碳气凝胶的孔结构及其对电化学超级电容器性能的影响

刘冬¹ 沈军^{1,*} 李亚捷¹ 刘念平¹ 刘斌²

(¹同济大学, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092;

²航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 7203 信箱)

摘要: 通过改变碳气凝胶的溶胶-凝胶制备条件和炭化活化工艺, 实现了对碳气凝胶纳米孔洞结构的控制. 采用扫描电子显微镜(SEM)和氮气等温气体吸附法对碳气凝胶和KOH活化碳气凝胶的形貌和孔结构进行了表征和分析, 并且使用循环伏安法(CV), 恒流充放电, 电化学阻抗谱(EIS)等检测技术评价了电化学性能. 结果表明: 发达的三维纳米网络结构与合理的孔径分布是影响碳气凝胶电化学超级电容器性能的关键因素. 经适度活化后的碳气凝胶材料含有丰富的介孔, 比表面积可达 $1480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中, 在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下其比电容量高达 $216 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 通过拟合发现, 碳气凝胶类材料的大孔和介孔拥有更高的单位面积比电容量.

关键词: 碳气凝胶; 孔结构; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: O646

Pore Structures of Carbon Aerogels and Their Effects on Electrochemical Supercapacitor Performance

LIU Dong¹ SHEN Jun^{1,*} LI Ya-Jie¹ LIU Nian-Ping¹ LIU Bin²

(¹Shanghai Key Laboratory of Special Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China;

²Institute of Aerospace Special Materials and Technology, Beijing Mailbox 7203, P. R. China)

Abstract: Control of the pore structures of carbon aerogels (CAs) was investigated by changing the sol-gel polymerization and activation conditions. The morphologies and physical properties of the CAs and KOH activated carbon aerogels (ACAs) were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption isotherms. The electrochemical performances of the CAs and ACAs as electrode materials were characterized using cyclic voltammetry (CV), a galvanostatic charge-discharge test, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the well developed three-dimensional nano-network structures and the reasonable pore size distributions of the CAs have great effect on their electrochemical performance in supercapacitors. Because of abundant mesopores and a high specific surface area ($1480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), the specific capacitance of a ACA electrode in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte was approximately $216 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A simple model was used to investigate the role of the pores in electrochemical performance.

Key Words: Carbon aerogel; Pore structure; Supercapacitor; Electrochemical performance

1 引言

超级电容器是 20 世纪 60 年代发展起来的新型

储能器件, 是一种介于二次电池和传统物理电容之间的新型储能器件. 它具有能量密度高、比功率高、

Received: November 23, 2011; Revised: January 16, 2012; Published on Web: February 17, 2012.

*Corresponding author. Email: shenjun67@tongji.edu.cn; Tel: +86-21-65986071.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11074189) and Shanghai Committee of Science and Technology, China (11nm0501600).

国家自然科学基金(11074189)和上海市科委纳米专项(11nm0501600)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

使用寿命长、充放电速度快、循环效率高等优点。目前,按储能原理超级电容器电极材料可分为两类:基于双电层原理的碳基材料;基于法拉第赝电容效应的金属氧化物、导电高聚物材料。¹⁻⁵ 碳气凝胶是一种三维纳米网络结构的多孔非晶碳素材料,具有比表面积高(活化后可以达到 $2500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上)、孔隙率大(可达到 $2\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 以上)、孔径分布宽(0.3–100 nm)及导电性能好(约 $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)等特点,被认为是一种理想的超级电容器电极材料。⁶⁻⁹

