

Preparation and Stored Energy Performance of Spherical Carbon Aerogels with Uniform Size

Yalei Deng*, Yong Deng, Yongwang Ma, Jie Wang, Yajun Ji#

Department of Chemistry, College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai
Email: *jiyajun@usst.edu.cn

Received: Jan. 27th, 2017; accepted: Feb. 12th, 2017; published: Feb. 15th, 2017

Abstract

Different pH values of sodium carbonate solution were used as catalyst for condensation of resorcinol and formaldehyde to obtain organic gels. After high temperature carbonization, the organic gels were transformed to carbon aerogels. The obtained materials were characterized by SEM, TEM and N₂ adsorption desorption test. In addition, the electrochemical performance, such as cyclic voltammetry and galvanostatic charging and discharging tests, was also conducted. SEM results show that the morphologies of carbon aerogels exhibit the transformation from sole macrosomia to sphere and eventually to sole macrosomia via elevating the pH value of precursor solution. It can be noted that different forms of carbon aerogels can be obtained via regulating the pH of the precursor solution. Especially, when the pH of sodium carbonate solution is 10.49, the prepared carbon aerogels exhibit spherical structure with uniform particle size. N₂ adsorption and desorption tests show that the specific surface area of the spherical carbon can up to 526.1 m²/g. Cyclic voltammetry and galvanostatic charging and discharging tests show that the uniformly spherical carbon aerogels expressed more superior electrochemical performance than that of resulted monolithic based carbon aerogels. The specific capacitance of the spherical carbon aerogels can reach 85.39 F/g. Meanwhile, the specific capacitance of spherical carbon aerogels based supercapacitor can get 76.72 F/g.

Keywords

Sodium Carbonate, Catalyst, Uniform Size, Spherical Carbon, Electrochemical Performance

具有均一尺寸球形碳气凝胶的制备及其储能研究

邓亚磊*, 邓勇, 马永旺, 汪婕, 计亚军#

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 邓亚磊, 邓勇, 马永旺, 汪婕, 计亚军. 具有均一尺寸球形碳气凝胶的制备及其储能研究[J]. 纳米技术, 2017, 7(1): 1-10. <https://doi.org/10.12677/nat.2017.71001>

上海理工大学理学院化学系, 上海
Email: #jiyajun@usst.edu.cn

收稿日期: 2017年1月27日; 录用日期: 2017年2月12日; 发布日期: 2017年2月15日

摘要

用不同pH的碳酸钠溶液作为催化剂催化间苯二酚和甲醛的缩聚反应得到有机凝胶, 后经高温碳化得到碳气凝胶。采用SEM、TEM和N₂吸脱附测试方法对所得材料进行表征, 还通过循环伏安法和恒流充放电测试手段对其电化学性能进行详细的研究。SEM测试结果表明, 随着pH数值的增加, 所得碳气凝胶颗粒的形貌呈现出由独巨体到球形再到独巨体的变化过程, 表明通过调节催化剂的pH可以得到不同形态的碳气凝胶, 并且当pH为10.49时所得碳气凝胶材料具有尺寸均一的连续球形结构。N₂吸脱附测试结果表明所得球形碳气凝胶材料的比表面积可达526.1 m²/g。循环伏安法和恒流充放电法的测试结果表明同独巨体碳气凝胶相比, 粒径高度均一的球形碳气凝胶具有更优异的电化学性能, 材料的比电容可以达到85.39 F/g, 以其构建的超级电容器比电容可以达到76.72 F/g。

关键词

碳酸钠, 催化剂, 尺寸均一, 球形碳, 电化学性能

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超级电容器是一种介于电池和普通电容器之间的新型储能器件, 其储存能量可以达到法拉级别, 具有高的比能量、比功率、充放电速率快、效率高、环保、循环寿命长、使用温度范围宽、安全性高等优点。超级电容器的基本结构包括: 电极、电解液、隔膜、集流体、外壳[1]。作为核心部件的电极, 其性能的优劣将对超级电容器的储能效果起到决定性的作用。目前, 可作为超级电容器电极的材料包括金属氧化物、导电聚合物、复合电极材料、活性炭、碳材料等。在碳材料中, 碳气凝胶凭借其大的比表面积(600~1000 m²/g)、多孔、良好的导电性和稳定的电化学性能等诸多优点, 已经在水中双酚A的分离[2], 盐水中氯化钠的去除[3], 生物传感器[4], 储存氢气[5], 吸附铀[6], 锂空气电池[7]等多个领域得到广泛应用。其中, 对其电化学性能的探究是目前研究的热点之一。已有研究通过各种办法对碳气凝胶的结构进行改性, 以期提高其能量和功率密度。Li 等通过引入介孔的方法, 增大碳气凝胶的比表面积[8], Hao 等制备了分级孔径的碳气凝胶[9], Zhao 等合成三维有序多孔碳以优化碳气凝胶的电化学性能[10]。已有的研究结果证实碳气凝胶的形貌结构对其电化学性能有较大的影响, 这是因为大的比表面积和合适的孔径分布有利于电解液离子的扩散与吸附[11], 从而形成双电层电容, 增加材料的能量和功率密度。除此以外, 研究者还尝试将碳气凝胶与其他材料进行复合以期实现对其改性, 如 Huang 等在碳气凝胶上复合二硫化钼, 测试结果表明新型复合材料具有良好的循环稳定性和更高的比电容数值[12]。

