

分类号：TM242

密 级：公开

学校代码：10363

学 号：2220220106



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

《螺旋碳纤维基电极材料的制备及其

电化学性能研究》

论 文 作 者

李艺佳

校 内 导 师

王志俊

校 外 导 师

王伟

专业学位类别

材料与化工

研究方向（领域）

能源材料

论文提交日期：2025 年 5 月 10 日

分类号：TM242

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220106

螺旋碳纤维基电极材料的制备及其电化学性能研究

Preparation and Electrochemical Properties of Spiral Carbon Fiber-Based Electrode Materials

学生姓名：_____李艺佳_____

指导教师：_____王志俊_____

校外导师：_____王伟_____

专 业：_____材料与化工_____

研究方向：_____能源材料_____

论文答辩日期：_____2025 年 5 月 10 日_____

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李艺佳

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学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。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李艺佳

日期：2025 年 5 月 10 日

指导教师签名：王杰俊

日期：2025 年 5 月 10 日

螺旋碳纤维基电极材料的制备及其电化学性能研究

摘 要

在能源危机与环境压力下,发展高效储能技术是实现可持续发展的关键。超级电容器凭借高功率密度、长循环寿命等优良特性,在新能源汽车、可再生能源存储和便携式电子设备等领域得到广泛应用。然而,现有超级电容器电极材料存在成本较高等问题。生物质螺旋碳纤维(SC)来源广泛、成本低廉,具有独特电子传输通道,能够有效弥补现有电极材料的不足,并且具备良好的机械稳定性,是理想的电极材料载体。然而,螺旋碳纤维复合材料的机理与界面调控尚缺乏系统性,尤其是功能材料与螺旋碳纤维的复合机制亟待深入研究。

本研究基于新型的生物质模板法制备了螺旋碳纤维基电极材料并对其电化学性能展开系统研究。通过引入不同功能材料,如还原氧化石墨烯(rGO)、聚苯胺(PANI)以及双金属氧化物($\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$),设计了多种复合材料。研究表明,螺旋碳纤维基复合材料在电荷传输和离子扩散等方面的优化,极大地提升了其电化学特性。具体研究内容如下:

(1) 通过生物质转化法结合水热合成工艺,制备了螺旋碳纤维/还原氧化石墨烯复合材料。探讨了 SC/rGO 不同质量比、不同水热时间以及不同水热温度对复合材料微观结构和电化学性能的影响。实验结果表明当 SC/rGO 质量比为 1/0.25、反应时间为 10 h、温度为 180 °C 时,其复合材料在 1 A/g 电流密度下比电容达到 274.2 F/g。

(2) 采用原位聚合法制备了 SC/PANI 复合材料, 并系统地研究了不同反应时间及苯胺/过硫酸铵摩尔比对复合材料微观结构和电化学性能的影响。研究表明, PANI 的引入通过提供赝电容效应显著提升了材料的电化学性能。当苯胺与过硫酸铵摩尔比为 4/1, 反应时间为 12 h 时, SC/PANI 复合材料在 1 A/g 电流密度下, 比电容可达到 443.9 F/g, 展现出卓越的电容性能。

(3) 通过两步水热法可控构筑螺旋碳纤维/金属氧化物多元复合材料(SC/CoMoO₄、SC/NiCo₂O₄、SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄), 并进一步探索了复合材料微观结构与电化学性能之间的关系。研究发现在 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料中, 多元金属间的电子协同效应优化了电极材料的电荷转移能力, 使得该复合材料在 1 A/g 电流密度下比电容提升至 522 F/g。同时, 电荷转移阻抗显著降低, 表现出优异的电荷传输能力。

关键词: 超级电容器, 电极材料, 螺旋碳纤维, 导电聚合物, 金属氧化物

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SPIRAL CARBON FTBER-BASED ELECTRODE MATERIALS

ABSTRACT

Under the energy crisis and environmental pressure, developing efficient energy storage technology is the key to achieving sustainable development. Ultracapacitors are widely used in new energy vehicles, renewable energy storage, and portable electronic devices due to their excellent characteristics, such as high power density and long cycle life. However, the existing supercapacitor electrode materials have problems, such as high cost. Biomass spiral carbon fiber (SC) is an ideal carrier for electrode materials because of its wide source, low cost, unique electron transport channels, ability to make up for the shortcomings of existing electrode materials effectively, and good mechanical stability. However, the mechanism and interface regulation of spiral carbon fiber composites are still lacking a systematic study, especially the composite mechanism of functional materials and spiral carbon fibers needs to be studied in depth.

In this study, spiral carbon fiber-based electrode materials were prepared based on a novel biomass template method, and their

electrochemical properties were systematically investigated. Various composites were designed by introducing different functional materials, such as reduced graphene oxide (rGO), polyaniline (PANI), and bimetallic oxides ($\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$). It is shown that the optimization of the spiral carbon fiber-based composites in terms of charge transport and ion diffusion greatly enhances their electrochemical properties. The details of the study are as follows:

(1) Spiral carbon fiber/reduced graphene oxide (SC/rGO) composites were prepared by the biomass template method combined with a hydrothermal synthesis process. The effects of different mass ratios of SC/rGO, different hydrothermal times, and different hydrothermal temperatures on the microstructure and electrochemical properties of the composites were investigated. The experimental results show that when the mass ratio of SC/rGO is 1/0.25, the reaction time is 10 h, and the temperature is 180 °C, the specific capacitance of the composite reaches 274.2 F/g at 1 A/g current density.

(2) SC/PANI composites were prepared by in situ polymerization, and the effects of different reaction times and aniline/ammonium persulfate molar ratios on the microstructure and electrochemical properties of the composites were systematically investigated. The results showed that the introduction of PANI significantly enhanced the electrochemical properties of the materials by providing an artefactual capacitance effect. When the

molar ratio of aniline to ammonium persulfate is 4/1 and the reaction time is 12 h, the specific capacitance of SC/PANI composites can reach 443.9 F/g at a current density of 1 A/g, which exhibits excellent capacitive performance.

(3) Helical carbon fiber/metal oxide multi-composites (SC/CoMoO₄, SC/NiCo₂O₄, SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄) were controllably constructed by a two-step hydrothermal method, and the relationship between the microstructure of the composites and electrochemical properties was further explored. It was found that in the SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ composites, the electronic synergistic effect between the polymetals optimized the charge transfer capability of the electrode materials, which led to the enhancement of the specific capacitance of the composites up to 522 F/g at a current density of 1 A/g. At the same time, the charge transfer impedance was significantly reduced, which demonstrated an excellent charge transfer capability.

Li Yijia (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Wang Zhijun

KEY WORDS: supercapacitors, electrode materials, spiral carbon fiber, conducting polymers, metal oxides

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 超级电容器分类及其储能机理	2
1.2.1 双电层电容器	2
1.2.2 赝电容器	3
1.2.3 混合超级电容器.....	4
1.3 超级电容器电极材料研究现状	5
1.3.1 碳材料.....	6
1.3.2 导电聚合物	7
1.3.3 金属氧化物	8
1.4 螺旋碳纤维材料	9
1.4.1 螺旋碳纤维材料概述.....	9
1.4.2 螺旋碳纤维材料制备	10
1.4.3 螺旋碳纤维材料应用	13
1.4.4 螺旋碳纤维基复合材料	14
1.5 研究意义与研究内容.....	14
1.5.1 研究意义	14
1.5.2 研究内容	15
第 2 章 实验材料与方法	17
2.1 实验试剂及仪器	17
2.1.1 实验原料与试剂.....	17
2.1.2 实验仪器	18
2.2 材料制备方法	18
2.2.1 螺旋碳纤维的制备方法	18

2.2.2 氧化石墨烯制备方法.....	18
2.2.3 聚苯胺制备方法.....	19
2.3 材料表征方法	19
2.3.1 扫描电子显微镜(SEM).....	19
2.3.2 X 射线衍射仪(XRD).....	19
2.3.3 X 射线光电子能谱仪(XPS)	20
2.3.4 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR).....	20
2.3.5 拉曼光谱仪(Raman).....	20
2.3.6 比表面及孔径分析仪(BET).....	20
2.4 电化学性能测试方法.....	20
第 3 章 SC/rGO 复合材料的电化学性能研究.....	22
3.1 引言	22
3.2 实验部分	22
3.2.1 实验材料	22
3.2.2 样品制备	23
3.2.3 结构表征与电化学测试.....	23
3.3 实验结果与讨论	24
3.3.1 SC/rGO 不同质量比对其微观结构及性能影响	24
3.3.2 不同水热时间对 SC/rGO 微观结构及性能影响	29
3.3.3 不同水热温度对 SC/rGO 微观结构及性能影响	32
3.4 本章小结	34
第 4 章 SC/PANI 复合材料电化学性能研究	36
4.1 引言	36
4.2 实验部分	37
4.2.1 实验原料	37
4.2.2 样品制备	37
4.2.3 结构表征与电化学性能测试	38
4.3 实验结果与讨论	38
4.3.1 不同反应时间对 SC/PANI 微观结构及性能影响	38

4.3.2 AN/APS 不同摩尔比对 SC/PANI 微观结构及性能影响	47
4.4 本章小结	52
第 5 章 SC/金属氧化物复合材料电化学性能研究	54
5.1 引言	54
5.2 实验部分	55
5.2.1 实验材料	55
5.2.2 样品制备	55
5.2.3 结构表征与电化学性能测试	56
5.3 实验结果与讨论	56
5.3.1 SC/CoMoO ₄ 复合材料的微观结构及性能分析	56
5.3.2 SC/CoMoO ₄ @NiCo ₂ O ₄ 复合材料的微观结构及性能分析	61
5.4 本章小结	70
第 6 章 结论	71
参考文献	72
攻读硕士学位期间的科研成果	89
致谢	90

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着全球能源结构加速向低碳与可持续方向转型，以风光发电为核心的清洁能源系统已成为不可替代的发展路径。此类可再生能源的间歇性与波动性导致其稳定性差，亟需高效、可靠的储能技术作为能量缓冲与调节的关键环节^[1-4]。此外，电动汽车、智能电网、可穿戴电子等新兴领域对储能器件提出了长循环寿命的要求，以便实现快速充放电并支持设备的长期稳定运行^[5-8]。

尽管传统锂离子电池具备较高的能量密度，但其功率密度相对较低，这使得它在一些高功率需求场景中难以满足实际应用要求^[9]。相比之下，超级电容器凭借其独特的储能机制，利用双电层物理吸附效应和赝电容法拉第反应协同完成电荷存储。这种机制使得超级电容器能够呈现超快的动态响应特性、超高的功率密度，并且具备长循环寿命^[10]，成为填补电池与电容器性能鸿沟的理想选择^[11]。典型电化学储能体系的储能密度与功率输出特性 Ragone 曲线如图 1-1 所示，超级电容器在功率密度与循环稳定性两个维度较其他电池展现出显著的性能优势^[12]。目前超级电容器仍然存在能量密度相对较低、成本较高、性能不够稳定等问题^[11]。作为超级电容器的核心组成部分，电极材料将直接决定其整体性能。因此，研发高性能、低成本且环保的电极材料成为解决能源问题的关键。

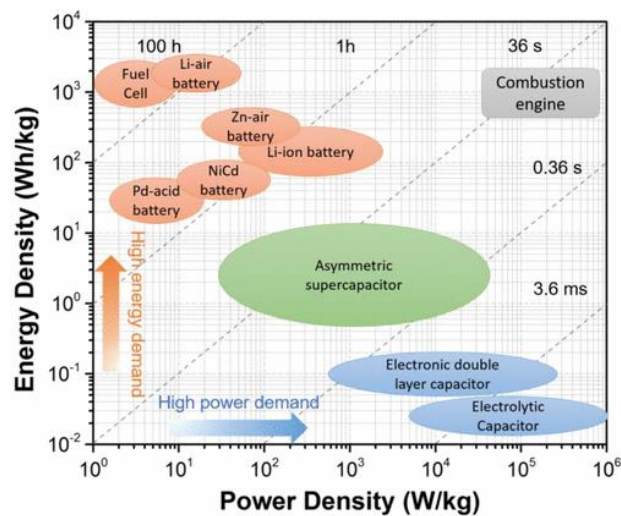


图 1-1 典型电化学储能体系的储能密度与功率输出特性 Ragone 曲线分析^[12]

1.2 超级电容器分类及其储能机理

依据电荷存储机制的差异性，依据电荷存储机制差异，超级电容储能体系可划分为双电层型(EDLC)、赝电容法拉第型(Pseudocapacitor)与混合型超级电容器(HSC)三大体系^[13]。双电层储能体系依托固液界面双电层的非氧化还原物理吸附机制实现电荷的非氧化还原存储；相比之下，赝电容储能机理依托于电极表面发生的赝电容型法拉第氧化还原反应；而混合型超级电容器通过协同耦合双电层物理吸附与赝电容反应两种储能机制，结合了两者的优势^[14,15]。

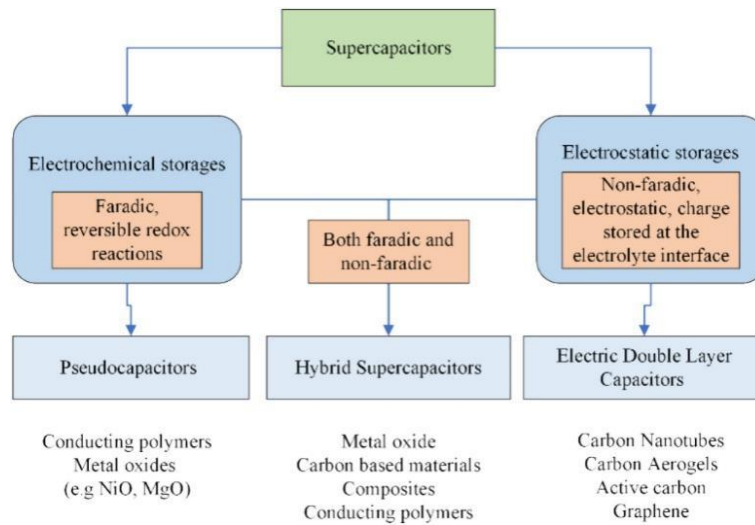


图 1-2 超级电容器分类^[15]

1.2.1 双电层电容器

双电层储能体系(EDLC)依托电极/电解液界面双电层效应实现电荷存储，其典型构型由极化电极与电解质构成的三电极体系组成^[16]。在 EDLC 器件中，鉴于高比表面积特性对电荷存储容量的提升效应，电极基底材料优选多孔碳基功能材料，典型代表包括活性炭(AC)、碳纳米管(CNTs)及石墨烯(Graphene)等具有分级孔隙结构的先进碳质材料。此类超级电容器的能量储存机制基于双电层的物理吸附原理：在充电阶段外电路提供电子流，电子通过外电路传导路径实现由阳极活性材料向阴极集流体的定向传输过程。同时，在电化学极化效应驱动下，电解液中阴离子通过静电吸附作用富集于正极界面，而阳离子受电场力作用定向迁移至负极表面，由此在固液界面形成具有空间电荷分布特征的双电层构型，完成电荷的存储过程；在放电过程中，受电位差驱动电极表面吸附态离子发生脱附并解离至电解液本体，完成能量释放过程。由于 EDLC 基于物理静电吸附机制实现

电荷存储，其电荷存储过程不伴随氧化还原反应，从而展现出较高的功率密度和优越的循环寿命^[17]。如图 1-3 所示，双电层电容器在活性炭电极两侧依靠静电引力建立双电层。在外部电源的驱动下，离子吸附至电极表面，形成带电状态。当电能释放时，存储的电荷通过电路释放。

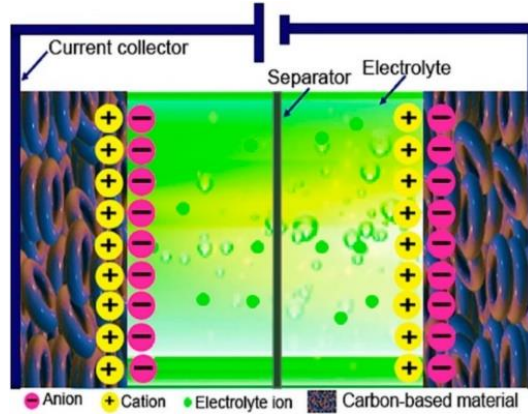


图 1-3 EDLC 储能机理^[16]

尽管双电层电容器展现出高功率密度、优越的循环稳定性以及环保特性，但其能量密度相对较低、电压稳定性受限且成本较高，因此在高能量密度需求的应用场景中存在一定限制。未来，随着新型碳材料的开发和电极结构的优化，双电层电容器的性能有望进一步提升，从而拓展其应用范围。

1.2.2 赝电容器

作为一类创新储能元件，赝电容器的工作机制与传统的双电层电容器存在显著差异，主要体现在其能量存储机理的独特性上。其储能性能的根本来源在于电极材料内氧化还原活性成分的电化学交互作用，在此过程中，当电极界面经历可逆的法拉第反应时，实现了电荷的转移与存储。通过活性离子在电极界面的吸附与脱附过程实现能量的存储与释放^[18]。

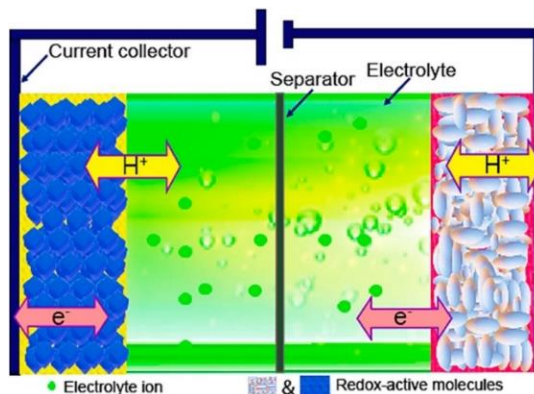


图 1-4 赝电容器储能机理^[16]

赝电容器储能机理如图 1-4 所示，其优异的储能性能主要源于电极材料所具备的高比电容和高能量密度。这些特性使得赝电容器在能量存储应用中表现出色。不同于依赖物理吸附的双电层储能，赝电容器通过法拉第反应在电极材料表面及内部存储电荷，从而显著提高能量密度^[19]，产生赝电容的三种不同氧化还原机制如图 1-5 所示。赝电容材料主要由以下三类构成：

- (1) 过渡金属基无机化合物：高理论容量的氧化物(RuO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 等)、二维插层特性的硫族化合物(如 MoS_2)及氮化物(如 VN)；
- (2) 层状金属氢氧化物(如 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$)；
- (3) 本征导电高分子(聚苯胺/ PANI 、聚吡咯/ PPy)等氧化还原活性有机材料^[20]。

由于赝电容器依赖法拉第反应，其能量存储效率较高，比电容显著优于 EDLC。然而，赝电容器的充放电速度通常略低于 EDLC，且循环寿命可能受材料稳定性影响。通过材料设计与改性(如纳米化和复合化)，赝电容器的性能不断提升，该材料体系凭借其优异的能量存储特性与可调控的电化学行为，在先进能源存储系统及智能电化学器件领域显示出重要工程应用价值^[21]。

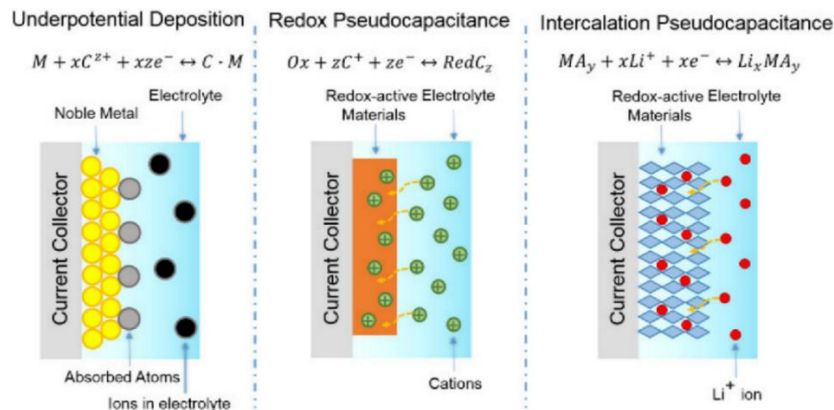


图 1-5 产生赝电容的三种不同氧化还原机制^[16]

1.2.3 混合超级电容器

混合超级电容器融合了双电层电容器的界面电荷存储特性和赝电容器的法拉第反应储能机制，以此克服了单一储能原理的限制，实现了更高效能的电能存储与释放过程^[22]。具体而言，EDLC 的局限性在赝电容器中得以克服，反之亦然。该储能体系普遍采用锂插层活性材料与多孔碳基体的复合结构设计，分别通过插层赝电容机制及物理吸附主导的双电层效应实现协同储能。图 1-6 为混合电容器的储能机理。混合储能体系通过协同储能机制将储能密度提升至传统 EDLC 的

3-4 倍，并保持 5-10 kW/kg 的高功率输出特性。相较于传统对称结构电容器，该器件在额定电压与比能量等关键性能指标上均展现出显著优势，因此更适用于高功率和高能量需求的应用场景^[23]，但其性能仍受电极材料的限制。

