的同时并使模板剂发生热解，从而产生具有特定形貌的多孔炭。模板法制备的多孔炭材料因为模板本身的特殊结构，所以其炭材料结构通常具有特殊的均匀性和有序性。

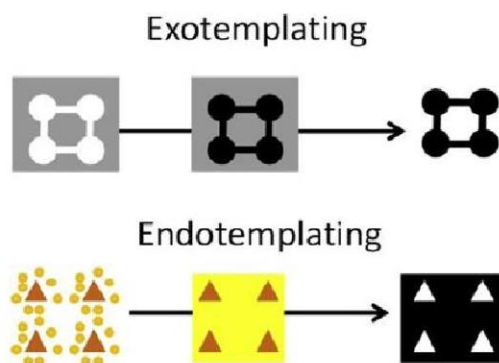


图 1.8 硬模板和软模板的示意图

Fig. 1.8 Schematic diagram of hard and soft templates

① 硬模板法

在 1982 年吉尔波特等人以球形硅为模板，以树脂为碳源，制备出一种新颖的多孔炭材料^[51]，并开创了以硅作为模板剂设计合成多孔炭材料的先河。从图 1-9 所示的流程图可以看出，硬模板法制备多孔炭材料的步骤是：1) 选择或制备模板剂，通常是硅铝酸盐或分子筛，2) 将碳源浸入到模板剂的孔道中，然后炭化，3) 用酸或碱除去模板剂。

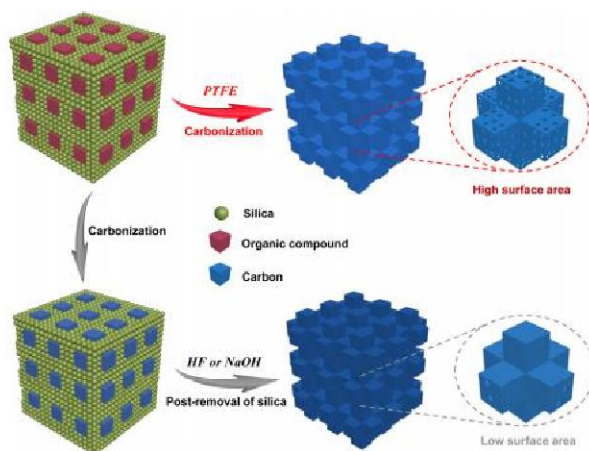


图 1.9 传统的和我们的合成 HPCs 方法的比较

Fig.1.9. Schematic illustration of the comparison of the conventional and our synthetic route developed here to HPCs

有序介孔硅如 MCM-48、MCM-41、SBA-15、KIT-6 等因为本身有序特殊结构、稳定性好、结构易于复制等优势，所以已经被常常作为模版剂制备有序介孔炭材料，传统的方法除去硅模板后得到的多孔炭的比表面积往往达不到理想的结果。刘赢亮课题组^[75]采用 PTFE 原位除去硅模板新颖的方法，不仅可以得到比表面积达到 $2051 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔容与传统方法相比提高了 20 倍，而且 PTFE 在炭化过程中可以产生 HF 所以减少了合成步骤，使炭化-除模板剂一步进行，更重

要的是避免了腐蚀性溶液的使用。除了硅模板和一些有机物以外，一些小分子化合物如 CaCO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 和镍锰水滑石也可以作为模板剂制备多孔炭材料。

常规硬模板法制备多孔炭前驱体有间苯二酚甲醛树脂、聚丙烯腈、离子液体酚醛树脂、糠醇、吡咯等一些能发生聚合的小分子物质，这类碳源填充模板剂的方法采用液相浸渍法，这种方法为了保证填充量，需要多次浸渍、干燥处理，周期长且重复性差；采用 CVD 沉积把苯类、乙腈等一些小分子的碳氢化合物制备有序介孔炭，得到材料的比表面积可达 $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 左右，此方法称为气相浸渍法，该方法填炭量易于控制且填充量较高，但是成本较高且腐蚀装置，所以在实际应用中，常常将两种方法结合使用。

② 软模板法

软模板法，又称有机-有机自组装法，是指以表面活性剂作为模板，以酚醛树脂等作为炭前驱体，二者通过氢键、离子对之间的静电等相互作用进行自组装，调节表面活性剂亲水头的化学性质使其与炭前驱体之间匹配，后经炭化直接合成有序多孔炭材料。该方法的关键在于对自组装过程的控制。从图 1-10 可以看出，该方法合成多孔炭需要 4 个条件：①炭前驱体具有自组装成纳米结构的能力；②至少存在一种孔导向剂，并至少存在一种成炭组分；③孔导向剂能耐受炭化所需要的温度，并在炭化过程中其分解的碳含量较少；④成炭组分能形成高度交联的聚合物材料，并且去除孔导向组分时能保持其纳米结构。常用于软模板的模板剂一种是两嵌段共聚物，如 F127 和 P123；另一种是低温可分解的 PS 球，该方法合成的多孔炭的比表面积可达 $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。

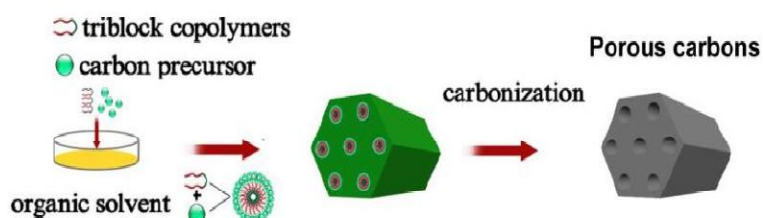


图 1.10 软模板法合成多孔炭的示意图

Fig. 1.10 Schematic of synthesizing porous carbon by soft template method

1.3.4 煅烧金属有机框架 (MOFs)

金属有机框架 (MOFs) 是金属离子与有机配体通过共价配位作用形成的有固定形貌的空间立体结构，该方法合成炭材料的比表面积比较大，可应用于多个方面。不同的 MOFs 材料拥有不同的形貌和孔尺寸。图 1.11 是 Jiang 课题组^[52]通过裂解不同的形貌的 MOFs 基材料，考查了不同 MOFs 材料对氮掺杂炭材料孔结构参数和性能的影响，其中 MOF-5-1000 具有最高的比表面积，达到 2084 m^2

g^{-1} ，而 PCN-224-700 形成了有石墨烯包覆的炭层，其比表面积为 $1090 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，具有最好的催化活性。



图 1.11 不同的 MOFs 材料合成氮掺杂多孔炭的示意图

Fig.1.11 Synthesizing nitrogen-doped porous carbon from different MOFs

Li 课题组^[53]煅烧 ZIF-67 MOFs 材料得到的炭材料比表面积为 $345.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，应用于镁-硫电池；借助 ZIF-67 和 ZIF-8 双金属沸石框架，Zhang 课题组通过炭化合成了氮掺杂的双金属 Zn/Co 炭材料，该多孔炭材料的比表面积达到 $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ；Jiang 课题组^[54]煅烧 PCN-600 MOFs 材料得到具有石墨烯二维结构的 Ni-Fe-P 炭材料。Shao 等人^[55]在泡沫镍基底上以 ZnO 纳米阵列为前躯体通过原位成核合成 ZnO@ZIF-8 的核壳结构，然后再通过炭化、原位电沉积合成 ZnO@C@LDH 的炭材料。

1.3.5 静电纺丝法

高压静电纺丝技术是采用高压静电场对 PVP、PVN、PVA 等高分子溶液的击穿作用来制备纳米或微米纤维材料的方法，其基本原理是在喷射枪和接收板之间施加超高压的静电场，从锥体端喷射的纺丝液的形成射流状，通过电场作用被拉伸，最终在接收板上形成均匀的的纳米纤维。该方法可以得到纤维直径达纳米级，并且其延展性和柔韧性都较好。图 1-12 是利用静电纺丝技术制备多孔炭的示意图，其流程是在热解的过程中，前驱体纤维在 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 氩气下进行预处理，然后再经过 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理 2 h，碳纤维彼此交替堆积，还将产生大量大尺寸的孔道，这样制备出纤维状的多孔炭材料^[56, 57]。

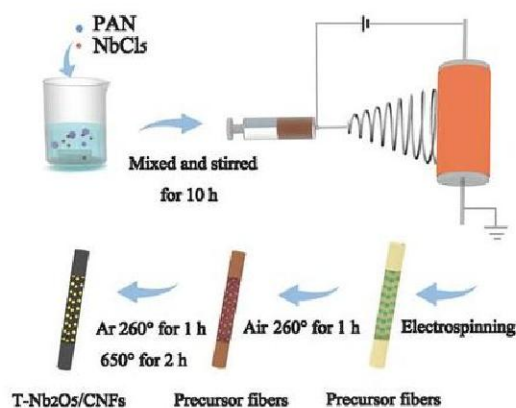


图 1.12 静电纺丝法合成多孔炭的示意图

Fig. 1.12 Schematic illustration of synthesis procedures for porous carbon materials by electrospinning technology

1.4 炭材料在锂离子电池的应用

1.4.1 纯炭材料用作锂离子电池负极材料

1) 石墨^[58]

石墨因为表面缺陷位的存在，所以其电导率较高，但是石墨层与层之间的作用力较弱，容易发生剥离，因此循环性能不是很理想，通过改性可以有效改善。周课题组^[59]通过运用三氢化物 REH_3 ($\text{RE}=\text{Y}$ 、 La 、 Gd)与石墨的协同作用，形成 REH_3 -石墨复合物，利用氢增强的锂储存机理，使石墨的性能大大的提高，循环 250 圈之后容量保持 750 mA h g^{-1} ，薛课题组^[60]通过微波辅助的方法以 H_2SO_4 和 KMnO_4 为氧化剂，电弧诱导 Mn_2O_7 、蒸汽和 H_2SO_4 分解产生 O_2 和 SO_2 ，在 30 S 内迅速剥离石墨，合成改性石墨，改性石墨促进了 Li^+ 的插入和扩散，可逆充放电容量为 373 mA h g^{-1} ，接近于理论值，在循环 410 次后容量仍保持为 370 mA h g^{-1} ，具有优异的稳定性能。

2) 碳纳米管

它由于有较强的 C-C 共价键结合成具有碳六边多边形的单层或多层纳米级管状材料，所以具有很高的强度、韧性、硬度和导电性能^[61]。多壁纳米管由于其石墨化程度低，首次可逆容量仅为 282 mA h g^{-1} ，首次效率为 91.5%。单壁碳纳米管比多壁碳纳米管的高，可逆容量在 $460\text{-}1000 \text{ mA h g}^{-1}$ 之间。由于其比表面积为 $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，所以首次循环的可逆容量可达到 1200 mA h g^{-1} 。吴课题组^[62]通过原位、自支撑溶胶-凝胶的方法合成 $\text{TiO}_2/\text{SACNT}$ 复合材料用于锂离子电池的正极材料，在半电池中显示出具有良好的循环性能，可以在 60 C 的电流密度下

循环 1000 圈。目前，碳纳米管由于价格昂贵，主要作为锂离子电池电极材料的导电剂。

3) 碳纤维

碳纤维的种类多种多样，例如酚醛树脂碳纤维、PAN 碳纤维、中间相沥青基碳纤维等。由于碳纤维的密度低、刚性好，可以作为先进的复合材料使用。碳纤维的锂离子电池应用研究较少，聚丙烯腈碳纤维网络在 1000 °C 焙烧后，其放电比容量约为 450 mA.h g⁻¹，较石墨的比容量高，然而由于 SEI 膜的生成导致高的不可逆容量。为了提升材料的比表面积便于锂离子的扩散，将碳纤维多孔化是常用的方法。优化的碳纤维的可逆容量达 315 mA.h g⁻¹，第一次充放电效率达 97%，胡课题组^[63]通过低成本、高效的 3D 打印技术合成了 LFP 纤维阴极和 LTO 纤维阳极电极材料，用于柔性的锂离子全电池，在 0.05 A g⁻¹ 的电流密度下容量可达 110 mA.h g⁻¹，较高的可逆容量和可伸缩性对于未来发展可穿戴的电子应用具有很大的潜力。

4) 石墨烯

石墨烯具有 SP² 的碳原子连成 2D 纳米片，厚度仅有 1 个原子层，具有好的导电性、高的机械强度、比表面积和较高的载流子迁移率，因此其非常适合用于储能材料^[64, 65]。石墨烯的负极材料高达 1100 mA.h g⁻¹，接近石墨的三倍的比容量^[66]，超高的比容量是由于锂离子和石墨烯之间具有特殊的关系，锂离子不仅可以插入到石墨烯的空穴和间隙，还可以在石墨烯的表面发生吸附，形成 LiC₂ 的共价结构^[67]。由于石墨烯层与层之间的范德华力作用，使得石墨烯层与层之间容易发生堆叠，所以将石墨烯表面功能化如杂原子掺杂是提升石墨烯储锂性能的有效方法，苗课题组^[68]通过镁热还原的方法合成了氮掺杂的 g-C₃N₄ 类石墨烯结构，其循环 300 圈之后容量还具有 2753 mA h g⁻¹。

1.4.2 杂原子掺杂炭用作锂离子电池负极材料

B、N、P、S 等杂原子掺杂对炭材料进行表面功能化是改善电化学性能的主要方法。硼缺电子，可以增加锂与炭材料的结合，有利于石墨化过程，从而提高可逆容量。氮在炭材料中有三种形式^[68]：石墨烯氮、共轭氮和氨基氮，前两者由于共轭效应的影响，可以提高材料的可逆容量，而氨基氮含有孤对电子，所以容易与锂反应，导致不可逆容量的提高，张时超课题组采用水热法，通过聚吡咯掺杂和炭化的过程合成了氮掺杂的炭包覆的 TiO₂ 空心球结构，在 1C 下循环 200 圈容量为 165.1 mA h g⁻¹，在 10 C 下容量仍可达到 111.7 mA h g⁻¹，展示了优异的倍率性能。磷原子掺杂可以增大层间距，对炭结构产生影响^[69]，可以提高材料可逆容量的提高，可高达 550 mA h g⁻¹，首次效率达 83%。黄课题组^[70]通过简单

的超声搅拌的方法合成红磷和黑磷 (RP/BP) 的复合物, 首次容量可达 2449 mA h g^{-1} , 循环 100 次后容量为 491 mA h g^{-1} 。硫原子在炭材料主要有三种形式: C-S、S-S 和硫酸酯, 它们都使可逆容量提高, 王勇课题组首先合成了双金属有机框架 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$, 然后通过电纺丝技术得到 N、S 共掺杂的 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}@C@CNF$, N、S 掺杂的炭包覆层提供了更多的活性位点, 相互连通的 1D 导电纳米纤维提供了稳定的电极结构, 该材料在 0.1 A g^{-1} 循环 250 圈后可逆容量仍为 1113 mA h g^{-1} , 在 1 A g^{-1} 循环 500 圈后容量仍保持 672 mA h g^{-1} 。

1.4.3 炭复合物用作锂离子电池负极材料

相比于硅、锡和锗等材料而言, 炭材料远远低于它们的理论容量, 而这些材料存在严重的体积膨胀效应, 所以常常结合二者优点, 形成复合材料。炭材料修饰负极主要有 3 个作用: 1) 提高材料的导电性; 2) 限制材料的体积膨胀; 3) 防止颗粒的团聚和破坏。孙^[71]课题组通过分解和硫化双金属有机框架模板设计独特的 0D/1D 异质结构的碳包覆铁镍合金硫化钠纳米棒的复合物, 该材料的在 0.5 C 循环 200 圈之后容量为 $851.3 \text{ mA h g}^{-1}$, 在 4 C 的循环 1000 次之后容量保持为 $484.7 \text{ mA h g}^{-1}$, 具有优异的倍率性能。许^[72]课题组合成 $\text{GO}@p\text{-SnO}_2@C$, 该材料在 1.5 A g^{-1} 的循环 1000 次后容量为 602 mA h g^{-1} , 继续循环 1800 次后容量保持率为 418 mA h g^{-1} , 展示了良好的循环性能。赵^[73]课题组通过 S-C 键的作用使 MoS_2 生长在 CNTs 上, 在 0.1 A g^{-1} 下容量为 982 mA h g^{-1} , 在 1 A g^{-1} 下循环 500 次后容量保持为 905 mA h g^{-1} , 具有超高的倍率性能。

1.5 本论文选题依据和研究内容

1.5.1 本论文选题依据

炭材料作为电储能的活性材料, 具有导电性高、价格低廉、来源广泛、物化性质稳定和易得等特性, 所以成为 21 世纪环境和能源领域的热点研究对象。

煤沥青和石油焦作为工业的副产品, 因其含有很高的碳含量, 所以是制备储能炭材料很好的碳源。化学活化法是制备多孔炭常用的方法之一, 而碱活化法是化学活化法的重要方法, K_2CO_3 作为碱活化法常用的活化剂, 一是腐蚀性较 KOH 的小, 可以提高炭收率; 二是可以产生较大的比表面积, 所以本文选择 K_2CO_3 制备多孔炭用于超级电容器。石墨作为锂电负极材料, 容易发生剥离, 而煤沥青的软化点低, 流动性好, 可以作为炭包覆层, 包覆石墨改善石墨剥离的缺点。

1.5.2 本论文研究内容

(1) 通过炭化-活化法，采用 K_2CO_3 制备一系列石油焦基和煤沥青基多孔炭。详细考察了不同活化条件下对多孔炭孔结构的影响，并进行超级电容器性能测试。

(2) 采用液相包覆的方法，利用煤沥青基作为炭包覆层，形成石墨@煤沥青复合材料。详细考察了炭化温度和包覆量对其锂电负极性能的影响。

2 实验总述

本章的内容是关于实验中所使用的试剂和仪器设备、表征技术手段和电化学表征测试技术。

2.1 实验试剂和仪器设备

2.1.1 实验药品

实验中所用的原料与试剂，以及其产地、规格，见表 2.1。

表 2.1 原料与试剂名称、产地和规格
Tab.2.1 Name, origin and standard of raw material and reagent

