

复合导电剂在超细炭微球超级电容器中的应用研究

赵芸¹, 郭逸青¹, 赵晓欢¹, 梁杰¹, 矫庆泽^{1,2}

(1. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学 珠海学院, 广东, 珠海 519085)

摘要: 导电剂能否在电极材料中形成良好的导电网络是影响超级电容器性能的关键因素之一。以改进 Stöber 法合成了高比表面积且具有多级孔结构的超细空心炭微球, 以其为电极材料, 对比研究了碳纳米管/炭黑复合导电剂与单一导电剂对基于超细空心炭微球超级电容器性能的影响。研究发现, 在 0.2 A/g 的电流密度下, 采用复合导电剂时其比电容为 205.7 F/g, 远高于单一导电剂时的比电容。尤其在 100 A/g 的大电流密度下, 采用复合导电剂时的比电容高达 104.0 F/g, 相比炭黑导电剂提高了 275%。分析表明, 纤维状的碳纳米管和炭黑可在本身易团聚的超细空心炭微球中形成点-线协同作用的导电网络, 这是提升超级电容器性能的主要原因。

关键词: 超级电容器; 多孔炭微球; 导电剂; 碳纳米管; 炭黑

中图分类号: TM53

文献标志码: A

文章编号: 1001-0645(2022)12-1321-08

DOI: 10.15918/j.tbit1001-0645.2022.017

Study on the Application of Composite Conductive Agent in Ultrafine Hollow Carbon Spheres Supercapacitors

ZHAO Yun¹, GUO Yiqing¹, ZHAO Xiaohuan¹, LIANG Jie¹, JIAO Qingze^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Zhuhai, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Guangdong 519085, China)

Abstract: Whether the conductive agent could form a good conductive network in the electrode materials is one of the key factors that affect the performance of supercapacitor. Ultrafine hollow carbon spheres with high specific surface area and hierarchical pore structure, synthesized based on the modified Stöber method, were taken as the electrode materials of supercapacitors. And the effects of single-walled carbon nanotubes/carbon black composite conductive agents on the performance of supercapacitor were studied with single carbon black or single-walled carbon nanotubes as the contrast. The results show that at current density of 0.2 A/g, the specific capacitance of sample with the composite conductive agents is 205.7 F/g, being much higher than that of carbon black or carbon nanotubes alone. At a high current density of 100 A/g, the specific capacitance can remain a high value of 104.0 F/g for the composite conductive agent sample, heightening 275% than that of carbon black. The examining results indicate that the long fibrous carbon nanotubes and carbon black particles can form a dot-line synergistic conductive network in the ultrafine hollow carbon spheres, which is the main reason of improving the performance of supercapacitors.

Key words: supercapacitor; hollow carbon spheres; conductive agent; carbon nanotubes; carbon black

近年来, 随着社会和科学技术的不断发展进步, 资源和能源对于人类变得越来越重要。日渐紧张的石油资源与日趋严重的环境污染迫使人们努力寻找

可持续发展的新能源以及发展先进的储能技术。超级电容器因为具有高循环寿命和高比功率被广泛应用于交通、发电等领域, 如何进一步提升其性能一直

收稿日期: 2022-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376029)

作者简介: 赵芸(1968—), 女, 博士, 副教授, E-mail: zhaoyun@bit.edu.cn.

是科研人员的研究热点^[1]。

基于能量存储机制,超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第赝电容器。双电层电容器通过电解液中的离子在电极材料表面因静电吸引而形成的双电层进行能量储存,所以双电层电容器的性能很大程度上受电极材料的影响^[2]。双电层电容器使用的电极材料一般采用具有高比表面积的炭材料,其中活性炭因为廉价易得而被广泛应用^[3]。但是活性炭也有导电性差(1 250~2 500 S/m)、微孔率高不利于电解质渗透的缺点^[4]。所以各种新型炭材料如石墨烯^[5-7]、碳纳米管^[8-9]、空心炭微球^[10-11]等也被开发用于超级电容器。