Pekala 最初在合成有机凝胶时所用的催化剂为碳酸钠, 后来研究者们也通过使用其他催化剂: 如氢氧化钾[13]、氢氧化钠[14]、硝酸铜[15]等, 制备出了不同形态的碳气凝胶。最近 J.A. Menendez 等通过微

波辅助加热的方法得到了球形的碳气凝胶[16]，但并未对材料的电化学性能进行研究。Wang 等通过水热法成功得到球形碳材料，并且对其电化学性能进行了探究，发现在最优条件下得到的材料比电容可以高达 $260 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [17]，表现出优越的电化学性能。尽管围绕球形碳气凝胶的合成取得了一定的进展，但对于具有均一尺寸球形碳的可控合成及其在超级电容器中的应用研究还不多。

对此，本实验采用溶胶-凝胶法以间苯二酚和甲醛为前驱体，碳酸钠溶液为催化剂，成功制备了不同形貌结构的碳气凝胶材料。系统地探究了不同 pH 的碳酸钠溶液对碳气凝胶的比表面积、孔径、形态结构、电化学性能的影响，发现在一定的 pH 值催化条件下可以获得具有均一尺寸的球形碳气凝胶材料，电化学测试结果表明其具有优异的电化学性能，材料的比电容最高可达到 85.39 F/g ，以其构建的超级电容器比电容可以达到 76.72 F/g 。

2. 实验

2.1. 试剂

间苯二酚(分析纯)、甲醛(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、去离子水等。

2.2. 有机凝胶和碳气凝胶的制备

采用溶胶-凝胶技术制备有机凝胶：在室温条件下，先配制 pH 值分别为 8.00、8.97、10.49、10.94 的碳酸钠溶液作为有机凝胶合成的催化剂。用分析天平称取 3.69 g 的间苯二酚，置于 100 ml 的烧杯之中，再加入 20 ml 左右不同 pH 值的催化剂溶液，搅拌溶解后再加入 4.5 ml 的甲醛混合均匀，将以上前驱体溶液密封后放入烘箱中， 80 摄氏度下反应 24 h 得到有机凝胶。随后将反应后的有机凝胶研磨成粉末状，盛于瓷舟中，氮气保护下 800 度高温碳化得到碳气凝胶材料。将在不同 pH 条件下 $\text{pH} = 8.00$ 、 8.97 、 10.49 和 10.94 所得碳气凝胶样品分别表示为 CR-1，CR-2，CR-3 和 CR-4。

2.3. 表征

样品的 SEM 照片由荷兰 Quanta 200 扫描电子显微镜在 30 kV 的电压下拍摄得到。样品的 TEM 照片由荷兰 FEI Tecnai G² 透射电子显微镜拍摄得到。样品的等温吸脱附曲线由 Micromeritics ASAP 2020 设备测试得到，其比表面积和孔径分别通过 BET 和 BJH 方程计算得到。

2.4. 电极制作及电化学性能测试

电极制作：首先将活性材料、乙炔黑按照 4:1 的质量比混合并在玛瑙研钵中充分研磨。然后用少量粘合剂 PTFE 和乙醇将二者混合物调成糊状。最后将上述得到的材料涂覆在规则的泡沫镍片上，烘干后压片称重。

电化学性能测试：首先将上述制备得到的电极浸泡在 4 M 的 KOH 电解液中大约 2 h ，以使电解液充分渗透进入电极内部。然后采用 CHI660A 电化学工作站，以经典的三电极体系，对电极材料进行循环伏安测试并得到其 CV 曲线，扫描电压区间为 $-0.3\sim 0.2 \text{ V}$ ，扫描速率分别为 1 、 5 、 10 mV/s 。利用武汉金诺电子公司 Land CT2001A 电池程控测试仪对其充放电性能进行研究。