名称	化学式	产地	规格
盘锦石油焦	-	盘锦分公司	小于 200 目
碳酸钾	K_2CO_3	天津大茂化学试剂公司	AR, $\geq 99\%$
浓盐酸	HCl	天津博迪化工有限公司	AR
煤沥青	-	中石化武汉钢铁有限公司	AR
乙醇	C_2H_6O	国药集团化学试剂有限公司	AR
去离子水	H_2O	大连理工大学自制	-
甲苯	C_7H_8	国药集团化学试剂有限公司	AR
氩气	Ar	大连光明特气	99.999%
1-甲基-2-吡咯烷酮	C_5H_9NO	国药集团化学试剂有限公司	AR
聚四氟乙烯悬浊液(PTFE)	$(C_2F_4)_n$	国药集团化学试剂有限公司	60 wt %
导电炭黑(SP)	C	瑞士特密高(TIMCAL), 电池级	-
常规电解液	$LiPF_6/EC+EMC+DMC$	东莞杉杉电池材料有限公司	-
石墨	C	上海泉源能源科技有限公司	-
浓硝酸	HNO_3	天津博迪化工有限公司	AR
双氧水	H_2O_2	天津博迪化工有限公司	AR
氢氧化钾	KOH	国药集团化学试剂有限公司	AR
LA133	共聚物主链段为 PAN	茵地乐电源科技有限公司	15 %

2.1.2 仪器设备

实验中所用的仪器名称、产地和型号，见表 2.2。

表 2.2 实验仪器名称、产地和型号
Tab. 2.2 Name, origin and model of experimental instrument

名称	产地	型号
分析天平	北京赛多利斯	BS124S
数显加热磁力搅拌器	上海创萌生物科技有限公司	IKA RCT basic
高频数控超声波清洗器	江苏昆山超声仪器有限公司	KQ-100TDB
行星球磨机	南京大学仪器厂	QM-3SP04
电热恒温鼓风干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司	DHG-9075A
管式炭化炉	龙口电炉制造厂	SK2-2-10
X 射线衍射仪	荷兰帕纳科公司	Panalytical X'Pert
扫描电子显微镜	日本日立公司	Hitachi S-4800
冲片机	深圳市永兴模具有限公司	SZ-50-12
压片机	天津市科器技术有限公司	769YP-24B
电化学工作站	上海辰华仪器公司	CHI660
物理吸附仪	美国麦克仪器公司	Tristar 3000
真空手套箱	米开罗那机电技术有限公司	Super (1220/750)
扣式电池封口机	武汉千里马电源机械有限公司	SLK-2025
扣式电池测试仪	武汉金诺电子有限公司	Land CT2001A
激光粒度仪	丹东百特仪器有限公司	BT9300H

2.2 材料的表征技术

2.2.1 透射电镜显微镜 (TEM)

透射电子显微镜(TEM)是一种以高能电子束为照明源,通过电磁透镜将穿透样品的电子(即透射电子)聚焦成像的电子光学仪器,主要是用于观察样品的精细结构。实验中所用的是Tecnai G²20S-Twin型透射电子显微镜,加速电压是200 kV。测试前需对样品进行预处理:样品溶于乙醇,后经超声分散形成悬浮液。

2.2.2 扫描透射电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜(SEM)是指用极狭窄的电子束去扫描样品,通过样品与电子束间的相互作用产生各种效应,主要是利用二次电子信号成像来观察样品的微观形貌和骨架结构。实验中所用的是Hitachi S-4800型扫描电子显微镜,加速电压是20 kV。

2.2.3 X 射线衍射分析

X 射线衍射(XRD)的工作原理是粒子所产生的相干散射会发生光的干涉作用,使 X 射线强度增强或减弱,利用互相干涉产生的最大强度光束来测定样品的晶型形态。实验中所用的是 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪,发射源是 Cu K α ,加速电压是 45 kV,管流是 40 mA。

2.2.4 氮气物理等温吸附

氮气物理吸附是表征材料的比表面积、孔容、孔径分布织构参数的主要方法之一。实验中所用的是 ASAP 2020 和 Tristar 3000 型物理吸附仪,测试温度是 77 K (-253 °C),以液氮作为吸附质。采用 BET 法在 P/P_0 在 0.05-0.35 之间计算材料的 S_{BET} , $P/P_0=0.99$ 或 0.98 处计算孔 V_{total} ,根据 t-plot 计算法确定微孔比表面积(S_{micro})和微孔体积(V_{micro});采用 DFT 计算法确定材料的孔径分布(PSD)。

2.2.5 元素分析

元素分析仪的工作原理是样品在高温下,通过氧化和催化作用,使样品组分生成 CO_2 、 H_2O 、 N_2 气态小分子,然后采用色谱法和热导检测器分析不同元素的含量。实验中所用的是 CHN 元素分析仪(Vario EL III, Elementar),O 元素含量通过差值法确定。

2.2.6 振实密度

振实密度是指在规定条件下容器中的粉未经振实后所测得的单位容积的质量。实验室所用的仪器是丹东 BT301 型号,振动频率 200 HZ,次数 3000 次。

2.3 电化学测试

2.3.1 电极片的制备过程

1) 超级电容器电极片的制备过程:先将炭材料在玛瑙研钵中研细,再按 8:1 的质量比与导电炭黑混合研磨均匀,再加入提前称量好 60wt%的聚四氟乙稀乳液,继续研磨,然后将玛瑙研钵在 50 °C 烘箱中干燥 1 h,取出后在 NMP 的作用下,反复压制成片,用对辊式压片机制成很薄的电极片,然后在 100 °C 的真空干燥

箱中干燥 12 h。将干燥好的电极片用冲片机冲成 12 mm 的电极圆片，活性物质的质量控制在 2-3 mg，并在 10 MPa 的压力下压在泡沫镍上，制作工作电极。

2) 锂离子电池电极片的制作过程：将电极活性材料、导电炭黑 SP 与粘结剂 LA133 按质量比 8:1:1 的比例称量，然后加入调浆小瓶中搅拌 12 h 混合均匀。在涂布机上涂在铜箔上，接着在 100 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，然后在切片机上切成 12 mm 圆片，接着称量。继续在 100 °C 的真空干燥箱中干燥 4 h，干燥完成后迅速转移到手套箱中。

2.3.2 电极测试体系

1) 采用 6 M KOH 电解液，主要测试三电极体系。测试前将制备好的工作电极放在电解液中真空浸泡 12 h。以金属铂片作为对电极，以汞/氧化汞电极作为参比电极，以电极材料制备的电极片作为工作电极。

2) 钮扣电池的组装：在充满氩气保护的手套箱中（水氧指标均小于 1 ppm），以锂片为参比电极，Celgard 2400 为隔膜组装成扣式电池。所用的是锂电常规电解液，其组分是 1 mol L⁻¹ 的 LiFP₆，其中 EC、DMC 和 EMC 的体积比为 1:1:1。电池组装后，开路静置 12 h 以上，使电解液充分浸润到电极材料中。

2.3.3 循环伏安测试

循环伏安曲线是表征电极充放电的可逆性行为及电容特性的一种测试方法。根据测试的曲线形状可以判断电极反应的可逆程度，在工作电压范围内电化学能量存储的主要方式等。根据不同扫速的响应电流，可以计算炭材料的比容量^[74]，然后计算出超级电容器的能量密度和功率密度：

$$C = \frac{2 \oint IdV}{mvVc} \quad (2.1)$$

$$E = \frac{CVc^2}{2} \quad (2.2)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (2.3)$$

式中，C-电极的质量比电容，F.g⁻¹；m-电极中活性物质的质量，g；

v-扫速速率，V.S⁻¹；I-循环伏安曲线的电流平台，A；

2.3.4 恒电流充放电测试

恒电流充放电测试也是常用的方法。对于炭材料而言，理想的恒电流充放电曲线形状应符合等腰三角形特征，实际中，由于阻力的影响，会有压降出现。本文三电极体系恒流充放电法计算材料质量比电容公式为^[75]：

$$C_s = \frac{It}{mv} \quad (2.4)$$

式中， C_s -单个电极的质量比电容量， $F \cdot g^{-1}$ ； m -电极中活性物质的质量， g ；
 t 一个循环内的放电时间， S ； v -测试体系的电压窗口， V ；

而对于电池体系来说，可以根据恒电流充放电曲线得出材料的倍率性能、循环性能和库伦效率，进而来综合评定性能。

2.3.5 交流阻抗测试

交流阻抗是电化学测量技术中十分重要的研究方法。其原理是以小振幅的正弦波为扰动信号，使电极系统产生近似线性关系的响应，测量电极系统在很宽频率范围的阻抗谱，以此来研究电极系统的方法。测试条件为：频率区间为 0.01 Hz-100 KHz，交流信号的幅值为 5 mv，电压为 0.1 V。

3 石油焦基多孔炭的制备及其超级电容器性能研究

3.1 前言

石油焦作为是化工工业生产过程中重要的不可再生的重质碳源，一直以来仅仅作为燃料使用，不仅利用效率低，而且给环境带来了严重的污染，所以近年来人们转变使用模式，通过对石油焦的深加工和轻质化来提高资源利用率，从而提高其产品的附加值，生产石油焦基炭材料用于储能材料是最广泛的应用。石油焦碳元素的含量占 80%以上，其它的有氢、氧、氮、硫和金属元素，石油焦由于其具有稳定的石墨微晶结构，经过活化后可以产生发达的孔隙结构。

本章节以石油焦为炭前驱体， K_2CO_3 作为活化剂，利用炭化-活化一步法制备了一系列石油焦基多孔炭，在课题组探索条件的基础上，此次又探索了活化时间、升温速率和预氧化处理对孔隙结构的影响，然后应用于水系超级电容器。

3.2 实验部分

将石油焦和碳酸钾按照加入到球磨罐中，球磨，然后把球磨好的样品取出，进行活化。将样品加入到陶瓷舟中，放于水平管式炉中，以一定的升温速率在惰性气氛下进行活化。

- (1) 调变活化时间：固定活化比例2:1，活化温度800 °C；活化时间1.5 h，2 h，2.5 h（活化比是碳酸钾与石油焦的质量比）命名为PJ-PC-X-Y-Z，X代表活化比例，Y代表活化时间，Z代表活化温度；
- (2) 调变升温速率：固定活化比例2:1，活化时间2 h，活化温度800 °C；升温速率3 °C min⁻¹，5 °C min⁻¹，10 °C min⁻¹，命名为PJ-PC-X-Y-Z-W，X代表活化温度，Y代表活化时间，Z代表活化温度，W代表升温速率；
- (3) 对石油焦活化前进行预处理：a在空气气氛中350 °C处理1 h，b是在1 M HNO₃中恒温2 h，c是在20 wt H₂O₂%中恒温2 h，然后在活化比2:1，活化时间2 h，活化温度800 °C下进行活化，命名为PJ-PC-X-Y-Z-W，X代表活化温度，Y代表活化时间，Z代表活化温度，W代表预氧化；。

活化结束后，自然冷却至室温后取出在 0.3 M 的稀盐酸中酸洗 24 h，随后水洗至滤液呈中性，最后 80 °C 的鼓风烘箱中过夜干燥。

3.3 结果讨论

3.3.1 活化时间对孔结构及电化学性能的影响

对在不同时间下活化得到的多孔炭进行物理吸附表征，它们的等温吸脱附

曲线和孔径分布如图 3.1 所示,可以看出三者主要为IV型曲线,相对压力 $P/P_0 > 0.4$ 时出现了很大的滞后环,说明多孔炭有介孔结构存在。相对压力 $0.9 < P/P_0 < 1$ 时吸附量有个陡升,可能有堆积孔的存在,孔径分布也证明了这一点,三者的孔径分布均在 1.5 nm 和 37 nm。

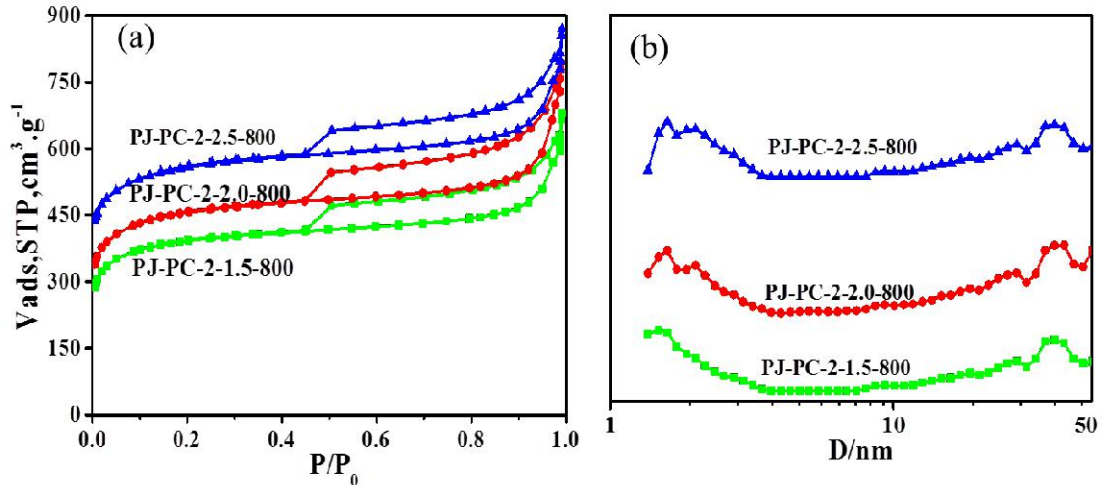


图 3.1 样品 PJ-PC-2-1.5-800、PJ-PC-2-2.0-800 和 PJ-PC-2-2.5-800 的 N_2 吸脱附等温线(a) 及其孔径分布(b); PJ-PC-2-2.0-800 和 PJ-PC-2-2.5-800 的等温线垂直上移 50 和 $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Fig.3.1 N_2 adsorption isotherm (a) and pore diameter distribution (b) of samples PJ-PC-2-1.5-800, PJ-PC-2-2.0-800 and PJ-PC-2-2.5-800; PJ-PC-2-2.0-800 and PJ-PC-2-2.5-800 are vertically offset by 50 and $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP)

从表 3.1 可以看出,三种多孔炭的比表面积分别为 $1480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1518 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $1424 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,总孔容分别为 $1.056 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $1.151 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.761 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,活化时间延长,有利于提高材料的比表面积总孔容,可见 2 h 是最佳的活化时间。

表 3.1 不同活化时间下样品的织构参数

Tab. 3.1 Texture parameters of samples with different activation time

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
PJ-PC-2-1.5-800	1480	1384	1.052	0.585	55.6
PJ-PC-2-2.0-800	1518	1413	1.151	0.606	52.6
PJ-PC -2-2.5-800	1424	1356	0.761	0.547	71.9

3.3.2 升温速率对结构和吸附性能的影响

对在不同时间下活化得到的多孔炭进行物理吸附表征,它们的等温吸脱附曲线和孔径分布如图 3.2 所示,可以看出三者主要为IV型曲线,在相对压力 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 时出现了滞后环,说明多孔炭有介孔结构存在。相对压力 $0.9 < P/P_0 < 1$

时吸附量有个陡升,可能有堆积孔的存在,从图 3.2(a)可以看出,升温速率是 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ 时的滞后环最大,当升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ 时反而减小,说明升温速率太快,导致形成的介孔融并成微孔,图 3.2(b)的孔径分布也证明了这一点。

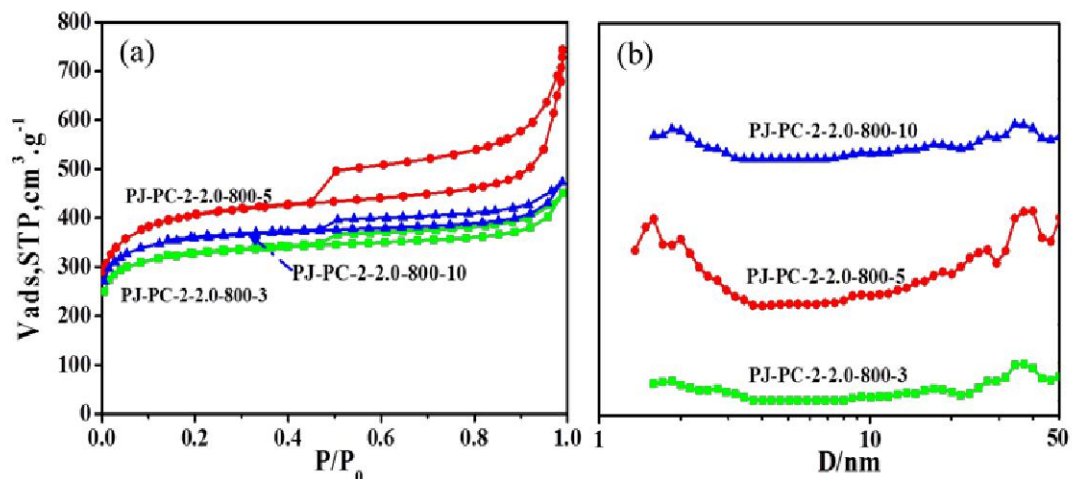


图 3.2 样品 PJ-PC-2-2.0-800-3、PJ-PC-2-2.0-800-5 和 PJ-PC-2-2.0-800-10 的 N_2 吸脱附等温线(a)及其孔径分布(b)

Fig.3.2 N_2 adsorption isotherm (a) and pore diameter distribution (b) of samples PJ-PC-2-2.0-800-3, PJ-PC-2-2.0-800-5 and PJ-PC-2-2.0-800-10

从表 3.2 可以看出,三种多孔炭的比表面积分别为 $1256\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、 $1518\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 和 $1369\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,总孔容分别为 $0.698\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 、 $1.151\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 、 $0.733\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$,可知当升温速率是 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ 可达到最大的比表面积和最高的孔容,所以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ 的升温速率是比较合适的。

表 3.2 不同升温速率下样品的织构参数

Tab. 3.2 Texture parameters of samples with different heating rate

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
PJ-PC-2-2.0-3	1256	1198	0.698	0.499	71.5
PJ-PC-2-2.0-5	1518	1413	1.151	0.606	52.6
PJ-PC -2-2.0-10	1369	1310	0.733	0.543	74.1

3.3.3 预氧化对结构和吸附性能的影响

对石油焦进行不同的预氧化处理后,活化得到的多孔炭进行物理吸附表征,它们的等温吸脱附曲线和孔径分布如图 3.3 所示,从图 3.3(a)可知,经过空气预

处理后的氮吸附等温曲线在 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 的相对压力下没有滞后回环存在, 而经过硝酸和过氧化氢处理后有滞后回环出现, 说明介孔含量增加, 从图 3.3(b)也可看出空气处理的几乎为微孔, 而而经过硝酸和过氧化氢处理后有 3 nm 以下的小介孔和 25 nm 和 37 nm 的大介孔。