空心炭微球(hollow carbon spheres, HCSs)具有较高的比表面积和可调控的孔结构,使其在超级电容器领域有很好的潜在应用价值。研究人员通过软模板^[12-13]、硬模板^[11,14-15]、无模板^[16]等多种方法制备了具有高比表面积和不同孔径分布的HCSs。ZHANG等^[11]使用改性Stöber法制备了具有从微孔到13.9 nm介孔的单分散HCSs,该HCSs具有很高的比电容(1 A/g的电流密度下310 F/g)、出色的倍率性能(50 A/g时157 F/g)和优异的循环稳定性(10 A/g循环10 000次后,容量保持率为98.6%)。但是亚微米级的HCSs相较于传统的活性炭更易形成团聚体,不利于导电剂在其中均匀分散,而且常用导电剂炭黑与亚微米级的HCSs粒径相近,炭黑容易发生自身团聚,所以采用超细HCSs作为超级电容器电极材料时需要开发更合适的导电剂。相比于炭黑,一维纤维状的碳纳米管作为导电剂被广泛应用于锂离子电池中。一方面,在低电导率的正极活性物质中添加具有高导电性碳纳米管可以使电池具有更优异的电化学性能,LI等^[17]发现添加碳纳米管的 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正极具有比炭黑更高的电化学性能和更好的循环性能。另一方面,以具有优异的机械性能和高长径比的碳纳米管作为导电剂的负极活性物质在锂化和脱锂的过程中更不易坍塌^[18]。但是,因为管束间较强的范德华力,碳纳米管极易形成纠缠体而不能与活性物质有很好的贴合接触,使得电子不能很好地流动^[19];二维的石墨烯同样具有优异的导电性,但石墨烯容易自身堆叠或包覆活性炭影响电解质的扩散^[20]。因此,本文针对本身易团聚的超细空心炭微球,同时采用纤维状的单壁碳纳米管和炭黑作为复合导电剂,通过碳纳米管构建长程导电网络,利用炭黑增加点接触,协同降低内阻,以期获得优异的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

间苯二酚、甲醛、四丙氧基硅烷(tetrapropoxysilane, TPOS),阿拉丁试剂有限公司;氢氧化钠,上海泰坦试剂有限公司;炭黑(carbon black, CB)、单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SCNTs),深圳好电科技有限公司;聚四氟乙烯,天津艾维信化工科技有限公司;管式炉,合肥科晶材料科技有限公司;压片机,东莞市正工机电设备科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 HCSs制备

使用改进Stöber法制备多孔炭微球^[21],其主要原理是利用硅烷和酚醛树脂的成核或聚合速率的不同,即硅烷水解快,首先成核,间苯二酚和甲醛发生缩聚反应慢,生成酚醛树脂后,附着在内核上同二氧化硅一并长大,制得炭硅复合微球。将其炭化后用氢氧化钠蚀刻掉内核硅及壳层的二氧化硅即可制得中空多孔炭微球。本工作通过调控加入硅源前驱体后与添加碳源的间隔时间来调控炭微球的孔结构。

具体流程如下:取180 mL乙醇,60 mL水和10.38 mL TPOS溶液于500 mL锥形瓶,在30 °C水浴下反应24 h。分别在加入TPOS后的0, 45和180 min后加入1.2 g间苯二酚和1.68 mL甲醛。反应结束后离心出褐色固体,用水和乙醇离心洗涤数次,60 °C干燥24 h。将所得粉末于氩气氛围中700 °C下炭化,升温速率为5 °C/min。最后将炭化后的粉末与1 mol/L NaOH溶液于85 °C下反应2 h,抽滤洗涤至中性,60 °C下干燥24 h得到最终产物,分别标记为HCSs-0、HCSs-45和HCSs-180。

1.2.2 电极制备

取HCSs(80%)和导电剂(10%)于去离子水中,采用细胞破碎机超声分散20 min,再抽滤除去大部分水,冷冻干燥除去剩余少量水,其中导电剂分别为单一CB、SCNTs和复合导电剂(质量比为CB:SCNTs=1:1)。然后将质量分数为60%的聚四氟乙烯乳液(10%)与炭材料混合均匀,再将浆料均匀涂布于1 cm×1 cm的泡沫镍上,置于120 °C真空烘箱中烘干,在50 kg/cm²的压力下压制成电极片。

1.3 样品测试

以上述自制的电极片为工作电极,铂电极为对电极,汞/氧化汞电极为参比电极构成三电极系统,采用6 mol/L的KOH溶液为电解液进行电化学性能

测试. 使用 Arbin 电容测试平台测试恒电流充放电测试, 使用 SAS VSP-300 电化学工作站进行循环伏安测试和电化学阻抗谱测试.

根据恒电流充放电测试得到的数据, 按照下式计算超级电容器的比电容(单位为 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V}$$

式中: I 为放电时的电流(单位为 A); Δt 为放电的时间(单位为 s); ΔV 为测试时的电压窗口(单位为 V); m 为活性物质质量(单位为 g).