3. 结果与讨论

3.1. 碳气凝胶结构形态分析

3.1.1. SEM 和 TEM 结果分析

图 1 是不同 pH 条件下所得碳气凝胶的 SEM 图。图(a)、(b)、(c)、(d)分别对应于 CR-1，CR-2，CR-3

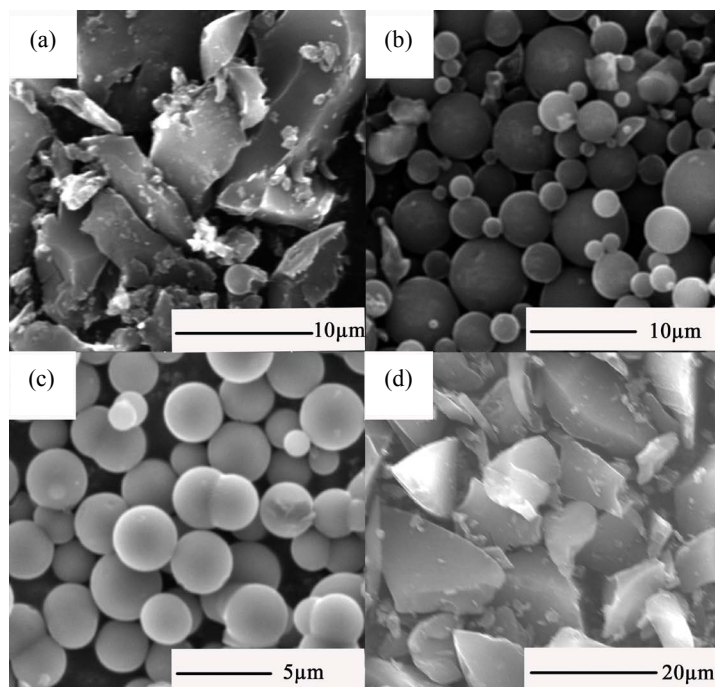


Figure 1. SEM images of carbon aerogel catalyzed with different pH (a) CR-1; (b) CR-2; (c) CR-3; (d) CR-4

图 1. 不同 pH 催化剂作用下的碳气凝胶 SEM 图片(a) CR-1;(b) CR-2;(c) CR-3; (d) CR-4

和 CR-4 样品。可以看出随着催化剂 pH 的增大,碳气凝胶的结构形貌首先呈现碎片状到球形的变化趋势,并且材料的粒径表现出更加均一的趋势。然而,当催化剂的 pH 值继续增大时,碳气凝胶颗粒则变回独立巨体形态。值得一提的是,当催化剂的 pH 为 10.49 时,颗粒的粒径分布主要集中在 2~3 微米,且粒径高度均一(如图 1(c)所示)。这表明在一定的碱性条件下,适当的聚合速率有助于获得具有均一尺寸的碳气凝胶颗粒,所得结果同之前的报道相一致[18]。

在 SEM 的基础上,用 TEM 对 CR-3 样品进行进一步的观察(如图 2 所示)。从图中可以看出该材料的粒径均一、高度有序,和 SEM 的结果相一致。从更高倍电镜图片可以看出碳气凝胶的表面是光滑的,其内部有大量的孔洞存在。据已有研究报道,孔洞的存在将会增大材料的比表面积,非常有利于电解液离子吸附在其表面[19],从而更好的以双电层电容储存能量,从而获得较大的比电容。另外,合适的孔洞大小将有利于电解液离子的快速传递,从而在一定程度上能够降低电极材料内部的阻抗,从而有利于进一步提高其电化学性能[20]。

3.2. N_2 等温吸脱附测试结果分析

图 3 显示的是 CR-3、CR-4 样品的氮气吸脱附曲线。二者的曲线在相对压力小于 0.1 时斜率很大,是典型的微孔系统[21]。CR-3 样品的氮气吸脱附曲线在相对压力大于 0.1 时的增长很小,说明所得结构以微孔为主,这与 TEM 结果相一致。根据 IUPAC 的分类,这属于典型的 I 类等温吸脱附曲线[22]。CR-4 样品的吸脱附曲线在相对压力大于 0.1 时呈现一个逐渐增长的趋势且在相对压力 0.4~0.7 的范围内存在明显的迟滞回路,这说明当催化剂的 pH 为 10.94 时,所得碳气凝胶中介孔和微孔是共存的,但在迟滞环中未观察到尖锐的峰,这说明介孔数量并不多[23],根据 IUPAC 的分类,这属于典型的 IV 类等温吸脱附曲线[24],该结果同 Wang 等所报道的多孔碳材料的吸附曲线相类似[25]。