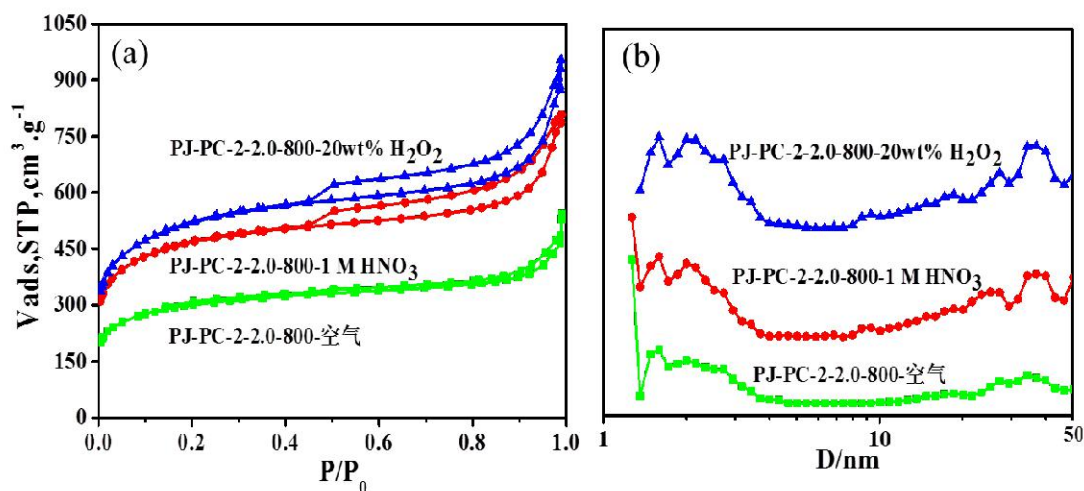


图 3.3 样品 PJ-PC-2-2.0-800-空气、PJ-PC-2-2.0-800-1M HNO₃ 和 PJ-PC-2-2.0-800-20 wt %H₂O₂ 的 N₂ 吸脱附等温线(a)及其孔径分布(b)

Fig.3.3 N₂ adsorption isotherm (a) and pore diameter distribution (b) of samples PJ-PC-2-2.0-800-空气, PJ-PC-2-2.0-800-1M HNO₃ and PJ-PC-2-2.0-800-20wt%H₂O₂

从表 3.3 可以看出, 三种多孔炭的比表面积分别为 $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 总孔容分别为 $0.864 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $1.251 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $1.477 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 经过空气处理的结果不太理想, 而经过硝酸和过氧化氢处理后材料的比表面积增加, 可能是氧化剂的氧化性较强, 增加了更多的活性位点。

表 3.3 不同预氧化条件下样品的结构参数

Tab. 3.3 Texture parameters of samples with different preoxidation

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
PJ-PC-2-2.0-800-空气	1100	1006	0.840	0.445	53.0
PJ-PC-2-2.0-800-1M HNO ₃	1711	1559	1.251	0.701	56.0
PJ-PC -2-2.0-800- 20wt%H ₂ O ₂	1886	1719	1.477	0.793	53.7

3.3.4 水系三电极超级电容器性能测试

(1) 不同活化时间系列样品的电化学测试

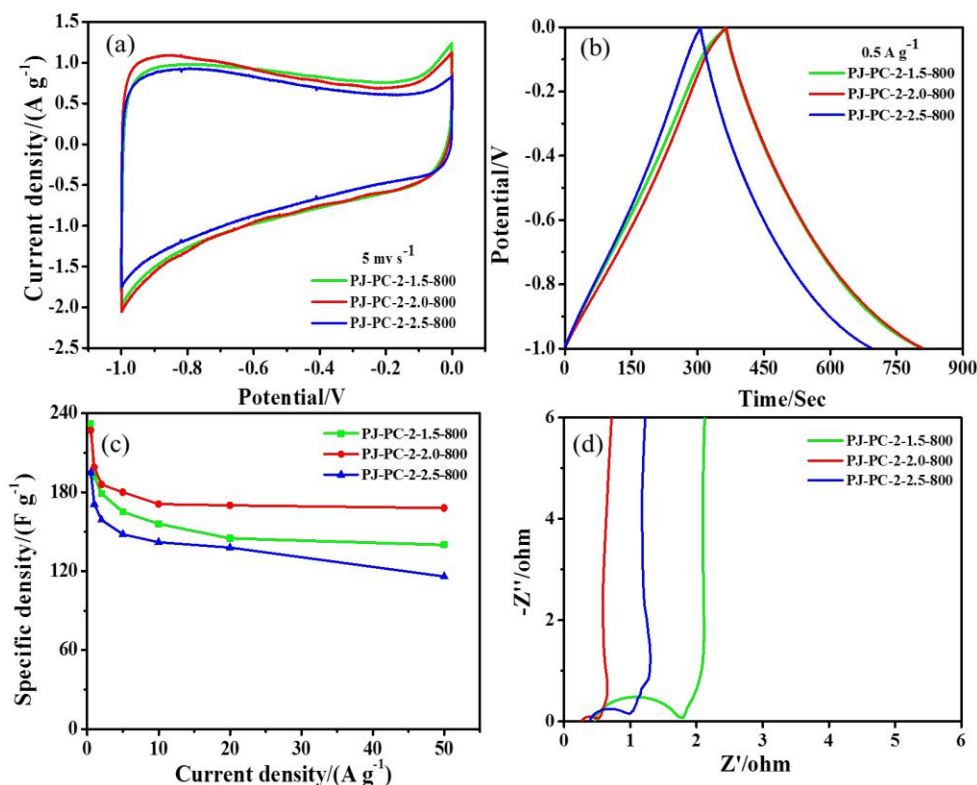


图 3.4 样品 PJ-PC-2-1.5-800、PJ-PC-2-2.0-800 和 PJ-PC-2-2.5-800 的电化学性能测试 (a) 5 mv s^{-1} 下的 CV 曲线 (b) 0.5 A g^{-1} 下的 GC 曲线 (c) 不同电流密度下的倍率性能 (d) 交流阻抗图

Fig. 3.4 The electrochemical performance test of PJ-PC-2-1.5-800, PJ-PC-2-2.0-800 and PJ-PC-2-2.5-800; (a) 5 mv s^{-1} CV curve (b) 0.5 A g^{-1} GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

将不同活化比例系列三种炭材料以 6 M KOH 电解液进行三电极电化学测试, 测试结果如图 3.4 所示, 从 CV 曲线图 3.4(a) 和 GC 曲线图 3.4(b) 可知, 三种材料都具有很好的双电层行为, 图 3.4(c) 是不同电流密度下的倍率性能图, 可知当活化时间是 2 h 时具有较优异的倍率性能, 从阻抗图 3.4 (d) 2 h 下的等效电阻最小。然后根据计算不同电流密度下的电容值如表 3.4 所示, 可见从中可以看出, 当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时, 三种炭材料的比电容分别为 232 F g^{-1} 、 227 F g^{-1} 、 195 F g^{-1} , 继续增大电流密度, 其比电容下降趋于平缓, 当电流密度达到 50 A g^{-1} 时, 三种炭材料的比电容分别为 140 F g^{-1} 、 168 F g^{-1} 、 116 F g^{-1} , 容量保持率($50 \text{ A g}^{-1}/0.5 \text{ A g}^{-1}$) 分别为 60.3% 、 74.0% 、 59.5% 。

表 3.4 不同电流密度下的比电容($F g^{-1}$)Table 3.4 Specific capacitance with different current densities($F g^{-1}$)

Sample	电流密度/ $(A g^{-1})$						
	0.5	1	2	5	10	20	50
PJ-PC-2-1.5-800	232	192	179	165	156	145	140
PJ-PC-2-2.0-800	227	199	186	180	171	170	168
PJ-PC-2-2.5-800	195	171	159	148	142	138	116

(2) 不同升温速率系列样品的电化学测试

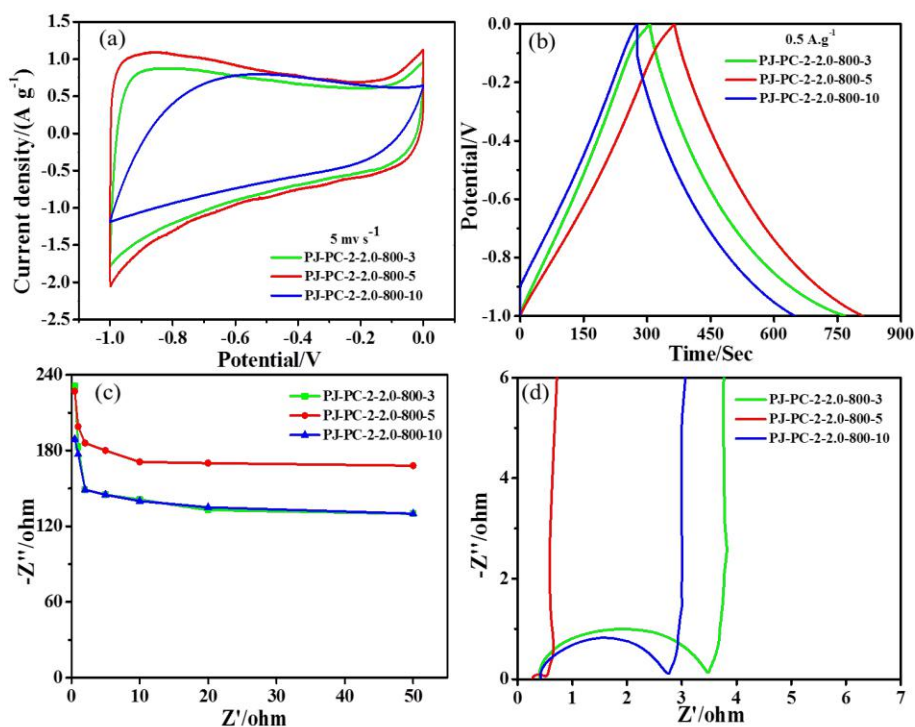


图 3.5 样品 PJ-PC-2-2.0-800-3、PJ-PC-2-2.0-800-5 和 PJ-PC-2-2.0-800-10 的电化学性能测试 (a) 5 mV s^{-1} 下的 CV 曲线 (b) 0.5 A g^{-1} 下的 GC 曲线 (c) 不同电流密度下的倍率性能 (d) 交流阻抗图

Fig. 3.5 The electrochemical performance test of PJ-PC-2-2.0-800-3, PJ-PC-2-2.0-800-5 and PJ-PC-2-2.0-800-10; (a) 5 mV s^{-1} CV curve (b) 0.5 A g^{-1} GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

不同升温速率系列三种炭材料以 6 M KOH 电解液进行三电极电化学测试, 测试结果如图 3.5 所示, 从 CV 曲线图 3.5(a) 和 GC 曲线图 3.5(b) 可知, 三种材料都具有很好的双电层行为, 而 $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ 时的 CV 曲线偏离矩形, 且电化学性能从小到大依次为 $\text{PJ-PC-2-2.0-800-10} < \text{PJ-PC-2-2.0-800-3} < \text{PJ-PC-2-2.0-800-5}$, 倍率性能图 3.5(c) 也说明了 PJ-PC-2-2.0-800-5 具有最好的倍率性能, 从阻抗图 3.5 (d) 也可看出 PJ-PC-2-2.0-800-5 等效电阻远远小于其它两种材料。然后根据计算不同

电流密度下的电容值如表 3.5 所示, 从中可以看出, 当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时, 三种炭材料的比电容分别为 231 F g^{-1} 、 227 F g^{-1} 、 189 F g^{-1} , 继续增大电流密度, 其比电容下降趋于平缓, 当电流密度达到 50 A g^{-1} 时, 三种炭材料的比电容分别为 130 F g^{-1} 、 168 F g^{-1} 、 130 F g^{-1} , 容量保持率($50 \text{ A g}^{-1}/0.5 \text{ A g}^{-1}$)分别为 56.3%、74.0%、68.8%。

表 3.5 不同电流密度下的比电容(F g^{-1})Table 3.5 Specific capacitance with different current densities(F g^{-1})

Sample	电流密度/ (A g^{-1})						
	0.5	1	2	5	10	20	50
PJ-PC-2-1.5-800-3	231	183	149	145	141	133	130
PJ-PC-2-2.0-800-5	227	199	186	180	171	170	168
PJ-PC-2-2.5-800-10	189	177	149	145	140	135	130

(3) 不同预氧化系列样品的电化学测试

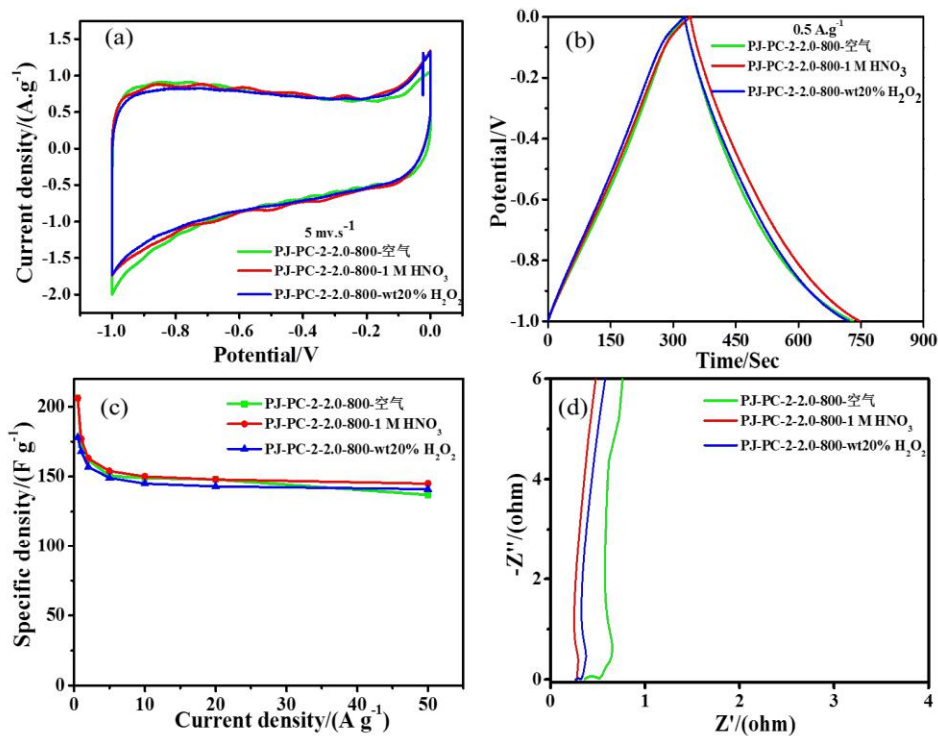


图 3.6 样品 PJ-PC-2-2.0-800-空气、PJ-PC-2-2.0-800-1 M HNO₃ 和 PJ-PC-2-2.0-800-wt20% H₂O₂ 的电化学性能测试 (a) 5 mV s^{-1} 下的 CV 曲线 (b) 0.5 A g^{-1} 下的 GC 曲线 (c) 不同电流密度下的倍率性能 (d) 交流阻抗图

Fig. 3.6 The electrochemical performance test of PJ-PC-2-2.0-800-空气, PJ-PC-2-2.0-800-1 M HNO₃ and PJ-PC-2-2.0-800-20 wt % H₂O₂; (a) 5 mV s^{-1} mv CV curve (b) 0.5 A g^{-1} GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

不同预氧化处理系列三种炭材料的电化学测试结果如图 3.6 所示, 从 CV 曲线图 3.6(a)和 GC 曲线 3.6(b), 虽然石油焦经过氧化处理, 三种材料仍表现出双电层行为, 即使比表面积差别很大, 然后根据计算不同电流密度下的电容值如表 3.6 所示, 电化学性能相差不大, 但是与没有经过预氧化的材料相比, 性能较差等效串联电阻也在一个数量级上, 可知, 预氧化处理虽然可以增加比表面积, 但是可能引入的含氧官能团, 导致材料的导电性下降, 所以电化学性能差。

表 3.6 不同电流密度下的比电容($F g^{-1}$)
Table 3.6 Specific capacitance with different current densities($F g^{-1}$)

Sample	电流密度/($A g^{-1}$)						
	0.5	1	2	5	10	20	50
PJ-PC-2-1.5-800-空气	206	173	162	150	149	148	137
PJ-PC-2-2.0-800-1M HNO_3	206	177	163	154	150	148	145
PJ-PC-2-2.5-800- 20 wt % H_2O_2	178	168	157	149	145	143	141

3.4 本章小结

本章通过碳酸钾活化石油焦制备石油焦基多孔炭, 通过改变活化时间、升温速率、预氧化处理, 考察活化条件对多孔炭材料孔结构的影响, 然后进行了超级电容器水系三电极测试, 小结如下:

(1) 通过对石油焦原料进行预氧化处理, 可以提高材料的比表面积, 当用 20wt%的 H_2O_2 预氧化时得到的材料的比表面积最大, 可达 $1886 m^2 g^{-1}$, 总孔容为 $1.477 cm^3 g^{-1}$ 。

(2) 在活化比例 2:1、活化温度 $800^\circ C$ 、活化时间 2 h、升温速率 $5^\circ C min^{-1}$ 下电化学性能最佳, 在 $0.5 A g^{-1}$ 下, 比电容为 $227 F g^{-1}$, 当电流密度达到 $50 A g^{-1}$ 时容量为 $168 F g^{-1}$, 保持率可达 74.0%。

4 煤沥青基多孔炭的制备及其超级电容器性能研究

4.1 前言

煤沥青是煤焦油蒸馏提取液体馏分（如萘油、洗油、轻油和酚油等）后的残留物，蒸馏条件不同，产率也不同，一般为 50%-60%，常温下是呈玻璃相的黑色固体，没有固定熔点，受热易于软化，密度为 $1.20-1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ^[76]。煤沥青是一种化学成分极其复杂混合物，其组成是含多环、稠环芳烃及其衍生物基本组成单元^[77]，它的分子量在 2000-3000 之间，C/H 的原子比约为 1.7-1.8，碳元素含量约为 91%-94%，氢元素含量约为 3.5%-4.5%，其余为 N、O、S。煤沥青资源丰富、含碳量高、价格低等特点，且制备得到的炭材料的导电性优异，因此被作为超级电容器多孔炭材料的炭前驱体^[78]。制备多孔炭常用的方法很多，如化学活化法、物理活化法、模板法、煅烧金属有机框架法、静电纺丝法、催化活化法等。KOH 活化由于其腐蚀性强、污染大逐渐地被 K_2CO_3 代替， K_2CO_3 与 KOH 化学性质相似，但相对温和，且报道的比较少^[79]。

本章节以煤沥青为炭前驱体， K_2CO_3 作为活化剂，利用炭化-活化一步法制备了一系列煤沥青基多孔炭，并用于超级电容器。考察了活化比例、活化温度、活化时间和煤沥青与碳源质量比对多孔炭孔结构的影响。

4.2 实验部分

将块状煤沥青在研钵上研碎，煤沥青的组成成分是：C(93.41%)、H(4.603%)、N(1.229%)、其它(0.758%)。因为其碳含量很高，所以是很好的多孔炭的炭前驱体。