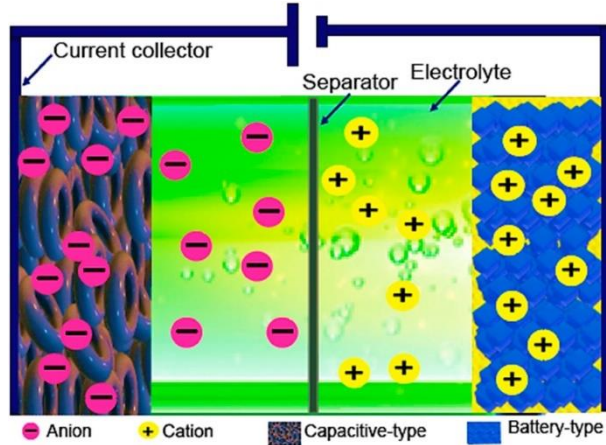


图 1-6 混合电容器储能机理^[16]

系统研究表明，电解液组分的优化设计对提升电化学储能器件的综合性能具有决定性作用。通过筛选适配的电解液组分，储能装置的能量密度、功率输出能力及循环寿命等核心参数均获得显著改善。在设计混合超级电容器时，需要综合考虑电极材料与电解质的协同作用，以优化性能并确保长期稳定性。这也是当前混合超级电容器研究的重点方向之一。

1.3 超级电容器电极材料研究现状

在决定电化学储能器件综合性能的关键要素中，电极体系的结构设计与组分调控被认为是决定性因素。研究表明，优化电极材料的微观形貌与表面特性可有效改善储能装置的比容量、储能效率及循环寿命，这对开发高性能螺旋碳纤维基复合电极体系具有重要意义^[24]。具有显著比表面积的电极材料能够生成更加丰富多样的活性位点，从而显著提升其催化性能与电化学反应效率。系统研究证实，开发具有协同优化表面特性与结构参数的先进电极体系，是突破储能技术瓶颈的关键路径。实验数据表明，通过精准调控材料的介观形貌(如多级孔道配置)、本征导电网络及界面稳定特性，可显著提升储能器件的能量存储效率与使用寿命，这对新型电化学储能器件研发具有重要战略价值。现阶段研究进展显示，基于碳基复合材料、导电高分子体系及过渡金属氧化物构筑的三维电极结构，已成为该领域的主要技术路线^[25,26]。

1.3.1 碳材料

作为极具应用潜力的储能材料，碳基材料因其优异的电导率、良好的机械稳定性、突出的比表面积特性以及丰富的孔隙结构特征，在能量存储技术中展现出广泛的应用前景。在新型储能器件研究领域，碳质功能材料体系呈现多元化发展格局，涵盖二维石墨烯片层、一维碳纳米管阵列、多孔活性炭及生物质前驱体衍生碳材料等典型代表^[27]。然而，单一碳材料的电化学活性较低，储能性能的提升往往受其固有特性的限制。为此，研究人员采用复合改性策略，将碳材料与其他功能性材料结合^[28]，能够大幅增强其电化学性能，同时拓展其在高性能储能装置中的应用前景。

(1) 石墨烯

作为典型二维碳质晶体材料，石墨烯由 sp^2 杂化碳原子构成的六方晶格结构组成，兼具突出的导电特性、优异的力学性能等优势，在微型化超级电容器电极与柔性储能器件领域展现出重要应用价值^[29]。石墨烯的独特特性可在电极界面实现高效电荷传输与快速离子扩散，从而显著提升储能器件的电化学性能。Padi 等人^[30]将改性石墨烯作为电极材料，当电流密度为 2 mA/cm^2 时，该材料呈现出 197.22 mF/cm^2 的优良面积电容性能。在经过 7500 个充放电周期后，其电容保持能力维持在完全百分比水平。Zhang 等人^[31]通过一锅水热法成功合成 $\text{FL-MoS}_2@\text{rGO}$ 复合材料，其结构如图 1-7 所示。当电流密度提升至 1 A/g 时，该电极材料测得 346.1 F/g 的比电容值，同时展现出 57.2% 的优异倍率特性。更值得注意的是，经历 10,000 次恒流充放电循环后，其容量保持率仍可达到 99.1%，展现出卓越的循环稳定性。Kumar 等人^[32]采用水热法合成了还原氧化石墨烯 (HRGO) 电极材料。当电流密度处于 1 A/g 时，该物质展现出高达 262 F/g 的比电容，在功率密度为 600 W/kg 的条件下，其能量密度可达 15 Wh/kg 。经由 2000 次充放电周期后，该电池系统展现了显著的循环稳定性，保持了高效能的性能水平。在超级电容器领域内，石墨烯及其复合材料因其显著的比表面积优势及独特的界面特性，展现出卓越的应用前景与潜力。

(2) 碳纳米管(CNT)

作为一维纳米碳质材料，碳纳米管(CNTs)由 sp^2 杂化碳原子按特定手性矢量卷曲形成的石墨烯管状结构构成，其直径处于 $0.4\text{-}100 \text{ nm}$ 范围，展现出独特的物

理与化学性质。它由碳原子以六边形蜂窝状布局排列而成，具有卓越的导电性、机械强度和独特的多尺度孔隙结构^[33]。CNT 的表面缺陷及官能团(如羧基、氨基等)在增强其赝电容效应方面起到了重要作用，这种效应允许通过快速氧化还原反应储存更多电荷，而不仅依赖传统的双电层电容机制^[34]。通过引入表面官能团，CNT 电极材料的表面活性及其电荷存储能力可通过特定的改性策略得以显著提升。研究表明，CNT 与其他功能性材料的复合可以显著提升电极的整体性能。例如，Deshmukh 等人^[35]研究了由多壁碳纳米管(MWCNT)和磷酸钴铁($\text{Co}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$)组成的复合电极材料，其在 5 mV/s 的扫描速率下实现了 3320 C/g 的比容量，即使在经过 5000 循环后仍保持 87% 的稳定性。这表明，CNT 复合材料在提升电极比容量与循环寿命上表现出明显的优势，为高效能储能设备的设计开辟了多种可能性。

(3) 活性炭

活性炭因其高比表面积、可调节孔隙结构展现出低成本的优势，成为商业化程度最高的碳基材料之一。活性炭的比表面积通常为 1000-3000 m^2/g ，通过双电层电容机制为电荷存储提供了大量位点，从而在超级电容器中实现了良好的能量存储性能与功率响应特性^[36]。例如，Dong 等人^[37]通过碳化过程与氢氧化钾活化技术，成功合成了一种具有优异性能的活性炭材料。其中，CAC700-4 在电流密度为 1 A/g 的条件下，比电容可达 260 F/g。以 CAC700-4 作为电极材料组装的 CAC700-4//CAC700-4 对称超级电容器，当功率密度为 250 W/kg 时，能量密度为 14.3 Wh/kg，此外经 10,000 次循环测试后，电容保持率仍高达 95.5%。这些研究结果进一步确立了活性炭在超级电容器电极中的核心地位，特别是在循环寿命和成本效益方面具有显著优势。

1.3.2 导电聚合物

导电聚合物因其可调节的电导率、优异的氧化还原活性以及环境友好的特性，已成为超级电容器正极材料研究的热点^[38]。这些特性主要源自聚合物主链中的离域 π 电子，它们能够有效促进电子传输并增强可逆氧化还原反应。因此，导电聚合物在提升超级电容器储能容量和电化学性能方面展现出显著优势^[39]。

(1) 聚苯胺(PANI)

聚苯胺(PANI)凭借其可逆的氧化还原特性、较高的理论质量比容量以及可控

的制备成本优势,在储能器件电极构筑领域获得学术界的普遍认可。其不仅通过赝电容贡献机制实现高效电荷存储,同时其分子链结构的可设计性为性能优化提供了独特路径,这种综合优势使其成为高性能超级电容器开发的优选材料^[40]。PANI 基超级电容器充放电机理示意图如 1-10 所示,这种特性能够在电极与电解质界面处有效促进电荷存储,从而提高能量储存容量和功率密度。Cui 等人^[41]通过将龙眼壳衍生的多孔碳用作原位聚合聚苯胺纳米粒子的基底,成功合成了一种创新的复合电极材料。当电流密度处于 0.5 A/g 时,在此电流密度条件下呈现出 486 F/g 的高比电容,彰显出卓越的电化学特性。此外, Du 等人^[42]通过以芹菜为前驱体,采用活化、聚合和碳化方法合成了氮掺杂分级多孔碳材料。当电流密度为 1 A/g 时,该复合电极材料于 1 M H₂SO₄ 电解质里展现出 402 F/g 的高比电容特性,该电极体系在完成 10,000 次恒流充放电循环测试后,其容量保持率仍维持在 97% 的高水平,展现出优异的循环耐久特性。这些研究结果表明,通过与多孔碳基底复合, PANI 的电化学性能得到了显著提升,在高性能储能器件的应用中具有巨大潜力。

(2) 聚噻吩(PTh)和聚吡咯(PPy)

聚噻吩(PTh)和聚吡咯(PPy)作为本征型导电高分子的研究热点,凭借其可调的赝电容特性和快速电荷传输动力学优势获得广泛关注。与 PANI 类似,这两种聚合物均通过其主链中的 π 电子实现可逆氧化还原反应,从而产生显著的伪电容效应,使得储能能力远高于传统的双电层电容^[42,43]。PTh 和 PPy 的电化学性能可以通过调节其聚合物链长、掺杂水平和形态等参数进一步优化。可掺杂不同的阴离子以改变聚合物的电化学特性,提升其电荷转移速率和容量。这类高分子材料体系不仅展现出优异的力学柔顺性和化学耐受性,其分子链构象可调性与电极界面相容性特征更使其在柔性储能器件构筑中具有重要技术价值^[44]。

1.3.3 金属氧化物

金属氧化物因其卓越的电化学活性以及所展现的赝电容特性,在新型储能系统开发、高效催化转化体系构建以及智能传感界面构筑等前沿领域发挥着重要技术支撑作用。金属氧化物相比碳材料和导电聚合物具有更优异的电化学特性,其核心优势在于能够借助赝电容机制实现较高的法拉第电容值,从而显著增强电荷储存性能^[45]。作为典型的赝电容材料体系,过渡金属氧化物体系涵盖具有层状结

构特性的氧化镍(NiO)、尖晶石构型的四氧化三钴(Co_3O_4)及隧道结构的二氧化锰(MnO_2)等高性能储能活性材料, 这些材料凭借其丰富的氧化还原反应位点、较高的比容量以及良好的化学稳定性, 在高性能储能设备中展现出重要价值。

金属氧化物的显著优势在于其通过赝电容机制存储电荷, 从而实现快速的法拉第反应与高效的电荷输运协同机制。金属氧化物材料通常表现出良好的循环稳定性和较高的功率密度, 尤其适用于高倍率放电和短时间充放电的应用场景^[46], 然而, 金属氧化物通常存在固有的低导电性以及因体积变化引起的循环稳定性减少等问题。为了克服这些问题, 研究人员探索了多种方法, 包括优化材料结构和开发复合材料, 以提升其综合性能。例如, Redekar 等人^[47]通过两步化学法在泡沫镍基底上构建了锰钴氧化物(MCO)和聚噻吩(PTh)复合电极材料 MCO/PTh, 在电流密度为 20 mA/cm^2 时, 比电容为 1643.08 F/g 。在进行了 5000 次循环操作后, 该电容器展现出 98% 的电容保持率。Bouzina 等人^[48]通过一步水热法将碳材料与金属氧化物相结合, 制备的 rGO-PDA- Co_3O_4 电极材料在扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 经过 3000 次循环充放电操作, 所研究的样品展现了卓越的循环稳定性。

超级电容器电极材料的研究近年来取得了显著进展, 主要集中在提高比电容、能量密度、功率密度及循环稳定性方面。但是当前对于超级电容器电极材料研究仍存在以下问题: 尽管超级电容器具有较高的功率密度, 但其能量密度相对较低, 远低于传统锂离子电池。这一问题主要源于电极材料的电化学性能和结构设计的局限性, 亟需开发新型材料以提高能量存储能力。此外, 许多超级电容器电极材料, 如活性炭、金属氧化物和导电聚合物, 虽然具有较高的比电容, 但其导电性和化学稳定性仍存在不足, 尤其在长时间循环使用后, 电极材料易出现结构衰退, 导致性能衰减。电极材料的表面和界面性质对超级电容器的整体性能具有重要影响。尽管近年来的研究在材料设计上有所突破, 但电极与电解液之间的界面反应、离子扩散速度及电荷储存机制仍然需要进一步深入探索, 以优化整体性能。

1.4 螺旋碳纤维材料

1.4.1 螺旋碳纤维材料概述

螺旋碳纤维作为一种新型的 3D 碳纳米材料, 具有独特的弹簧状螺旋结构, 因其独特的固有特性引起了研究人员广泛关注^[49-51]。相较于传统碳材料, 螺旋碳

纤维因独具三维螺旋结构,展现出较大比表面积、其卓越的导电性能及离子迁移速率的快速特性等显著特征^[52,53]。在超级电容器的应用中,这些卓越特性显著提升了电极材料的能量存储密度和功率输出能力^[54,55]。1953年,Davis等人^[56]在CO催化裂解耐火砖表面的过程中首次发现螺旋状碳纤维。自此,各种形式的螺旋碳材料相继被合成并广泛研究。螺旋状碳纤维凭借自身具备的低密度、出色的比强度、良好耐热性、较低热容以及化学稳定性特点,在电磁吸波、储能和传感器等领域显示出巨大潜力^[57]。其螺旋形貌有助于电解液离子快速扩散至电极内部,进而减小电子与离子传输的阻力,显著增强材料的电化学特性。这些特性使螺旋碳纤维成为超级电容器电极材料的重要研究方向^[58]。

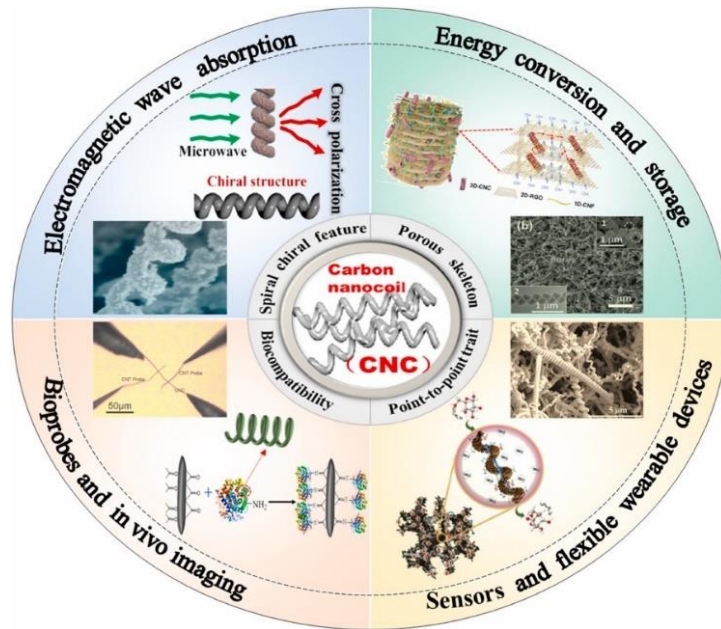


图 1-7 不同螺旋碳纤维材料的结构与应用^[49]

1.4.2 螺旋碳纤维材料制备

螺旋碳纤维作为一种新型碳基功能材料,其独特的螺旋形貌与多级孔隙结构赋予其在储能领域显著的应用潜力^[59,60]。近年来,围绕螺旋碳纤维的制备工艺优化与功能化应用研究取得了重要进展,但仍面临诸多挑战,螺旋碳纤维常见的制备方法如下^[61]:

(1) 化学气相沉积法(CVD)

化学气相沉积法(CVD)作为螺旋碳纤维制备的关键技术手段,在该制备过程中,碳源、催化剂以及促进剂等多种要素,均会对最终所获螺旋碳纤维的形貌特

征与结构特性产生作用^[62,63]。在螺旋碳纤维的生产技术中,乙炔气体通常被公认为理想材料,因其于相对较低温度下,借助热催化裂解手段便能获取目标产物。此外,在具备合适的催化剂及反应条件下,部分其他碳氢有机化合物同样能够用于螺旋碳纤维的合成。例如 Jin 等人^[64]以酒石酸铜为催化剂,通过一步化学气相沉积工艺,在温度不超过 500 °C 的条件下成功制备出具有螺旋形貌的碳纤维(HCNFs)。在 280 °C 条件下,获得了直径为 100-400 nm 的直纤维,在较高温度下可以合成 HCNFs,在 480 °C 条件下,线圈直径为 100 nm,纤维直径为 80 nm。代等人^[65]报道的化学气相沉积法制备锂离子电池负极材料,通过乙炔碳源与酒石酸铜催化前驱体的协同作用,成功构筑具有螺旋形貌的纳米碳纤维。在多次充放电循环后电容保持率高达 98%,比容量保持在 400 mAh/g 以上,表明螺旋结构有助于提升锂离子电池的性能。

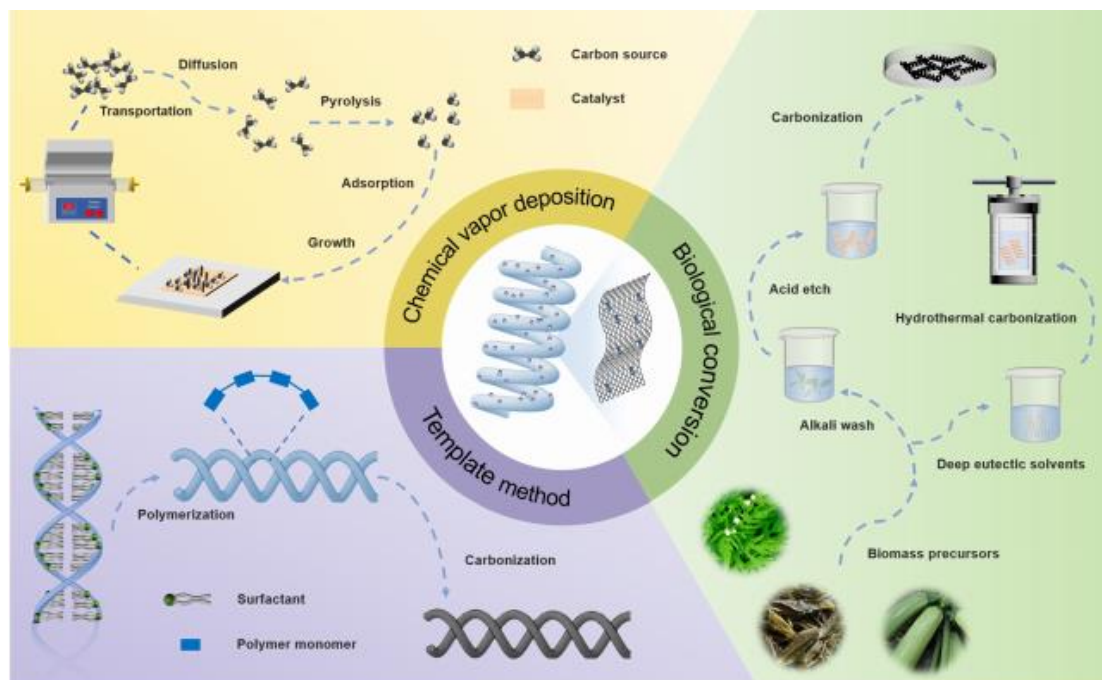


图 1-8 螺旋碳纤维材料制备流程图

(2) 模板法

模板法是一种基于结构导向原理的纳米材料可控合成策略,在螺旋碳纤维材料制备中展现出独特优势^[66]。该方法通过模板载体与目标材料间的空间限域作用,引导前驱体在模板表面发生物理/化学沉积,最终经模板脱除获得预定形貌的纳米结构。根据模板材料特性差异,可分为硬模板法和软模板法两大类:硬模板法采用具有刚性骨架的无机材料(如碳基材料、二氧化硅、聚倍半硅氧烷等)作

为牺牲模板^[67]；软模板法则利用两亲性分子通过自组装形成的动态超分子聚集体作为结构导向剂^[68]。Wang 等人^[69]以手性表面活性剂 C18-L/D/DL-Glu 自组装过程中形成的螺旋胶束为模板，得到了螺旋聚吡咯。随后，铁离子的空轨道和聚吡咯上氮原子的孤电子对之间的相互作用将铁引入聚吡咯中。此外，硫也通过铁离子和硫之间的相互作用引入聚吡咯中。在惰性气氛中热解含 Fe/S 的聚吡咯得到 FeNS/Fe₃C-HCSs。Liu 等人^[70]首先通过退火具有螺旋形态的 PPy 前体获得了 HCSs。之后，通过在 HCSs 上沉积 Co(NO₃)₂ 并在高温下烧结，获得了钴掺杂的 L/D/DL-CCNT 电催化剂。Co 在 HCSs 表面的原子分散更有利，更多暴露的活性位点参与电催化。