2 结果与讨论

2.1 多孔碳微球的形貌与结构

不同碳源添加时间的三种样品(即 HCSs-0, HC-

Ss-45 和 HCSs-180)的形貌如图 1 所示. 由图可见, 所制备的三种炭微球均为中空结构, 其中 HCSs-0 的粒径最大, 直径约为 500 nm, 壳层厚度约为 120 nm. 表面形貌各异, 由图 1(a)中可以看出, HCSs-0 壳层的孔结构发达, 孔道呈放射状. 这是因为碳源和硅源同时加入, 碳源建构壳层早, 所以壳层最厚, 孔结构也最发达. HCSs-45 和 HCSs-180 粒径接近, 壳层较薄, 是因为碳源建构壳层较晚, 薄的壳层应更有利于电解液快速扩散到 HCSs 的内部, 提高与电解液接触的有效面积. HCSs-0 和 HCSs-45 均有类似核桃的粗糙表面并有大量的孔洞分布, 而 HCSs-180 的表面相对光滑, 孔洞较少, 是因为大部分的硅水解成核, 用于构建壳层的硅较少.

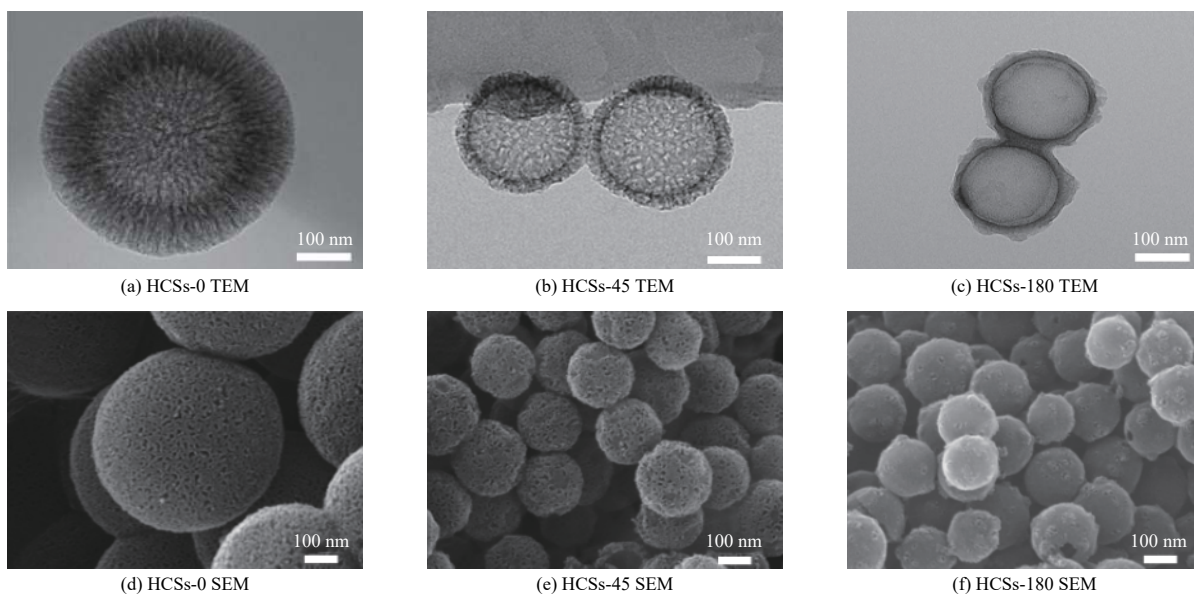


图 1 HCSs 的 TEM 图和 SEM 图

Fig. 1 SEM and TEM images of HCSs

进一步采用 BET 法对孔结构进行分析, 结果如图 2 和表 1 所示. 由图 2(a)可见, 三种 HCSs 的 N_2 吸附脱附曲线属于 IV 型等温吸附曲线. HCSs-45 和 HCSs-180 在 $(p/p_0 < 0.1)$ 的低压区曲线上凸, 吸附量迅速上升, 说明有较多微孔存在. 三种 HCSs 均随着相对压力的增加 $(0.1 < p/p_0 < 0.8)$, 吸附量缓慢上升, 在高压区 $(p/p_0 > 0.8)$ 吸附量急剧上升, 压力增大时的吸附分支和压力减小时的脱附分支不能重合, 出现 H1 型回滞环, 这是由于出现毛细管凝聚现象, 说明孔结构中有一定量的中孔存在.

结合表 1 数据和孔径分布(图 2(b))可知, 三种

HCSs 均具有发达的中孔. HCSs-0 的中孔占比最高, 孔径从 3 ~ 20 nm 均有分布, 但微孔含量少, 总孔容为 2.521 cc/g, 而微孔孔容仅为 0.023 cc/g, 比表面积为 811.4 m^2/g . HCSs-45 和 HCSs-180 的微孔和中孔均较发达, HCSs-45 的微孔集中在接近 2 nm 的区域, 中孔集中在 8.2 nm 附近; HCSs-180 的微孔集中在 1.5 nm 左右, 中孔集中在 7 nm 左右. 三种样品中 HCSs-45 的比表面积和微孔孔容最大.