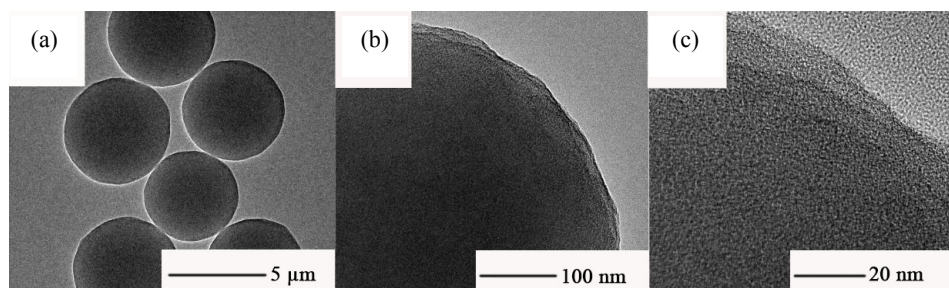


Figure 2. TEM images of CR-3. (a) is the brief view of CR-3 samples. (b) and (c) are the image of CR-3 with different magnification

图 2. CR-3 的 TEM 图片, (a) CR-3 的概览图, (b)、(c)局部放大图

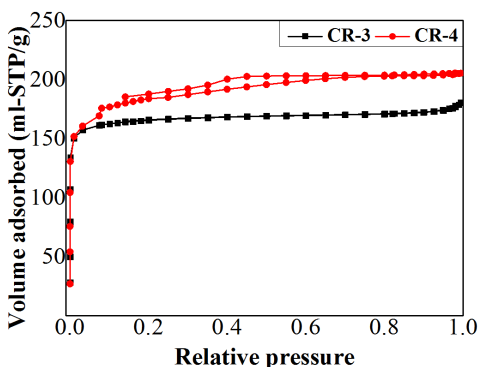


Figure 3. Nitrogen adsorption and desorption isotherms of CR-3 and CR-4

图 3. CR-3 和 CR-4 的氮气吸脱附曲线

图 4(a)和图 4(b)分别是 CR-3、CR-4 样品的介孔孔径分布曲线图。从图 4(b)中可以看出,在 2~4 nm 范围内,两种样品的曲线都有下降,说明样品的介孔孔径主要集中在该范围内。但 CR-3 存在单峰特征且比 CR-4 样品下降的更明显,表明 CR-3 的孔径分布主要集中在 3 nm,且分布比例更高[23]。在 4~5 nm 范围内,两种样品的曲线略有下降,这表明样品中 4~5 nm 尺寸的孔径占据很小的比例,该结果同氮气吸脱附测试结果相一致。此外,从图 4(a)可以看出在 65~80 nm 范围内,CR-3 的样品存在一定的介孔,而 CR-4 样品并不具备这样的结构特征,这一结果和氮气吸脱附曲线特征也是一致的。由吸脱附曲线实验结果,采用 BET 和 BJH 法计算得到的碳气凝胶的比表面积和孔容值见表 1。

4. 电化学性能测试结果分析

4.1. 循环伏安测试分析

图 5 是采用循环伏安法对材料的电化学性能进行测试得到的循环伏安图像。在循环伏安测试中的扫描电压范围是-0.3~0.2 V,扫描速率分别为 1 mV/s、5 mV/s 和 10 mV/s,电解液为 4 M 的氢氧化钾溶液。从图像上可以看出,当扫描速率为 1 mV/s 时,CR-1, CR-2, CR-3 和 CR-4 四种材料的循环伏安曲线均是规则的四边形,具有较好的对称性,且没有氧化还原峰出现,这是典型的双电层电容[24]。随着扫描速率的增大,所得材料的比电容呈现减小的趋势,这是因为扫描速率增大之后,扫描时间缩短,从而导致电解液离子和电极材料不能充分的相互作用,其扩散将会受到限制,只有被活化的表面能够储存能量[26]。值得注意的是:即使扫描速率达到 10 mV/s,CR-3 的循环伏安曲线仍呈现规则的四边形,这说明其具有优良的电化学性能。对比各种材料在 10 mV/s 扫描速率时的循环伏安曲线(如图 5(e)所示),同时结合图 5(f),

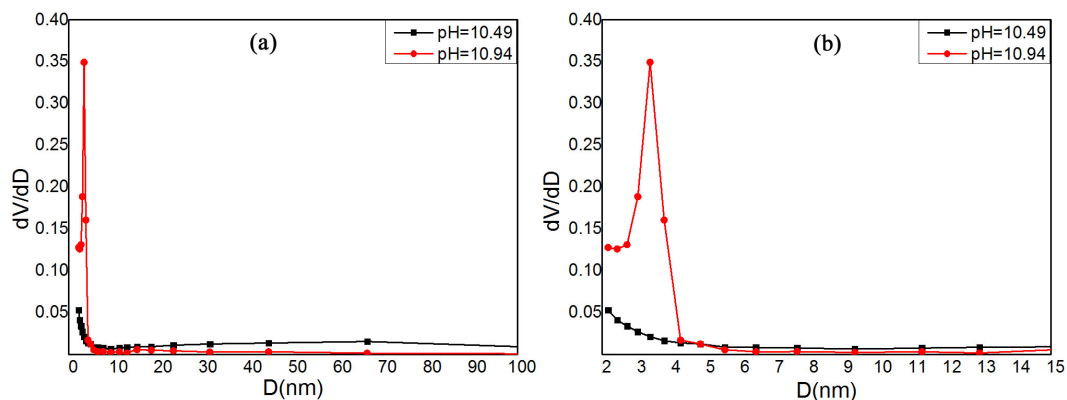


Figure 4. The corresponding BJH mesopore size distribution curves of CR-3 and CR-4: (a) is the overview map; (b) is a magnified image focused on 2 - 15 nm