尽管通过聚合物前驱体的高温热解已成功制备多种碳基材料，但软模板法所得螺旋碳纤维普遍呈现双螺旋纳米纤维形貌，其形成机理研究仍存在不足。现有模板种类有限且普适性不足，亟需开发新型功能化模板体系。此外，现有合成路线存在产率偏低、工艺复杂等问题，严重制约其规模化应用。未来突破方向应聚焦于模板-前驱体界面作用的精准调控，以及发展绿色高效的模板脱除新方法。

(3) 生物转化法

生物质能因其可再生性、环境友好性和资源丰富性，被广泛视为可持续能源体系的重要组成部分^[71]。近年研究表明，木材、花粉颗粒、椰壳、竹材等植物基生物质经定向转化可制备具有特定形貌的功能碳材料，在催化剂载体、吸附介质、储能电极等领域展现出独特优势^[72]。螺旋结构在自然界中丰富，在大多数被子植物的茎和叶中都可以找到螺旋微结构。使用这些螺旋导管作为制造特定结构的模板为大规模和可重复制备 SC 提供了一种新的方法^[73]。基于生物质模板的 SC 合成策略主要有以下几种技术路径：Zheng 等人^[74]开发了无催化剂合成新方法，通过对废茶叶进行化学分解-超声冷凝联用技术提取高纯度螺旋导管，经焦化-化学活化两步处理成功制备出多孔螺旋碳结构，并完整保留了生物模板的螺旋形貌特征。Zhu 等人^[75]通过将螺旋纤维(HV)作为生物模板，通过无催化剂策略合成了 HCF，并通过 KOH 活化进一步获得了螺旋多孔活性炭纤维(HPACFs)。HPACFs 的制备工艺如图 1-13 所示，该材料具有高比表面积(3124 m²/g)以及发达的孔隙结构，显著改善了电解质离子和电子的迁移性能。Wang 等人^[76]则建立碱酸协同处理法，将植物叶片经沸腾碱液浸渍和酸处理获得螺旋导管模板，后续碳化制得

的HCSs不仅完整复制生物模板的螺旋构型,更保留了丰富的含氧官能团及高 sp^3 碳含量。这些表面官能团与碳基体缺陷位点的协同作用,可有效锚定金属/非金属杂原子,优化活性位点分布并加速界面传质过程。王等人^[77]提出的生物模板法,选用植物叶片中的天然螺旋导管(SVs)作为结构模板,经水热合成结合高温碳化工工艺成功构筑了 Eu^{3+} /HCFs复合体系。发光性能测试显示,在317 nm激发条件下,复合材料的354 nm特征发射峰强度显著提升。碳基质与 Eu^{3+} 离子间存在有效的能量传递机制,这种主-客体相互作用为调控材料发光特性提供了新途径。

生物转化法最大的优点是成本低、简单,通过生物转化法获得的SC的形态也是独特的。生物转化转化的HCSs纤维直径较大,有时可达数微米,但生物质衍生的螺旋碳纤维的复杂组成阻碍了对其机理的深入研究。生物转化合成螺旋碳纤维是一种相对较新的方法,还没有被深入研究,尽管在生物材料的选择上存在一定的局限性,但它以其特殊的优势显示出巨大的应用潜力^[54,78]。

1.4.3 螺旋碳纤维材料应用

作为新型储能材料体系,螺旋碳纤维的三维网络架构通过其本征的螺旋拓扑构型,不仅呈现出显著的表面积特性与高效的载流子迁移效率,更表现出优异的化学耐受性,显著提升了电极材料的界面反应动力学特性^[79]。近年来,研究者运用多种手段研究螺旋碳纤维在电极材料中的用途,以提升其电化学特性。尽管螺旋碳纤维表现出优异的储能性能,但受限于碳材料的理论电容量,其性能优化仍是研究热点^[80,81]。目前,常用的改性策略包括物理活化、杂原子掺杂及复合材料设计等^[82]。本研究聚焦的螺旋碳纤维凭借其微米级直径、轻质特性、高比表面积及卓越力学性能等结构优势,赋予其复合材料显著的功能拓展潜力。现有研究表明,这类特殊形貌碳材料及其衍生物在电磁特性、界面效应与能量耗散机制方面表现突出,相关研究重点集中于开发其在电磁屏蔽、催化电极、结构-功能一体化复合材料、精密传感元件等领域的应用。特别在电化学能量转换与存储系统中,该材料体系因独特的螺旋拓扑结构展现出优异的电荷传输动力学特性,为新型微纳电子器件的开发提供了创新性解决方案^[83]。尽管螺旋碳纤维在储能领域展现出独特优势,其应用仍受限于:导电性不足、表面化学调控不足、结构-性能关联机制不明确等问题。

1.4.4 螺旋碳纤维基复合材料

在提升螺旋碳纤维电化学性能的研究中,复合材料策略被广泛应用于增强其整体储能能力^[84-86]。例如,Luo 等人^[87]通过螺旋碳纳米管与导电高分子聚苯胺的杂化结构构筑(CF-HCNTs-PANI),在 1 A/g 电流密度下比电容为 660 F/g,同时经过 1000 次循环测试后比容量仍保持 90.4%。Wang 等人^[88]利用微波沉积法制备了羟基氧化锰(MnOOH)/碳微线圈(CMC)复合材料,在 1 A/g 电流密度下其复合材料比电容达到 396 F/g。在双电极系统测试条件下,在经 110,000 次循环充放电过程后,当电流密度为 2 A/g 时,比电容仍保持在 137.6 F/g。Abdul 等人^[89]通过在碳纳米线圈/泡沫镍(CNCs/NF)衬底上通过溶剂热反应,随后在 NH₃ 气氛下通过退火工艺制备出三维结构氮化镍(NiCo-N)纳米颗粒。在 600 °C 退火温度下得到的 NiCo-N/CNCs/NF 样品,当电流密度为 1 A/g 时比电容达 523.5 F/g,并经过 3000 次循环后仍保持 95.6%的比电容。这种显著的电化学性能完全对应于 NiCo-N 和 CNCs/NF 的协同作用,从而实现了有效的氧化还原反应和理想的电子导电性。Khan 等人^[90]通过溶剂热法生长钴酸镍(NiCo₂O₄),NiCo₂O₄ 由随机粒子相互连接的超薄纳米片组装而成。其复合材料在电流密度为 1 A/g 时表现出 2821 F/g 的优异比电容、82.4%高倍率性能以及长循环稳定性。尽管螺旋碳纤维基复合材料在电化学储能领域取得显著进展,但通过氧化、氮化或引入不同功能基团的表面改性技术在提升电化学活性的同时可能破坏纤维本征结构。此外,所用螺旋碳纤维的合成路线依赖高温处理(如 600 °C 退火)和化学反应,存在能耗高、污染环境等问题。

生物转化合成螺旋碳纤维是一种相对较新的方法,其最大的优点是成本低、操作简单,获得的 SC 形态独特,在电化学储能领域显示出巨大的应用潜力^[85,86]。但生物质基螺旋碳纤维及其复合材料在电化学储能领域中应用的相关研究较少。因此,探究生物质螺旋碳纤维基复合材料在能量存储与转化过程中的应用,具有重要意义。

1.5 研究意义与研究内容

1.5.1 研究意义

在全球能源需求持续增长和可再生能源加速普及的背景下,推动高效、安全

且寿命长的储能技术发展已成为现代社会可持续发展的关键任务^[91]。超级电容器因其高功率密度、长循环寿命等特性，在电动汽车驱动系统等技术领域具有重要应用价值^[92]。但当前的超级电容器电极材料在能量密度和循环稳定性等关键性能指标上仍然存在诸多问题，亟需通过复合材料设计加以突破^[93,94]。

生物质基螺旋碳纤维材料因其丰富的表面活性位点和开放的孔道结构，为电化学反应提供了充足的反应界面。同时，优异的电子迁移能力确保了高效的电荷传输，在电化学储能领域展现出巨大的应用潜力^[89,95]。因此，本研究旨在通过将生物质基螺旋碳纤维与其他功能材料复合，优化其材料设计与合成工艺，制备出新型的生物质基螺旋碳纤维复合材料。该材料不仅能够提升电荷输运效率与，还能增强电化学稳定性，从而揭示不同复合材料的构效关系与储能机制。本研究为构建高能量密度、优异倍率特性及长效循环稳定性的先进储能装置提供了理论支撑，并为新能源电动汽车和高效能源转化与存储系统的可持续发展提供技术支撑。

1.5.2 研究内容

本论文围绕生物质基螺旋碳纤维复合电极材料的制备及其电化学性能分析，主要研究内容如下：

(1) 螺旋碳纤维/氧化还原石墨烯复合

利用生物质模板法结合水热合成技术，制备 SC/rGO 复合材料。采用多种表征手段 (SEM、XRD、Raman、FT-IR 以及 XPS) 分析 SC/rGO 复合材料的微观结构，并对其电化学性能进行详细研究。具体探讨了不同 SC/rGO 质量比、水热时间及水热温度对复合材料电化学性能的影响。本研究旨在提升 SC/rGO 复合材料的储能性能，并揭示其储能机制。

(2) 螺旋碳纤维/导电聚合物复合

通过化学原位聚合法，制备出 SC/PANI 复合材料。使用多种表征手段 (SEM、XRD、Raman、FT-IR、XPS 以及 BET) 对 SC/PANI 复合材料微观结构进行分析，并对其电化学性能进行详细研究。具体探讨了不同聚合反应时间、苯胺与过硫酸铵不同摩尔比对复合材料电化学性能的影响。本研究旨在揭示了界面电荷存储行为与法拉第反应动力学的协同作用机制，探索其在超级电容器中的应用潜力。

(3) 螺旋碳纤维/金属氧化物复合

采用两步水热法，成功构建了螺旋碳纤维/金属氧化物(CoMoO_4 、 NiCo_2O_4)多

元复合材料。对螺旋碳/金属氧化物的微观结构进行了系列表征，并对复合材料电化学性能进行测试分析，探讨了 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 微观结构对其性能的影响。该研究旨在揭示其电化学响应行为与结构演化规律的关系，探索复合材料的电荷存储机制，从而为高性能超级电容器的设计提供新的思路。

第 2 章 实验材料与方法

2.1 实验试剂及仪器

2.1.1 实验原料与试剂

本文实验所需的原料和试剂为表 2-1 所示。(注：所有试剂均为分析纯)

表 2-1 实验所需的原料和试剂

试剂名称	化学式	纯度	供应商
氢氧化钠	NaOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	KOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水亚硫酸钠	Na ₂ SO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
石墨	C	400 目	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钠	NaNO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
高锰酸钾	KMnO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
双氧水	H ₂ O ₂	30%	国药集团化学试剂有限公司
苯胺	C ₆ H ₇ N	AR	阿拉丁
过硫酸铵	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	98.5%	阿拉丁
盐酸	HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司
六水合硝酸钴	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
钼酸钠	Na ₂ MoO ₄	99%	阿拉丁
六水合硝酸镍	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
氟化铵	NH ₄ F	98%	阿拉丁
尿素	CO(NH ₂) ₂	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙炔黑	ACET	电池级	碳材料试验网
碳纸		TGP-H-060	日本东丽导电碳纸
聚四氟乙烯	(C ₂ F ₄) _n	60%	日本大金 D210C

2.1.2 实验仪器

本文实验所需的实验仪器信息汇总于表 2-2。

表 2-2 本文研究所用实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
恒温加热式磁力搅拌器	DF-101T	巩义予华
水热反应釜	KH 系列	西安常仪
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9050A	上海右一
超声波清洗仪	BG-02C	广州邦杰
真空冷冻干燥机	DZF-6020	上海精宏
真空干燥箱	DZF-6021	安徽贝意克设备有限公司
高温管式炉	XMT-300	合肥科晶
电化学工作站	CHI-760	上海辰华
X 射线粉末衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立仪器
拉曼光谱仪	RM200	英国 Renishaw
傅里叶变换红外光谱仪	Nexus-870	ThermoFisher
X 射线光电子能谱仪	Nexsa G2	赛默飞世尔科技公司
比表面积及孔径分析仪	NOVA2000e	美国康塔

2.2 材料制备方法

2.2.1 螺旋碳纤维的制备方法

螺旋导管的提取按照实验室前期工作方法^[75]，先将废弃茶叶浸泡在煮沸的去离子水中，以去除大量的游离糖。然后将茶叶水分挤干并在 1.5 M NaOH 和 0.5 M Na₂SO₃ 混合溶液中煮沸 120 min，然后用去离子水洗涤直至中性。将所得产物在 45 wt.% H₂SO₄ 溶液中在超声波处理下水解 40 min，以除去有机和无机杂质。将洗涤至中性的样品真空冷冻干燥 24 h 得到螺旋导管，最后将螺旋导管在 N₂ 气氛中 700 °C 碳化 2 h 得到螺旋碳纤维。

2.2.2 氧化石墨烯制备方法

采用改良 Hummers 法^[96]合成了氧化石墨烯(rGO)。将 50 mL H₂SO₄ 溶液置于

带有磁力搅拌和冰浴装置的三口烧瓶中充分冷却至 4-5 °C，然后将 1 g 石墨和 1 g NaNO₃ 加入 H₂SO₄ 溶液中磁力搅拌 15 分钟，缓慢加入 6 g KMnO₄，将温度控制在 10 °C 以下磁力搅拌 30 分钟。再将三口烧瓶放置在恒温水浴锅中升温至 35 °C 反应 60 分钟；将 100 mL 去离子水滴加进混合物中，在集热式恒温加热磁力搅拌器中使温度升至 95 °C，磁力搅拌 30 分钟。随后将混合物倒入装有 100 mL 去离子水的烧杯中，加入 3 mL H₂O₂ 并进行搅拌，直至溶液变为亮黄色。最后将产物依次用 5% 的 HCl 和去离子水洗涂至中性，超声处理 2 小时，得到稳定的氧化石墨烯溶液，氧化石墨烯溶液置于真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 小时，得到氧化石墨烯粉末(后续通过水热反应将获得还原氧化石墨烯)。

2.2.3 聚苯胺制备方法

先配制 100 mL 1 M 的 H₂SO₄ 溶液，随后再按照质量比 4:1 称取苯胺(AN)与过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈, APS)，溶解于硫酸溶液中，随后在磁力搅拌的作用下使其充分交融。待溶液里的白色浮沫彻底不见后，把装有反应液的烧杯放置在 0 °C 的冰浴环境里，接着通过磁力搅拌持续 12 h。在反应结束后，使用抽滤洗涤处理混合溶液，收集沉淀物并进行冷冻干燥，最终制备获得纯聚苯胺(PANI)。

2.3 材料表征方法

2.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

在测试中，首先在载物台上粘贴导电胶，接着在导电胶上均匀涂抹样品粉末，并对样品进行喷金。完成此预处理步骤后，借助扫描电子显微镜(SEM, S-4800)观察样品表面形貌与结构。EDS 图谱分析利用样品在电子束激发下发出的特征 X 射线，来识别其中各元素的存在及其分布。通常采用面扫描模式，逐点分析样品表面或局部区域的元素分布，以获得高精度的元素含量信息。这种技术能够有效揭示样品的化学成分、掺杂情况及元素间的相互作用，为材料性能优化提供重要数据支持。

2.3.2 X 射线衍射仪(XRD)

采用 X 射线衍射分析(XRD, X-Pert 系统)对材料晶体结构进行了表征。具体而言，扫描角度范围设定为 10°至 80°，并以 5°·min⁻¹ 的速度进行扫描。借助 Jade 软件处理获取的数据，并采用标准化卡片法对样品的主要特征峰进行对比评估。

2.3.3 X 射线光电子能谱仪(XPS)

X 射线光电子能谱(XPS, D8FOCUS)测试, 扫描样品的全谱和精细图谱。利用 C1s 的结合能(284.8 eV)校准数据偏差, 并使用 Advantage 软件分析所得数据, 确定样品表面包含的元素及其价态变化。

2.3.4 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)

采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 型号 Nexus-870)在波数范围 400-4000 cm^{-1} 内对样品进行测试, 以识别和评估材料表面的官能团或化学键的种类及其状态变化。

2.3.5 拉曼光谱仪(Raman)

使用型号为 RM200(扫描范围: 300~3000 cm^{-1} , 精度为 ± 1 °C)的拉曼光谱仪进行 Raman 测试。通过分析样品的拉曼谱图, 可以深入研究石墨化过程中的相变特征、材料所具备的有序程度以及缺陷相关信息。

2.3.6 比表面及孔径分析仪(BET)

此实验利用全自动比表面积测量仪(TristarII 3020M)于液氮温度 77K 的极端条件下, 精确测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线及其相应的孔径分布曲线。在实验开始前, 样品会被置于氮气(N_2)流中进行 5 h 的脱气处理步骤。

2.4 电化学性能测试方法

使用 CHI 760 电化学工作开展针对所制备样品电化学性能的测试工作。本研究在电化学测试环节构建了三电极电化学测试系统, 其中工作电极由负载合成材料的碳纸基底构成, 参比电极根据电解液环境分别采用汞/氧化汞体系或银/氯化银电极, 铂箔对电极作为电荷平衡单元。电极浆料通过精确称量活性物质、导电炭黑及聚四氟乙烯粘结剂(质量配比 8:1:1)进行配制, 并引入适量乙醇溶剂进行液相分散, 经 30 分钟球磨处理形成均匀悬浮液后, 采用刮涂法在碳纸表面形成厚度可控的功能层, 最后通过真空干燥固化获得工作电极。

本研究采用多模式电化学分析策略, 通过循环伏安扫描(CV)、恒流充放电(GCD)及交流阻抗谱(EIS)三种方法系统评估电极性能。实验参数设定如下: 电位扫描速率梯度设置为 5-100 mV/s, 电流密度区间控制在 0.5-5 A/g; 阻抗测试在 0.01 Hz 至 100 kHz 频域范围内进行。对于储能特性表征, 在恒流模式下执行周

期性充放电操作，通过高精度电位计实时采集电压-时间响应曲线，进而计算电极材料的比容量及循环稳定性参数。比电容可以根据如下公式(2.1)计算^[97]：

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2.1)$$

其中 C_s ：放电容量，单位为 F/g； I ：GCD 测试中的设定电流，单位为安培(A)； Δt ：GCD 的放电时间，单位为秒(s)； m ：涂敷电极材料质量，单位为克(g)； ΔV ：GCD 的测试电压，单位为伏特(V)。

第3章 SC/rGO 复合材料的电化学性能研究

3.1 引言

当前,全球能源消费总量呈现指数级增长态势,传统化石能源的不可再生性与其大规模使用引发的环境压力形成双重制约^[98]。在此背景下,构建高效、可持续的新型能源体系及配套储能解决方案已成为研究趋势^[99]。超级电容器因其卓越的功率输出特性在先进储能装置领域展现出独特优势^[100]。碳基材料凭借高循环稳定性、低成本以及优良的电化学性能,在超级电容器电极中得到广泛应用^[101]。

具有独特结构的螺旋碳纤维材料,依靠其高比表面积、高孔隙率以及丰富的氧官能团(如-COOH、-CHO),在 EDLCs 电极材料领域展现出巨大潜力^[49]。然而生物质基螺旋碳材料存在能量密度较低的问题,在电化学性能方面仍存在一定局限性,需通过复合等方法提升其综合性能^[102]。还原氧化石墨烯作为典型二维碳质晶体材料,具有突出的导电特性和优异的力学性能等优势,在储能与催化领域展现出独特优势^[103,104]。例如, Sangeetha 等人^[105]通过水热法合成氮掺杂多孔还原氧化石墨烯(N-prGO)、NiCo₂S₄-乙炔黑(NiCo₂S₄-AB)复合材料,在扫速为 2 mV/s 时比电容为 321.75 F/g,其能量密度最大可达 59.7 Wh/kg,功率密度为 450 W/kg,呈现出优异的电化学储能特性。Wang 等人^[106]基于石英晶体微天平(QCM)传感平台,利用氧化石墨烯作为传感材料,添加碳纳米线圈来阻止氧化石墨烯层的堆叠。所制造的新型传感器具有超高响应(4618 Hz/97% RH)和快速可逆性(2 s)。rGO 的引入构建高效的导电网络,有效促进电子传输和离子扩散。

本研究中,基于新型螺旋碳纤维的生物质模板法制备技术,制备出具有独特微观结构的 SC/rGO 复合材料。详细讨论了 SC 与 rGO 的不同质量比、水热合成时间及水热合成温度对其微观结构及电化学性能的影响,进一步改善了 SC 复合电极材料的微观结构和电化学特征。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料

实验所用的茶叶来自安徽省六安市裕安区白马寨茶叶合作社,其他实验材料

和试剂如表 3-1 所示。

表 3-1 实验所需的原料和试剂

试剂名称	化学式	纯度	供应商
石墨	C	400 目	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钠	NaNO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
高锰酸钾	KMnO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
双氧水	H ₂ O ₂	30%	国药集团化学试剂有限公司