对于超级电容器而言, 电极材料应具有电解液可及的高比表面和适当的孔径分布, 基于以上检测结果, 最终选择孔结构发达, 且壳层较薄的 HCSs-45

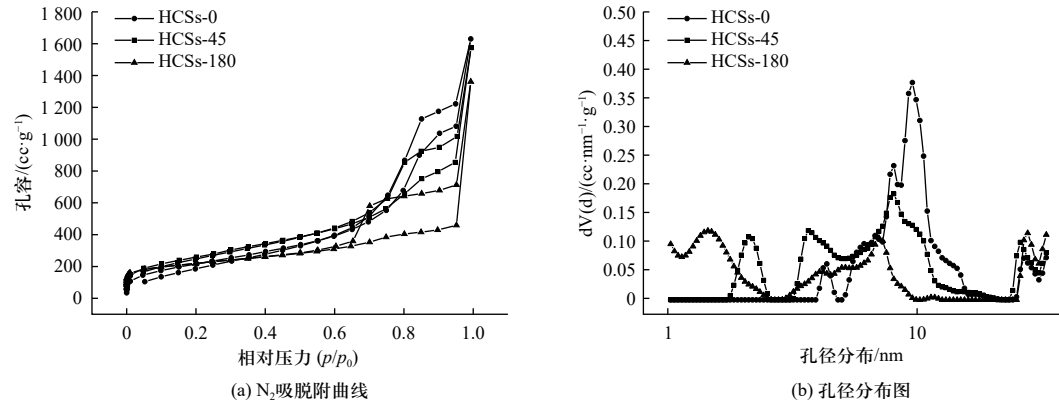


图 2 HCSs 的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布图

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm curves and pore size distribution plot of HCSs

表 1 HCSs 的孔结构相关数据
Tab. 1 Pore structure parameters of HCSs

样品名称	直径/ nm	壳层厚度/ nm	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($cc \cdot g^{-1}$)	微孔孔容/ ($cc \cdot g^{-1}$)
HCSs-0	505±50	123±20	811.4	2.521	0.023
HCSs-45	239±20	21±5	938.1	2.435	0.254
HCSs-180	182±15	15±3	720.7	2.100	0.323

作为电极材料. 从拉曼检测结果看(图 3), 在 $1\,360\,cm^{-1}$ 左右代表晶格缺陷的 D 峰和 $1\,580\,cm^{-1}$ 附近代表 sp^2 杂化碳原子面内伸缩振动的 G 峰峰高相近, 可见其石墨化程度较低, 也预示着 HCSs 的导电性均较差, 因此用作超级电容器电极材料时必须添加导电剂.

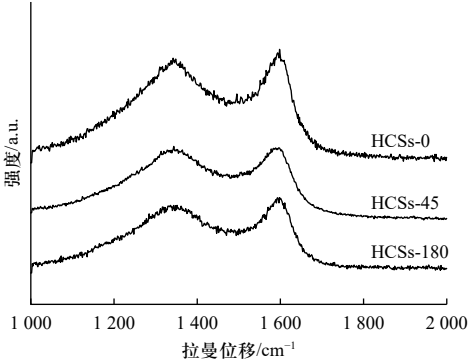


图 3 HCSs 的拉曼图谱

Fig. 3 Raman spectra of HCSs

2.2 导电剂及其分散

CB 是超级电容器中常用的导电剂. CB 的形貌如图 4(a)、4(c) 所示, 多由尺寸在 $20 \sim 100\,nm$ 的链

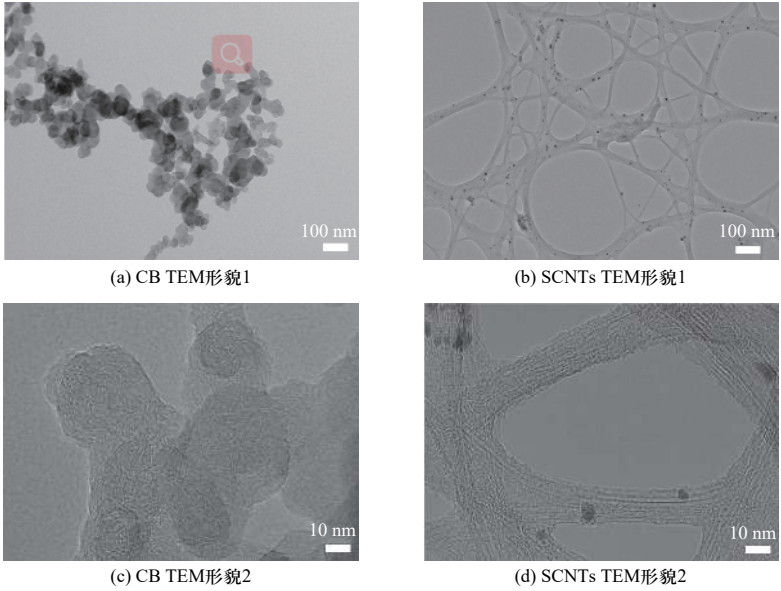


图 4 CB 和 SCNTs 的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of CB and SCNTs