根据相关文献的报导,材料的孔容、孔径分布、比表面积、表面基团等是决定碳基材料比电容量的主要因素。¹⁰⁻¹⁴ Lin等¹¹认为表面基团是决定碳材料比电容量的重要因素。他们比较了不同碳化温度得到的碳气凝胶材料的表面基团,结果表明:600 °C碳化得到的样品表面基团最丰富,其比电容量也是最高的。Wang等¹²通过对活化改性碳气凝胶的研究认为比表面积和孔容决定碳材料比电容量,并得出了比电容量与比表面积和孔容成正比的结论。而Shi¹³认为孔径分布决定了活性炭材料的比电容量,他把比表面积按微孔(孔径<2 nm)和介孔及大孔(孔径>2 nm)分成了两类,并计算得出介孔和大孔的单位面积比电容量为 $(74\pm 20)\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$,远远高于微孔的 $(19.5\pm 7.0)\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Wang等¹⁴通过对活性炭纤维的研究也得出了与Shi相同的结果。但他们对按孔径大小把比表面积简单地分为两类的处理方法表示了质疑。他们认为比表面积的电化学性质在一个人约为约定的数值(孔径2 nm)上下有如此巨大的差异是不符合物理学连续渐变的常识。庄新国等¹⁵使用酚醛树脂基活性炭发现微孔比表面积的单位微孔表面比电容为 $21.4\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$,外孔表面比电容< $10\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但这一结果与Shi¹³对通过活性炭微珠材料的研究得出的结果完全不同,庄新国等人认为不同类型的碳材料其微观表面结构和表面基团差别很大,所以两者得出的结果不具有可比性。

从上述文献中我们可以看到,碳材料的电化学性能受多种因素影响。碳材料的比电容量虽然在一定条件下与比表面积成简单的正比关系,但不同碳材料得出的经验公式差异巨大,不具有普遍性。而目前碳气凝胶材料的孔结构与电化学性能之间的关系并没有得到充分的研究。

本文以间苯二酚和甲醛为原料,碳酸钠为催化剂,通过改变溶胶-凝胶条件和KOH活化工艺,实现了对碳气凝胶材料孔结构的控制。¹⁶ 使用SEM和N₂

等温气体吸附对制备的材料进行了形貌和孔结构分析;使用循环伏安法(CV)、恒流充放电、电化学阻抗(EIS)等检测技术评价了电化学性能;并探讨碳气凝胶材料的比表面积、孔径分布与电化学性能之间的关系。

2 实 验

2.1 碳气凝胶的制备

将间苯二酚(R, 分析纯)、甲醛(F, 分析纯)以1:2的摩尔比混合,用适量碳酸钠(C, 分析纯)(均为国药集团有限公司)作催化剂,加入去离子水(GB6682-92, 三级水)作为稀释剂用以调节反应物的质量组成(*M*为所有溶质占全部混合物的质量比),室温下搅拌15 min使其均匀混合,将混合液移至密闭容器内,放置恒温箱内($(50\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$)5 d,得到有机湿凝胶(RF)。将RF湿凝胶在丙酮(分析纯, 国药集团有限公司)中浸泡5 d,每天更换一次,然后放在空气中干燥3 d,得到RF气凝胶。干燥后的RF气凝胶在N₂气氛保护下,以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到1050 °C并恒温3 h,使有机气凝胶均匀碳化为碳气凝胶(CAs),最后再降至室温。本文中有有机气凝胶的*M*值为30%, R/C摩尔比分别为500、1000、1500和2000。

2.2 KOH活化碳气凝胶的制备

将1 g碳气凝胶与一定质量比的KOH固体在20 mL的陶瓷坩埚中均匀混合,然后加入5 mL无水乙醇和10 mL去离子水,50 °C恒温搅拌1 h。把上述混合物在120 °C恒温干燥12 h,然后放入管式炭化炉中,在氮气气氛下(通气速率为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到800 °C,并恒温活化1 h。待降到室温后取出样品,然后浸入1 mol·L⁻¹的盐酸溶液中充分浸泡24 h。过滤后使用去离子水洗涤多次,直至为中性,然后将样品120 °C恒温干燥12 h。为了方便记录,我们采用CAs-R/C-Kx简写。如CAs-1500-K2表示为R/C摩尔比为1500,与2倍质量的KOH活化后得到的活化碳气凝胶。

2.3 测试与表征

采用Philips XL30 FEG扫描电子显微镜(SEM)分析样品的微观形貌,加速电压为10 kV。采用Quantachrome Autosorb-1MP型全自动物理吸附比表面分析仪测试液氮温度(77 K)下样品的N₂吸附-脱附等温线,并根据密度泛函理论(DFT)、HK(Horvath-Kawazoe)、*t*-plot理论和BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法分析计算样品的比表面积、微/介孔孔

径分布、微孔比表面积、微/介孔孔容.