3.2.2 样品制备

在本研究中，螺旋碳的制备遵循本课题组先前的实验方法^[75]。以废弃茶叶作为原料，采用新型生物模板法，将茶叶中的螺旋导管成功提取并碳化成为螺旋碳纤维(SC 详细制备流程见第 2 章中 2.2.1 螺旋碳纤维制备方法)。随后，采用改良 Hummers 法^[96]合成了还原氧化石墨烯(rGO)(详细制备流程见第 2 章 2.2.2 氧化石墨烯制备方法)。控制 SC 与 rGO 的质量比分别为：1/0.2、1/0.25、1/0.5、1/1、1/2，先按质量比称取一定量的 SC 与 rGO，将 rGO 加入超纯水中配置成 2 mg·mL⁻¹ 的溶液，再将 SC 加入 rGO 溶液中。接着把混合均匀的样品转移至高压反应釜内，180 °C 水热反应 12 h，最后将清洗后所得的样品冷冻干燥 24 h。根据 SC 与 rGO 的质量比将样品分别记为 SC/rGO_{0.2}、SC/rGO_{0.25}、SC/rGO_{0.5}、SC/rGO₁、SC/rGO₂。制备流程如图 3-1 所示。

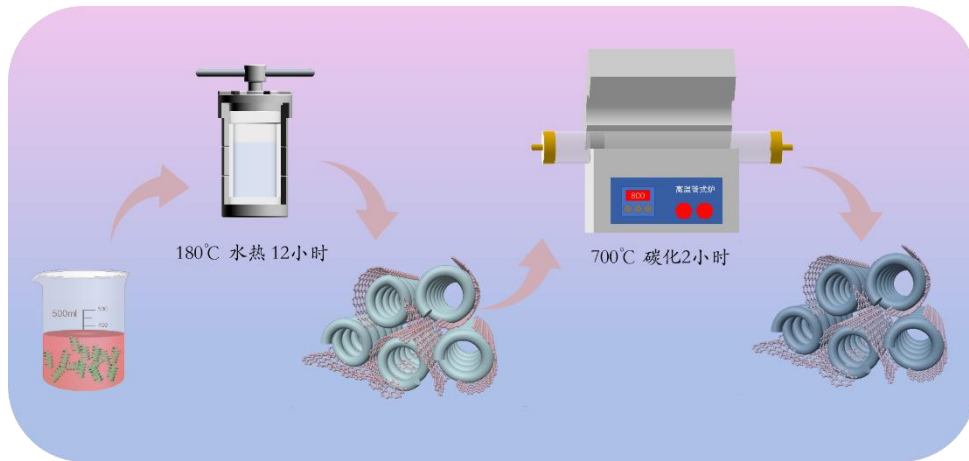


图 3-1 SC/rGOx 复合材料制备流程图

3.2.3 结构表征与电化学测试

具体结构表征技术见第 2 章节 2.3 材料表征方法，电化学测试见第二章节 2.4 电化学性能测试方法(其中电解液为 3 M KOH 溶液)。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 SC/rGO 不同质量比对其微观结构及性能影响

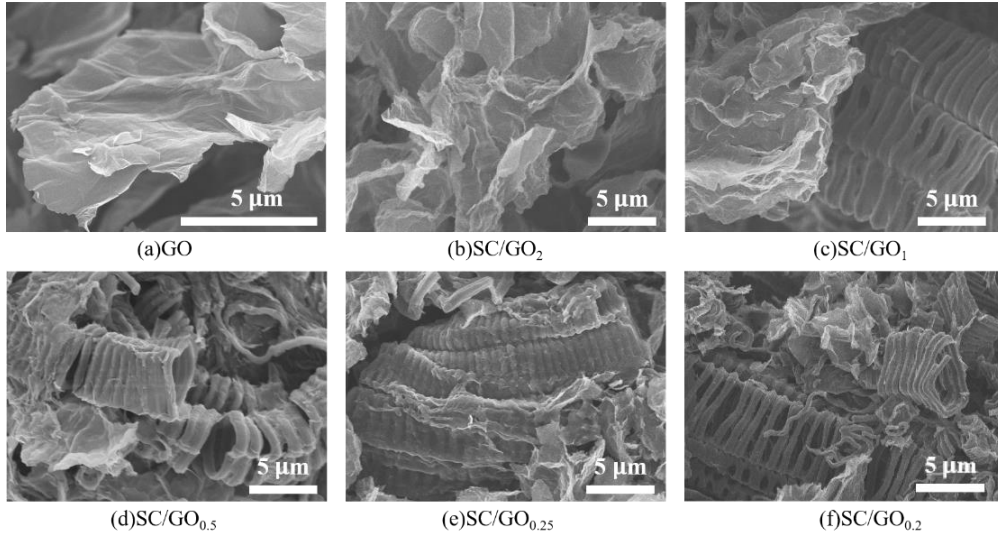


图 3-2 (a)rGO; (b-f)SC/rGO_x 复合材料 SEM 图像

图 3-2 为 SC/rGO_x 复合材料的微观形貌图像，其中图 3-2(a)展示了 rGO 纳米片的形貌，其片层结构相对分散，表现出典型的褶皱和波浪状特征，这种形态有助于提供丰富的活性位点。图 3-2(b-f)分别对应不同 rGO 含量的 SC/rGO 复合材料的微观形貌，当 rGO 含量较高时(SC/rGO 质量比为 1/2)时(图 3-2(b))，复合材料中的 rGO 片层堆积较为密集，尽管此结构能够形成较连续的导电网络，但过量的 rGO 片层可能会阻碍电解质离子的扩散^[107]。当 rGO 含量适中时(SC/rGO 质量比为 1/0.25)，如图 3-2(c-e)所示，rGO 片层与螺旋碳纤维均匀分布，共同构建了稳定且高效的导电网络。螺旋碳纤维的独特螺旋结构不仅提供了优异的机械支撑，还形成了有利于离子传输的通道。然而，当 rGO 含量过低(SC/rGO 质量比为 1/0.5)时(图 3-2(f))，复合材料中 rGO 片层分布较为稀疏，导电网络不够连续，导致电荷传输受限，进而影响其电化学性能。

图 3-3(a)展示了 SC/rGO_x 复合材料的 X 射线衍射(XRD)图谱。其中，rGO 在 2θ 约等于 12° 处呈现典型的(001)晶面特征衍射峰，对应于其层状结构中含氧官能团的存在。然而，在经历水热还原处理后，SC/rGO_x 样品中 12° 左右处的特征峰完全消失，而在 24.8° 左右出现较宽的衍射峰，这表明 GO 已被成功还原为 rGO，且片层间的含氧基团显著减少，层间距缩小，部分石墨化结构得以恢复。此外，SC/rGO_x 在 2θ 为 22.5° 和 42° 处分别对应于石墨(002)和(100)晶面的特征衍射峰，

说明复合材料中仍保留了螺旋碳纤维的类石墨微晶结构^[108]。随着 rGO 含量的减少, (002)和(100)衍射峰的强度逐渐降低, 这表明复合材料的整体无序度有所降低^[109]。结合 SEM 分析结果(图 3-2), 能够推断出螺旋碳的加入有力地遏制了 rGO 片层的过度堆积, 从而优化了复合材料的微观结构有序性^[110]。然而, 当 SC/rGOx 的质量比为 1/2 时, XRD 衍射峰强度显著减弱, 这说明此时 rGO 片层的堆叠现象最为严重, 导致局部结构致密化^[111]。

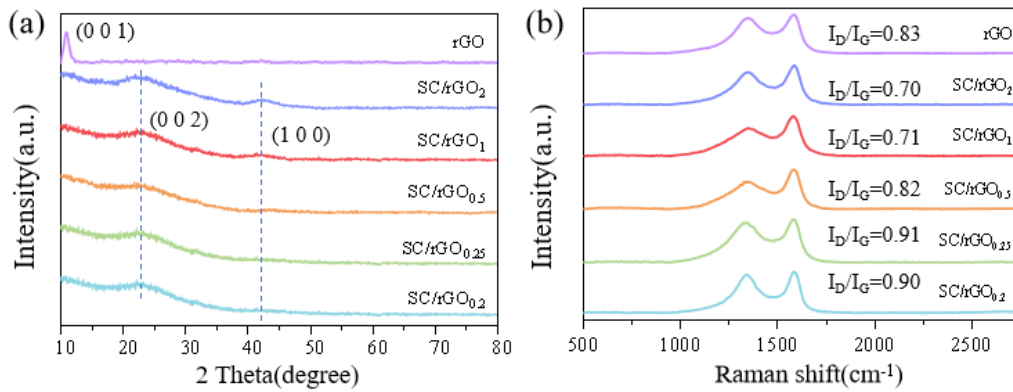


图 3-3 SC/rGOx 复合材料 (a)XRD 图谱; (b)Raman 图谱

为进一步探究材料石墨化程度, 对不同含量还原氧化石墨烯与螺旋碳纤维的复合材料(SC/rGOx)的拉曼光谱进行了分析。结果如图 3-3(b)所示。从拉曼光谱可以观察到, 在 1348 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 处分别存在 D 峰和 G 峰。计算得到不同 SC/rGO 样品的 I_D/I_G 值分别为: rGO(0.90)、SC/rGO_{0.2}(0.83)、SC/rGO_{0.25}(0.70)、SC/rGO_{0.5}(0.71)、SC/rGO₁(0.82)、SC/rGO₂(0.91)。可以看出, 随着 rGO 含量的增加, I_D/I_G 比率逐步降低, 说明材料的无序性增加了。螺旋碳能够优化石墨烯纳米片之间的界面结构, 减少片层的堆叠现象, 从而降低材料中的缺陷密度和无序程度。这一趋势也得到了 SEM 图像的支持(图 3-2), 其中可以清晰观察到螺旋碳的加入有效抑制了 rGO 的过度聚集, 使材料的微观结构更加均匀。然而, 当 SC/rGOx 质量比为 1/0.2 时, I_D/I_G 比值相较于 SC/rGO_{0.25} 和 SC/rGO_{0.5} 略有上升, 表明在螺旋碳含量过高的情况下, 材料的无序度可能反而有所增加。这可能是由于过量的螺旋碳引入导致了复合材料中额外的结构缺陷和无序区域。

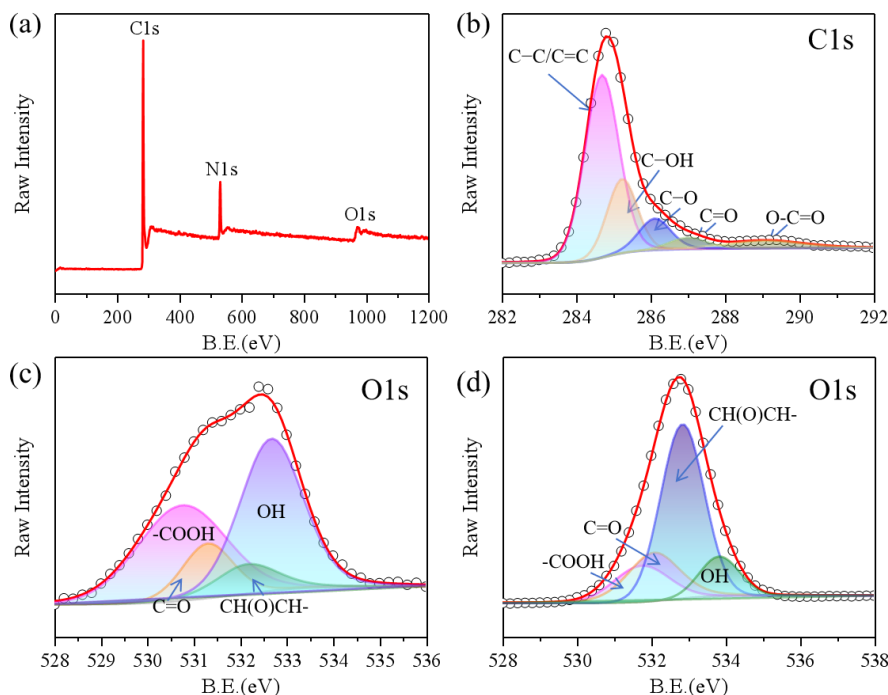


图 3-4 (a)SC/rGO_{0.25} XPS 总谱图像; (b)SC/rGO_{0.25} C1s; (c)SC/rGO_{0.25} O 1s; (d)rGO O 1s XPS 光谱图像

图 3-4(a)展示了 SC/rGO_{0.25} 复合材料的 XPS 总谱图,表明该材料表面主要由 C、O、N 三种元素组成。其中, C 峰的信号较强,表明碳基材料在复合材料中占主导地位。进一步分析总谱图可明确氧元素的存在,这与 rGO 的引入密切相关。rGO 的加入使得复合材料表面富含氧官能团,进而提升了材料的亲水特性,还为电解液离子的吸附与扩散创造出更多活性点位,有助于提升其电化学性能^[112]。在图 3-4(b)所示的 C 1s 光电子能谱中,可以清晰地观察到碳元素在不同化学环境下的峰值分布,其中: 284.6 eV 处的峰对应 C-C/C=C 键,表明材料中存在一定比例的石墨烯结构约; 285.6 eV 处的峰归属于 C-O 键,反映了氧化石墨烯表面羟基、环氧基等含氧官能团的存在; 287.6 eV 处的峰对应 C=O 键,通常来源于羰基或酮类结构; 289.0 eV 处的峰归属于 O-C=O 键,代表羧基官能团的特征信号^[113]。此外,在图 3-4(c)所示的 O 1s 光电子能谱中, O 1s 可分解为四个成分峰分别为: 530.75 eV、531.3 eV、532.16 eV、532.67 eV,分别对应于羧基、碳基、环氧基和羟基的特征峰^[113,113]。进一步对比图 3-4(c)和图 3-4(d)中 SC/rGO_{0.25} 与 rGO 的 O 1s 谱图可以发现,在 SC/rGO_{0.25} 复合材料中,羧基、羟基和羰基的相对含量较 rGO 有所增加,表明复合过程中氧官能团的引入得到了增强。相比之

下, 环氧基团的数量有所减少, 这可能是由于部分环氧基团在复合过程中发生化学转化, 形成更稳定的羰基或羧基官能团, 从而进一步优化了复合材料的结构与性能。

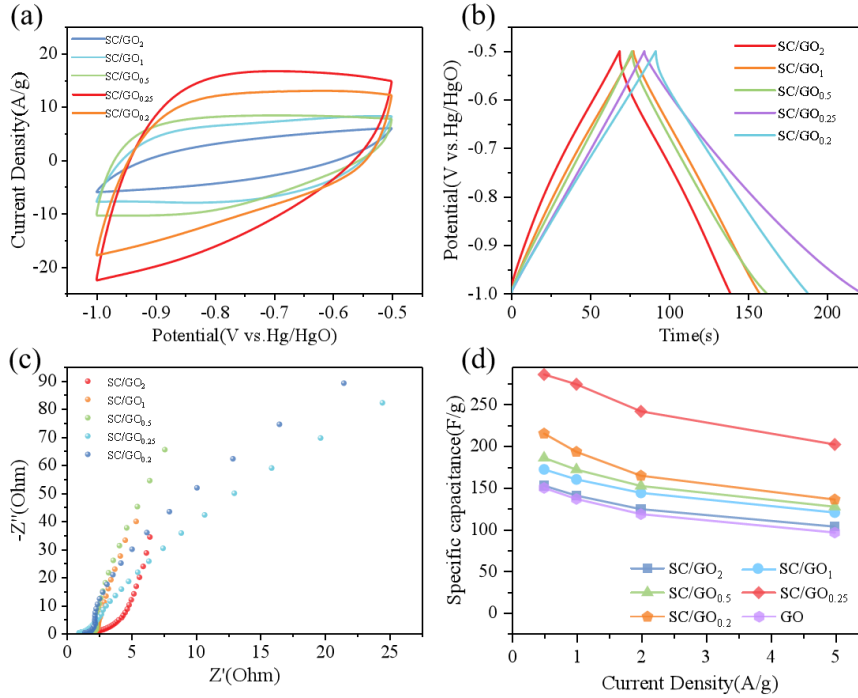


图 3-5 rGO 及 SC/rGO_x 复合材料 (a)100 mV/s 扫速下的 CV 曲线; (b)1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线; (d)不同电流密度下比电容比较

图 3-5(a)为 SC/rGO_x 在扫描速率为 100 mV/s 时的 CV 曲线。CV 曲线呈现接近理想的宽驼峰矩形形状, 表明其储能机制主要以电双层电容为主, 同时伴有较小的赝电容特性。随着 SC 含量的增加, CV 曲线面积的增大对应着比电容的提升, 其中 SC/rGO_{0.25} 展现出最大的曲线面积, 表明其比电容值最大^[114]。图 3-5(b)为 SC/rGO_x 于 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线, 从中能够看出它呈现出近乎等腰三角形的形状, 说明 SC/rGO_x 复合材料具备出色的充放电可逆性能以及显著的双电层电容特性^[115]。通过计算可以得出, 在 1 A/g 电流密度下, SC/rGO_x 复合材料的比电容分别为: GO(136.4 F/g)、SC/rGO_{0.2}(140.4 F/g)、SC/rGO_{0.1}(159.4 F/g)、SC/rGO_{0.5}(171.6 F/g)、SC/rGO_{0.25}(274.2 F/g)、SC/rGO_{0.2}(194 F/g)。可以看出, 比电容随 SC 含量的增加而增大, 当 SC/rGO_x 质量比为 1/0.25 时达到最大值。然而, 当 SC 质量比进一步增加至 1/0.2 时比电容略有减小, 可能是因为石墨烯片层堆叠结构被间隔物严重破坏, 片层之间相互作用力减弱。图 3-5(c)为 EIS 图像, 其中 SC/rGO_{0.25} 样品在高频区半圆半径明显小于其他样品, 说明其界面电阻更小,

表面相容性更优。在低频区，SC/rGO_{0.25} 的斜率最大，进一步表明其具有理想的 EDLC 特性^[115,116]。图 3-5(d)为 SC/rGO_x 在不同电流密度下比电容对比图。

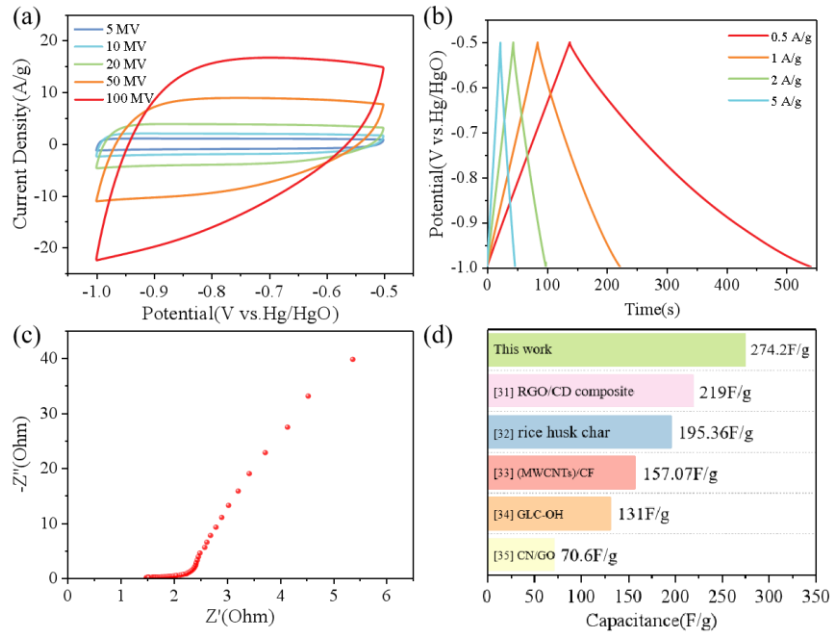


图 3-6 SC/rGO_{0.25} 复合材料 (a)在不同扫速下的 CV 曲线; (b)在不同电流密度下的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线; (d)不同材料的电容性能比较

经过一系列电化学测试，结果表明 SC/rGO_{0.25} 复合材料具有卓越的电化学性能。图 3-6(a)为 SC/rGO_{0.25} 在不同扫描速率(5-100 mV/s)下的 CV 曲线图，通过图像可以观察到随着扫描速度的增大，CV 曲线的面积也随之增大，但 CV 曲线仍保持优异类矩形形状，这证明了其良好的速率性能和 EDLC 性能^[116]。即使在较高的扫描速率条件下，仍然会观察到一定程度的极化现象，但 CV 曲线的总体特征保持相对稳定。图 3-6(b)GCD 曲线显示了 SC/rGO_{0.25} 在不同电流密度(0.5 A/g 至 5 A/g)的性能。曲线呈现出对称的三角形状，显示出该材料在充放电过程中具备良好的可逆性且稳定性良好，表明 SC/rGO_{0.25} 材料展现出理想的双电层电容特性。SC/rGO_{0.25} 在 1 A/g 的电流密度下，比电容达 274.2 F/g；即使在 5 A/g 的高电流密度下，仍能维持 201.8 F/g 的比电容，展现出卓越的倍率性能。此外，在 GCD 曲线中，电压降可忽略不计，说明该材料具有较低的电荷转移电阻，充放电效率较高。图 3-6(c)EIS 图谱显示了 SC/rGO_{0.25} 样品电子和离子传输特性。此外，图 3-6(d)对比了 SC/rGO_{0.25} 与其他生物质碳及还原氧化石墨烯基电极材料的比电容，结果表明 SC/rGO_{0.25} 优于同类电极材料。