将煤沥青和碳酸钾加入到球磨罐中，球磨，然后把球磨好的样品取出，进行活化。将样品加入到陶瓷舟中，放于水平管式炉中，以 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率在惰性气氛下进行活化。

- (1) 调变活化比例：固定活化温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ，活化时间 2 h；活化比例是 1:1, 1.5:1, 2:1（碳酸钾与煤沥青的质量比）
- (2) 调变活化温度：活化比例 2:1，活化时间是 2h；活化温度是 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ；
- (3) 调变活化时间：活化比例 2:1，活化温度是 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ；活化时间是 1.5 h, 2 h, 2.5 h。
- (4) 调变煤沥青与碳源的比例：活化比例 2:1，活化温度是 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ，活化时间 2 h；煤沥青占比是 100%，50%，75%（碳源为煤沥青和酚醛树脂）

活化结束后,自然冷却至室温后取出在 0.3 M 的稀盐酸中酸洗 24 h,随后水洗至滤液呈中性,最后 80 °C 的鼓风烘箱中过夜干燥。制备的多孔炭命名为 CTP-X-Y-Z,其中 X 代表活化比例, Y 代表活化时间(h), Z 代表活化温度(°C)

4.3 结果讨论

4.3.1 活化比例对结构和吸附性能的影响

从图 4.1 可以看出,煤沥青原料呈现致密的大块体结构,而经过活化后样品表面产生了大量的孔隙,并且孔结构呈现多级孔分布,说明碳酸钾对煤沥青的刻蚀作用产生了孔^[80]。两个样品的元素分析结果如表 4.2 所示,煤沥青原料和 CTP-2-2.0-800 的碳含量分别为 wt93.41%和 wt83.77%,说明经过活化之后原料中含碳的轻组分经过高温之后挥发出去,所以含碳量减少。活化前后材料的氢和氮元素的含量变化较小,而其它元素(O 和 S)含量中相差甚大,前者含量为 wt0.76%,而经过活化后含量增大到 wt11.09%,可能是经过碳酸钾活化引入了氧元素,所以含量急剧增大^[81]。

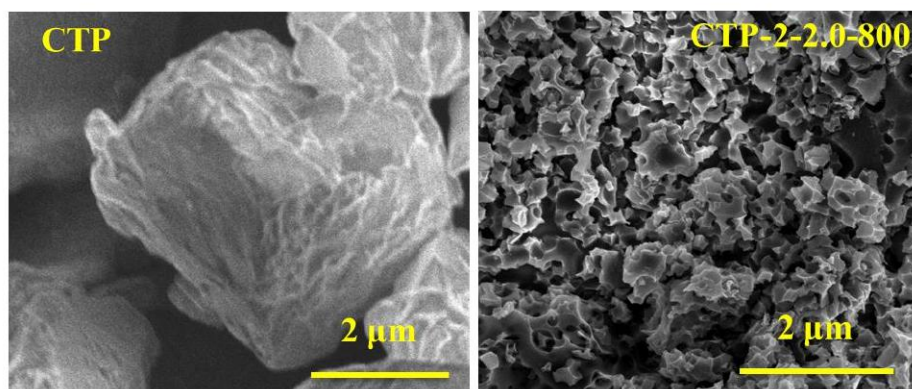


图 4.1 样品 CTP 和 CTP-2-2.0-800 的 SEM 电镜图

Figure 4.1 SEM electron micrograph of the sample of the CTP and CTP-2-2.0-800

表 4.1 CTP 和 CTP-2-2.0-800 的元素含量组成

Tab 4.1 The elemental composition (wt.% of C, H and N with remainder as O and S) of CTP and CTP-2-2.0-800

Sample	C	H	N	O
CTP	93.41	4.60	1.23	0.76
CTP-2-2.0-800	83.77	2.98	2.16	11.09

对在不同比例下活化得到的多孔炭进行物理吸附表征,它们的等温吸脱附曲线和孔径分布如图 4.2 所示,可以看出三者主要为 I 型曲线,相对压力 $P/P_0 < 0.2$ 时吸附量上升的较快,相对压力 $0.2 < P/P_0 < 0.9$ 时吸附量缓慢上升,甚至趋于平缓,

说明多孔炭主要是微孔结构。相对压力 $0.9 < P/P_0 < 1$ 时吸附量有个陡升, 可能有堆积孔的存在, 孔径分布也证明了这一点, 三者都主要含有微孔结构, 孔径分布分别为 1.4nm 和 2.0nm、2.0nm、2.0nm, 还含有少许的介孔, 这有利于电解液的存储。改变活化比对多孔炭的比表面积和孔结构的影响不大, 从表 4.2 可以看出, 三种多孔炭的比表面积分别为 $1795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1762 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 总孔容分别为 $0.809 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.845 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.900 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 活化比例增加, 有利于提高总孔容, 微孔率都在 90%左右。

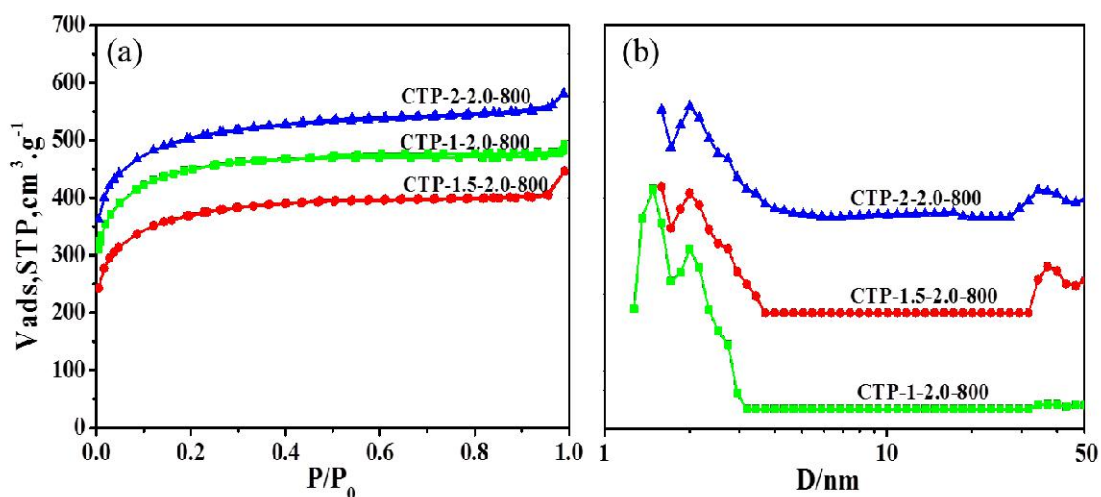


图 4.2 样品 CTP-1-2.0-800、CTP-1.5-2.0-800 和 CTP-2-2.0-800 的 N_2 吸脱附等温线(a)及其孔径分布(b)。CTP-1-2.0-800 和 CTP-1.5-2.0-800 的等温线垂直上移 30 和 $50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP)

Fig.4.2 N_2 adsorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of the sample

CTP-1-2.0-800, CTP-1.5-2.0-800 and CTP-2-2.0-800. The isotherm of CTP-1-2.0-800 and CTP-1.5-2.0-800 are vertically offset by 30 and $50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP)

表 4.2 不同活化比例下样品的织构参数

Tab. 4.2 Texture parameters of samples with different activation ratio

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
CTP-1-2.0-800	1795	1721	0.809	0.725	89.6
CTP-1.5-2.0-800	1762	1750	0.845	0.758	89.7
CTP-2-2.0-800	1886	1841	0.900	0.798	88.9

4.3.2 活化温度对结构和吸附性能的影响

对在不同温度下活化得到的多孔炭进行物理吸附表征, 它们的等温吸脱附曲线和孔径分布如图 4.3 所示。从图 4.3(a)可以看出, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化时多孔炭的吸附

量最低，当升高到 800 °C 时多孔炭的氮吸附量急剧增加，而当温度继续升高到 900 °C 时多孔炭的氮吸附量反而降低，并且吸附曲线有小的滞后环出现，说明该多孔炭含有小介孔，主要是因为温度过高引起多孔炭的部分孔道坍塌，所以吸附量降低^[82]。从孔径分布也可以看出，随着温度的升高到 900 °C，孔径逐渐增大，由 1.5 nm 扩大到 2.7 nm，主要是由于温度过高，横向活化占主导，使产生的微孔坍塌进一步融并成介孔，所以孔径变宽^[82]。

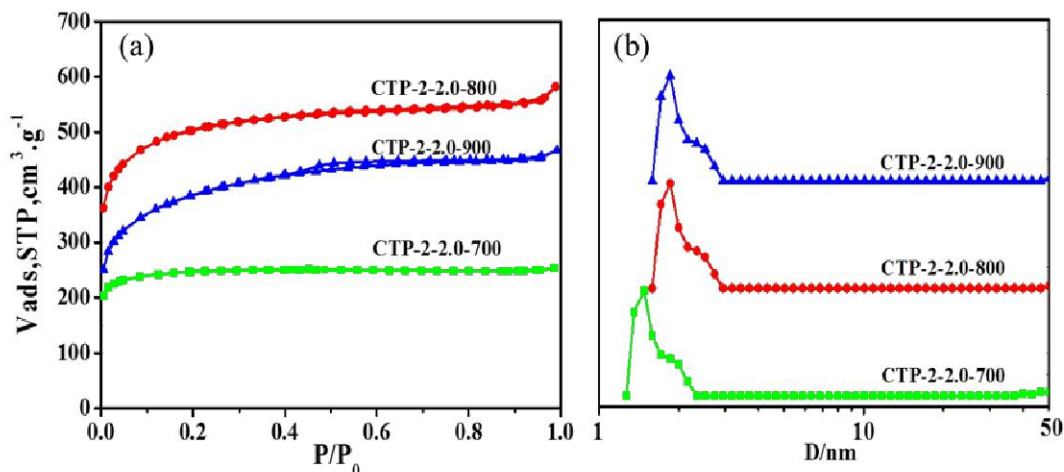


图 4.3 样品 CTP-2-2.0-700、CTP-2-2.0-800 和 CTP-2-2.0-900 的 N₂ 吸脱附等温线(a)及其孔径分布(b)。CTP-2-2.0-900 的等温线垂直下移动 80 cm³ g⁻¹ (STP)

Fig.4.3 N₂ adsorption isotherm (a) and pore diameter distribution (b) of samples CTP-2-2.0-700, CTP-2-2.0-800 and CTP-2-2.0-900. The isotherm of CTP-2-2.0-900 is vertically down by 30 and 50 cm³ g⁻¹ (STP)

从表 4.3 可以看得知，调变活化温度对材料孔结构的改变比较明显。当活化温度为 700 °C 时，多孔炭的比表面积为 974 m² g⁻¹，总孔容仅有 0.392 cm³ g⁻¹，温度是 800 °C 时，多孔炭材料的比表面积和总孔容最大，分别为 1886 m² g⁻¹ 和 0.900 cm³ g⁻¹，微孔率占 88.7%，温度继续升高到 900 °C 时，材料的比表面积为 1715 m² g⁻¹，总孔容为 0.846 cm³ g⁻¹，微孔率占 89.1%，微孔率反而增大，主要是由于 K₂CO₃ 在高温时产生 CO 和 CO₂ 等挥发性气体，产生了部分微孔，所以材料的微孔率增大。综合材料的比表面积和孔隙率，800 °C 是该材料的最佳活化温度。

表 4.3 不同活化温度下样品的织构参数

Table 4.3 texture parameters of samples with different activation temperatures

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
CTP-2-2.0-700	974	972	0.392	0.385	98.2
CTP-2-2.0-800	1886	1841	0.900	0.798	88.7
CTP-2-2.0-900	1715	1649	0.846	0.754	89.1

4.3.3 活化时间对结构和吸附性能的影响

对不同活化时间系列的多孔炭进行物理吸附表征, 它们的等温吸脱附曲线和孔径分布如图 4.4 所示, 改变活化时间与活化温度得到孔结构参数相似。停留时间从 1.5 h 增加到 2 h 时, 多孔炭材料的 N_2 吸附量急剧增加, 比表面积由 $1215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 增加到 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 总孔容由 $0.467 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 增加到 $0.900 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 微孔率降低; 当停留时间从 2 h 延长到 2.5 h 时, 多孔炭材料的比表面积减小到 $1314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 微孔率由 88.7% 增加到 95.7%。这是因为在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下, 随着停留时间的延长, K_2CO_3 与炭骨架过度反应, 导致材料表面烧失严重, 孔隙结构坍塌, 所以材料的比表面积和孔容减小。从实验结果可以得出, 活化时间 2 h 是多孔炭的最优活化时间。

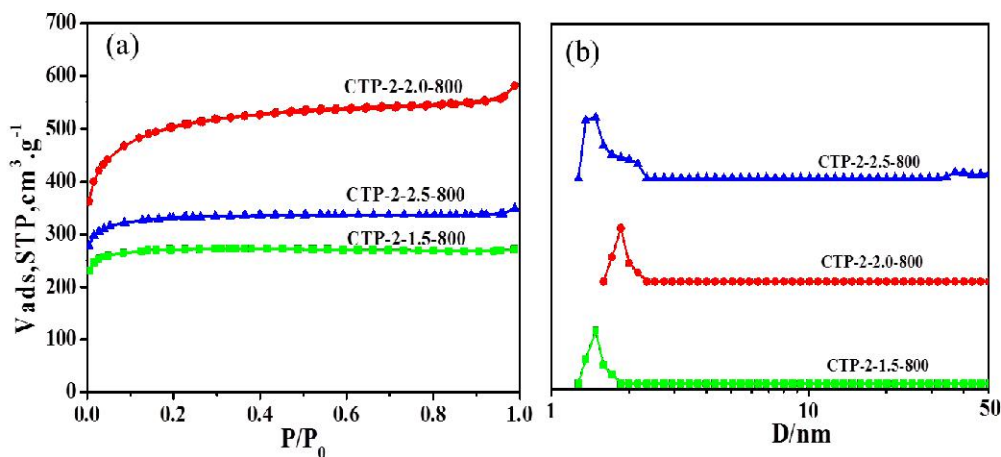


图 4.4 样品 CTP-2-1.5-800、CTP-2-2.0-800 和 CTP-2-2.5-800 的 N_2 吸脱附等温线(a)及其孔径分布(b); CTP-2-1.5-800 的等温线垂直下移 $30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP)

Fig.4.4 N_2 adsorption isotherm (a) and pore diameter distribution (b) of samples CTP-2-1.5-800, CTP-2-2.0-800 and CTP-2-2.5-800; The isotherm of CTP-2-1.5-800 is down $30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP)

表 4.4 不同活化时间下样品的织构参数

Table 4.4 texture parameters of samples with different activation time

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mic} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
CTP-2-1.5-800	1215	1200	0.467	0.460	98.5
CTP-2-2.0-800	1886	1841	0.900	0.798	88.7
CTP-2-2.5-800	1314	1309	0.540	0.517	95.7

4.3.4 不同煤沥青与碳源比例对结构和吸附性能的影响

在新能源蓬勃发展的 21 世纪，储存能源器件的设计要求即要轻又要薄，所以材料的振实密度也是影响超级电容器性能的重要参数之一。本部分考虑到单独的煤沥青原料经过活化后得到炭材料的振实密度与商业化活性炭相比较小，所以考虑在煤沥青中加入另一种碳源（酚醛树脂）后再经过活化来提高材料的振实密度，50%表示煤沥青与碳源(煤沥青+酚醛树脂)的质量比。

表 4.5 不同煤沥青比例下样品的振实密度

Table 4.5 Tap density of samples with different coal tar pitch ratios

Sample	振实密度(g cm^{-3})
CTP-2-2.0-800-50%	0.099
CTP-2-2.0-800-75%	0.090
CTP-2-2.0-800-100%	0.088

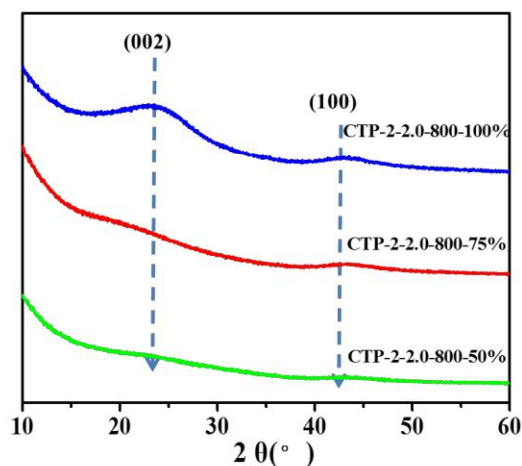


图 4.5 不同煤沥青比例下样品的 XRD 谱图

Fig.4.5 XRD spectrogram of samples with different coal tar pitch ratios

从表 4.5 可以看出，加入酚醛树脂后炭材料的振实密度有所提高，但是效果不明显，可能是酚醛树脂的密度较小，所以效果不明显。由于金属的密度较大，

可以考虑在碳骨架中引入金属单质，既可以提高材料的振实密度，也可以增加导电性。

这三种材料进行 XRD 表征，如图 4.5 所示，所有的炭材料在 2θ 23° 和 44° 处出现两个较弱的衍射峰，这归结于石墨的 (002) 和 (100) 晶面^[83]，说明为无定形炭，并且当煤沥青质量占 75% 时，峰强度增加，说明无序化程度降低。从表 4.6 可以看出，三种材料的含碳量分别为 85.90%、92.43% 和 83.77%，说明加入酚醛树脂可以提高材料的碳含量，纯煤沥青活化后得到材料的碳含量最低。

表 4.6 CTP-2-2.0-800-67%、CTP-2-2.0-800-75% 和 CTP-2-2.0-800-100% 的元素含量组成
Tab 4.6 The elemental composition (wt.% of C, H and N with remainder as O and S) of CTP-2-2.0-800-50%、CTP-2-2.0-800-75% and CTP-2-2.0-800-100%

Sample	C	H	N	其它 (O、S)
CTP-2-2.0-800-50%	85.90	1.33	1.10	11.67
CTP-2-2.0-800-75%	92.43	0.19	0.98	6.40
CTP-2-2.0-800-100%	83.77	2.98	2.16	11.09