2.4 电化学性能测试

将活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)(60%)以质量比90:5:5混合,加入适量去离子水调成糊状,将上述物质均匀涂抹在泡沫镍集流体上,105 °C干燥12 h,用10 MPa的压力压1 min,最后裁剪成1 cm×1 cm的极片.

以氧化汞电极作参比电极,镍片做辅助电极,采用经典的三电极体系,用上海辰华CHI660 A电化学工作站,在6 mol·L⁻¹ KOH中进行循环伏安、交流阻抗、恒流充放电测试.循环伏安测试扫描速率为10–100 mV·s⁻¹,交流阻抗测试扫描频率为0.1–10000 Hz,恒流充放电电流密度为1、5、10 A·g⁻¹.

3 结果与讨论

3.1 碳气凝胶的结构与形貌分析

图1为CAs-1500、CAs-1500-K4、CAs-1500-K6和CAs-500样品的SEM图.从图1(a)中可以看出,碳气凝胶材料具有无序三维纳米网络结构,骨架网络上的纳米碳颗粒成均匀球状.从图1(b, c)中可以看到与图1(a)类似的无序三维纳米网络结构,并且纳米碳颗粒之间的孔隙更多.这表明经KOH活化后的碳气

凝胶材料不仅很好地保持了原有的骨架结构,而且可以打开一些原本封闭的纳米碳颗粒之间的孔隙.

图2(a, b)为不同R/C比的碳气凝胶和KOH活化碳气凝胶的N₂吸脱附曲线,从中可以看到碳气凝胶材料的吸脱附曲线成H3型迟滞回线,且在相对高压区没有表现出任何吸附限制,表明碳气凝胶材料是一种纳米颗粒组成的裂隙多孔碳材料,含有丰富的介孔和大孔.图2(c, d)为不同碳气凝胶材料的孔径分布图,从图中可以看出碳气凝胶和KOH活化碳气凝胶材料含3类孔:(A)孔径小于2 nm的微孔;(B)孔径在2–4 nm的小介孔;(C)孔径大于4 nm的大介孔和大孔.碳气凝胶材料和KOH活化碳气凝胶材料都具有大量A、C两类孔和少量的B类孔.经KOH活化后的碳气凝胶含有更多的A、B类孔,而C类孔含量基本不变.这表明KOH活化能在不破坏碳气凝胶材料原有的网络骨架结构的同时在碳纳米颗粒上增加微孔和介孔含量.

表1为所制备的碳气凝胶和KOH活化碳气凝胶的比表面积和孔结构参数.从表1中可以看出,碳气凝胶材料的比表面积、微孔孔容与R/C比成正向关系,同时微孔比表面积所占的比重也随R/C比增大而增加.这是由于随着R/C比的增大,有机溶胶所

图1 CAs-1500 (a)、CAs-1500-K4 (b)、CAs-1500-K6 (c)和CAs-500 (d)样品的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of the samples CAs-1500 (a), CAs-1500-K4 (b), CAs-1500-K6 (c) and CAs-500 (d)

CAs-R/C-Kx: CAs, carbon aerogels; R/C, the molar ratio of resorcinol to Na₂CO₃; x, the mass ratio of KOH to carbon aerogels

图2 不同碳气凝胶样品的N₂吸脱附曲线和孔径分布

Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of various samples

A: pore size <2 nm; B: pore size 2–4 nm; C: pore size >4 nm

需的凝胶时间越长, 有机气凝胶的骨架颗粒就越大, 颗粒之间的连结更加的紧密, 从而减少了颗粒之间的孔道比表面积. 从表1中可以看到, 经KOH活化后碳气凝胶材料的比表面积、孔容都显著增加. 结合图2(d)的分析可知, 适度的KOH活化不仅可以在纳米碳颗粒上腐蚀出大量的A和B两类孔, 增加材料的微孔和介孔比表面积, 而且还可以打开原本封闭的

纳米碳颗粒之间的孔隙, 增大材料的孔容. 同时发现CAS-1500-K6的微孔、介孔比表面积和孔容较CAS-1500-K4都有所下降. 结合图1(b, c)的分析, 表明使用过多的KOH的活化后碳气凝胶材料的骨架结构经不住严重腐蚀而坍塌, 部分纳米碳颗粒之间孔隙再次被封闭, 孔容减小, 比表面积也随之减少.