图 4. CR-3 和 CR-4 样品的孔径分布曲线: (a) 在 0~100 nm 的孔径分布曲线; (b) 在 2~15 nm 范围内的孔径分布曲线

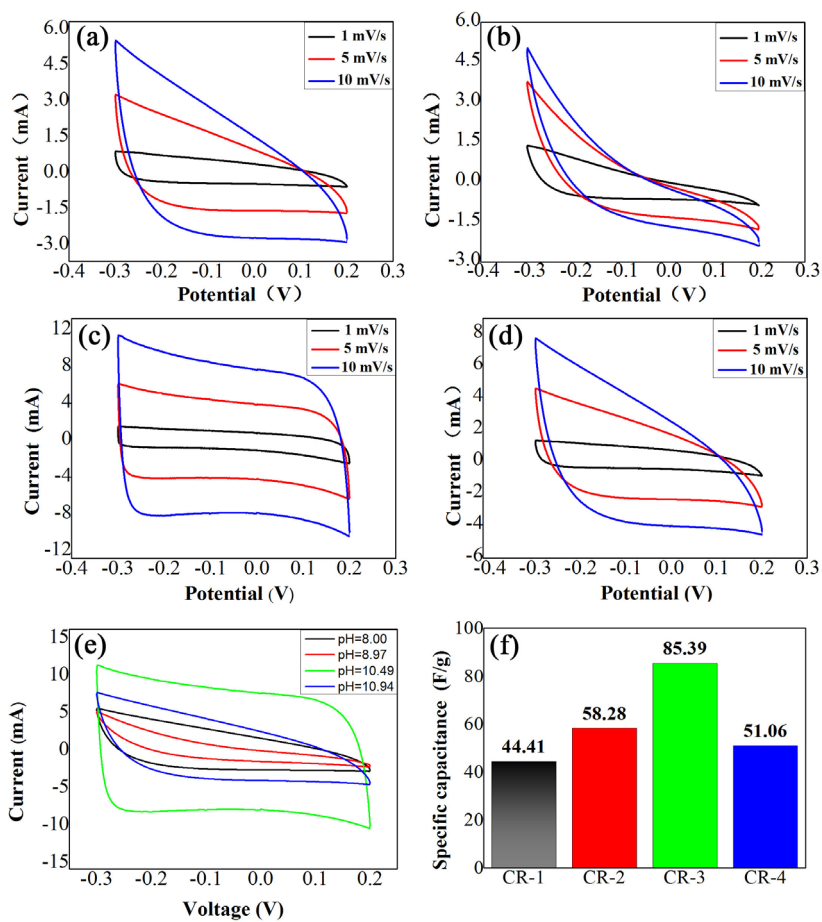


Figure 5. The cyclic voltammograms of carbon aerogels with different scan rates: (a) CR-1; (b) CR-2; (c) CR-3; (d) CR-4; (e) the cyclic voltammograms of different materials at the scan rate of 10 mV/s; (f) the specific capacitance of different materials at the scan rate of 1 mV/s

图 5. 不同扫速下碳气凝胶的循环伏安曲线及其比电容数值: (a) CR-1; (b) CR-2; (c) CR-3; (d) CR-4; (e) 不同材料在 10 mv/s 扫速下的循环伏安曲线; (f) 不同材料在 1 mV/s 扫速下的比电容

Table 1. The specific surface area and pore volume value of CR-3 and CR-4
表 1. CR-3 和 CR-4 样品的比表面积和孔容数值

Sample	Catalyst pH	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)
CR-3	10.49	526.1	0.28
CR-4	10.94	597.0	0.32

可以发现当催化剂 pH 为 10.49 时, 即所得材料尺寸高度均一时, 表现出最优的电化学性能。可能的原因是 CR-3 中介孔的存在增大了离子的通道, 有利于电解液离子的扩散和传质, 缩短了介孔和微孔间的传输距离, 从而有效地降低了材料的阻抗[27]。同时结构中大量的微孔可以为双电层电容的形成提供大量的场所。因此, CR-3 样品表现出最优异的性能, 尽管其比表面积不是最大的, Zhao 等之前也观察到类似的现象[10]。根据公式(1) [28]:

$$C_g = \frac{I_a + |I_c|}{2m(dv/dt)} \quad (1)$$

计算得到各材料的比电容如图 5(f)所示。 C_g 为比电容(F/g), I_a 和 I_c 分别是正向与反向扫描条件下的阳极和阴极电流(A), m 为材料的质量(g), dv/dt 为扫描速率。所得结果发现在 1 mV/s 的扫速下 CR-3 的比电容可达到 85.39 F/g, 这同 Yan [23]所报道的 101 F/g 相接近。