3.3.2 不同水热时间对 SC/rGO 微观结构及性能影响

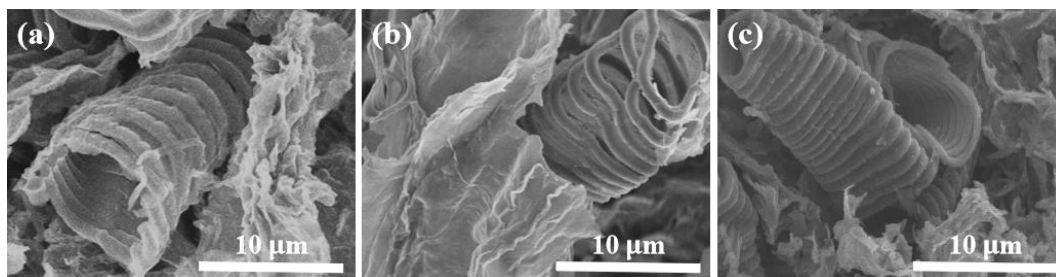


图 3-7 SC/rGO_{0.25} 复合材料在不同水热时间下的 SEM 图像 (a)5 h; (b)10 h; (c)15 h

图 3-7(a-c)分别是水热反应时间为 5 h、10 h 和 15 h 时, SC/rGO_{0.25} 复合材料的 SEM 图像。螺旋碳纤维与还原氧化石墨烯之间的相互作用随着水热反应时间的延长逐渐变化。在图 3-8(a)中, 5 h 的水热时间下, 复合材料的表面较为光滑, 螺旋碳纤维的表面未能与 rGO 形成有效的复合结构, rGO 层的覆盖不均匀。当水热反应时间延长至 10 h(如图 3-7(b)所示), 复合材料表面呈现出更均匀的 rGO 包覆层, 螺旋碳纤维与 rGO 之间形成了更紧密的相互作用^[117]。rGO 层的缠绕和分布更加均匀, 表明水热反应时间的延长促进了 rGO 与螺旋碳纤维之间的复合, 形成了较为理想的复合结构。当水热时间为 15 h 时(图 3-8(c)), 虽然 rGO 层的分布较为均匀, 但复合材料表面出现了较为明显的团聚现象。过长的水热反应时间可能导致 rGO 层过度膨胀或沉积, 进而将可能影响到复合材料的结构稳定性以及电化学性能。

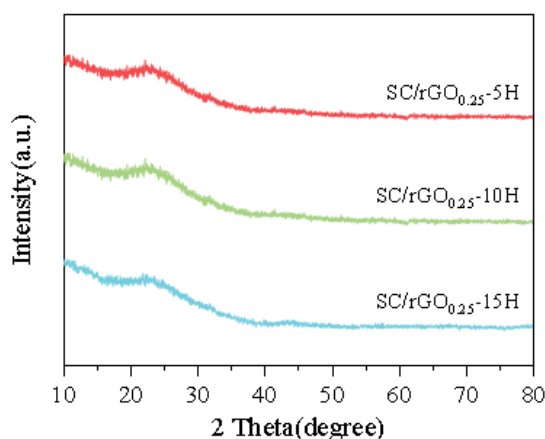


图 3-8 SC/rGO_{0.25} 复合材料在不同水热时间下的 XRD 图谱

如图 3-8 所示, SC/rGO_{0.25} 复合材料在不同水热合成时间下的 XRD 图谱展示了不同的衍射特征。在 5 小时水热合成的样品 SC/rGO_{0.25}-5H 中 rGO 的(002)衍射峰在约 24°位置出现, 该特征峰属于还原氧化石墨烯的标志性衍射峰, 体现出

石墨烯的层间距离。此外，复合材料中生物质螺旋碳的衍射峰不明显或较弱，可能表明 SC 的晶体结构未表现出显著的结晶特征，其衍射信号较为宽泛^[118]。在 10 小时水热合成的样品 SC/rGO_{0.25}-10H 中，rGO 的(002)峰宽化，位置依然在约 24°附近，说明 rGO 的层间距增大，结构经历了更多的还原过程。随着水热反应时间的延长，rGO 结构经历了更深入的还原，层间距略有扩展，材料整体趋于更加松散。对于 15 小时水热合成的样品 SC/rGO_{0.25}-15H，rGO 的(002)峰进一步宽化，表明层间距显著增大，rGO 的结构可能变得更为松散。这一变化可能与水热反应过程中，rGO 的进一步还原以及可能出现的石墨烯氧基团减少有关。SC 的衍射峰可能变得更加明显，说明生物质螺旋碳的比例增加，可能导致整体材料的晶体结构变得更加复杂，具有更多的非晶相或无定形区域。

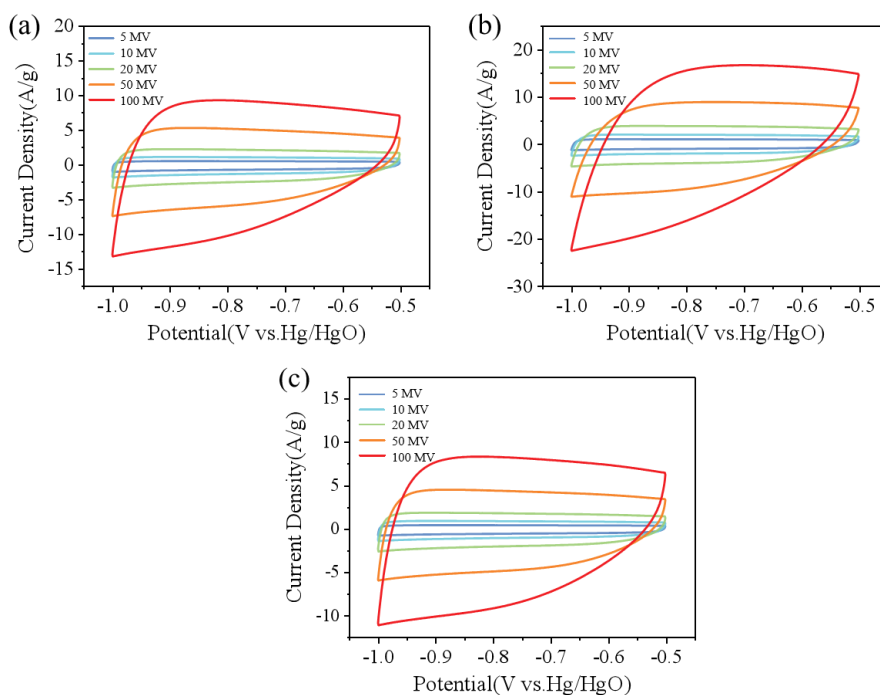


图 3-9 SC/rGO_{0.25}复合材料在不同反应时间下的 CV 曲线 (a) 5 h; (b) 10 h; (c) 15 h

图 3-9 展示了不同水热时间(5 h、10 h、15 h)下 SC/rGO_{0.25} 复合材料的电化学性能数据。图 3-10(a)为 SC/rGO_{0.25} 在不同水热时间下的 CV 曲线，其中扫描速率为 100 mV/s。SC/rGO_{0.25}-5H 样品 CV 曲线较窄且不对称，表明其电荷存储与转换过程受到阻碍，整体电化学活性较低。这可能是由于较短的水热时间导致材料结构不够优化，导致电荷扩散和转移速率较低^[119]。样品 SC/rGO_{0.25}-10H 的 CV 曲线明显变宽且对称性增强，表明电化学活性得到了显著提升，电荷交换过程更加顺畅。此时的比电容显著提高，说明 10 小时的水热处理优化了材料导电性，

提高了电荷存储能力。样品 SC/rGO_{0.25}-15H 尽管 CV 曲线仍表现出较好的对称性，但相较于水热反应 10 h 样品，其曲线出现一定的压缩现象。表明在较长水热时间下，虽然电荷转移性能得到了改善，但材料可能开始出现过度聚集的现象，导致电化学性能有所降低。

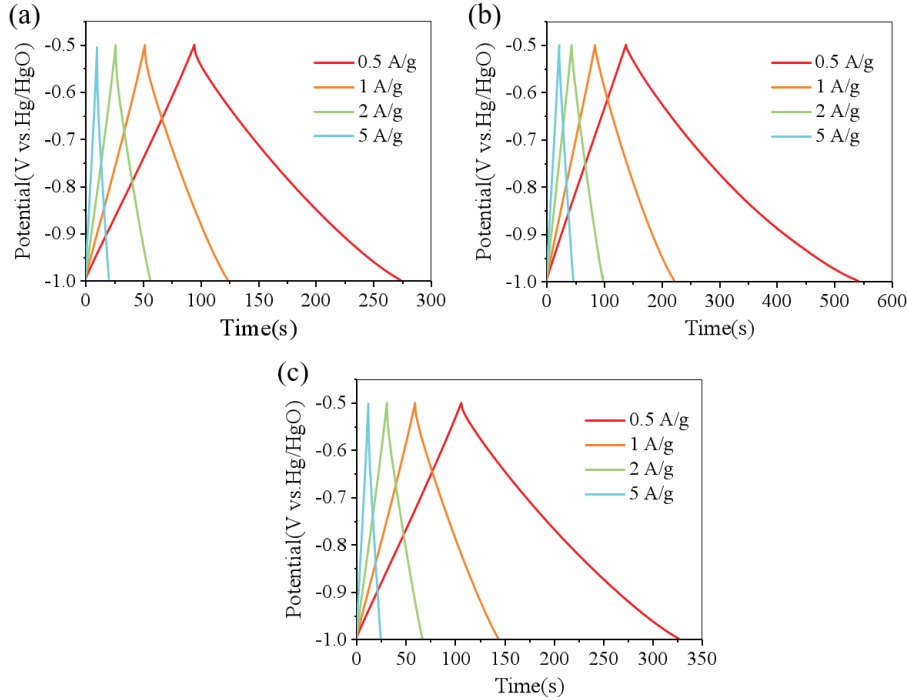


图 3-10 SC/rGO_{0.25}复合材料在不同反应时间下的 GCD 曲线 (a) 5 h; (b)10 h; (c) 15 h

图 3-10 展示了不同水热时间下 SC/rGO_{0.25}-5h 复合材料在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线。SC/rGO_{0.25}-5H GCD 曲线表现出较短的放电时间，且放电过程中电压下降较为陡峭。这表明该样品的能量存储与释放速率较快，但其储能容量较低。这与其 CV 曲线分析一致，表明在较短水热时间下，材料的孔结构和电导性不如较长水热时间的材料。SC/rGO_{0.25}-10H 的 GCD 曲线相比之下显示出较长的放电时间，且电压变化较为平缓，表明其具有较高的容量和较好的能量存储性能^[120,118]。该样品的比电容最高(274.2 F/g)，而且在较高的电流密度状况下，仍展现出卓越的充放电稳定性，表明其具有较强的电流承载能力。SC/rGO_{0.25}-15H GCD 曲线虽然同样显示出较长的放电时间，但相较于 10 h 水热样品，其曲线开始变得略为尖锐，电压下降速率增加。这表明，尽管其电池容量较高，但在较长水热时间下，材料的导电性和电荷扩散性开始下降，限制了其在高电流密度下的性能。

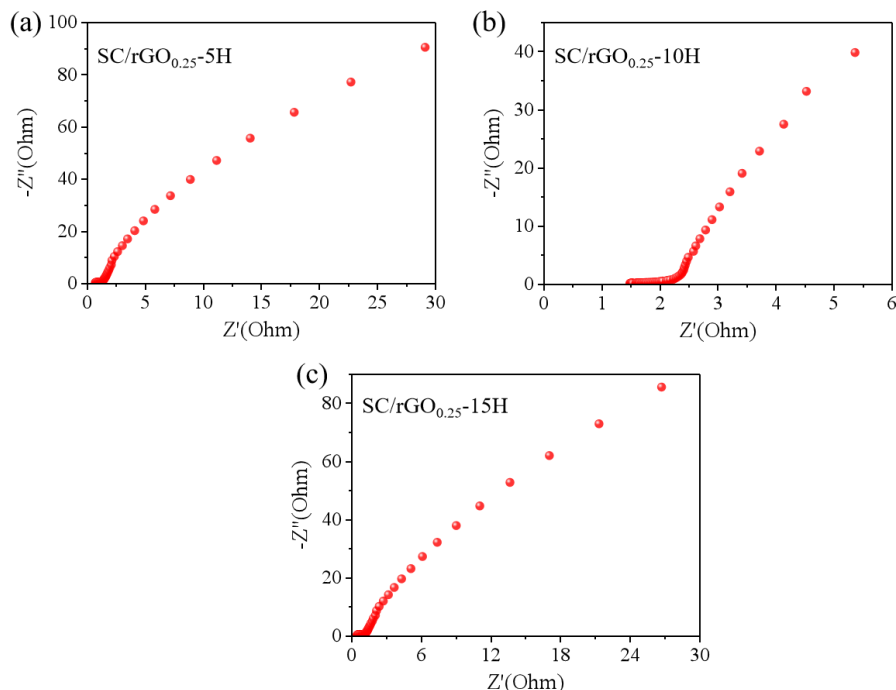


图 3-11 SC/rGO_{0.25}复合材料在不同反应时间下的 EIS 曲线 (a) 5 h; (b) 10 h; (c) 15 h

图 3-11 为 SC/rGO_{0.25} 在不同水热时间(5 h、10 h、15 h)下的电化学阻抗谱图。样品 SC/rGO_{0.25}-5H 的 EIS 曲线表现出较大的电荷转移阻抗(Rct)，半圆部分较为宽广，表明其电极材料在电化学反应过程中电荷传输较为缓慢，限制了能量转换效率。SC/rGO_{0.25}-10H 的 EIS 曲线表现出较小的电荷转移阻抗，半圆部分明显缩小，表明其电化学反应过程中的电荷传输较为高效。该材料的电化学阻抗最低，反映了其在电荷存储和传输过程中的优越性能^[121]。样品 SC/rGO_{0.25}-15H 的 EIS 曲线仍然表现出较小的电荷转移阻抗，但相比 10 h 样品，其半圆半径略微增大，表明电阻有所增大，可能由于材料的过度聚集或结构不稳定导致电荷传输受阻。综合 EIS 分析，可以发现 10 h 的水热反应时间能够在保持低电荷转移阻抗的同时，优化离子扩散性能，使 SC/rGO_{0.25}-10H 复合材料表现出最佳的电化学性能。

3.3.3 不同水热温度对 SC/rGO 微观结构及性能影响

图 3-12 展示了在不同水热温度下制备的 SC/rGO 复合材料的 SEM 图像。在 160 °C 水热条件下(图 3-12(a))，SC 表面呈现较为粗糙的形态，rGO 呈现团聚现象。当水热温度升高至 180 °C 时(图 3-12(b))，复合材料的表面结构发生了显著变化。rGO 层与 SC 的结合更加紧密^[121]，rGO 片层较为均匀地分布在 SC 表面，且不再出现明显的团聚现象。这表明在 180 °C 条件下，SC 与 rGO 之间的相互作用

更为有效,复合材料的微观结构得到了优化,提供了更多的活性位点和更好的导电性^[117]。在 200 °C下(图 3-12(c)),尽管氧化石墨烯层均匀分布在碳纤维表面,但复合材料表面出现了轻微的过度反应现象,某些区域 rGO 的覆盖程度过高,可能导致电极表面存在过多的非导电区域或结构不稳定的区域。

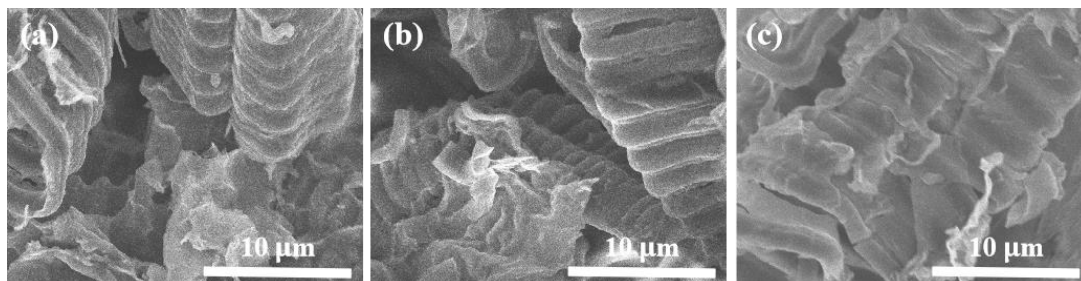


图 3-12 SC/rGO_{0.25} 复合材料不同水热温度下的 SEM 图像 (a)160 °C; (b)180 °C; (c)200 °C

图 3-13 XRD 图谱展示了不同水热温度对复合材料的晶体结构影响。SC/rGO_{0.25} 在 160 °C水热温度下, rGO 的衍射峰较为明显,表明氧化石墨烯的结构在复合过程中较为保留。当水热温度升高至 180 °C、200 °C时, rGO 的衍射峰呈现出逐步减弱的态势。此现象的产生,极有可能源于在较高温度环境下, rGO 发生部分还原反应或者其结构遭受破坏,进而使得 rGO 与 SC 之间的结合变得更加紧密。特别是在 180 °C条件下,可以观察到最佳的复合效果,表明此温度下 SC 与 rGO 的结合更加稳定,且材料的结构更加有序。rGO 在复合过程中作为导电增强剂,有助于提高电子的传输速率,同时其在较高水热温度下的参与作用,增强了复合材料的结构稳定性,从而提升了电极材料的循环性能和比电容。

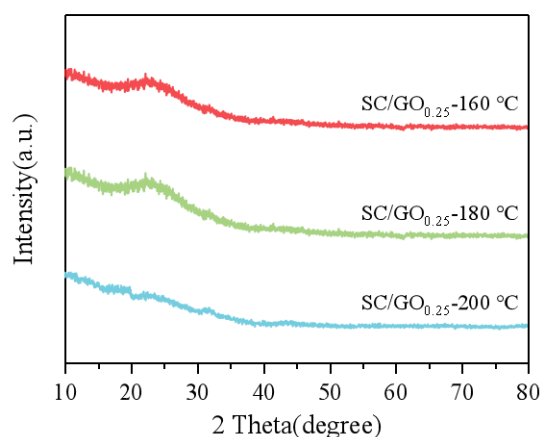


图 3-13 SC/rGO_{0.25} 复合材料在不同水热温度下的 XRD 图谱

图 3-14 为不同水热温度下(160 °C、180 °C和 200 °C)复合材料的电化学行为,

其中 180 °C 样品表现出最佳的电化学性能。在 160 °C 和 200 °C 的样品中, CV 曲线表现出较为明显的不可逆峰, 且曲线宽度较大, 这可能表明在这些温度下, 材料的电化学反应不够快速或不完全。而在 180 °C 下, CV 曲线展现出显著的矩形形态, 此特征意味着该样品具备较为良好的电容特性^[122]。在 GCD 测试中, 180 °C 合成的螺旋碳/rGO 复合材料显示出了优异的电容行为, 其充放电曲线接近对称, 表明材料具有较低的内阻和较高的离子导电性。在 160 °C 和 200 °C 水热温度下的材料中, 充放电曲线则表现出一定的非对称性, 可能与较低的导电性或不完全的复合结构有关。通过优化水热温度, 180 °C 的样品展现了更长的放电时间, 这表明其较高的电容量, 且能够更好地稳定电化学性能。在 EIS 分析中, 180 °C 合成的复合材料在低频区表现出较小的半径, 说明其电荷转移阻抗较低。相比之下, 160 °C 和 200 °C 的样品则在低频区域显示出较大的阻抗, 表明其电化学反应速率较慢。rGO 添加后, 优化了电极材料的构造与导电能力, 减小了内阻, 使得材料的综合电化学性能得以提升。

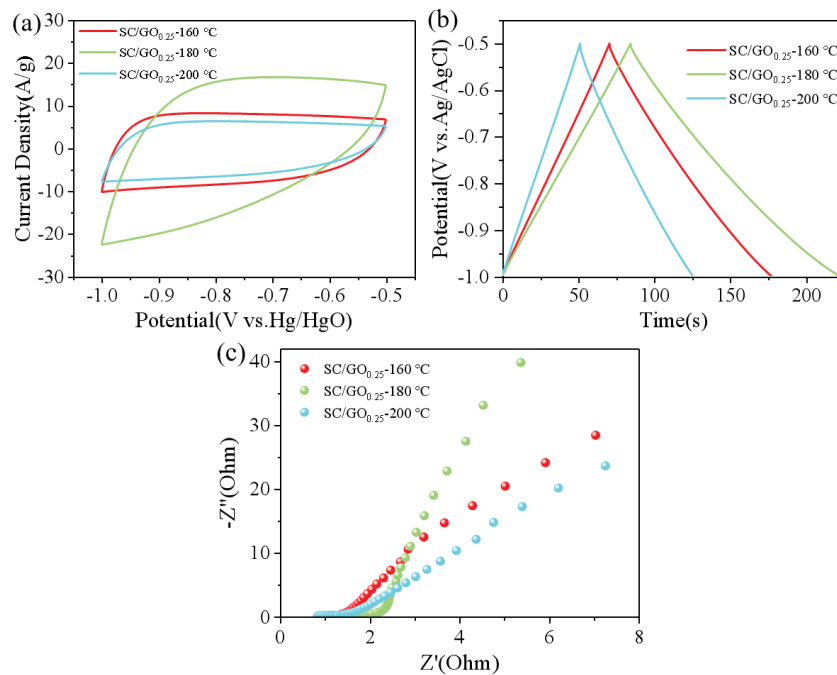


图 3-14 SC/rGO_{0.25} 复合材料不同水热温度下的 (a)CV 曲线(扫速为 100 mV/s); (b) GCD 曲线(电流密度为 1 A/g); (c)EIS 曲线