综合SEM形貌分析和氮气吸脱附曲线分析可

表1 碳气凝胶及活化碳气凝胶的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and the pore structural parameters of CAs and ACAs

Sample	$S_{\text{DFT}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$(S_{\text{ext}}/S_{\text{DFT}})/\%$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
CAs-500	691	560	131	18.9	0.53	0.16	3.4
CAs-1000	807	665	142	17.6	1.52	0.19	9.4
CAs-1500	820	769	51	6.2	1.11	0.21	7.0
CAs-2000	896	876	19	2.1	0.49	0.25	2.8
CAs-1500-K2	1416	1310	106	7.5	1.40	0.49	3.9
CAs-1500-K4	1480	1365	115	7.8	1.65	0.48	4.6
CAs-1500-K6	1144	1045	99	8.6	1.56	0.35	5.9

S_{DFT} : DFT specific surface area, S_{mic} : micropore specific surface area, S_{ext} : external specific surface area, V_{t} : total volume,

V_{mic} : micropore volume, D : average pore diameter

图3 碳气凝胶材料孔结构的微观示意图

Fig.3 Schematic diagram of pore structures of CAs

以得到如图3所示的碳气凝胶材料的微观物理图像。我们认为A和B类孔是由碳气凝胶材料的纳米碳颗粒上的裂隙和孔洞构成的,而C类孔是由纳米碳颗粒之间形成的网络孔道。

3.2 孔结构与电化学性能分析

3.2.1 循环伏安特性

图4为CAs-1500和CAs-1500-K4在不同扫描速率下的循环伏安曲线。从图4中可以看到,两种材料的循环伏安曲线均成对称的矩形,表现出典型的电容器特性。

我们使用公式(1)计算各种材料的比电容量:

$$C_g = I / (m \cdot \Delta V) \quad (1)$$

其中 C_g 为电极材料的比电容量, I 为循环伏安扫描的上半部分平台电流, m 为电极活性物质质量, ΔV 为电压扫描速率。计算得到的结果见表2。从表2中可以看到,经KOH活化后碳气凝胶材料的比电容量显著增加,CAs-1500-K4在10、100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下其比电容量分别达到了229、216 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为94%。我们认为这是由于KOH活化在显著提升碳气凝胶的微孔比表面积的同时,能够打开纳米碳微球之间的封闭孔隙,降低了电解液离子在多孔碳材料内的离子迁移电阻。

图4 CAs-1500 (a)和CAs-1500-K4 (b)在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of the samples CAs-1500 (a) and CAs-1500-K4 (b) at different scan rates

表2 碳气凝胶及活化碳气凝胶的比电容

Table 2 Specific capacitance of the CAs and ACAs

Sample	$S_{\text{DFT}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Specific capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)			Specific surface area capacitance / ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
		10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	
CAs-500	691	117	110	103	16.9
CAs-1000	807	151	143	135	18.6
CAs-1500	820	151	139	133	18.4
CAs-2000	896	110	96	89	12.3
CAs-1500-K2	1416	219	215	210	15.5
CAs-1500-K4	1480	229	218	216	15.5
CAs-1500-K6	1144	216	205	195	18.9

Specific surface area capacitance=Specific capacitance (10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)/ S_{DFT}