4.2. 恒流充放电测试结果分析

为了证明 CR-3 具有优异的电化学性能, 本实验还利用恒流充放电装置对其性能进行进一步的测试, 所得结果如下图 6 所示。

从图 6(a)和图 6(b)可以看出在不同的电压或电流条件下所得的充放电曲线都接近于三角形, 表明 CR-3 具有优异的充放电性质和双电层电容[25], 且经过多次的充放电循环之后, 曲线仍然有很好的重现性, 这说明 CR-3 具有很好的电化学稳定性。另外可以观察到在放电开始时, 材料的电压降是非常小的, 这表明材料的阻抗很小[27] [29], 从而在一定程度上增大材料的比电容。

从图 6(a)还可以发现, 随着充放电电流的增大, CR-3 放电时间大大缩短, 这说明该材料的功率密度较小, 可能不适合快速充放电的场合。另外从表 2 可以看出, 在 1 V 的电压窗口下, 随着充放电电流的增大, CR-3 的比电容数值在减小。这可能是因为随着电流的增大, 该材料的阻抗也随之增大(这可以从图 6(a)中材料较大的电压降看出[27] [30]), 从而导致以 CR-3 所构建的电容器比电容数值降低。但从图 6(b)可以看出, CR-3 的充电电压窗口可以达到 1.5 V, 且随着充电电压的升高, 相应的充放电时间也在增加。材料的比电容随着电压窗口的增大呈现增大的趋势, 最高比电容可以达到 76.72 F/g, 这表明 CR-3 具有较高的能量密度。这可能是因为材料中大量微孔的存在非常有利于能量的存储, 且存在的介孔有利于电解液离子的快速分散[13]。另外, 在 1.0 V、1.2 V、1.5 V 的电压窗口下对 CR-3 所构建的电容器分别进行了多次的充放电测试, 材料的比电容随充放电次数的增加的变化曲线如图 6(c)所示, 发现经过 200 次充放电循环后, 装置的比电容数值基本保持稳定, 这说明该材料具有较为优异的循环稳定性。

$$\text{应用公式: } C_m = 4 \times \frac{I \times t}{u \times m}$$

计算得到基于 CR-3 所构建超级电容器的比电容数值如表 2 所示: C_m 表示比电容(F/g), I 表示充电的电流(A), t 表示完成放电的时间(s), m 表示药品的质量(g), u 表示充放电时的最高电压(V)。

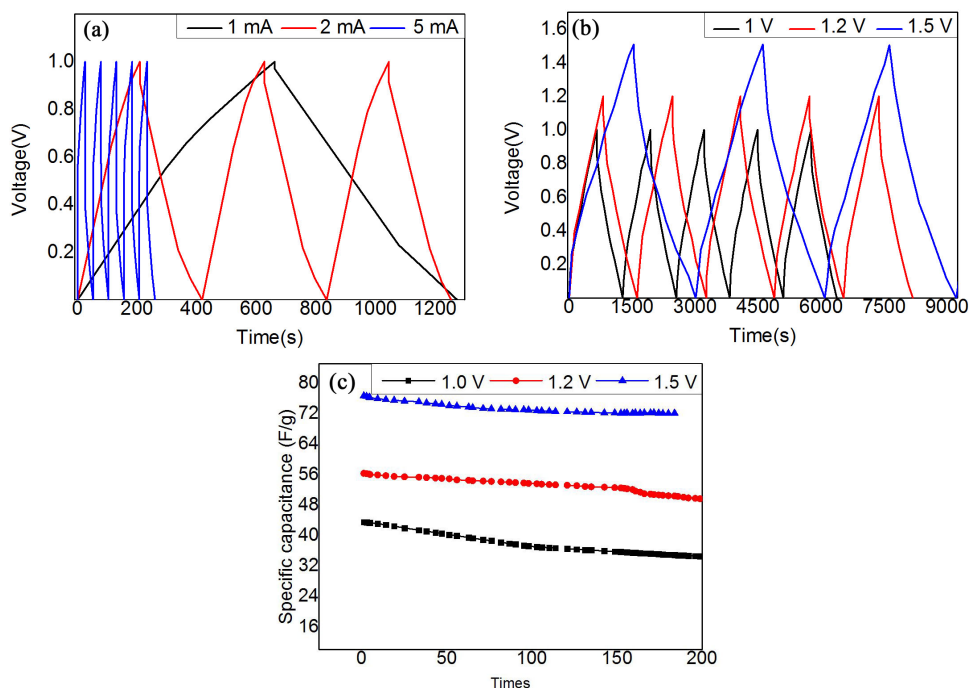


Figure 6. (a) The charge/discharge curves of CR-3 with different current; (b) The charge/discharge curves of CR-3 with different voltage windows; (c) The stability test of CR-3 at 1.5 V, 1.2 V, 1.0 V voltage window