状和葡萄状颗粒组成. 图 4(b)、4(d) 为 SCNTs 的 TEM 形貌, SCNTs 为一维管状结构, 管径在 15 ~ 30 nm 之间, 除了表面和局部有少量的无定形碳外, SCNTs 展现了清晰的石墨条纹结构, 这与图 5 的拉曼光谱检测结果一致. CB 的 I_D/I_G 值为 1.012, SCNTs 的 I_D/I_G 值为 0.039, 且其 D 峰很低, 说明其面内缺陷较少, 结晶度更高, 预示着更优异的导电性.

纳米级的炭黑可以填充在数十微米的活性物质(例如活性炭颗粒)之间的空隙中或包覆在活性炭颗粒的表面形成导电网络, 但在超细的 HCSs-45 中, CB 的直径略小于空心炭微球, 故很难形成包覆结构, 反而容易在局部形成团聚体(图 6(a)), 不能构建有效的导电网络. 图 6(b) 是采用 SCNTs 作为导电剂时在 HCSs-45 中分布, 由图可见, 纤维状的 SCNTs 分散较好, 其本身很容易形成良好的导电网络, 但也可见 SCNTs 常为悬空态, 与 HCSs 微球的接触不好. 图 6(c)

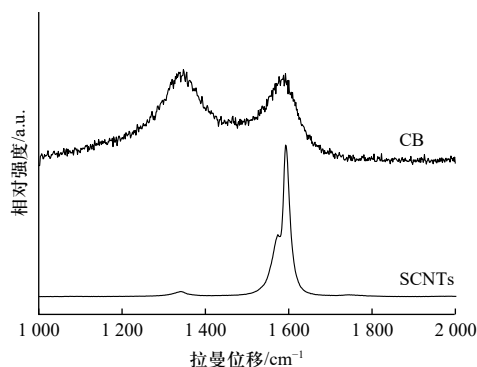


图 5 CB 和 SCNTs 的拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectra of CB and SCNTs

是质量比为 1 : 1 的 CB 和 SCNTs 复合导电剂在 HCSs-45 中的分散状态. 从图中可以看出 SCNTs 均匀分散在 HCSs-45 中, 将点状零散分布的 CB 连接起来, SCNTs 构建了长程导电网络, CB 则增加了导电剂与 HCSs 微球的点接触, 从而构建了高效的导电网络.

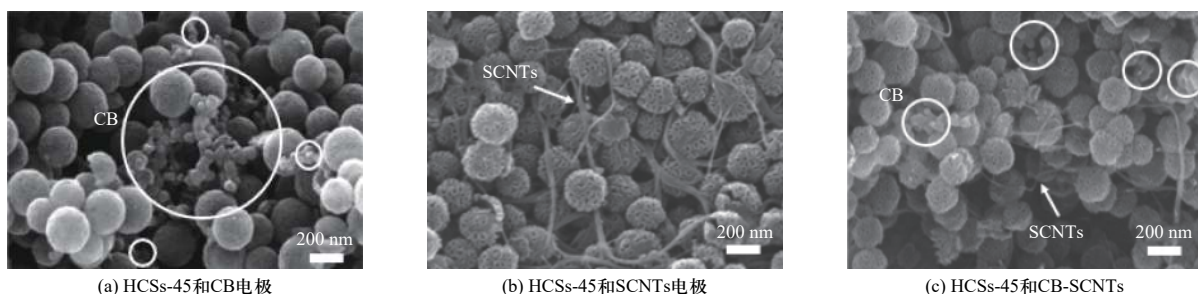


图 6 电极的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of the electrodes

2.3 电化学性能

图 7(a) 是在 6 mol/L KOH 溶液, 扫描速率为 100 mV/s 的条件下使用三种不同导电剂时的循环伏安 (cyclic voltammogram, CV) 曲线. 曲线均近似矩形, 为典型的双电层电容, 其中以 CB-SCNTs 为导电剂时电极的曲线面积最大, 以 CB 为导电剂时曲线的面积最小, 说明以 CB-SCNTs 为导电剂的电极具有最大的比电容.