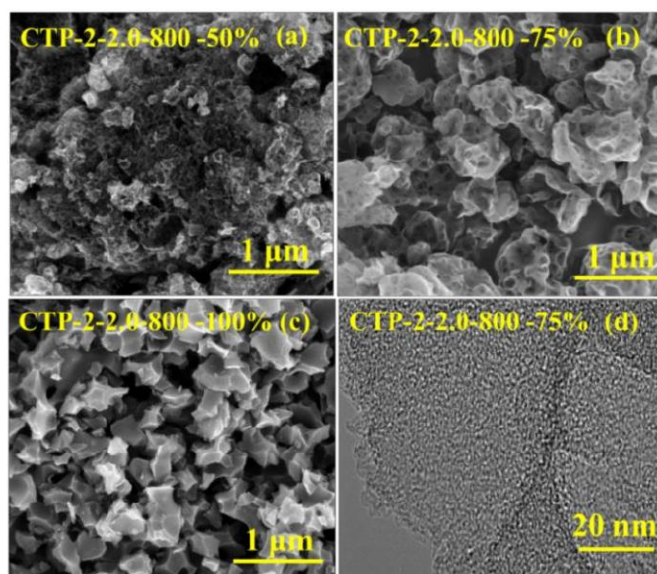


图 4.6 CTP-2-2.0-800-67%(a)、CTP-2-2.0-800-75%(b) 和 CTP-2-2.0-800-100%(c) 的 SEM 电镜图；CTP-2-2.0-800-67%(d) 的 TEM 电镜图

Fig. 4.6 SEM electron micrograph CTP-2-2.0-800-67%(a), CTP-2-2.0-800-75%(b) and CTP-2-2.0-800-100%(c); TEM electron micrograph CTP-2-2.0-800-67%(d)

从图 4.6 可以看出，在煤沥青中添加酚醛树脂，材料的形貌有些许的差别，添加酚醛树脂的材料形貌呈现片状的蜂窝状结构，而未添加的材料形貌为块体结构，可能是由于合成酚醛树脂中加入了氧化石墨，氧化石墨成了为导向剂作用，所以形貌为片状的蜂窝状结构。煤沥青占 75% 时做了 TEM 电镜图表征，从图 4.6(d)

可以看出，材料还有大量的微孔结构且为无定形结构。

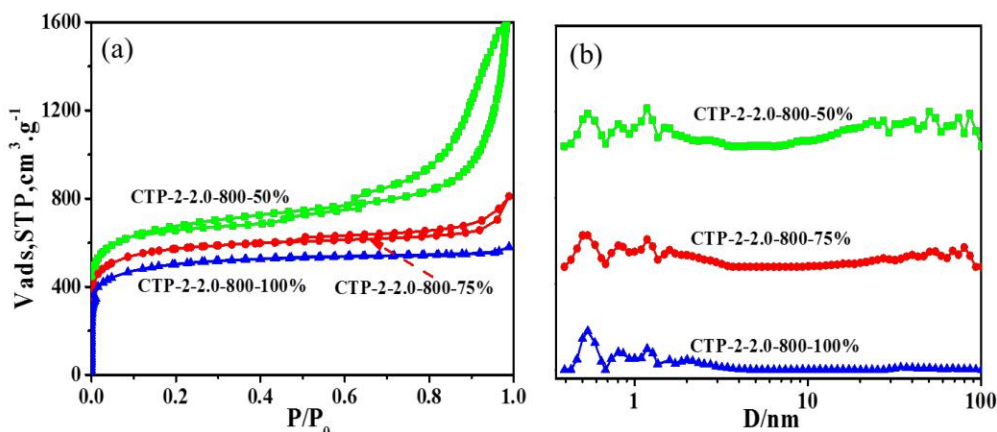


图 4.7 样品 CTP-2-2.0-800-50%、CTP-2-2.0-800-75%和 CTP-2-2.0-800-100%的 N₂ 吸脱附等温线(a)及其孔径分布(b); CTP-2-2.0-800-50%的等温线垂直下移 50 cm³ g⁻¹ (STP)

Fig.4.7 N₂ adsorption isotherm (a) and pore diameter distribution (b) of samples

CTP-2-2.0-800-50%,CTP-2-2.0-800-75% and CTP-2-2.0-800-100%;The isotherm of CTP-2-2.0-800-50% is down 50 cm³ g⁻¹ (STP)

通过上述探索，得到煤沥青的最适宜的活化条件。然后在最佳条件下调变煤沥青的比例对制得多孔炭材料进行氮气物理吸附表征，等温吸脱附曲线和孔径分布如图 4.7 所示，样品的织构参数如表 4.7 所示。从图 4.7(a)可以看出，当单独的煤沥青活化时，得到材料的吸脱附曲线为 I 型曲线，表示该材料主要为微孔结构；当煤沥青占 75%时，相对压力 $0.5 < P/P_0 < 0.9$ 时，吸脱附曲线有个小的滞后环，当相对压力 $P/P_0 > 0.9$ 时，吸附量有个明显的上升趋势，说明有堆积孔或大孔存在。继续降低煤沥青的含量，当煤沥青占 50%时，当相对压力 $P/P_0 > 0.6$ 时，吸附量陡然上升，吸附曲线出现了大的滞后环，说明该材料有大孔存在，图 4.6(b)的孔径分布也印证了这一点。

表 4.7 不同煤沥青比例下样品的织构参数

Table 4.7 texture parameters of samples with different coal tar pitch ratios

Sample	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{mic} (m ² g ⁻¹)	V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{mic}}/V_{\text{total}}$ (%)
CTP-2-2.0-800-50%	2269	1917	2.479	0.852	34.4
CTP-2-2.0-800-75%	2163	2072	1.255	0.882	70.3
CTP-2-2.0-800-100%	1886	1841	0.900	0.798	88.7

从表 4.7 可以看出，降低煤沥青含量，随着酚醛树脂含量的增加，炭材料的

比表面积从 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 增加到 $2269 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，总孔容由 $0.900 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 增加到 $2.479 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ，然而微孔率却由 88.7% 降低到 34.4% ，可能是随着添加酚醛树脂的量增加，氧化石墨的相对含量增加，氧化石墨的添加有利于增加材料的比表面积^[78, 84]。

4.3.5 水系三电极超级电容器性能测试

(1) 不同活化比例系列样品的电化学测试

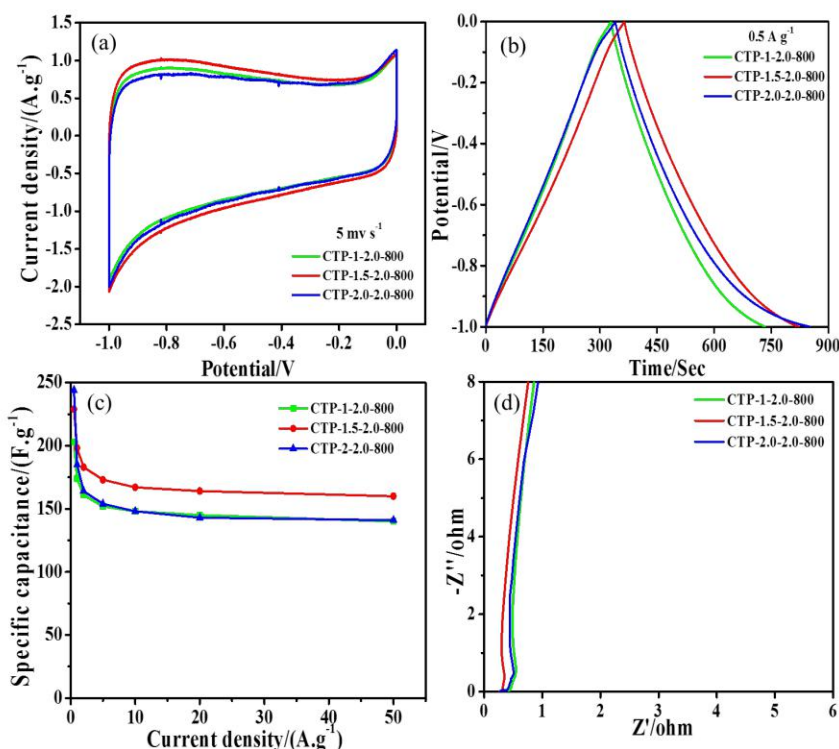


图 4.8 样品 CTP-1-2.0-800、CTP-1.5-2.0-800 和 CTP-2.0-2.0-800 的电化学性能测试 (a) 5 mV s^{-1} 下的 CV 曲线 (b) 0.5 A g^{-1} 下的 GC 曲线 (c) 不同电流密度下的倍率性能 (d) 交流阻抗图

Fig. 4.8 The electrochemical performance test of CTP-1-2.0-800, CTP-1.5-2.0-800 and CTP-2.0-2.0-800 ;(a) 5 mV s^{-1} mv CV curve (b) 0.5 A g^{-1} GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

将不同活化比例系列三种炭材料以 6 M KOH 电解液进行三电极电化学测试，测试结果如图 4.8 所示，从图 4.8(a) CV 曲线可以看出，三种材料在 5 mV s^{-1} 的扫速下，都呈现出类矩形形状，图 4.8(b) GC 曲线呈现良好的等腰三角形特征，表明其良好的双电层行为，根据 GC 曲线计算其比电容值，电化学性能从大到小依次为 $\text{CTP-2.0-2.0-800} > \text{CTP-1.5-2.0-800} > \text{CTP-1-2.0-800}$ 。根据图 4.8(c) 计算不同电流密度下的电容值如表 4.8 所示，可见从中可以看出，当电流密度为 1 A g^{-1} 时，三种炭材料的比电容分别为 174 F g^{-1} 、 198 F g^{-1} 、 185 F g^{-1} ，继续增大电流密度，其比电容下降趋于平缓，当电流密度达到 50 A g^{-1} 时，三种炭材料的比电容分别为 141 F g^{-1} 、 160 F g^{-1} 、 141 F g^{-1} ，容量保持率($50 \text{ A g}^{-1}/0.5 \text{ A g}^{-1}$)分别为 69.5% 、 69.7% 、

57.8%。虽然 CTP-2-2.0-800 的比表面积最大，在小电流密度(0.5 A g^{-1})下的电容性能最好，但随着电流密度的增大，其电容值下降较快，这可能是电解液离子没有足够的响应进入到孔道内，形成双电层，提供电容，使材料的部分比表面积成为了“死面积”，所以倍率性能较差，不同电流密度下的电容值如表 4.8 所示。

表 4.8 不同电流密度下的比电容(F g^{-1})Table 4.8 Specific capacitance with different current densities(F g^{-1})

Sample	电流密度/ (A g^{-1})						
	0.5	1	2	5	10	20	50
CTP-1-2.0-800	203	174	161	152	148	145	141
CTP-1.5-2.0-800	229	198	183	173	167	164	160
CTP-2-2.0-800	244	185	164	154	148	143	141

利用交流阻抗测试，通过拟合可以得出电极材料的各项阻抗值，从而可以获得多孔材料电极在电化学充放电过程中的时间效应。从图4.8(d)可以看出，三种炭材料在高频区存在一个半圆，这是电解液溶液中的离子与电极表面官能团发生反应所出现的电阻，即电荷转移电阻，在低频区，Nyquist曲线趋近于一条直线，表明电荷离子在炭孔道内的扩散比较快^[85]，扩散电阻极小，三种材料，CTP-1.5-2.0-800的等效串联电阻(ESR)最小，这也证明了CTP-1.5-2.0-800的倍率性能较好的原因。

(2) 不同活化温度系列样品的电化学测试

不同活化温度系列三种炭材料的三电极电化学测试，测试结果如图 4.8 所示，从图 4.9(a)CV 曲线和图 4.9(b)GC 曲线三种材料都呈现出良好的双电层行为。根据图 4.9(c)计算不同电流密度下的电容值如表 4.9 所示，可见从中可以看出，当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时，三种炭材料的比电容分别为 243 F g^{-1} 、 244 F g^{-1} 、 202 F g^{-1} ，继续增大电流密度，其比电容下降趋于平缓，当电流密度达到 50 A g^{-1} 时，三种炭材料的比电容分别为 152 F g^{-1} 、 141 F g^{-1} 、 140 F g^{-1} ，容量保持率($50 \text{ A g}^{-1}/0.5 \text{ A g}^{-1}$)分别为 62.6%、57.8%、69.3%。从图 3.8(d)可以看出，CTP-2-2.0-800 的等效串联最大。

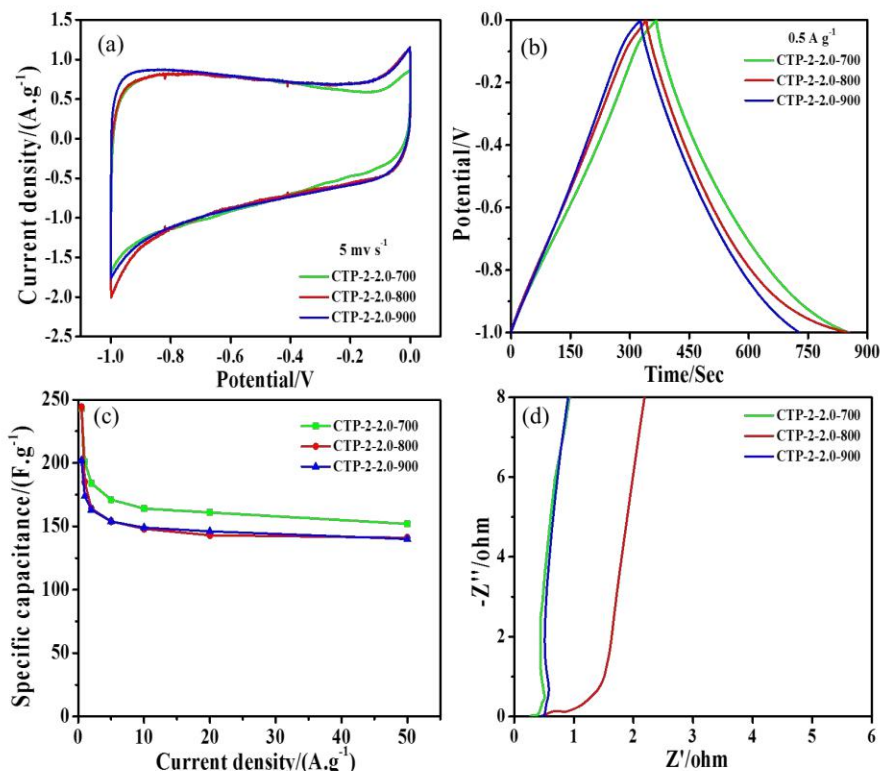


图 4.9 样品 CTP-2-2.0-700、CTP-2-2.0-800 和 CTP-2-2.0-900 的电化学性能测试 (a) 5 mv s^{-1} 下的 CV 曲线 (b) 0.5 A g^{-1} 下的 GC 曲线 (c)不同电流密度下的倍率性能 (d)交流阻抗图

Fig. 4.9 The electrochemical performance test of CTP-2-2.0-700,CTP-2-2.0-800 and CTP-2-2.0-900 ;(a) 5 mv s^{-1} mv CV curve (b) 0.5 A g^{-1} GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

表 4.9 不同电流密度下的比电容(F g⁻¹)

Table 4.9 Specific capacitance with different current densities(F g⁻¹)

Sample	电流密度/(A g ⁻¹)						
	0.5	1	2	5	10	20	50
CTP-2-2.0-700	243	201	184	171	164	161	152
CTP-2-2.0-800	244	185	164	154	148	143	141
CTP-2-2.0-900	202	174	163	154	149	146	140

(3) 不同活化时间系列样品的电化学测试

不同活化时间系列下三种炭材料的三电极电化学测试，测试结果如图 4.10 所示，从图 4.10(a) CV 曲线和图 4.10(b)GC 曲线可以看出，三种材料均表现了良好的双电层行为，在 0.5 A g^{-1} 的电流密度时，其比电容分别为 198 F g^{-1} 、 244 F g^{-1} (CTP-2-1.5-800)和 184 F g^{-1} (CTP-2-2.5-800)。根据图 4.10(c)计算不同电流密度下的电容值如表 4.10 所示，可见从中可以看出，从中可以看出，当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时，三种炭材料的比电容分别为 198 F g^{-1} 、 244

$F g^{-1}$ 、 $184 F g^{-1}$ ，继续增大电流密度，其比电容下降趋于平缓，当电流密度达到 $50 A g^{-1}$ 时，三种炭材料的比电容分别为 $120 F g^{-1}$ 、 $141 F g^{-1}$ 、 $110 F g^{-1}$ ，容量保持率($50 A g^{-1}/0.5 A g^{-1}$)分别为 60.6%、57.8%、59.8%。从图 3.8(d)可以看出，CTP-2-1.5-800 的等效串联最大，可能是因为该材料中不含有介孔结构，电解液离子很难进入孔道中，离子传输受阻，所以等效串联电阻较大。

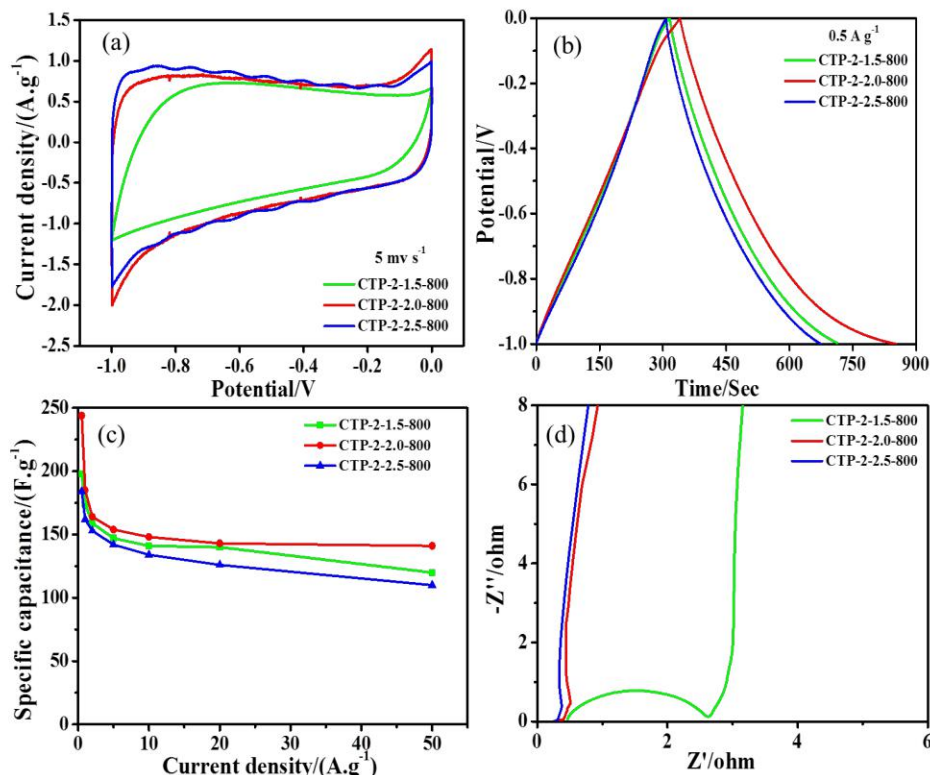


图 4.10 样品 CTP-2-1.5-800、CTP-2-2.0-800 和 CTP-2-2.5-800 的电化学性能测试 (a) 5 mv s^{-1} 下的 CV 曲线 (b) $0.5 A g^{-1}$ 下的 GC 曲线 (c) 不同电流密度下的倍率性能 (d) 交流阻抗图