图 6. (a) 不同充放电条件下 CR-3 的充放电曲线; (b) 不同电压窗口下 CR-3 的充放电曲线; (c) 电压窗口分布为 1.0 V, 1.2 V 和 1.5 V 时, CR-3 的电化学稳定性测试

Table 2. The specific capacitance of supercapacitor based CR-3 with different current charge/discharge and voltage

表 2. 基于 CR-3 的电容器在不同充放电电流和电压窗口下的比电容数值

Sample	CR-3		
Current (mA)	1	2	5
Specific capacitance at 1 V (F/g)	47.72	31.31	13.48
Voltage (V)	1	1.2	1.5
Specific capacitance at 1 mA (F/g)	47.72	51.06	76.7

5. 结论与展望

本实验采用溶胶-凝胶法以间苯二酚和甲醛为反应底物, 以不同 pH 值的碳酸钠溶液作为催化剂, 系统地探究了不同 pH 催化剂对碳气凝胶形貌和结构的影响。还对所得材料的电化学性能进行了详细的探究。研究结果显示, 当催化剂的 pH 值为 10.49 时, 可以获得尺寸均一的球形碳气凝胶材料。同传统独巨石结果相比, 球形碳气凝胶凭借其具有的介孔、微孔复合结构表现出更加优异的性能, 材料比电容最高可达到 85.39 F/g, 以其构建的超级电容器比电容可以达到 76.72 F/g。此外, 所得球形碳气凝胶以其特殊的形貌、稳定的电化学性能、较大的比表面积、特殊的孔道结构等特点还可在重金属的吸附、生物传感等其他方面具有广泛的应用前景。

基金项目

上海市大学生创新创业训练计划(SH2015093), 上海市自然科学基金(14ZR1429300)。

参考文献 (References)