对于基于双电层效应的碳基材料,其比电容量可以用经典宏观的平行平面电容公式(2)做简单计算:¹⁸

$$C_g = \epsilon \cdot S_g / d \quad (2)$$

其中 ϵ 为电解液的介电常数, S_g 为电极材料的比表面积, d 为电解液离子与电极材料表面的距离.从公式(2)中可以看出,碳基材料的比电容量应与材料的比表面积呈线性关系.但从表2和图5(a)可以看到,碳气凝胶材料的比电容量没有简单随着比表面积的增加而变大,更有CAs-2000比CAs-1000高出了 $88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积,但其比电容量却下降了 $40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.对于这种现象,我们使用Shi¹³的方法,将材料的比表面积分成两类,即 S_{mic} (内孔小于2 nm)和 S_{ext} (外通道孔大于2 nm),相对应的单位面积比电容量为 C_{mic} 和 C_{ext} .电极的比电容量可用公式(3)计算:

$$C_g = S_{\text{mic}} \cdot C_{\text{mic}} + S_{\text{ext}} \cdot C_{\text{ext}} \quad (3)$$

参照文献¹³的做法,将两边都除以 S_{ext} 得到公式(4):

$$C_g / S_{\text{ext}} = (S_{\text{mic}} / S_{\text{ext}}) \cdot C_{\text{mic}} + C_{\text{ext}} \quad (4)$$

做 C_g / S_{ext} 和 $S_{\text{mic}} / S_{\text{ext}}$ 的线性曲线拟合,就可得到 C_{mic} 和 C_{ext} 的值.考虑到微孔的作用,我们使用 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的

图5 碳气凝胶材料的比电容量与DFT比表面积(a)及 C_g/S_{ext} 和 $S_{\text{mic}}/S_{\text{ext}}$ 线性拟合曲线(b)

Fig.5 Specific double layer capacitances vs total DFT surface areas for all CAs (a) and C_g/S_{ext} plot as a function of $S_{\text{mic}}/S_{\text{ext}}$ for all CAs (b)

数据进行拟合,得到图5(b)和公式(5):

$$C_g / S_{\text{ext}} = 0.116 \cdot (S_{\text{mic}} / S_{\text{ext}}) + 0.702 \quad (5)$$

计算得到 C_{mic} 和 C_{ext} 分别为 $(11.6 \pm 0.9) \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $(70.2 \pm 18.0) \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,线性相关系数为0.96.这一结果与Shi使用活性炭颗粒材料报道的结果一致,说明单位面积比电容量的分段处理在碳材料中具有一定的普适性.但为什么单位面积比电容量在2 nm这样一个人为约定的数字上下有如此大的差异,其中的物理化学过程目前并没有得到完备的研究.¹⁸⁻²¹通过以上研究可知,大孔和介孔对碳基双电层电容器是至关重要的,他们不仅拥有更高的单位面积比电容量,而且在快速扫描下的表现更加优异.

3.2.2 恒流充放电测试

图6为CAs-1500-K4在不同电流密度下的恒流充放电曲线.从图6可以看到曲线都成对称三角形,表明CAs-1500-K4具有很高的充放电效率.另外,放电开始的瞬间,电压突降很小,表明电极中活性物质与电解液的接触良好,电阻很小,用公式(6)计算,电极内阻在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下仅为 0.4Ω .

$$R = \Delta U / I \quad (6)$$

其中 ΔU 为电压突降, I 为充放电电流.

3.2.3 交流阻抗测试

图7(a)为碳气凝胶及KOH活化碳气凝胶的Nyquist图.从图中可以看到碳气凝胶和KOH活化碳气凝胶具有相似的图谱:高频段成半圆弧状,较高频区成 45° 斜线,低频区为竖直向上的直线.²高频段为电极材料的电阻阻抗特性,从图中可得到CAs-1500、CAs-1500-K4和CAs-1500-K6的高频段阻抗(R_L)分别为 0.16 、 0.14 和 0.15Ω ,表明碳气凝胶及KOH活化碳气凝胶材料具有良好的导电性.较高频段的 45° 斜线表现了电解液离子在多孔碳电极中

图6 CAs-1500-K4在不同电流密度下的恒流充放电曲线
Fig.6 Charge-discharge curves of CAs-1500-K4 at different constant current densities

图7 碳气凝胶电极交流阻抗图谱

Fig.7 AC impedance spectra of CAs

(a) Nyquist plots of EDLCs, (b) capacitance vs frequency.