此外, 通过恒电流充放电 (galvanostatic charge-discharge, GCD) 测试对样品的电化学性能进行了进一步研究. 测试结果如图 7(b) 所示, 在 1 A/g 的电流密度下, 三种样品的曲线均呈对称规则的三角形状, 说明三种样品的电容均源自双电层机理. 其中使用 CB-SCNTs 为导电剂时电极充放电时间最长, 说明其具有更高的容量. 其次, 从图 7(c) 中可看到 CB-SCNTs 样品的电阻降是最低的, 约为 0.015 V, 低于 CB 的 0.022 V 和 SCNTs 的 0.020 V, 这表明采用 CB-

SCNTs 导电剂时电容器的内阻更低. 图 7(d) 是三种不同导电剂电极的电化学阻抗谱测试 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 高频区的结果. 三条曲线与阻抗实部的交点较为接近, 但是以 CB 为导电剂的电极具有最大的圆弧半径, 即最大的电荷转移电阻 (R_{ct}) 约为 1.10 Ω , 大于 SCNTs 的 0.68 Ω 和 CB-SCNTs 的 0.41 Ω , 与前文电阻降的结果一致. 这表明以 CB-SCNTs 为导电剂的电极具有更低的界面电阻和更高的导电性. 如示意图 8(a)、8(b), 一方面, 可能是因为单一采用 CB 作为导电剂, 尽管增加了导电剂与 HCSs 颗粒之间的点接触, 但缺乏长程导电网络; 另一方面, 单一使用 SCNTs 作为导电剂时, SCNTs 之间的高接触电阻及其与周围材料之间会由于隧道效应产生高界面电阻^[22-23]. 因此 CB 与 SCNTs 复合使用可以起到协同增强导电的作用.

三种样品的比电容数据均由充放电曲线计算得

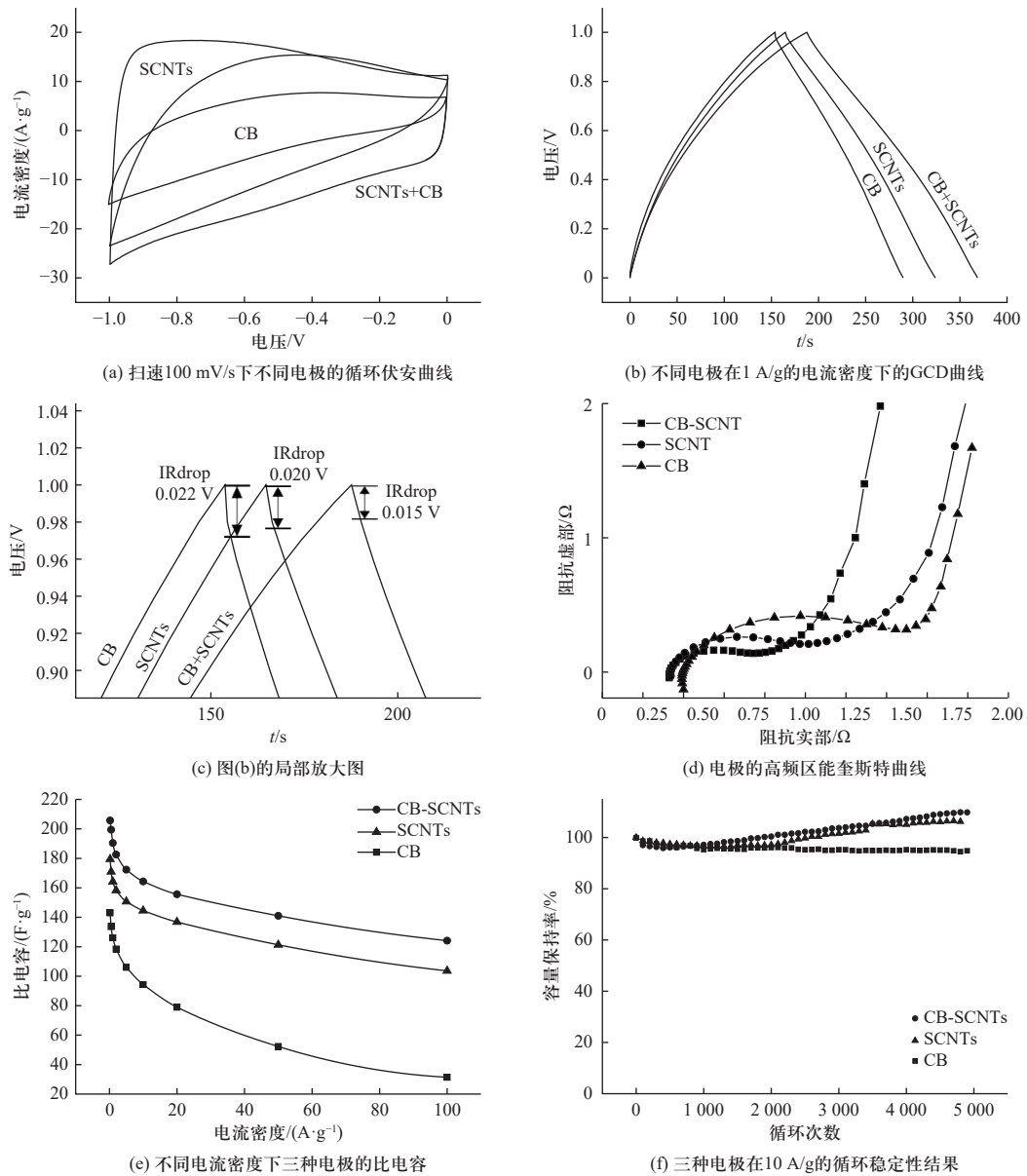


图 7 三种不同导电剂电极的电化学性能图

Fig. 7 Electrochemical performance diagrams of electrodes with three different conductive agents