Fig. 4.10 The electrochemical performance test of CTP-2-1.5-800, CTP-2-2.0-800 and CTP-2-2.5-800 ;(a) 5 mv s^{-1} mv CV curve (b) $0.5 A g^{-1}$ GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

表 4.10 不同电流密度下的比电容($F g^{-1}$)

Table 4.10 Specific capacitance with different current densities ($F g^{-1}$)

Sample	电流密度/ $(A g^{-1})$						
	0.5	1	2	5	10	20	50
CTP-2-1.5-800	198	174	159	147	141	140	120
CTP-2-2.0-800	244	185	164	154	148	143	141
CTP-2-2.5-800	184	162	153	142	134	126	110

(4) 不同煤沥青比例下的电化学测试

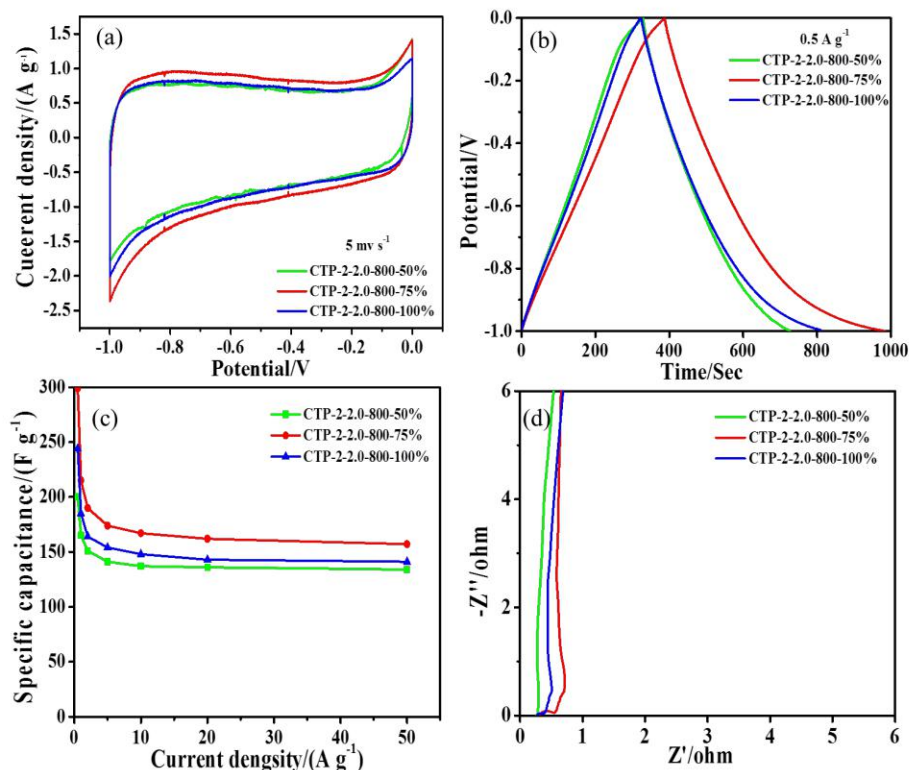


图 4.11 样品 CTP-2-2.0-800-50%、CTP-2-2.0-800-75%和 CTP-2-2.0-80-100%的电化学性能测试 (a)5 mv s^{-1} 下的 CV 曲线 (b)0.5 A g^{-1} 下的 GC 曲线 (c)不同电流密度下的倍率性能 (d)交流阻抗图

Fig. 4.11 The electrochemical performance test of CTP-2-2.0-800-50%,CTP-2-2.0-800-75% and CTP-2-2.0-800-100% ;(a) 5 mv s^{-1} CV curve (b) 0.5 A g^{-1} GC curves (c) the ratio of performance with different current density (d) alternating current impedance diagram

表 4.11 不同电流密度下的比电容(F g^{-1})

Table 4.11 Specific capacitance with different current densities(F g^{-1})

Sample	电流密度/ (A g^{-1})						
	0.5	1	2	5	10	20	50
CTP-2-2.0-800-50%	200	165	151	141	137	136	134
CTP-2-2.0-800-75%	299	215	190	174	167	162	157
CTP-2-2.0-800-100%	244	185	164	154	148	143	141

改变煤沥青与碳源的比例进行电化学测试，测试结果如图 3.11 所示，从图 4.11(a) 可以看出，三种材料在 5 mv s^{-1} 的扫速下，循环伏安曲线(CV 曲线)呈现出类矩形形状，图 4.11(b) GC 曲线呈现良好的等腰三角形特征，表明其良好的双电层行为，两种电化学的测试结果一致，三种材料的超级电容器性能依次为 CTP-2-2.0-800-75%>CTP-2-2.0-800-100%>CTP-2-2.0-800>75%，即当煤沥青与酚醛树脂质量比为 3:1 时，性能最佳。根据图 4.11(c)计算不同电流密度下的电容值

如表 4.11 所示, 可见从中可以看出, 当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时, 其电容值分别为 200 F g^{-1} , 298 F g^{-1} 和 200 F g^{-1} 。图 4.10(c) 为样品在不同的电流密度下的倍率性能, 从中可以看出, 当电流密度达到 1 A g^{-1} 时, 三种炭材料的比电容分别为 174 F g^{-1} 、 185 F g^{-1} 、 162 F g^{-1} , 继续增大电流密度, 其比电容下降趋于平缓, 当电流密度达到 50 A g^{-1} 时, 三种炭材料的比电容分别为 157 F g^{-1} 、 141 F g^{-1} 、 134 F g^{-1} , 容量保持率($50 \text{ A g}^{-1}/0.5 \text{ A g}^{-1}$)分别为 52.5%、57.8%、67.0%。从图 4.8(d) 可以看出, 三种材料在低频区的 Nyquist 曲线趋近于一条直线, 表明为扩散控制。虽然 CTP-2-2.0-800-75% 的比表面积($2163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)没有 CTP-2-2.0-800-50% ($2269 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 的比表面积大, 但是 CTP-2-2.0-800-75% 的微孔率占 70.3%, 远远大于 CTP-2-2.0-800-100% 的微孔率(34.4%), 元素分析 CTP-2-2.0-800-75% 中元素(O 和 S)的含量最低, 所以猜测它的导电率最高, 所以其电化学性能最好。

相比于其它煤沥青基炭材料, 本文采用温和活化剂 K_2CO_3 活化制得的煤沥青炭的电化学能与报道文献中相比, 处于中上等水平, 对比结果如下。

表 4.11 煤沥青基炭材料的性能对比

Tab.4.11 The comparison of the properties of coal tar pitch based materials

Sample	Template and Activating agent	CTP content (wt%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	C_g (F g^{-1})	Current density (A g^{-1})
CTP-PP61 ^[86]	KOH	85.7	2967	132	3
FHPC1:2 ^[83]	MgO +KOH	100	1455	290	1
MC9-12-6 ^[87]	MgO +KOH	100	1003	224	0.05
CP-A5-1.5 ^[81]	KOH	100	2575	284	0.05
HPC _{4.2-16.8-6C} ^[88]	Nano- Fe_2O_3 +KOH	100	1330	194	0.1
HPGBS _{NP-6} ^[80]	MgO +KOH	100	1768	321	0.05
This work	K_2CO_3	75	2163	299	0.5

4.4 本章小结

本章通过碳酸钾活化煤沥青制备煤沥青基多孔炭, 通过改变活化比例、活化温度、活化时间和煤沥青与碳源的比例, 考察活化条件对多孔炭材料孔结构的影响, 然后进行了超级电容器水系三电极测试, 小结如下:

(1) 活化温度和活化时间对炭材料孔隙度的形成具有更大影响。随着活化温度升高, 材料的比表面积增大, 但当活化温度过高时, 横向活化开始发生, 导致已形成的微孔坍塌, 融合形成介孔, 造成比表面积下降, 温度过高时, K_2CO_3 在高温时产生 CO 和 CO_2 等挥发性气体, 产生了部分微孔, 所以材料的微孔率增大; 随着活化时间增加, 比表面积增加, 孔容增大, 活化时间继续增加, 随着活

化时间的增加，在高温下 K_2CO_3 与炭骨架过度反应，导致材料表面烧失严重，孔隙结构坍塌，所以材料的比表面积和孔容减小。

(2) 以单独的煤沥青作为碳源，在活化比例 2:1(K_2CO_3 :CTP)、活化温度 $800^\circ C$ 活化时间 2 h 下材料的比表面积最大，为 $1886\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ，电化学性能最佳，在 0.5 A g^{-1} 下，比电容为 244 F g^{-1} 。

(3) 在煤沥青中添加酚醛树脂，然后在上述条件下活化，当煤沥青占碳源的比例为 75%，材料的比表面积为 $2163\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ，其电化学性能最优，在 0.5 A g^{-1} 下，比电容为 298 F g^{-1} 。

5. 石墨@煤沥青的制备及其锂离子电池性能研究

5.1 前言

石墨的容量和首次效率分别低于 300 mA h g^{-1} 和 80%，所以性能不理想，并且循环性能不佳，有待于改性。由于溶剂分子的共插入或分解产物产生应力超过石墨烯分子间的引力，就会引起石墨的剥离现象^[89]，这是石墨发生剥离是造成性能较差的主要原因，因此需要改善其电化学性能^[58, 90]，

另外无定形炭的层间距比石墨大，不仅可以促进锂离子在电极材料和电解液中的扩散性能，而且可以在石墨表面形成缓冲层，具有以下优势：一是扩大了电解液溶剂的选择范围，二是可以减少石墨电极的容量衰减^[91-92]。该方法的关键在于是在石墨表面外形成完整的包覆层。但是，在工业化过程中，存在的关键问题是在粉碎后，包覆层是否稳定存在，一般来说，很容易发生脱落，因此至今尚未能实现产业化^[58]。石墨包覆改性目前主要采用三种方法：第一种是采用化学气相沉积法包覆，通过含碳气体分子高温裂解后沉积在基体表面的方式进行无定型炭包覆，一般在 $700-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行；第二种是机械包覆法；第三种是液相包覆法。由于液相包覆法，可以在石墨表面形成完整、致密、均匀、完全包覆石墨的活性表面的包覆层，所以是最经常使用的包覆方法。

本章节采用煤沥青以液相法包覆石墨，合成了石墨@煤沥青材料，进行锂离子电池测试，然后接着考察了炭化温度和包覆量对锂离子电池性能的影响。

5.2 实验部分

首先将石墨在氨气氛围下进行氨化处理。将煤沥青加入到甲苯溶液中，然后将石墨加入到上述溶液中，接着进行超声处理，然后把上述溶液进行搅拌一定时间后，除去甲苯溶液，在鼓风干燥箱中干燥，然后在管式炉炭化 2 h，得到石墨@煤沥青材料。

- (1) 调变炭化温度：包覆量 5%；炭化温度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$
- (2) 调变包覆量：炭化温度 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ；包覆量 8%、5%、3%

炭化结束后，然后进行锂离子电池性能测试。

5.3 结果讨论

5.3.1 不同炭化温度下石墨@煤沥青的结构表征

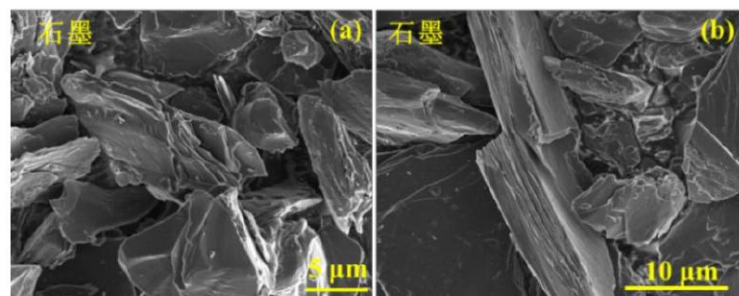


图 5.1 样品石墨的 SEM 图

Fig.5.1 SEM images of the Graphite

从图 5.1 的 SEM 图可以看出，石墨呈现为鳞片且片与片堆叠的结构，厚度大约为 $5\ \mu\text{m}$ ，尺寸大小为不规则的结构。为了证明炭化温度对包覆效果的影响，我们通过透射电镜进行了更微观精细的观察和分析，图 5.2 为不同炭化温度下的电镜图。

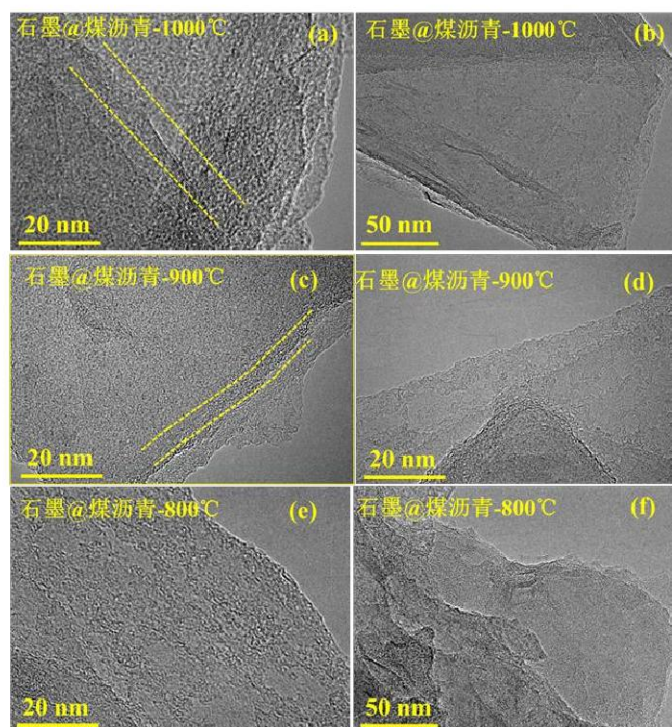


图 5.2 样品石墨、石墨@煤沥青-1000 °C、石墨@煤沥青-900 °C 和石墨@煤沥青-800 °C 的透射电镜图

Fig. 5.2 TEM of the Graphite, Graphite@CTP-1000 °C, Graphite@CTP-900 °C and Graphite@CTP-800 °C

从图 5.2 可以看出,煤沥青基炭包覆在石墨的表层,并且炭层呈现出无定形的结构,图 5.2(c)可以看出,通过对比测量,可以确定包覆在石墨表面的无定形炭层约为 7 nm 厚,这对于材料的性能提高有很大的益处^[21]。这是因为煤沥青经过高温炭化后形成的,炭层不仅可以提高材料的导电性,有利于电子传导,而且作为一层保护层,避免了在循环过程中石墨的剥离^[93];随着炭化温度的升高到 1000 °C,图 5.2(a)可以看到材料在高倍电镜下出现了明显的晶格条纹。

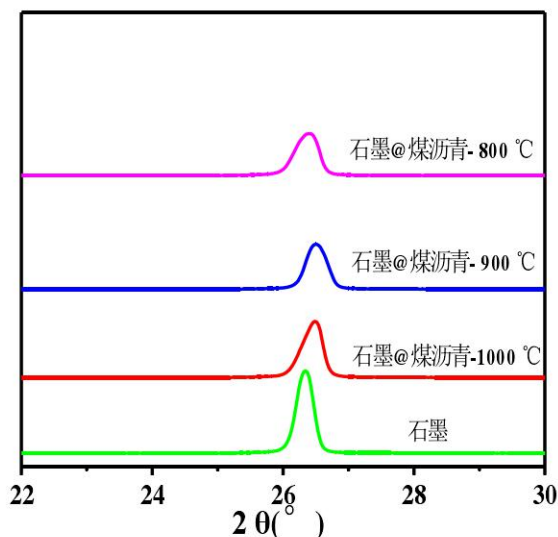


图 5.3 样品石墨、石墨@煤沥青-1000 °C、石墨@煤沥青-900 °C 和石墨@煤沥青-800 °C 的 XRD 谱图

Fig. 5.3 The XRD spectra of the Graphite, Graphite@CTP-1000 °C, Graphite@CTP-900 °C and Graphite@CTP-800 °C

不同炭化温度下所制备的石墨@煤沥青材料的 XRD 分析如图 5.3 所示。包覆一层无定形炭之后,材料在 $2\theta=26(^{\circ})$ 峰强比石墨原料在 $2\theta=26(^{\circ})$ 峰强度弱,说明成功地在石墨表面包覆上一层无定形炭,随着温度从 800 °C 升高到 1000 °C,峰强度变强,根据谢乐公式^[94]可知,材料的层间距减小。

5.3.2 不同炭化温度下石墨@煤沥青的电化学性能

不同炭化温度下的锂电性能测试如图 5.4 和 5.5 所示。图 5.4 是几种材料在扫速 0.1 mV S^{-1} 下首次放电 CV 曲线,可以看出电压在 0.2V 左右出现一对很强的氧化还原峰,说明极化较小^[95, 96]。所有的扣式电池的充放电电压范围是 0.01 V-2.5 V,均在 0.1 C 的电流密度下活化循环三圈。

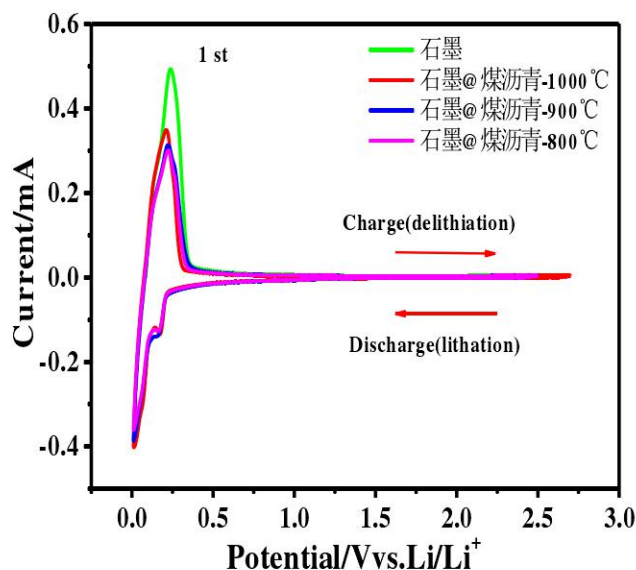


图 5.4 样品石墨、石墨@煤沥青-1000 °C、石墨@煤沥青-900 °C 和石墨@煤沥青-800 °C 的 CV 曲线

Fig. 5.4 CV curves of the Graphite, Graphite@CTP-1000 °C, Graphite@CTP-900 °C and Graphite@CTP-800 °C