- [1] 刘玉荣. 碳材料在超级电容器中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
- [2] Hou, C.H., Huang, S.C., Chou, P.H., *et al.* (2015) Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions by Electrochemical Polymerization on a Carbon Aerogel Electrode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **12**, 103.
- [3] Rasines, G., Lavela, P., Macias, C., *et al.* (2015) On the Use of Carbon Black Loaded Nitrogen-Doped Carbon Aerogel for the Electrosorption of Sodium Chloride from Saline Water. *Electrochimica Acta*, **170**, 154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.137>
- [4] Fang, L.X., Huang, K.J. and Liu, Y. (2015) Novel Electrochemical Dual-Aptamer-Based Sandwich Biosensor Using Molybdenum Disulfide/Carbon Aerogel Composites and Au Nanoparticles for Signal Amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, **71**, 171. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.04.031>
- [5] Shen, J., Liu, N.P., Ouyang, L., *et al.* (2011) Hydrogen Storage Property of Nanoporous Carbon Aerogels. *High Power Laser and Particle Beams*, **23**, 1001. <https://doi.org/10.3788/hplpb20112306.1517>
- [6] Gu, Z.X., Tu, C.N. and Wang, Y. (2015) Preparation of Carbon Aerogels and Adsorption of Uranium(VI) from Aqueous Solution. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **31**, 95.
- [7] Wang, F., Xu, Y.H., Luo, Z.K., *et al.* (2014) A Dual Pore Carbon Aerogel Based Air Cathode for a Highly Rechargeable Lithium-Air Battery. *Journal of Power Sources*, **272**, 1061. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.126>
- [8] Li, C.F., Yang, X.Q. and Zhang, G.Q. (2015) Mesopore-Dominant Activated Carbon Aerogels with High Surface Area for Electric Double-Layer Capacitor Application. *Materials Letters*, **161**, 538. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.003>
- [9] Hao, P., Zhao, Z.H., Leng, Y.H., *et al.* (2015) Graphene-Based Nitrogen Self-Doped Hierarchical Porous Carbon Aerogels Derived from Chitosan for High Performance Supercapacitors. *Nano Energy*, **15**, 9. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.035>
- [10] Zhao, Q.L., Wang, X.Y., Liu, J., *et al.* (2015) Design and Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical Ordered Porous Carbons for Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **154**, 110. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.052>
- [11] Jiang, H., Lee, P.S. and Li, C.Z. (2013) 3D Carbon Based Nanostructures for Advanced Supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, **6**, 41. <https://doi.org/10.1039/c2ee23284g>
- [12] Huang, K.J., Wang, L., Zhang, J.Z. and Xing, K. (2015) Synthesis of Molybdenum Disulfide/Carbon Aerogel Composites for Supercapacitors Electrode Material Application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **752**, 33. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.005>
- [13] Zhu, Y.D., Hu, H.Q., Li, W.C. and Zhang, X. (2007) Resorcinol-Formaldehyde Based Porous Carbon as an Electrode Material for Supercapacitors. *Carbon*, **45**, 160. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.07.010>
- [14] 李文翠, 胡浩权, 朱玉东, 朱盛维. 常压干燥制备碳气凝胶及其电化学行为的研究[J]. 新型碳材料, 2005, 20(3): 217-222.
- [15] Yoshizawa, N., Hatori, H., Soneda, Y., *et al.* (2003) Structure and Electrochemical Properties of Carbon Aerogels Polymerized in the Presence of Cu²⁺. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **330**, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2003.08.041>
- [16] Menendez, J.A., Juarez-Perez, E.J. and Ruisanchez, E. (2012) A Microwave-Based Method for the Synthesis of Carbon Xerogel Spheres. *Carbon*, **50**, 3555. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.027>
- [17] Wang, J., Shen, L.F., Ding, B., *et al.* (2014) Fabrication of Porous Carbon Spheres for High Performance Electrochemical Capacitors. *RSC Advances*, **4**, 7538. <https://doi.org/10.1039/c3ra44305a>
- [18] Xie, M.J., Dong, H.H., Zhang, D.D., Guo, X. and Ding, W. (2011) Simple Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Carbon by Self-Assembly of Phenol-Formaldehyde and Block Copolymers under Designed Aqueous Basic/Acidic Conditions. *Carbon*, **49**, 2459-2464. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.014>
- [19] Ma, F.W., Sun, L.P., Zhao, H.L., *et al.* (2013) Supercapacitor Performance of Hollow Carbon Spheres by Direct Pyrolysis of Melamine-Formaldehyde Resin Spheres. *Chemical Research in Chinese Universities*, **29**, 735. <https://doi.org/10.1007/s40242-013-3181-9>
- [20] Shao, Q.G., Tang, J., Lin, Y.X., *et al.* (2015) Carbon Nanotube Spaced Graphene Aerogels with Enhanced Capacitance

- in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes. *Journal of Power Sources*, **278**, 751. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.052>
- [21] Kumagai, S., Sato, M. and Tashima, D. (2013) Electrical Double-Layer Capacitance of Micro and Mesoporous Activated Carbon Prepared from Rice Husk and Beet Sugar. *Electrochimica Acta*, **114**, 617. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.060>
- [22] Sing, K.S.W. (1982) Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, **54**, 2201-2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- [23] Yan, C.J., Zou, L.D. and Short, R. (2014) Polyaniline-Modified Activated Carbon Electrodes for Capacitive Deionization. *Desalination*, **333**, 101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.032>
- [24] Xu, X.T., Liu, Y., Wang, M., et al. (2016) Hierarchical Hybrids with Microporous Carbon Spheres Decorated Three-Dimensional Graphene Frameworks for Capacitive Applications in Supercapacitor and Deionization. *Electrochimica Acta*, **193**, 88. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.049>
- [25] Wang, G.Q., Zhang, J., Kuang, S., et al. (2015) Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **153**, 273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.006>
- [26] Zhao, S.S., Yan, T.T., Wang, H., et al. (2016) High Capacity and High Rate Capability of Nitrogen-Doped Porous Hollow Carbon Spheres for Capacitive Deionization. *Applied Surface Science*, **369**, 460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.085>
- [27] Zhang, Y.F., Zhang, C.X., Huang, G.X., et al. (2015) Tailoring the Textural Properties of Hierarchical Porous Carbons for Supercapacitors. *Materials Letters*, **159**, 377. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.020>
- [28] Saliger, R., Bock, V., Petricevic, R., et al. (1997) High Surface Area Carbon Aerogels for Supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **221**, 144. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00411-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00411-0)
- [29] Lamiel, C., Nguyen, V.H., Baynosa, M., Huynh, D.C. and Shim, J.-J. (2016) Hierarchical Mesoporous Carbon Sphere Nickel Cobalt Sulfide Core-Shell Structures and Their Electrochemical Performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **771**, 106. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.047>
- [30] Bai, Y., Huang, Z.H., Yu, X.L. and Kang, F. (2014) Graphene Oxide-Embedded Porous Carbon Nanofiber Webs by Electrospinning for Capacitive Deionization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **444**, 153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.053>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org