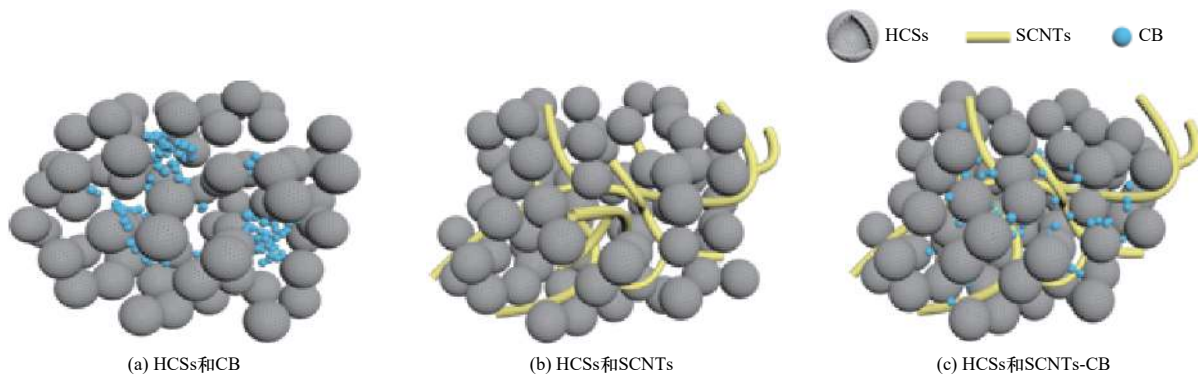


图 8 导电网络示意图

Fig. 8 Schematic diagrams of conductive networks

到, 计算结果如图 7(e) 所示. 在不同电流密度下, CB-SCNTs 样品均具有最高的比电容. 在 0.2 A/g 时比电容高达 205 F/g, 与单以 CB 为导电剂的样品相比提高了 44%. 在 100 A/g 大电流密度下仍保持 124 F/g 的比电容, 与只用 CB 导电剂样品的 31 F/g 相比提高了 275%. 说明加入 SCNTs 更有利于提高超级电容器的倍率性能. 这种性能的提升应归功于具有高导电性的 SCNTs 和 CB 与 HCSs-45 构建了良好的三维导电网络, 如示意 图 8(c). 在大电流密度下, 电子可以通过点-线结合的三维导电网络快速转移.

对三种样品在电流密度为 10 A/g 的条件下进行了循环稳定性测试, 结果如图 7(f) 所示. CB 样品在经过 5 000 次循环后, 容量保留率为 94.8%, 而 CB-SCNTs 和 SCNTs 样品的容量保留率分别为 109.8% 和 106.2%, 这两种样品具有更优异的循环稳定性. 分析其原因, 可能是随着充放电的进行, 离子在 HCSs 表面反复吸脱附, 电解液与 HCSs-45 的浸润有所提高. 此外, SCNTs 优异的机械性能和一维纤维状结构在起到构建导电网络的同时起到了强化黏结的作用, 使得 HCSs-45 在充放电时不易发生移动. 而以 CB 为导电剂的电极在循环过程中会发生 CB 颗粒团聚的现象^[24], 使导电网络的稳定性降低.

3 结 论

本文以改进的 Stöber 法合成了高比表面积且具有多级孔结构的超细空心炭微球, 以其为超级电容器电极材料, 对比研究了碳纳米管/炭黑复合导电剂与单一导电剂对基于超细空心炭微球超级电容器性能的影响. 通过改变加入硅源前驱体与添加碳源的间隔时间, 可自主调控超细 HCSs 的形貌和孔结构. 优选了孔结构发达, 且壳层较薄的 HCSs-45 作为电极材料, 发现单壁碳纳米管/炭黑复合导电剂可以与 HCSs-45 通过点-线协同作用构建良好的三维导电网络. 电化学性能测试结果表明, 采用复合导电剂时超级电容器比电容为 205.7 F/g, 远高于单独以炭黑或碳纳米管为导电剂时的比电容. 尤其在 100 A/g 的大电流密度下, 采用复合导电剂时的比电容高达 104.0 F/g, 相比炭黑导电剂提高了 275%. 此外, 在 10 A/g 的电流密度下循环了 5 000 次后, 其比电容保持率为 109.8%.