3.4 本章小结

本章节采用一步水热法, 成功合成了均匀分布于螺旋碳纤维表面的还原氧化

石墨烯复合电极材料,针对该材料微观结构、表面化学特性以及电化学性能之间的相互关联展开了系统性探究。同时,分析了 SC 与 rGO 质量比、水热合成时间以及温度对该复合材料电化学性能的影响。研究表明,SC/rGO_{0.25} 经过 180 °C 水热 10 h 在 1 A/g 电流密度下实现了 274.2 F/g 的高比电容,并且在 5 A/g 电流密度下仍能保持优异的电容性能,达到 201.8 F/g。这表明,合理优化 SC 与 rGO 的复合结构可以显著提升材料的电荷存储能力和倍率性能。SC/rGO_x 复合电极材料的制备为高性能超级电容器的发展提供了新的材料选择,展现了广阔的应用前景。

第 4 章 SC/PANI 复合材料电化学性能研究

4.1 引言

随着社会的发展,由于能源短缺和环保的要求,资源利用的效率越来越受到重视。超级电容器因其理想的循环寿命、高功率密度和出色的充放电速度而受到广泛研究,因此被认为是储能领域最有前途的发展方向之一^[123]。电极材料在超级电容器中起着最重要的作用。现在,已经开发了各种材料,例如导电聚合物、金属氧化物、金属硫化物和碳基复合材料^[124]。在这些材料中,生物质螺旋碳纤维(SC)具有成本低、结构自然、化学稳定性好、导电率高和可逆储能电容等优点,已成为最具潜力的电极材料之一^[125]。

在上一章节中,本研究通过将螺旋碳纤维与还原氧化石墨烯复合,制备了 SC/rGO_x 复合电极材料。研究表明,SC/rGO_x 复合材料仅表现出简单的物理混合接触,导电网络尚未完全优化。因此,为了进一步改善材料电化学特性,考虑在螺旋碳纤维的导管表面生长纳米线,以构建更加高效的导电网络^[126]。众所周知,具有共轭 π - π 键的导电聚合物作为电极材料具有导电率高、成本低、合成简单等优点^[127]。其中,聚苯胺(PANI)作为一种优良的导电聚合物,将其作为超级电容器的电极材料时,具有高赝电容、多种氧化还原态、环境友好和合成简单等优势^[128]。例如,Fazal 等人^[129]采用原位化学氧化聚合法制备了 TiO₂/PANI 复合材料,并通过协同效应提升超级电容器电极的电化学性能。研究表明,在 PANI 中添加 5 wt.% TiO₂,材料在 1 A/g 电流密度下可达 925 C·g⁻¹ 的高比容量。此外,Burentogtokh 等人^[130]通过化学聚合法合成了 PANI/rGO 复合电极材料,在电流密度为 2 A/g 的条件下,比电容能够达到 261 F/g, PANI/rGO//PMAC 不对称超级电容器可实现最大能量密度为 7.9 Wh/kg(功率密度为 325 W/kg)。

本研究对螺旋碳纤维/聚苯胺复合材料的制备方法及其电化学性能的深入探究。针对螺旋碳纤维与导电聚合物的合成工艺展开讨论,着重分析不同反应时间及苯胺与过硫酸铵不同摩尔比对 SC/PANI 复合材料电化学性能的影响。同时,对 SC/PANI 的微观结构进行详细的表征分析,深入研究其储能机理,挖掘该材料于超级电容器领域的应用潜能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

本章实验所需与试剂如表 4-1 所示。

表 4-1 实验所需的原料和试剂

试剂名称	化学式	纯度级别	供应商
氢氧化钠	NaOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水亚硫酸钠	Na ₂ SO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
苯胺	AN	AR	国药集团化学试剂有限公司
过硫酸铵	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	AR	阿拉丁

4.2.2 样品制备

本实验采用原位聚合生长法,使苯胺在生物质螺旋碳纤维表面生长,从而制备 SC/PANI 复合材料。首先将 700 °C 碳化处理后的 SC 用研钵研磨成粉末,以增加聚合反应的活性位点,从而促进 PANI 在 SC 表面的均匀生长。随后,将配置 100 mL 1 M 的 H₂SO₄ 溶液分为两组(每组各 50 mL),称取 50 mg SC 与 AN 混合加入 50 mL H₂SO₄ 溶液中,并在磁力搅拌下充分分散。待混合均匀后,把 50 mL 含有 APS 的 H₂SO₄ 溶液添入反应液里,将 AN 与 APS 的摩尔比例调控为: 1/2、1/1、2/1、4/1、5/1(样品分别记为: SC/PANI_{1.2}、SC/PANI_{1.1}、SC/PANI_{2.1}、SC/PANI_{4.1}、SC/PANI_{5.1})。待溶液内白色浮沫彻底消散后,把烧杯放置于 0 °C 的冰浴环境中,连续磁力搅拌 6 h、12 h、18 h(样品分别记为: SC/PANI₆、SC/PANI₁₂、SC/PANI₁₈)。待反应结束后,将抽滤洗涤后得到的样品进行冷冻干燥 24 h,最终获得 SC/PANI 复合材料,制备流程如图 4-1 所示。

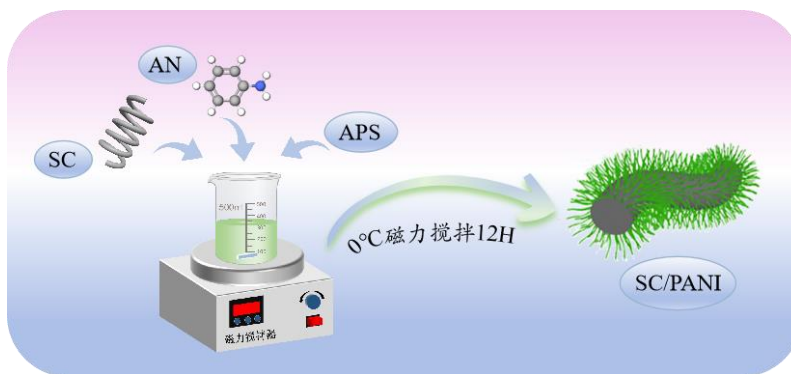


图 4-1 SC/PANI 制备流程图

为了进行比较,使用相同原位聚合法制备 PANI(详细制备流程见第 2 章 2.2.3 聚苯胺制备方法)。

4.2.3 结构表征与电化学性能测试

具体结构表征技术见第 2 章节 2.3 材料表征方法,电化学测试见第二章节 2.4 电化学性能测试方法(其中电解液为 1 M H_2SO_4 溶液)。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 不同反应时间对 SC/PANI 微观结构及性能影响

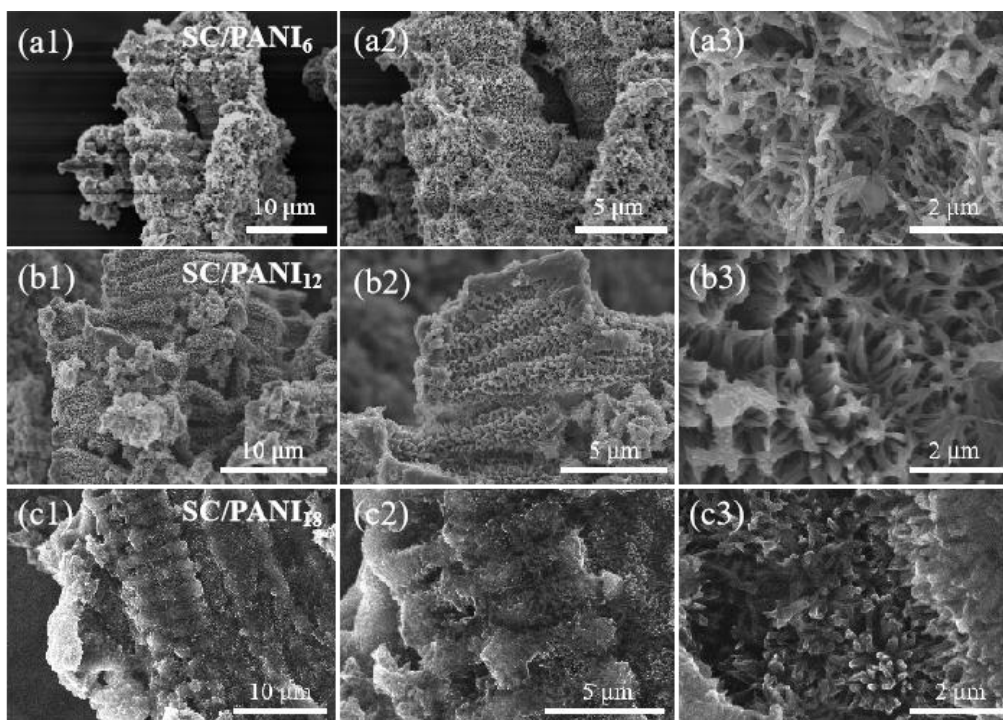


图 4-2 SC/PANI 复合材料在不同反应时间下的 SEM 图像 (a1-a3)6 h; (b1-b3)12 h; (c1-c3)18h

图 4-2 展示了 SC/PANI 在不同反应时间(6 h、12 h、18 h)下的 SEM 图像。如图 4-2(a1-a3)所示,当反应时间为 6 h 时,聚苯胺的原位聚合生长处于诱导期,在螺旋碳表面仅形成零散的初始聚合物颗粒。此时,螺旋碳表面仍较为平滑,聚苯胺仅在表面生成少量不规则的凸锥结构。这些凸锥形态不完整,且部分区域仍含有未完全反应的有机物,导致聚苯胺在螺旋碳表面的分布不均,表明其负载量较低。当反应时间延长至 12 h,如图 4-2(b1-b3)所示,聚苯胺的原位聚合生长进入生长期,此时螺旋碳纤维表面形成了排列整齐且分布均匀的纳米线状结构^[131]。这些纳米线分布均匀、间距适中,大部分垂直生长于螺旋碳表面。18 h 反应时间

的 SC/PANI 微观形貌图像(见图 4-2(c1-c3)), 此时聚苯胺的原位聚合已进入饱和期, 此时出现了大量的聚苯胺聚集团簇, 这些团簇几乎将螺旋碳表面完全包裹, 形成了过厚的聚合物层。从 SEM 图像可以看出, 经 18 h 原位聚合反应过多的聚苯胺生长导致表面出现粗大且不规则的结构, 这使得聚苯胺的生长变得不再均匀, 甚至影响了复合材料的表面结构稳定性。

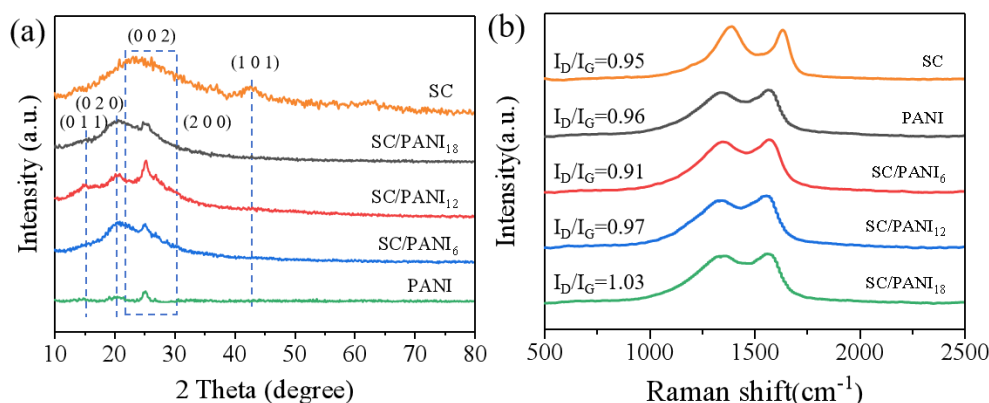


图 4-3 SC/PANI 复合材料在不同反应时间下的 (a)XRD 图谱; (b)Raman 图谱

图 4-3(a)为 SC/PANI 复合材料 XRD 表征图像, 存在着明显 PANI 的衍射峰(JCPDS:77-2207), 在 15.3°、20.8°和 25.3°处有三个衍射峰位, 分别对应于 PANI 的(011)面、(020)面和(200)面^[132]。XRD 分析结果显示, 随着反应时间的变化, SC/PANI 复合材料的晶体结构发生了显著变化。在 6 h 原位聚合反应下, 聚苯胺的衍射峰较为微弱, 主要表现在 15.3°、20.8°和 25.3°处, 这些峰分别对应于聚苯胺的(011)、(020)和(200)晶面^[132]。这表明 PANI 的晶体生长尚未完全, 覆盖在螺旋碳表面的聚合物较少, 且结构较为无序。尤其是 25.3°处, PANI 的(200)晶面与生物质碳的(002)晶面重合, 说明两者的结合尚处于初步阶段。而经过 12 h 原位聚合反应, PANI 的衍射峰更加明显, 表明聚苯胺已经在螺旋碳表面成功聚合并形成较为有序的晶体结构。在 $2\theta=25.3^\circ$ 特征峰位处, 聚苯胺的(200)晶面衍射峰与螺旋碳基体的(002)晶面衍射峰呈现良好匹配。这种特征峰重叠现象源于聚苯胺分子链与碳基体表面之间的 π - π 共轭作用, 该结构特征不仅证实了导电高分子的有效界面包覆, 同时通过增强相界面结合力显著提升了复合材料的机械稳定性与电化学循环耐久性。经在 18 h 原位聚合反应 PANI 的衍射峰变弱, 尤其是在 44.5°处出现了衍射峰的衰减, 表明过量的聚苯胺覆盖了螺旋碳表面并形成了过厚的聚合层。

SC/PANI 样品的 Raman 光谱图像如图 4-2(b)所示。根据拉曼图谱, SC/PANI₁₂ 与 PANI 相比 I_D/I_G 比值显著降低, 表明复合材料的无序度有所减小, 结构更加有序。12 h 的反应时间使聚苯胺能够与螺旋碳表面更好地相互作用, 形成了有序的复合结构^[133]。对比 6 h 和 18 h 的样品, I_D/I_G 比值较高, 表明这些复合材料的无序度较大, 尤其是 18 h 反应时, 过度的聚苯胺聚合导致的无序结构影响了材料的电子传输性能。这些拉曼光谱数据进一步证明了 12 h 反应时间的 SC/PANI 复合材料在结构上的有序性及电化学性能的优化。

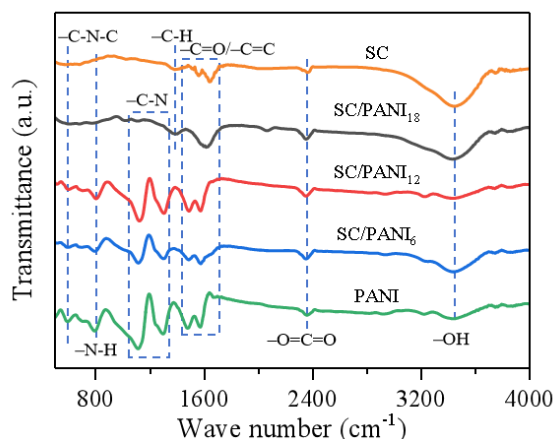


图 4-4 SC/PANI 复合材料在不同反应时间下的红外图像

不同反应时间 SC/PANI 样品的红外图像如图 4-4 所示。SC/PANI₆ 样品经 6h 原位聚合反应, 由于聚苯胺(PANI)的原位聚合尚处于初期阶段, 聚苯胺的官能团与螺旋碳之间的相互作用较弱。红外光谱图中的 PANI 特征峰, 如 C-N、N-H 和 C=C 振动峰较为突出, 表明聚苯胺分子较为独立, 尚未充分与螺旋碳表面形成强烈的化学结合^[134]。SC/PANI₁₂ 样品随着反应时间的延长到 12 h, 聚苯胺的原位聚合反应进入生长期, SC 与 PANI 之间的相互作用显著增强。红外光谱图中的 C-N、N-H 和 C=C 振动峰依然明显, 但相较于原位聚合反应 6 h, 峰值变得更加明显且强烈。这表明在 12 h 的聚合过程中, 聚苯胺的官能团与螺旋碳表面发生了更强的化学相互作用, 形成了更加紧密的复合结构。当反应时间延长至 18 h, SC/PANI₁₈ 样品中聚苯胺在螺旋碳表面的生长达到了饱和期, PANI 的化学结构发生了明显变化。红外光谱中, C-N、N-H 振动峰的位置和强度发生了较大的变化, 表明聚苯胺与螺旋碳之间的化学相互作用进一步增强。虽然此时 PANI 的量更多, 但过长的反应时间导致了 PANI 的过度生长和团聚, 形成了较厚的聚苯胺层。

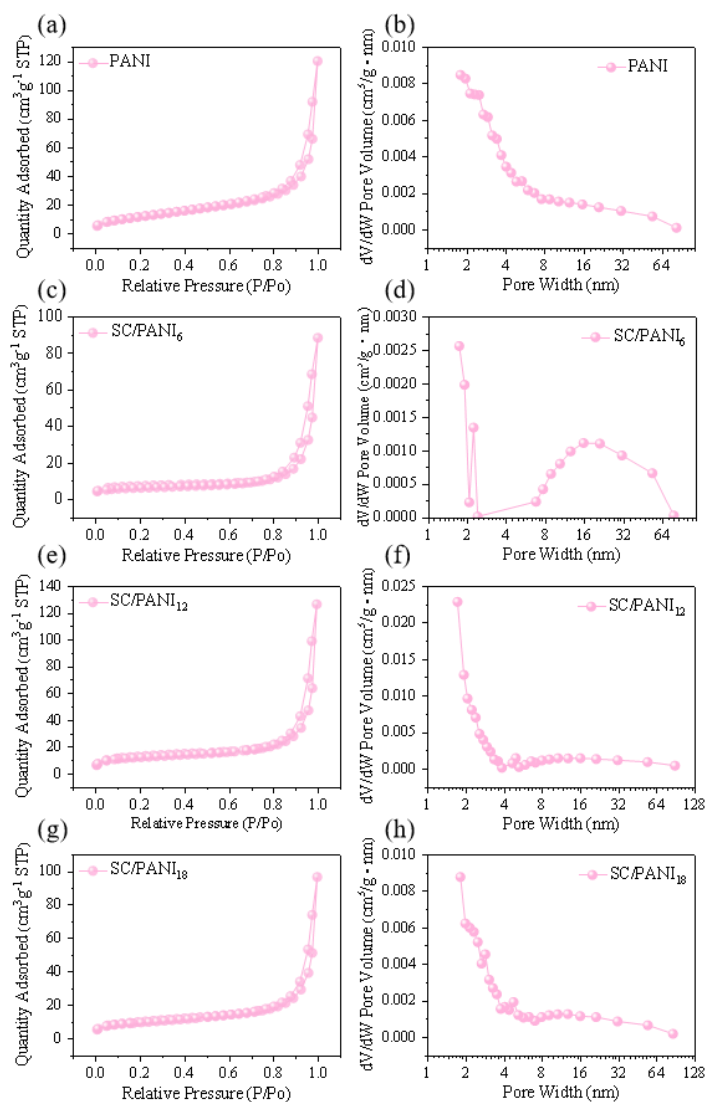
图 4-5 (a-b)PANI; (c-d)SC/PANI₆; (e-f)SC/PANI₁₂; (g-h)SC/PANI₁₈ 的 BET 图像

表 4-2 SC/PANI 复合材料在不同反应时间下的比表面积及孔径参数

材料	Surface area(m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)
PANI	43.82	0.186
SC/PANI ₆	23.27	0.137
SC/PANI ₁₂	46.15	0.196
SC/PANI ₁₈	34.29	0.149

图 4-5 显示了不同反应时间 SC/PANI 样品的 BET 图像。氮气吸附-脱附测试结果表明，所有复合体系均呈现 IV 型等温线特征，证实材料具有发达的孔隙结构(图 4-5)。值得注意的是，SC/PANI 系列样品的等温曲线在相对压力 0.4-0.9 区间出现显著的回滞环，这归因于介孔结构引发的毛细凝聚效应。随着合成时间的