EDLCs: electrical double-layer capacitors

扩散的 Warburg 阻抗特性。低频区的竖直直线是由电荷饱和控制, 表明电极具有良好的电容行为特性。

图 7(b) 为碳气凝胶及 KOH 活化碳气凝胶的电容-频率响应曲线。从图中可以看到 CAs-1500-K4 拥有最佳的电容-频率响应, 这是由于 KOH 活化增加了材料的 B、C 类孔, 降低了电解离子在电极中的迁移电阻。CAs-1500-K6 在低于 0.25 Hz 的区间内比 CAs-1500 表现出更佳的电容-频率响应特性, 这是由于过度的 KOH 活化只增加材料的微孔, 而这些微孔在高频段具有较大的离子迁移电阻, 所以无法显现出电容特性。

4 结 论

(1) 碳气凝胶及 KOH 活化碳气凝胶材料的孔洞是由纳米碳微球上的微孔、小介孔及纳米碳微球之间的大介孔和大孔组成, 并由此作出了碳气凝胶类材料的微观结构示意图。

(2) 通过循环伏安、恒流充放电、电化学交流阻抗等测试表明, KOH 活化碳气凝胶材料具有优异的电化学性能, 其比电容量在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下达到 $216 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 通过拟合得到了微孔、介孔和大孔的单位面积比电容量, 结果表明微孔的单位面积比电容量小于介孔和大孔的。

References

- (1) Frackowiak, E.; Beguin, F. *Carbon* **2001**, 39, 937.
- (2) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- (3) Lu, X. J.; Dou, H.; Yang, S. D.; Hao, L.; Zhang, F.; Zhang, X. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 2333. [卢向军, 窦辉, 杨苏东, 郝亮, 张方, 张校刚. 物理化学学报, **2011**, 27, 2333.]
- (4) Xue, R.; Yan, J. W.; Tian, Y.; Yi, B. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 2340. [薛荣, 阎景旺, 田颖, 衣宝廉. 物理化学学报, **2011**, 27, 2340.]
- (5) Cai, J. J.; Kong, L. B.; Zhang, J.; Luo, Y. C.; Kang, L. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21, 1509.
- (6) Pekala, R. W.; Farmer, J. C.; Alviso, C. T.; Tran, T. D.; Mayer, S. T.; Miller, J. M.; Dunn, B. J. *Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 74.
- (7) Li, J.; Wang, X. Y.; Wang, Y.; Huang, Q. H.; Dai, C. L.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 19.
- (8) Saliger, R.; Fischer, U.; Herta, C.; Fricke, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 81.
- (9) Xu, Z. J.; Ji, T.; Zhao, L.; Wang, W. Y.; Yang, C. Y.; Gan, L. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 361. [徐子颀, 吉涛, 赵蕾, 王伟衍, 杨春艳, 甘礼华. 物理化学学报, **2012**, 28, 361.]
- (10) Liu, Y. F.; Hu, Z. H.; Xu, K.; Zheng, X. W.; Gao, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24, 1143. [刘亚菲, 胡中华, 许琨, 郑祥伟, 高强. 物理化学学报, **2008**, 24, 1143.]
- (11) Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3639.
- (12) Wang, J. B.; Yang, X. Q.; Wu, D. C.; Fu, R. W.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. *J. Power Sources* **2008**, 185, 589.
- (13) Shi, H. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 1633.
- (14) Wang, J.; Chen, M. M.; Wang, C. Y.; Wang, J. Z.; Zheng, J. M. *J. Power Sources* **2011**, 196, 550.
- (15) Zhuang, X. G.; Yang, Y. S.; Ji, Y. J.; Yang, D. P.; Tang, Z. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, 19, 689. [庄新国, 杨裕生, 嵇友菊, 杨冬平, 唐致远. 物理化学学报, **2003**, 19, 689.]
- (16) Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebl, M. M. *Aerogels Handbook*; Springer: New York, 2011; pp 813–826.
- (17) Pekala, R. W. *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221.
- (18) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. *Science* **2006**, 313, 1760.
- (19) Kiyohara, K. J.; Sugino, T. S.; Asaka, K. J. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 144705.
- (20) Barbieri, O.; Hahn, M.; Herzog, A. *Carbon* **2005**, 43, 1303.
- (21) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P. L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2730.