参考文献:

[1] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical

capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845 – 854.

- [2] KÖTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15): 2483 – 2498.
- [3] 乔金硕, 陈海涛, 王振华, 等. 生物质碳在直接碳固体氧化物燃料电池中的应用[J]. *北京理工大学学报*, 2021, 41(7): 781 – 790.
QIAO Jinshuo, CHEN Haitao, WANG Zhenhua, et al. Application of biomass carbon in direct carbon solid oxide fuel cell[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2021, 41(7): 781 – 790. (in Chinese)
- [4] PATEL K K, SINGHAL T, PANDEY V, et al. Evolution and recent developments of high performance electrode material for supercapacitors: a review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103366.
- [5] WANG Peng, ZHANG Ximin, DUAN Wei, et al. Superhydrophobic flexible supercapacitors formed by integrating hydrogel with functional carbon nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39(5): 1153 – 1158.
- [6] LI Zhuangnan, GADIPELLI S, LI Hucheng, et al. Tuning the interlayer spacing of graphene laminate films for efficient pore utilization towards compact capacitive energy storage[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(2): 160 – 168.
- [7] SHAIKH J S, SHAIKH N S, KHARADE R, et al. Symmetric supercapacitor: sulphurized graphene and ionic liquid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 527: 40 – 48.
- [8] LIU Lili, NIU Zhiqiang, CHEN Jun. Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(4): 571 – 581.
- [9] XIONG Shanshan, JIANG Shuyao, WANG Juan, et al. A high-performance hybrid supercapacitor with NiO derived NiO@Ni-MOF composite electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 340: 135956.
- [10] YANG Xiaodan, LI Yongliang, ZHANG Peixin, et al. Hierarchical hollow carbon spheres: novel synthesis strategy, pore structure engineering and application for micro-supercapacitor[J]. *Carbon*, 2020, 157: 70 – 79.
- [11] ZHANG Hongwei, NOONAN O, HUANG Xiaodan, et al. Surfactant-free assembly of mesoporous carbon hollow spheres with large tunable pore sizes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4579 – 4586.
- [12] CHEN Chunhong, WANG Haiyan, HAN Chuanlong, et al. Asymmetric flasklike hollow carbonaceous nanoparticles fabricated by the synergistic interaction between soft template and biomass[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(7): 2657 – 2663.
- [13] PENG Huarong, YAO Bin, WEI Xijun, et al. Pore and heteroatom engineered carbon foams for supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(19): 1803665.
- [14] CHENG Jian, LIU Yongchuan, ZHANG Xiangxin, et al.

- Structure engineering in interconnected porous hollow carbon spheres with superior rate capability for supercapacitors and lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129649.
- [15] DU Juan, YU Yifeng, LIU Lei, et al. Confined-space pyrolysis of polystyrene/polyacrylonitrile for nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres with high supercapacitor performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(6): 4402 – 4410.
- [16] WANG Chenwei, WANG Yuan, GRASER J, et al. Solution-based carbohydrate synthesis of individual solid, hollow, and porous carbon nanospheres using spray pyrolysis[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11156 – 11165.
- [17] LI Xinlu, KANG Feiyu, SHEN Wanci. Multiwalled carbon nanotubes as a conducting additive in a $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *Carbon*, 2006, 44(7): 1334 – 1336.
- [18] YANG Zhibin, REN Jing, ZHANG Zhitao, et al. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 5159 – 5223.
- [19] KIM D W, HWANG S M, YOO J B, et al. Electrode engineering with CNTs to enhance the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathodes with commercial level design parameters[J]. *Chem Electro Chem*, 2020, 7(12): 2621 – 2628.
- [20] LIU Xinyan, PENG Hongjie, ZHANG Q, et al. Hierarchical carbon nanotube/carbon black scaffolds as short- and long-range electron pathways with superior li-ion storage performance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 2(2): 200 – 206.
- [21] ZHAO Xiaohuan, LI Yuyao, GONG Qianming, et al. Chemical reaction kinetics-guided size and pore structure tuning strategy for fabricating hollow carbon spheres and their selective adsorption properties[J]. *Carbon*, 2021, 183: 158 – 168.
- [22] BüTTIKER M. Four-terminal phase-coherent conductance[J]. *Physical Review Letters*, 1986, 57(14): 1761 – 1764.
- [23] AHAMAD S, AHMAD M, MEHTA B R, et al. Effect of nano-fillers on capacity retention and rate capability of mesocarbon microbeads anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): A2967 – A2976.
- [24] HUANG Yilun, LI Yuyao, GONG Qianming, et al. Hierarchically mesostructured aluminum current collector for enhancing the performance of supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16572 – 16580.
- (责任编辑:李兵)