图 5.5(a)为样品在 0.1 C 下的首次恒流充放电曲线，四个样品的首次放电容量分别为 $364.6 \text{ mA h g}^{-1}$ 、 $327.4 \text{ mA h g}^{-1}$ 、 $408.4 \text{ mA h g}^{-1}$ 和 $371.0 \text{ mA h g}^{-1}$ ，首次效率分别为 83.7%、87.6%、80.4% 和 81.1%，可见当炭化温度是 900 °C 时的首次放电容量明显高于石墨原料、石墨@CTP-1000 °C 和石墨@CTP-800 °C，这一结果也明显高于许多报道中的值^[97-100]。图 5.5(b)是在不同电流密度下的倍率性能图，可以看出，随着电流密度的增大，质量比容量迅速降低，说明该材料在大电流密度下，电极材料结构有可能已经被破坏^[101]。图 5.5(c)是在 0.5 C 的电流密度下的循环性能，经过充放电循环 100 圈后四种材料的容量分别为 333 mA h g^{-1} 、 $254.9 \text{ mA h g}^{-1}$ 、 $387.5 \text{ mA h g}^{-1}$ 和 $363.4 \text{ mA h g}^{-1}$ ，容量保持率分别为 93.3%、78.6%、97.1% 和 98.9%，图 5.5(d)是几种材料的阻抗谱图，可以看出在高频区都出现了小半圆，并且石墨@煤沥青-900 °C 在高频区的小半圆最小，说明其具有最小的电荷转移电阻^[102, 103]，也就说明了炭化温度 900 °C 性能最好的原因。

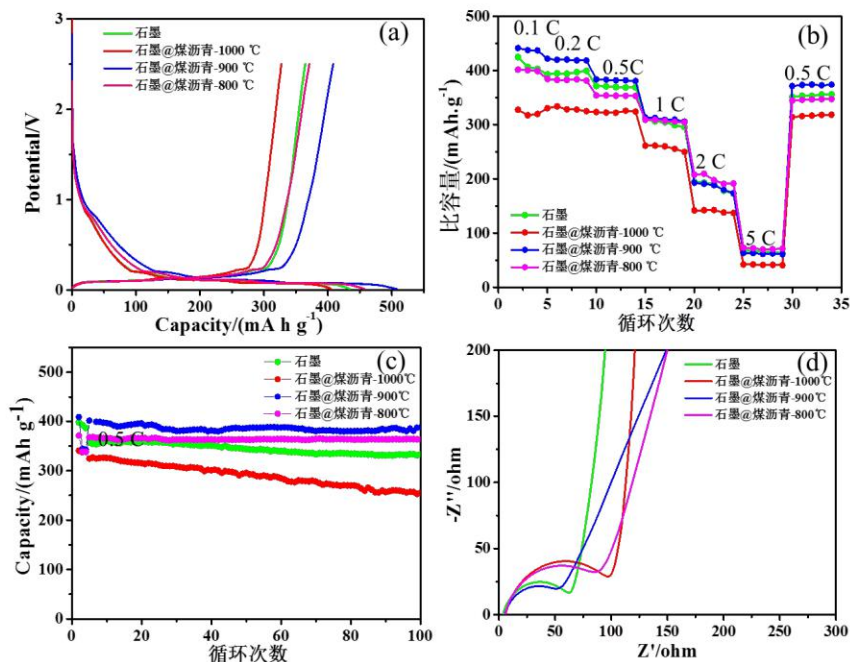


图 5.5 石墨、石墨@煤沥青-1000 °C、石墨@煤沥青-900 °C 和石墨@煤沥青-800 °C 的电化学性能图 (a) 0.2 C 下首次充放电曲线; (b) 倍率性能图; (c) 0.5 C 下循环性能图; (d) 交流阻抗谱图

Fig. 5.5 Electrochemical properties of the Graphite, Graphite@CTP-1000 °C, Graphite @CTP-900 °C and Graphite@CTP-800 °C (a) Initial charge-discharge curves at 0.5 C ;(b) Capacity performance of the samples for 34 cycles at different rates (c) Capacity of the samples for 100 cycles at 0.5 C (d) AC impedance spectra

5.3.3 不同包覆量下石墨@煤沥青的表征

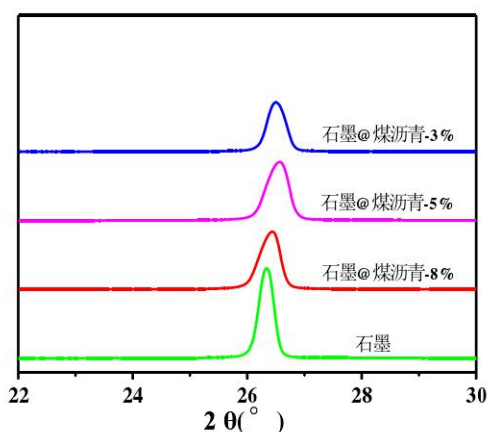


图 5.6 样品石墨、石墨@煤沥青-8%、石墨@煤沥青-5%和石墨@煤沥青-3% 的 XRD 谱图

Fig. 5.6 The XRD spectra of the Graphite, Graphite@CTP-8%, Graphite@CTP-5% and

Graphite@CTP-3%

不同包覆量所制备的石墨@煤沥青材料的 XRD 分析如图 5.6 所示。包覆一层无定形碳之后，材料在 $2\theta=26(^{\circ})$ 峰强比石墨原料在 $2\theta=26(^{\circ})$ 峰强度变宽变弱，随着包覆量的增加，峰强和封宽都没有明显的变化。

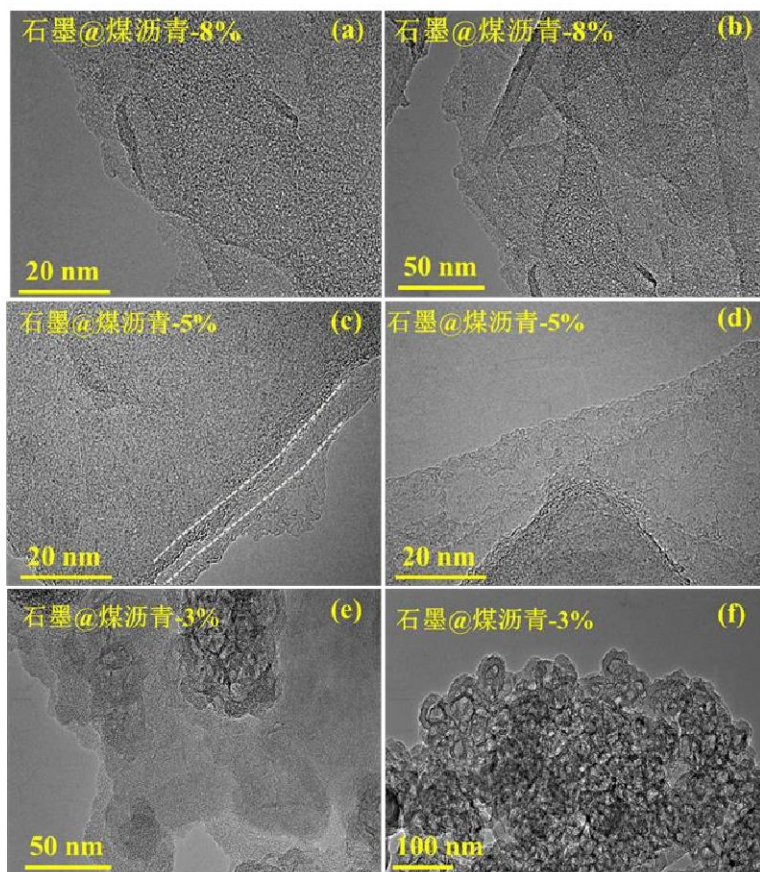


图 5.7 样品石墨、石墨@煤沥青-8%、石墨@煤沥青-5%和石墨@煤沥青-3%的透射电镜图

Fig. 5.7 TEM of the Graphite, Graphite@CTP-8%, Graphite@CTP-5% and Graphite@CTP-3%

图 5.7 是不同包覆量下的 TEM 电镜表征，当包覆量为 8% 时，从图 5.7(a) 和图 5.7(b) 看出，包覆层呈现出多层的结构，当包覆量为 5% 时，图 5.7(c) 和图 5.7(d) 显示出单层且包覆层大约为 5 nm，而继续降低包覆量，当包覆量为 3% 时，从图 5.7(e) 和图 5.7(f) 可以看出，呈现出部分包覆且有多层堆叠的结构^[25]。

5.3.4 不同包覆量下石墨@煤沥青的电化学性能

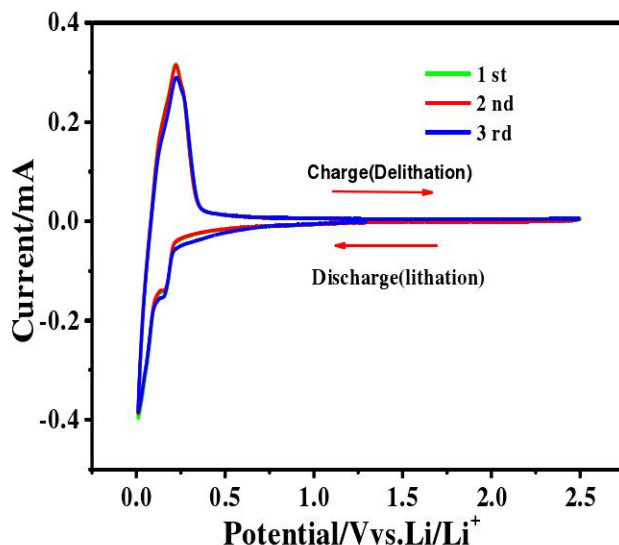


图 5.8 石墨@煤沥青-5%的 CV 曲线

Fig. 5.8 CV curves of the Graphite@CTP-5%

图 5.8 是包覆量为 5% 时材料在 0.1 mV S^{-1} 下的充放电 CV 曲线，三圈的 CV 充放电曲线均在 0.2 V 左右出现一对氧化还原峰，说明具有很好的可逆性能，而第二圈和第三圈的充放电 CV 曲线与有些许的不同，这说明首次循环之后形成了 SEI 膜的缘故。对于锂离子电池负极材料，经过首次循环，由于电极材料和电解液的接触，会在电极材料表面生成 SEI 膜，而 SEI 膜的生成对于锂离子电池的性能是十分重要的^[104, 105]。

石墨、石墨@CTP-8%、石墨@CTP-5%和石墨@CTP-3%的电化学性能测试如图 5.9 所示。图 5.9(a)为样品在 0.1 C 下的首次恒流充放电曲线，都具有很好的放电平台，四个样品的首次放电容量分别为 $364.6 \text{ mA h g}^{-1}$ 、 $368.4 \text{ mA h g}^{-1}$ 、 $408.4 \text{ mA h g}^{-1}$ 和 $393.2 \text{ mA h g}^{-1}$ ，首次效率分别为 83.7%、83.3%、80.4%和 83.7%，可见这几种材料的首次效率相差不大，然而包覆量为 5% 的复合材料的首次放电容量明显高于其它几种材料，这一结果也明显高于许多报道中的值^[97-100]。图 5.9(b)是在不同电流密度下的倍率性能图，可以看出，在相同的电流密度下包覆量为 5% 的比容量明显高于其它几种材料。图 5.9(c)是在 0.5 C 的电流密度下的循环性能，经过充放电循环 100 圈后四种材料的容量分别为 333 mA h g^{-1} 、 305 mA h g^{-1} 、 $387.5 \text{ mA h g}^{-1}$ 和 $285.2 \text{ mA h g}^{-1}$ ，容量保持率分别为 93.3%、83.5%、97.1%和 80.7%，石墨@煤沥青-5%不仅具有最好的循环性能而且还具有最高的容量保持率。图 5.9(d)是几种材料的阻抗谱图，可以看出在高频区都出现了小半圆，并且石墨@煤沥青-5%在高频区的小半圆最小，说明其具有最小的电荷转移电阻^[102, 103]，也就说明了包覆量为 5% 性能最好的原因。

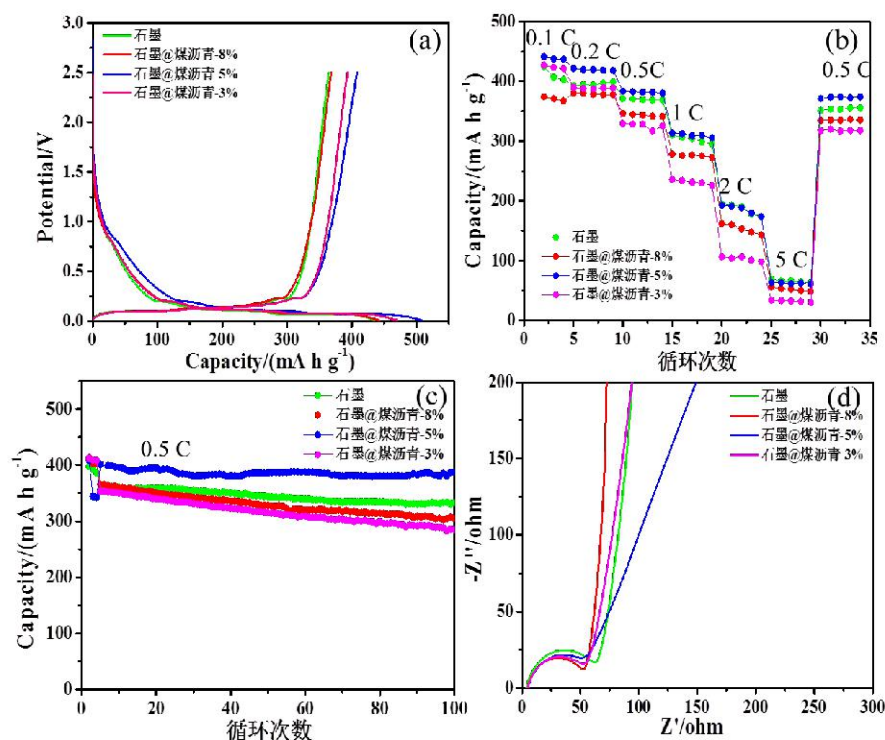


图5.9 石墨、石墨@煤沥青-8%、石墨@煤沥青-5%和石墨@煤沥青-3%的电化学性能图 (a) 0.2 C 下首次充放电曲线; (b) 倍率性能图; (c) 0.5 C 下循环性能图; (d)交流阻抗谱图

Fig. 4.9 Electrochemical properties of the Graphite, Graphite@CTP-8%, Graphite @CTP-5% and Graphite@CTP-3% (a) Initial charge-discharge curves at 0.5 C ;(b) Capacity performance of the samples for 34 cycles at different rates (c) Capacity of the samples for 100 cycles at 0.5 C (d) AC impedance spectra

5.4 本章小结

本章选用煤沥青作为炭包覆层，为了更好地形成完整、致密、均匀、完全包覆石墨的活性表面的包覆层，本实验中采用液相包覆的方法合成石墨@煤沥青材料，通过改变炭化温度、包覆量，考察了不同条件对包覆效果的影响，然后进行了锂离子电池性能测试，测试结果如下：

(1) 以煤沥青作为炭包覆层时，可以在石墨表面形成一层包覆层，当包覆量为5%时，包覆层的厚度大约为7 nm，符合理想的包覆层的要求。

(2) 当炭化温度为900 ℃、包覆量为5%时合成的石墨@煤沥青材料的电化学性能最佳，在0.1C下进行首次充放电性能测试，放电容量为408.4 mA h g⁻¹，首次效率为80.4%，在0.5 C下进行循环性能测试，在循环100次后可逆容量仍可保持387.5 mA h g⁻¹，容量保持率达到97.1%，说明具有优异的循环性能。

结 论

本文选用石油焦和煤沥青为原料,通过化学活化技术和液相包覆的方法制备了一系列具有优异性能的炭基材料,并且应用于超级电容器和锂离子电池。本文得到的结论如下:

(1) 通过对石油焦原料进行预氧化处理,可以提高材料的比表面积,当用 wt20% 的 H_2O_2 预氧化时得到的材料的比表面积最大,可达 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,总孔容为 $1.477 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。在活化比例 2:1、活化温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间 2 h、升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 下电化学性能最佳,在 0.5 A g^{-1} 下,比电容为 227 F g^{-1} ,当电流密度达到 50 A g^{-1} 时容量为 168 F g^{-1} ,保持率可达 74.0%。

(2) 以煤沥青作为炭前驱体,以碳酸钾作为活化剂,通过活化制得一系列具有高比表面积的多孔炭材料,通过考察活化条件对炭材料孔结构的影响,调节活化温度和活化时间对炭材料孔隙度的形成具有很大的影响。

(3) 以单独的煤沥青作为碳源,以碳酸钾作为活化剂,当活化比例 2、活化温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间 2 h 时得到炭材料的比表面积最大,为 $1886 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,总孔容为 $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,且电化学性能最佳,在 0.5 A g^{-1} 下,比电容为 244 F g^{-1} 。然后在相同条件下,活化煤沥青和酚醛树脂,当煤沥青占碳源的比例为 75%,其电化学性能最优,在 0.5 A g^{-1} 下,比电容为 298 F g^{-1} 。

(4) 采用液相包覆法合成石墨@煤沥青材料,当炭化温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、包覆量为 5% 时,包覆厚度约为 7 nm,合成的石墨@煤沥青材料的电化学性能最佳,在 0.1C 下进行首次充放电性能测试,放电容量为 $408.4 \text{ mA h g}^{-1}$,首次效率为 80.4%,在 0.5 C 下进行循环性能测试,在循环 100 次后可逆容量仍可保持 $387.5 \text{ mA h g}^{-1}$,容量保持率达到 97.1%,说明具有优异的循环性能。