延长, 等温线形态呈现规律性演变: SC/PANI₁₂ 样品在相对压力 0.45-0.85 区间表现出陡峭的吸附分支与宽幅回滞环, 其比表面积经计算达到 312 m²/g。微孔提供高比表面积, 介孔促进传质动力学, 而大孔则作为缓冲空间提升结构稳定性^[135]。相比之下, 其他反应时间的样品如 SC/PANI₆ 和 SC/PANI₁₈, 其比表面积和孔结构相对较差, 尤其是在反应时间较短的 SC/PANI₆ 样品中, 中孔的分布较为不均匀。表 4-2 为不同反应时间的 SC/PANI 样品的 BET 比表面积和孔容数据。可以发现, SC/PANI₁₂ 的比表面积为 46.15 m²/g, 孔容为 0.196 cm³/g, 呈现出较高的比表面积以及优良的孔隙结构, 说明反应时间对孔结构和比表面积具有显著影响。相比之下, SC/PANI₆ 的比表面积仅为 23.27 m²/g, 孔容为 0.137 cm³/g, 孔结构较为疏松, 反映出较短反应时间可能导致较小的比表面积和不均匀的孔结构。

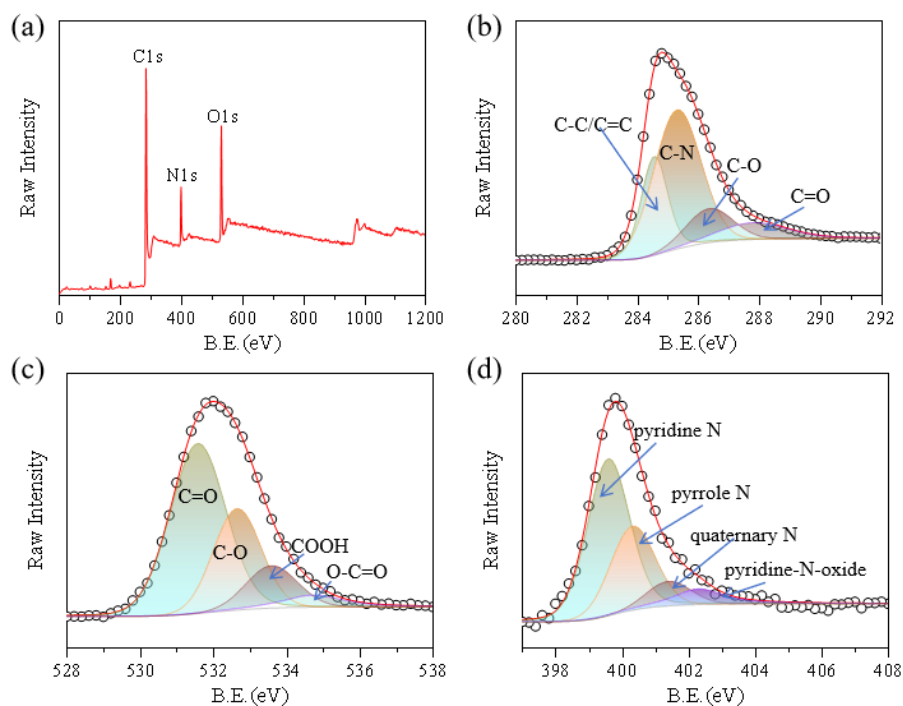


图 4-6 SC/PANI₁₂ 样品 (a)XPS 总谱; (b)C 1s; (c)O 1s; (d)N 1s 图像

表 4-3 SC/PANI 复合材料在不同反应时间下的元素含量

元素	含量%
C 1s	52.63
O 1s	32.89
N 1s	14.48

图 4-6 为 SC/PANI₁₂ 样品的 XPS 谱图, 包括 C 1s、O 1s 和 N 1s 的高分辨率

峰。可以发现 SC/PANI₁₂ 样品表面存在丰富的碳、氧和氮元素。从 C 1s 谱图(图 4-6(b))中可以看到, 位于 284.0 eV 的峰对应于 C-C 和 C=C 键, 表明样品中存在大量的碳-碳键; 284.69 eV 的峰归属于 C-N 键, 说明氮元素掺入到材料中, 形成了氮-碳的共价键合; 在 286.6 eV 和 288.9 eV 处的峰分别对应于 C-O 和 C=O 官能团, 这表明样品表面含有丰富的含氧基团。在 O 1s 谱图(图 4-6(c))中, 三个主要峰位于 531.4 eV(C-O 键)、532.7 eV(C-O 键)和 533.8 eV(-COOH 官能团), 这表明 SC/PANI₁₂样品表面含有较多的含氧基团, 其中 533.8 eV 的峰与-COOH 基团相关, 可能会影响材料的化学活性和表面亲水性; 535.9 eV 的峰对应于 O-C=O 结构, 进一步证明了氧化物官能团的存在。在 N 1s 谱图(图 4-6(d))中, 可以看到四个特征峰: 399.2 eV(吡啶-N)、400.3 eV(吡咯-N)、401.4 eV(季氮)和 402.3 eV(吡啶-N-氧化物)。这些峰的出现表明样品中含有多种氮形式, 尤其是吡啶-N 和吡咯-N。吡啶-N 在 π 共轭环中提供了电子对, 有助于提高材料的导电性; 而吡咯-N 则可能对材料的电子传导性能起到积极作用^[136]。表 4-3 不同反应时间 SC/PANI₁₂ 样品的元素含量, 结合图 4-6 可进一步确定 SC/PANI₁₂ 样品的元素分类与含量。

图 4-7 展示了 PANI 及不同反应时间 SC/PANI 样品在 100 mV/s 下的 CV 曲线。SC/PANI₆ 的第一个氧化峰出现在 0.2 V 左右, 表明 PANI 从较低氧化态(如胺基态)转变为较高氧化态(如苯胺基态)。由于反应时间较短, PANI 的聚合程度较低, 氧化反应较为温和。第二个氧化峰约在 0.5 V, 这时 PANI 进一步氧化可能形成更高氧化态(如苯胺盐态)。该峰电流密度较小, 表明氧化反应效率较低, 可能与 PANI 结构不完全或电化学活性位点不足有关^[137,138]。第一个还原峰出现在 0.3 V, 表明 PANI 从较高氧化态还原回较低氧化态。第二个还原峰约在 0.1 V, 反映 PANI 恢复到初始还原态。SC/PANI₁₂ 的第一个氧化峰约在 0.3 V, 表明氧化过程较为显著, 电流密度较大。第二个氧化峰出现在 0.6 V, 说明 PANI 进一步氧化至更高氧化态, 反应效率较高, 表明 12 小时反应样品的结构优化。第一个还原峰约在 0.4 V, 表明 PANI 部分氧化态还原回较低氧化态, 反应迅速且充分。第二个还原峰出现在 0.2 V, 进一步证明 12 h 样品具有较好的电化学性能。SC/PANI₁₈ 的第一个氧化峰出现在 0.3 V, 但氧化反应电流密度较小, 表明反应较弱。第二个氧化峰在 0.7 V, 电流密度较小, 可能由于过长反应时间导致 PANI 结构紧密, 限制电化学反应。第一个还原峰约在 0.4 V, 反映 PANI 从较高氧化态还原回较低

氧化态，且反应较慢。第二个还原峰出现在 0.2 V，表明 PANI 恢复至还原态，但相比 12 h 样品，电流密度较低，表明其电化学反应效率较差，可能由于过度聚合或结构密度过大，限制了离子和电子的传导。SC-PANI₆ 的第一个氧化还原过程电位差(ΔE_{p1})较小，表明该过程较为可逆。第二个氧化还原过程的电位差(ΔE_{p2})较大，提示可能存在电子传输或离子扩散限制。SC-PANI₁₂ 的第一个氧化还原过程电位差($\Delta E_{p1}=0.1$ V)较小，表明具有较好的可逆性，材料的电子传导和离子交换效率较高。第二个氧化还原过程的电位差(ΔE_{p2})较大，但相比 SC-PANI₆，仍表现较好，表明 PANI 在 12 小时反应时的电化学性能较为稳定。SC-PANI₁₈ 的第一个氧化还原过程电位差($\Delta E_{p1}=0.1$ V)与其他样品相似，但第二个氧化还原过程的电位差($\Delta E_{p2}=0.5$ V)较大，表明电子传输或离子扩散受限，可能由于过度聚合限制了离子扩散通道，进而影响了电化学性能。

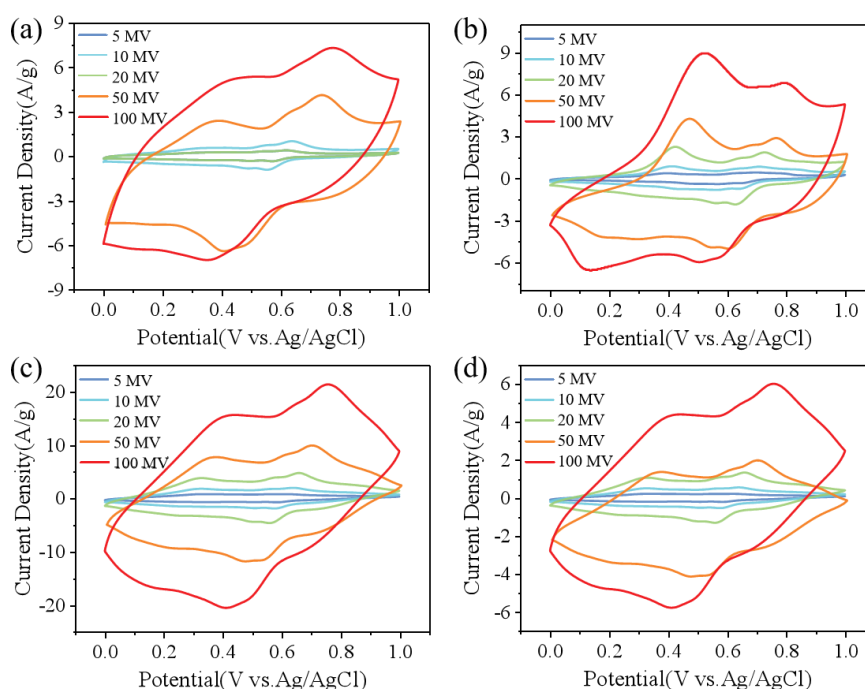


图 4-7 (a)PANI; (b)SC/PANI₆; (c)SC/PANI₁₂; (d)SC/PANI₁₈ 在不同扫速下 CV 图像

从图 4-8 的 GCD 曲线可以看出，SC/PANI₆ 的充电过程较快，但放电过程较为陡峭，表明该材料的电荷储存能力较低，放电时间较短。SC/PANI₆ 比电容为 301.5 F·g⁻¹，相对较低，反映出材料的电化学储能能力受限，可能与其不完全的结构有关。氧化还原峰电流较小且不对称，进一步表明 PANI 的聚合度较低，导致电子传导效率低下，离子交换不完全，从而影响了比电容。与之相比，12 h 反

应制备的 SC/PANI₁₂ 表现出较为平稳的充电过程和较长的放电时间, 电流较为均匀。这表明该材料能够更高效地储存和释放电荷, 展现出较好的电化学性能。其比电容为 443.9 F/g, 三种样品中最高, 说明 SC/PANI₁₂ 电荷储存和离子交换能力最佳^[132]。12 h 的反应时间优化了 PANI 的聚合度, 提高了电子传导和离子交换能力, 因此在 1 A/g 的电流密度下, SC/PANI₁₂ 表现出最高的比电容。SC/PANI₁₈ 的充电过程较为缓慢, 放电时间较短, 比电容为 245.3 F/g, 是三种样品中最低的。较低的比电容可能源于长时间反应导致材料结构过于紧密, 抑制了离子扩散和电解质的有效接触。其 CV 曲线显示氧化峰电流较小且不对称, 表明氧化还原反应效率较低, 可能是由于过度聚合或材料密度过高, 限制了电解质的扩散和离子交换, 进而降低了比电容。

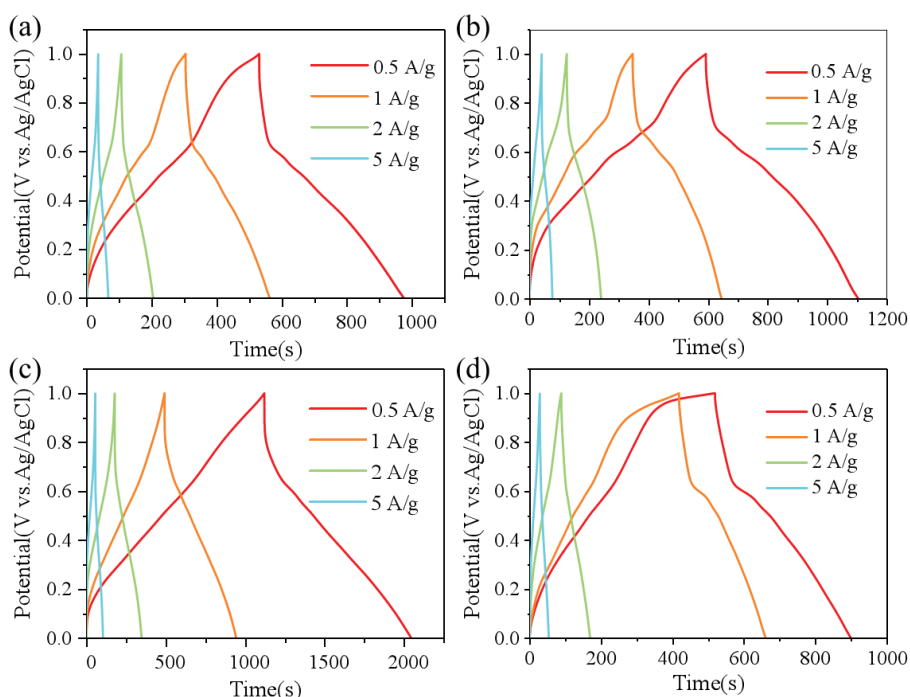


图 4-8 (a)PANI; (b)SC/PANI₆; (c)SC/PANI₁₂; (d)SC/PANI₁₈ 在不同电流密度下 GCD 曲线

在图 4-9 的 EIS 图像中, SC/PANI₆ 的接触电阻(R_s)为 0.8Ω , SC/PANI₁₂ 的接触电阻为 1.2Ω , 表明 SC/PANI₆ 的接触电阻较低。在 6 h 反应时间下, PANI 的聚合度较低, 表面较为粗糙不规则, 可能导致电解质与电极的接触较好, 从而表现出较小的接触电阻。然而, 虽然电荷传递较慢(如电荷转移电阻较高), 较好的接触性意味着电解质与电极之间的接触更为充分。SC/PANI₁₂ 的 12 h 反应时间使得 PANI 的聚合度更高, 结构更为致密规则, 虽然导电性提升, 但其孔隙率和比

表面积减少, 可能导致电解质与电极的接触较少, 从而产生较大的接触电阻。 SC/PANI_6 在高频范围内, 半圆的半径相对较大, 这意味着电荷转移电阻较高, 可能是由于较低的聚合度导致电解质离子在电极表面传输受限, 进而影响电化学反应效率。在低频区域, SC/PANI_6 表现出较小的斜率, 表明离子扩散较慢, 可能是由于材料孔隙结构不理想, 限制了电解质离子有效扩散到电极内部。 SC/PANI_{12} 的高频区域半圆较小, 表明电荷转移电阻较小, 电解质与电极之间的电荷转移非常顺畅。低频区域表现出较大的斜率, 表明离子扩散较快, 电化学反应较为高效, 电解质能够顺利进入电极, 提升了电化学性能^[132]。 SC/PANI_{18} 在高频区域的半圆半径较大, 说明电荷转移电阻较高, 电解质与电极之间的电荷转移效率较低。在低频区域, SC/PANI_{18} 表现出较大的斜率, 表明其离子扩散较快, 离子能够较快扩散到电极表面, 这有助于提升电化学反应效率。

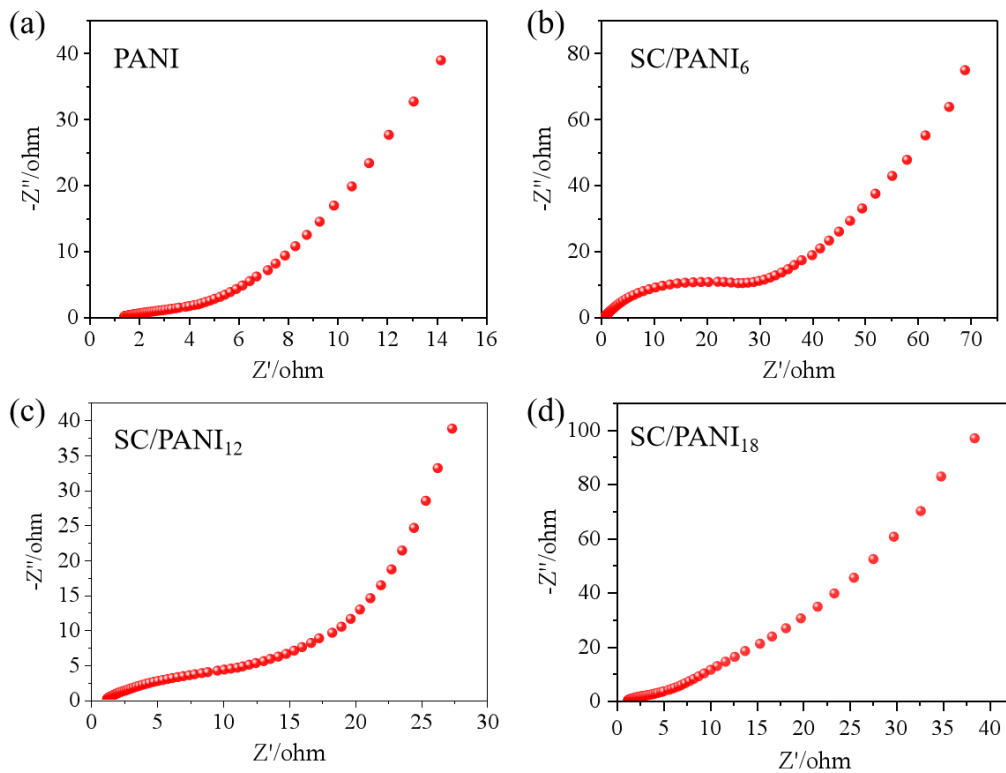


图 4-9 (a) PANI ; (b) SC/PANI_6 ; (c) SC/PANI_{12} ; (d) SC/PANI_{18} EIS 图像

图 4-10(a)所示的 CV 曲线表明, SC/PANI_{12} 在不同扫描速率下均展现出较为对称的电流峰, 特别是在较低扫描速率下, 其对称性尤为突出, 表明该材料具备较好的电荷存储能力和较高的可逆性。即使在较高扫描速率下, SC/PANI_{12} 的 CV 曲线仍能保持较好的对称性, 进一步展示了其高可逆性和强电荷存储能力。图 4-

10(b)中的 GCD 曲线进一步验证了 CV 测试结果。在 1 A/g 电流密度下, SC/PANI₁₂ 展现出较长且平稳的放电时间(接近 450 s), 表明其具备较高的比电容和良好的电化学稳定性^[139]。即使在大电流密度下, SC/PANI₁₂ 仍能保持较长的放电时间, 证明其赝电容效应和导电性均得到了显著优化。与此相比, 6 h/18 h 反应的 SC/PANI 复合材料在相同电流密度下的放电曲线较短且不稳, 显示出较差的电化学性能, 这主要归因于聚合不完全或过度交联, 导致电导性和电荷转移效率降低。从图 4-10(c)中的 EIS 谱图可以看出, SC/PANI₁₂ 的半圆形阻抗较小, 表明其电荷转移阻抗较低, 进一步证明了 PANI 的引入优化了复合材料的导电性, 增强了电子和离子的传导效率^[130]。

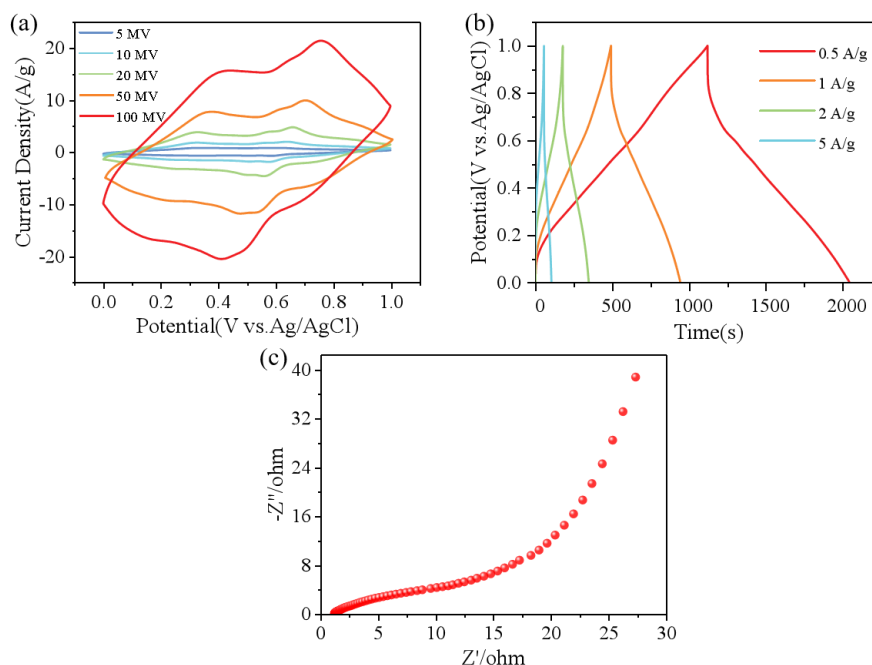


图 4-10 SC/PANI₁₂ (a)不同扫速下的 CV 曲线; (b)不同电流密度下的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线