参 考 文 献

- [1] Helmholtz, H.F., Practical points in the diagnosis and treatment of infections of the urinary passages in childhood. *Ann Paediatr*[J], 1949,172(172): 325-332.
- [2] Stern, H.O., Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*[J], 1924,30(21-22): 508-516.
- [3] Bouroushian, M., D. Karoussos and T. Kosanovic, B .E . Conway ,Electrochemical supercapacitors:scientific fundamentals and technological applications[J],Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New York, 1999.
- [4] Barbieri, O., et al., Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1303-1310.
- [5] Chen, P.C., et al., Flexible and transparent supercapacitor based on In₂O₃ nanowire/carbon nanotube heterogeneous films[J]. *Applied Physics Letters*, 2009,94(4): 997.
- [6] Burke, A., R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2007,53(3): 1083-1091.
- [7] Yoshino, A., et al., Development of a lithium-type advanced energy storage device[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004,151(12): 2180-2182.
- [8] 清水浩, 21seikigata gijutsu to denki jidosha. *Keio Sfc Journal*, 2007. 7.
- [9] Plitz, I., et al., The design of alternative nonaqueous high power chemistries[J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*,2006,82(4): 615-626.
- [10] Duffy, N.W., W. Baldsing and A.G. Pandolfo, The nickel-carbon asymmetric supercapacitor—performance, energy density and electrode mass ratios[J]. *Electrochimica Acta*, 2008,54(2): 535-539.
- [11] Kazaryan, S.A., et al., Erratum: self-discharge related to iron ions and its effect on the parameters of the PbO₂ | H₂SO₄ | C systems[J].*Journal of the Electrochemical Society*, 2007,154(11): 18.
- [12] Laforgue, A., et al., Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003,150(5): 645-651.
- [13] Machida, K., et al., High-voltage asymmetric electrochemical capacitor based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon[J].*Journal of the Electrochemical Society*, 2008,155(12): 970-974.
- [14] Khomenko, V., E. Raymundo-Pi Ero and F. Béguin, High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2008,177(2): 643-651.
- [15] Singhal, A. and G. Skandan, Nanostructured Li₄Ti₅O₁₂ powders and method of making the

- same[J]. 2004,6,827-921.
- [16] Kamata, M., et al., Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by means of neutron radiography[J]. *Solid State Ionics*, 1999,23(1): 165.
- [17] Chen, C.H., et al., Studies of Mg-substituted $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for lithium batteries[J]. *J. electrochem. soc.*, 2001,148.
- [18] Yu, H., et al., High-rate characteristics of novel anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /polyacene materials for Li-ion secondary batteries.*Electrochim Acta*[J].*Electrochimica Acta*,2008,53(12): 4200-4204.
- [19] Hu, G., et al., Electrocatalytic oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2008,53(22): 6610-6615.
- [20] 程亮, 电化学超级电容器负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究[D], 2008, 复旦大学.
- [21] 吴宇平, 锂离子电池:应用与实践. 2011: 化学工业出版社.
- [22] Wang, H., et al., Nonaqueous hybrid lithium-ion and sodium-ion capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017,29(46): 1702093.
- [23] Zhang, F., et al., A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013,6(5):1623.
- [24] Kantzow, C., A. Mayer and D. Weuster-Botz, Continuous gas fermentation by *Acetobacterium woodii* in a submerged membrane reactor with full cell retention[J]. *Journal of Biotechnology*, 2015, 212: 11-18.
- [25] Yang, J., Kushima A, et al., Self-healing SEI enables full-cell cycling of a silicon-majority anode with a coulombic efficiency exceeding 99.9%[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017,10(2):580-592.
- [26] Marsh, H.and F. Rodríguez-Reinoso,Chapter 8 applicability of activated carbon[J]. Elsevier Ltd, 2006: 383-453.
- [27] Liu, Y., et al., Biowaste-derived 3D honeycomb-like porous carbon with binary-heteroatom doping for high-performance flexible solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(1): 160-166.
- [28] Frackowiak, E. and F.O. Béguin, Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons[J]. *Carbon*, 2002,40(10): 1775-1787.
- [29] Talapatra, S., et al., Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals[J]. *Nature Nanotechnology*, 2006,1(2): 112.
- [30] Frackowiak, E., et al., Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012,361(1): 35-41.

- [31] Subramaniam, C., et al., One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube–copper composite[J]. *Nature Communications*, 2013,4(3): 2202.
- [32] Pushparaj, V.L., et al., Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007,104(34): 13574-7.
- [33] He, S., et al., Biocompatible carbon nanotube fibers for implantable supercapacitors[J]. *Carbon*, 2017,122: 162-167.
- [34] Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006,157(1): 11-27.
- [35] Lee, Y.J., et al., Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double-layer capacitor[J]. *Current Applied Physics*, 2010,10(2): 682-686.
- [36] Ra, E.J., et al., High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper[J]. *Carbon*, 2009,47(13): 2984-2992.
- [37] Ahmadpour, A. and D.D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation[J]. *Carbon Vol.*, 1996,4(34): 471-479.
- [38] 本英机与安部郁夫, 活性炭的应用技术:其维持管理及存在问题.
- [39] 杜亚平等,水蒸汽活化工艺对石油焦基活性炭性能的影响[J].*炭素技术*,2003(01):第12-16页.
- [40] Hong, S., et al., Porous carbon based on polyvinylidene fluoride: Enhancement of CO₂ adsorption by physical activation[J]. *Carbon*, 2016,99: 354-360.
- [41] Molina-Sabio, M., et al., Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon[J]. *Carbon Vol.*, 1996,4(34): 505-509.
- [42] Ero, E.R., et al., KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation[J]. *Carbon*, 2005(43): 786-795.
- [43] 卢春兰,碱活化法制备石油焦基活性炭及活化机理研究[D],2007,大连理工大学.第137页.
- [44] Barzegar, F., et al., Asymmetric supercapacitor based on activated expanded graphite and pinecone tree activated carbon with excellent stability[J].*Applied Energy*,207:417-426.
- [45] Li, M., et al.,KOH self-templating synthesis of three-dimensional hierarchical porous carbon materials for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2014. 2(36): 14844-14851.
- [46] 林云珠,氯化锌活化法桐壳基活性炭的制备及表征[D], 2007, 福建师范大学.第79页.
- [47] 林冠峰,磷酸法自成型木质颗粒活性炭的制备过程与机理研究[D],林冠峰,2013,中国林业科学研究院.
- [48] 刘晓芳等,澳洲坚果壳活性炭对Cr(VI)的吸附性能[J].*云南民族大学自然科学学报*,2012.

- 03(21): 第178-181页.
- [49] 王成福等,木糖用颗粒活性炭脱色工艺条件的研究[J].应用化工,2005,04(34):第256-258页.
- [50] Enterría, M. and J.L. Figueiredo, Nanostructured mesoporous carbons: tuning texture and surface chemistry[J].Carbon,2016,108: 79-102.
- [51] Gilbert, M.T., J.H. Knox and B. Kaur, Porous glassy carbon, a new columns packing material for gas chromatography and high-performance liquid chromatography[J].Chromatographia, 1982,16(1):138-146.
- [52] Huang,G., et al., Metal-organic framework-templated porous carbon for highly efficient catalysis: the critical role of pyrrolic nitrogen species[J].Chemistry, 2016, 22(10): 3470.
- [53] Zhou, X., et al., High rate magnesium-sulfur battery with improved cyclability based on metal-organic framework derivative carbon host[J]. Adv. Mater.,2018: 1704166.
- [54] Fang,X.,et al.,Porphyrinic metal-organic framework-templated Fe-Ni-P/reduced graphene oxide for efficient electrocatalytic oxygen evolution. ACS Applied Materials & Interfaces[J]. 2017,9(28): 23852-23858.
- [55] Yang,Q.,et al.,Carbon modified transition metal oxides/hydroxides nanoarrays toward high-performance flexible all-solid-state supercapacitors[J].Nano Energy, 2017,41: 408-416.
- [56] Yang, L., et al.,T-Nb₂O₅/C nanofibers prepared through electrospinning with prolonged Cycle durability for high-rate sodium-ion batteries induced by pseudocapitance[J]. Small, 2017,13(46).
- [57] 季红梅,碳基纳米杂化复合物的制备及储电性能研究[D],2016,南京大学.第126页.
- [58] Ji Chen,X.F.X.J.and L.C.A.C. Chongyin Yang,Intercalation of Bi nanoparticles into graphite enables ultra-fast and ultra-stable anode material for Sodium-ion batteries[J].Energy& Environmental Science, 2018.
- [59] Zheng, X., et al., Synergism of rare earth trihydrides and graphite in lithium storage: evidence of hydrogen-enhanced lithiation[J]. Advanced Materials, 2017:1704353.
- [60] Chen, K., et al., Microwave-irradiation-assisted combustion toward modified graphite as lithium ion battery anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017,10(1): 909-914.
- [61] Yu, S., et al., Battery-like supercapacitors from vertically aligned carbon nanofiber coated diamond: design and demonstrator[J]. Advanced Energy Materials, 2018: 1702947.
- [62] Zhu, K., et al., Free-Standing binder-free titania/super-aligned carbon nanotube anodes for flexible and fast-charging li-ion batteries[J].ACS Sustainable Chemistry& Engineering, 2018,(3): 3426-3433.
- [63] Wang,Y.,et al.,3D-printed all-fiber li-Ion battery toward wearable energy storage[J].

- Advanced Functional Materials, 2017,7(43): 1703140.
- [64] Chang, P., et al., Constructing three-dimensional honeycombed graphene/silicon skeletons for high-performance li-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9(37): 31879-31886.
- [65] Shao, Y., et al., Graphene-based materials for flexible supercapacitors[J].Chem. Soc. Rev., 2015(44): 3639.
- [66] AbdelHamid, A.A., et al., Graphene oxide-templated synthesis of ternary oxide nanosheets for high-performance Li-ion battery anodes[J]. Nano Energy, 2018,44: 399-410.
- [67] Wang, F., et al., A quasi-solid-state li-ion capacitor with high energy density based on Li_3VO_4 /carbon nanofibers and electrochemically-exfoliated graphene sheets[J].Journal of Materials Chemistry A, 2017,5(28): 14922-14929.
- [68] Chen, J., et al., Nitrogen-deficient graphitic carbon nitride with enhanced performance for lithium ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2017.
- [69] Puziy, A.M., et al., XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons[J].Carbon, 2008,46(15): 2113-2123.
- [70] Chen, X., et al., A black/red phosphorus hybrid as an electrode material for high-performance Li-ion batteries and supercapacitors[J]. J. Mater. Chem. A, 2017,5(14):6581-6588.
- [71] Gao, X., et al., Carbon coated bimetallic sulfide nanodots/carbon nanorod heterostructure enabling long-life lithium-ion Batteries. 2017,5(48):25626-25631.
- [72] Zhao, Y., et al., Encapsulating porous SnO_2 into a hybrid nanocarbon matrix for long lifetime Li storage[J]. Journal of Materials Chemistry A,2017,5(48):25609-25617.
- [73] Zhang,Z.,et al.,Carbon-sheathed MoS_2 nanothorns epitaxially grown on CNTs: electrochemical application for highly stable and ultrafast lithium storage[J]. Advanced Energy Materials, 2017: 1700174.
- [74] Li,C.,et al.,Scalable self-propagating high-temperature synthesis of graphene for supercapacitors with superior power density and cyclic stability[J]. Advanced Materials, 2017,29(7): 1604690.
- [75] Edberg, J., et al., Boosting the capacity of all-organic paper supercapacitors using wood derivatives[J].Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(1):145-152.
- [76] 许斌,潘立慧. 煤沥青资源、应用和制备[J]. 炭素科技, 2003(2): 第30-41页.
- [77] 李铁虎,杨峥. 碳/碳复合材料用基体沥青的改性研究[J].1993,3(9):7-8.
- [78] Guan,T.,et al.,Template-free preparation of layer-stacked hierarchical porous carbons from coal tar pitch for high performance all-solid-state supercapacitors[J].J.Mater.Chem. A,2017,5(30): 15869-15878.

- [79] 邢超, 重质炭源制备高附加值多孔炭用于超级电容器[J],2015,大连理工大学.第74页.
- [80] He, X., et al., Direct synthesis of 3D hollow porous graphene balls from coal tar pitch for high performance supercapacitors[J]. *J.Mater.Chem. A*, 2014,2(46):19633-19640.
- [81] Wang, L., et al., Nanoporous carbon synthesised with coal tar pitch and its capacitive performance. *J. Mater. Chem. A*, 2013.
- [81] Wang, L., et al., Nanoporous carbon synthesised with coal tar pitch and its capacitive performance[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(33): 9498-9507.
- [82] Niu, J., et al., Biomass-derived mesopore-dominant porous carbons with large specific surface area and high defect density as high performance electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors[J]. *Nano Energy*,2017, 36: 322-330.
- [84] Zhang, M., et al., Porous asphalt/graphene composite for supercapacitors with high energy density at superior power density without added conducting materials[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017. 5(41): 21757-21764.
- [85] Khalid, M.,et al.,Multifunctional electrocatalysts derived from conducting polymer and metal organic framework complexes[J]. *Nano Energy*, 2018. 45: 127-135.
- [86] Eunji Lee, S.H.K.P., Activated carbons prepared from mixtures of coal tar pitch and petroleum pitch and their electrochemical performance as electrode materials for electric double-layer capacitor[J]. *Carbon Letters* 2015.16(2):78-85.
- [87] He, X., et al., Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template[J].*Carbon*,2012.50(13): 4911-4921.
- [88] He X, Zhao N, Qiu J, et al. Synthesis of hierarchical porous carbons for supercapacitors from coal tar pitch with nano-Fe₂O₃ as template and activation agent coupled with KOH activation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9440-9448.
- [89] 李长见, 一种石墨改性制备复合负极材料的方法, 2016.
- [90] 董俊卿,邹财松,王传福.一种改性石墨及其制备方法, 2003.
- [91] 韩飞,炭修饰锂离子电池负极材料的设计及性能研究[D],2014,大连理工大学.第148页.
- [92] 吴珊,碳包覆Fe/Fe₃O₄纳米复合材料的可控制备与应用研究[D],2012,天津大学. 第91页.
- [93] 郭春雨, 沥青系多孔炭的结构及其电化学性能的研究[D], 2007, 天津大学. 第119页.
- [94] Lu,P.,et al.,3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries[J].*Advanced Energy Materials*,2018. 8(8): 1702434.
- [95] Li,G.,et al.,3D porous carbon sheets with multidirectional ion pathways for fast and durable lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018,8(8): 1702381.

- [96] Fang,R.,et al.,Single-wall carbon nanotube network enabled ultrahigh sulfur-content electrodes for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2017,42: 205-214.
- [97] Han,Y.,et al.,Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries:Effects of composition and softening points of coal tar pitch[J].*Carbon*,2015,94: 432-438.
- [98] Lin, N.,et al.,Controllable self-assembly of micro-nanostructured Si-embedded graphite/graphene composite anode for high-performance li-ion batteries[J].*ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. 9(45): 39318-39325.
- [99] 迈克尔. E. 斯帕尔 皮尔明. A. 乌尔曼, 西. 齐. 米. 古., 表面改性的低比表面积石墨、制备其的方法及其应用, 2013.
- [100] 张素娜,王利军, 肖六强, 一种改性天然石墨、制备方法及其应用, 2016.
- [101] Chongyin Yang, A.C. Wang, Flexible aqueous li-ion battery with high energy and power densities[J].*Adv.Mater.*,2017(29): 1701972.
- [102] Jia, J., X. Hu and Z. Wen, Robust 3D network architectures of MnO nanoparticles bridged by ultrathin graphitic carbon for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Nano Research*,2018,11(2):1135-1145.
- [103] Zhang, H., et al., Ultra-uniform CuO/Cu in nitrogen-doped carbon nanofibers as a stable anode for Li-ion batteries[J].*J. Mater. Chem. A*, 2016(4):10585-10592.
- [104] 程菲,炭包覆高容量负极材料的设计合成及性能研究[D],2017,大连理工大学.第112页.
- [105] Li, S., et al., Corrigendum: high-rate aluminium yolk-shell nanoparticle anode for Li-ion battery with long cycle life and ultrahigh capacity[J]. *Nature Communications*,2017,8: 16174.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

1. Dong Yan, **Shu-Hua Li**, Li-Ping Guo, Wen-Cui Li*. Morning glory-like porous carbon derived from coal tar pitch for high energy lithium-ion capacitor(In Preparation)

致 谢

光阴似箭，岁月如梭，转眼间三年的研究生生涯马上就要画上句号，站在毕业的门槛上，从桂花飘香的九月踏入实验室到行文之至，回首往昔，往事历历在目，三年记录了我一步一步成长的点滴。在此由衷地感谢我的导师李文翠教授，感谢李老师在刚来时对我的耐心指导与帮助，将我从迷茫之中领入科研的殿堂，让我体会到化学的魅力。李老师严谨的治学态度、敏锐的科学洞察力和不断开拓进取的精神值得我终身学习。同时在生活中，李老师热情细心，主动关心生活和思想上的困境并提供帮助，让我感受到家的温暖。更要真诚地感谢李老师在工作和学习方面为我提供的平台与机会，不断激发着我各方面的潜能，让我得到了意想不到的成长与收获。

在人生无比重要的三年，能够加入这个有爱有温暖的课题组，我倍感荣幸。在这个大家庭里，同学之间互帮互助，共同成长。感谢徐文静师姐在我刚进实验室对我的帮助与照顾，让我更快地进入角色，很好地融入实验室。感谢何斌师兄、董晓玲师姐、颜冬在实验上的帮助，感谢贺雷老师、郭丽萍师姐、徐爽师姐、陆文多师姐和郁晓菲在表征上付出的辛苦，感谢夏吉利师兄、闫冰师兄、王庆楠师兄、王阳师兄、张向倩师姐、王静师姐和邵丹师姐在我生活和科研中给予的帮助，感谢同届的姜凡、郁晓菲、钱凡、谭景奇、胡清涛、吕绍沛、颜佳骏、王泉高、唐磊、陈俊越、颜冬与户守昭的支持与鼓励，同时也要感谢路饶、张玉、江彪、高新芊、周百川等师弟师妹所带来的帮助与快乐，感谢陪着我成长的每一个人！

最后感谢我的家人，是你们的无私奉献让我有了求学的机会，感谢你们在求学的这些年来对我无私的支持与鼓励，让我有了前进的动力，谢谢你们！

大连理工大学学位论文授权使用授权书

本人完全了解学校有关学位论文知识产权的规定，在校攻读学位期间论文工作的知识产权属于大连理工大学，允许论文被查阅和借阅。学校有权保留论文并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印、或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

学位论文题目： 从煤沥青和石油焦出发制备储能炭材料

作者签名： 李树花 日期： 2018 年 06 月 21 日

导师签名： 李树平 日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

大连理工大学学位论文独创性声明

作者郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用内容和致谢的地方外，本论文不包含其他个人或集体已经发表的研究成果，也不包含其他已申请学位或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文题目： 从煤沥青和石油焦出发制备储能炭材料

作者签名： 李树花 日期： 2018年 06月 21日