PANI 的加入显著改善了螺旋碳的电化学性能。通过原位聚合, PANI 均匀分布在螺旋碳的表面, 并通过其赝电容效应与螺旋碳形成协同效应, 增强了材料的电导性和电容特性。12 h 的聚合反应时间确保了 PANI 聚合的均匀性和适当的结构, 避免了过度或不完全的聚合, 优化了复合材料的电导性和电化学性能。

4.3.2 AN/APS 不同摩尔比对 SC/PANI 微观结构及性能影响

如图 4-11 所示, 通过扫描电镜图像对比分析发现, 在保持 12 h 原位聚合反应时间(氧化还原引发机制)的前提下, 苯胺单体与过硫酸铵摩尔比不同将显著改变 PANI 在 SC 表面的生长模式与界面结合特性, 这种结构差异直接关联着电极

材料的电荷存储机制转变与界面传输动力学优化。

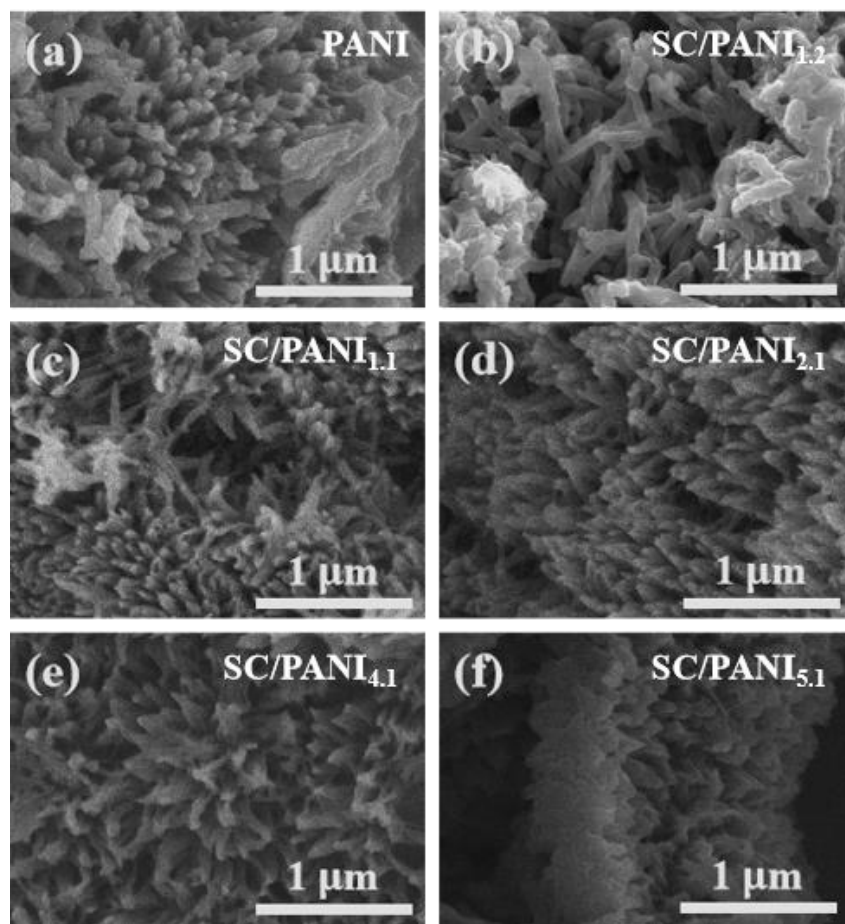


图 4-11 (a)PANI; (b-f)SC/PANI_{1/2} 苯胺/过硫酸铵不同摩尔比下的 SEM 图像

其中，图 4-11(a)图显示了纯 PANI 的形貌，表面较为粗糙，聚合度较低；图 4-11(b)图为苯胺/过硫酸铵摩尔比 1/2 的样品，表面存在较多未聚合的苯胺分子，形成较为松散的聚苯胺链，聚合度较差，表面较为粗糙；图 4-11(c)图展示苯胺/过硫酸铵摩尔比 1/1 的样品，聚合反应有所改善，表面较为均匀，但仍可见一定的未反应苯胺，聚合程度较为中等；图 4-11(d)图为苯胺/过硫酸铵摩尔比 2/1 的样品，聚苯胺的聚合程度明显提高，聚合链条的连接更加致密，螺旋碳表面形成了更加规则的聚苯胺网络结构，分布均匀；图 4-11(e)图显示苯胺/过硫酸铵摩尔比 4/1 的样品，聚苯胺链条均匀、连通性好，表面光滑且致密，形成了理想的三维网络结构，聚苯胺与螺旋碳之间的结合力较强，表明这是最佳的聚合比^[126]；图 4-11(f)图为苯胺/过硫酸铵摩尔比 5/1 的样品，过量苯胺导致聚合反应过度，聚苯胺链条较长，形成较大的团聚体或结块，表面粗糙，结构不够致密。从这些 SEM 图像可以看出，随着苯胺/过硫酸铵比的增加，聚苯胺的聚合度逐渐提高，形成的

聚苯胺结构也更加致密，表面光滑且规则。尤其是在苯胺/过硫酸铵摩尔比为 4/1 时，聚苯胺链条均匀、网络结构良好，螺旋碳表面的修饰效果最佳，表面平整，且聚苯胺与螺旋碳之间的结合力较强，形成了理想的复合材料结构。这种均匀的三维网络结构有助于提高材料的电导率和电化学性能。然而，当苯胺/过硫酸铵比为 5/1 时，过量苯胺导致聚苯胺链条过长，聚合物结构出现不均匀的沉淀，形成较大的团聚体，表面较为粗糙，聚合物结构不够致密。

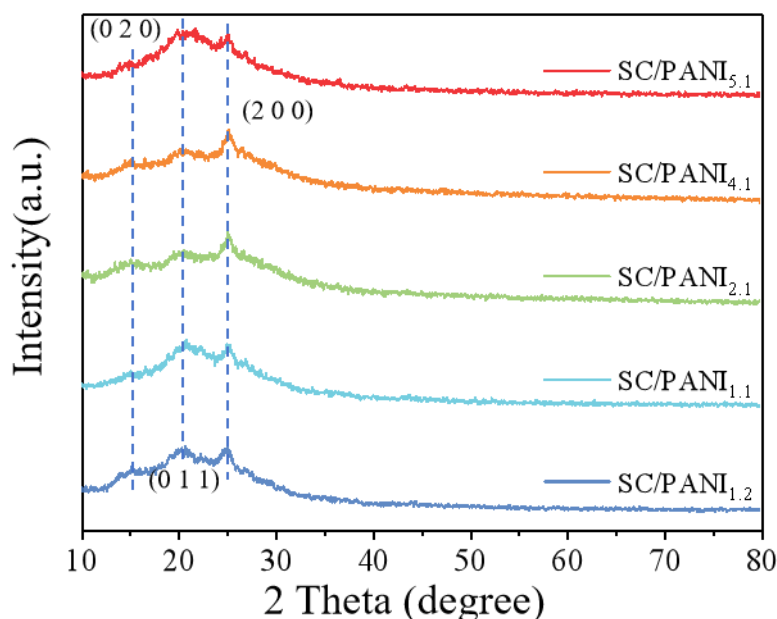


图 4-12 SC/PANI₁₂ 复合材料在不同苯胺/过硫酸铵摩尔比下的 XRD 图谱

图 4-12 为 SC/PANI 复合材料中苯胺/过硫酸铵不同摩尔比的 XRD 图谱。从 XRD 图谱中可以观察到，随着 AN/APS 不同摩尔比的变化，SC/PANI 复合材料的衍射峰呈现出一定的变化。在所有不同物质质量比下的样品中，PANI 特征的衍射峰依旧出现在 15.1°、20.6°和 25.2°处，分别对应 PANI 的(011)、(020)和(200)晶面^[126,140]。这些特征峰的存在表明，PANI 在螺旋碳表面生长的特性没有受到显著的物质质量比变化的影响。尤其是在 $2\theta=25^\circ$ 附近，PANI 的(200)衍射峰与 SC 的(002)衍射峰位置相近，这一现象反映了 PANI 与 SC 的相互作用，可能是 PANI 与 SC 表面形成了部分有序的复合结构。SC 本身具有较低的石墨化程度，其无定形碳的特性使得其 XRD 图谱在(002)位置处呈现宽广的衍射峰。PANI 的加入，特别是在不同摩尔比下的聚合反应，可能促进了 SC 表面结构的改性，使得 PANI 与 SC 之间的结合增强，进而影响了复合材料的结晶性。不同的 AN/APS 摩尔比会

影响 PANI 在 SC 表面生长的密度和均匀性，进而影响到材料的晶体结构和电化学性能。当 AN/APS 摩尔比值较低时，PANI 的生长可能不充分，导致衍射峰的强度较弱；而随着 AN/APS 摩尔比值的增加，PANI 的生长逐渐加强，衍射峰强度增强，表明 PANI 在 SC 表面的分布更加均匀。

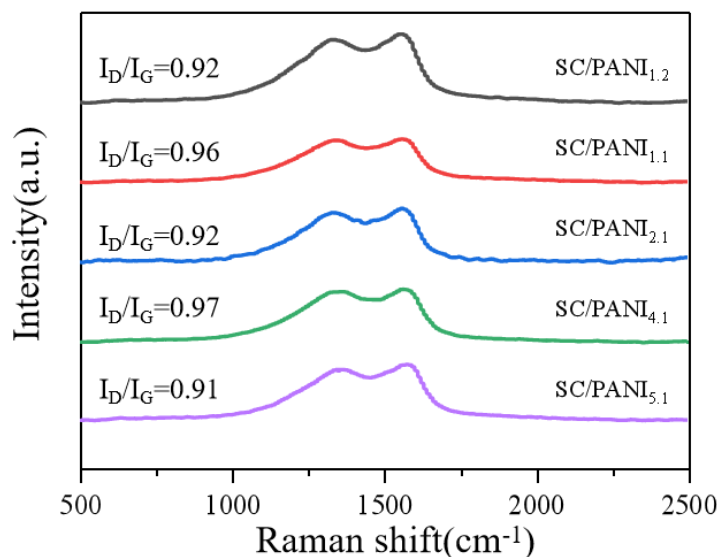


图 4-13 SC/PANI₁₂ 在苯胺/过硫酸铵不同摩尔比下的 Raman 图谱

SC/PANI₁₂ 在苯胺/过硫酸铵不同摩尔比下的 Raman 图谱如图 4-13 所示。SC/PANI 的 I_D 和 I_G 特征峰分别出现在 1350 cm⁻¹ 和 1580 cm⁻¹ 处，通过计算可得 SC/PANI_{1.2}、SC/PANI_{1.1}、SC/PANI_{2.1}、SC/PANI_{4.1} 和 SC/PANI_{5.1} 的 I_D/I_G 值分别为 0.92、0.94、0.95、0.97 和 0.93。在苯胺/过硫酸铵摩尔比为 4/1 时，其 I_D/I_G 比值最高。这一结果表明在该比例下，PANI 的聚合反应最为活跃。过硫酸铵的浓度较高，促进了更多无序结构或缺陷的形成，这可能有助于提高材料的电导性，因为适量的缺陷有助于电子的传输。此外，过硫酸铵浓度适宜时，PANI 的有序聚合反应得到了平衡，进一步改善了复合材料的电化学性能。PANI 的聚合反应在苯胺/过硫酸铵摩尔比为 4/1 时表现出较好的有序性，且缺陷密度适中，这对于电化学性能的提升至关重要。适度的缺陷密度不仅有助于提升材料的电导性，还可以提供更多的电荷存储位点，从而可能增强电容性能。

SC/PANI 复合材料中苯胺/过硫酸铵不同摩尔比的电化学测试图像如图 4-14 所示。图 4-14(a)中 SC/PANI_{4.1} 的 CV 曲线呈现出较为宽阔的电流范围以及较为对称的形态，这表明它具备优良的可逆特性与较高的电荷储存能力^[141]。表明在苯胺/过硫酸铵摩尔比为 4/1 时，PANI 的聚合度和均匀性较好，有效地提升了电

极材料的电荷存储能力。 $SC/PANI_{2.1}$ 和 $SC/PANI_{5.1}$ 的 CV 曲线相对较小, 且电流响应较弱, 表现出较差的可逆性和较低的电荷存储能力。这表明, 在这些样品中, 聚苯胺的聚合程度不足或不均匀, 导致了电荷存储位点的减少, 从而影响了材料的整体电化学性能。 $SC/PANI_{1.1}$ 和 $SC/PANI_{1.2}$ 的 CV 曲线则表现出不完全的电荷存储特性, 说明聚苯胺的聚合不完全, 导致电极的导电性差, 电荷转移速率较慢, 从而影响了其电化学行为。

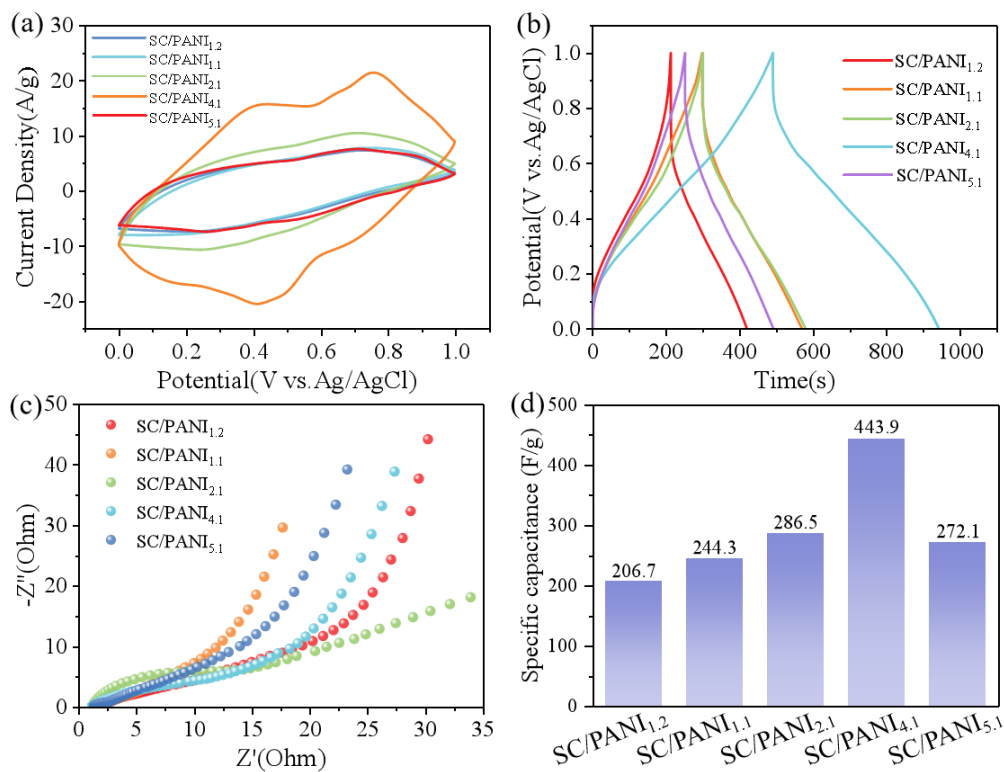


图 4-14 SC/PANI₁₂ 苯胺/过硫酸铵在不同摩尔比下的 (a)扫速为 100 mV/s 下的 CV 曲线; (b) 电流密度为 1 A/g 的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线; (d)1 A/g 电流密度下比电容对比图像

图 4-14(b)中的 GCD 曲线展示了 SC/PANI 复合材料在不同苯胺/过硫酸铵摩尔比下的充放电过程。 $SC/PANI_{4.1}$ 样品在 GCD 测试中呈现出相对对称的充放电曲线, 这表明此材料具备良好的可逆特性以及较好的循环稳定性能。较长的充电时间表明该材料具有较高的比电容和较好的电荷存储能力。这与其在 CV 测试中表现出的较大电流响应相一致。 $SC/PANI_{2.1}$ 和 $SC/PANI_{5.1}$ 的 GCD 曲线较为尖锐, 显示出较短的充电时间和较差的容量性能, 这与 CV 曲线中较小的电流响应相吻合。这些结果表明, 过多或过少的过硫酸铵导致聚苯胺的聚合程度不足或不均匀, 从而影响了材料的电化学性能。 $SC/PANI_{1.1}$ 和 $SC/PANI_{1.2}$ 样品的 GCD 曲线呈现

出较短的充电过程和较低的放电容量,显示出较差的电荷存储能力和较低的比电容。这表明,聚苯胺在这些样品中的聚合不完全,导致电荷转移速率较低,且电导性差,影响了整体的电化学性能^[126]。

分析图 4-14(c)中的 EIS 图谱可以发现 SC/PANI_{4,1} 的 EIS 图谱显示出较小的低频区阻抗,曲线斜率接近垂直直线,表明该样品具有较低的电荷转移阻抗和较好的离子扩散能力。这表明,在苯胺/过硫酸铵摩尔比为 4/1 时,聚苯胺展现出较高的聚合程度与均匀性,这促使复合材料具备更为优异的导电性以及更强的电化学活性。SC/PANI_{2,1} 和 SC/PANI_{5,1} 的 EIS 图谱显示出较大的阻抗值,特别是在低频区,表明这些样品的电荷转移阻抗较高。这主要是由于聚苯胺的聚合不完全或不均匀,导致了电导路径的断裂或不连续,从而增加了电荷转移阻抗^[142]。SC/PANI_{1,1} 和 SC/PANI_{1,2} 的 EIS 图谱显示出较大的半圆形部分,且低频区的阻抗较高,进一步证明这些样品中聚苯胺的聚合不完全,导致了较差的导电性和较高的电荷转移阻抗^[143]。此外,图 4-13(d)为 SC/PANI 复合材料在不同 AN/APS 摩尔比下的比电容对比图,可以清楚看出 SC/PANI_{4,1} 的比电容为 443.9 F/g 远远高于其他比例样品。

4.4 本章小结

本章通过原位聚合法成功制备了 SC/PANI 复合电极材料,系统研究了原位聚合反应时间以及 AN/APS 摩尔比对其复合材料结构和电化学性能的影响。主要研究结构如下:

(1) 反应时间优化:通过调控聚合时间(6 h、12 h、18 h),发现当反应时间为 12 h 时,PANI 以纳米线的形态均匀包裹在 SC 的表面,构建出连续的导电网络。此时复合材料的比电容达 443.9 F/g(1 A/g),优于短时(6 h)聚合的松散结构或长时(18 h)导致的 PANI 过度团聚。

(2) AN/APS 摩尔比调控:当 AN/APS 摩尔比为 4/1 时,PANI 聚合度适中,其纳米线均匀分散且与螺旋碳界面结合紧密。此时复合材料比表面积达 46.15 m²·g⁻¹,电荷转移阻抗最低(1.2 Ω),显著提升了离子扩散速率与电子传输效率。

(3) 协同机制分析:该体系结合了 PANI 的氧化还原赝电容特性和 SC 的双电层储能优势,在微观结构层面形成了包含 C-N、N-H 等官能团的三维导电网络。

材料表征结果揭示了两种组分间存在的化学键合作用,这种界面相互作用促使活性位点与导电骨架产生协同储能效应,从而在保持高功率输出特性的同时显著提升了电极体系的能量存储密度。

本章研究为导电聚合物与生物质碳的复合设计提供了理论依据,揭示了聚合条件对材料性能的调控规律,为开发高比电容、长寿命超级电容器电极材料奠定了基础。后续研究可进一步探索柔性器件集成及多尺度结构优化策略。

第 5 章 SC/金属氧化物复合材料电化学性能研究

5.1 引言

近年来,随着可持续能源需求的上升,超级电容器凭借其极为出色的功率密度以及快速充放电的特质,引发了研究人员的广泛关注^[144]。在超级电容器的构成体系中,电极材料占据关键地位,其自身性能对超级电容器的整体效能起着直接的的决定性作用^[145]。尽管碳基材料因导电性和比表面积优越而普遍应用,但传统碳材料在提升能量密度上仍存在局限。基于此背景,新型碳基复合电极材料的开发已成为研究热点。

为进一步增强碳材料的电化学特性,研究人员采用与其他功能性材料进行复合的方式,改善其电容特性。在上一章节本研究将螺旋碳与 PANI 复合,能够有效增加电极的导电网络并增强材料的电化学活性,但是导电聚合物自身的循环稳定性和高倍率性能存在限制。为了更显著地增强超级电容器电极材料的电化学特性,计划着手制备碳与金属氧化物复合而成的电极材料。金属氧化物如钴、镍、钼氧化物等,因其高电容、较高的比容量以及多样的电化学活性位点,近年来成为了研究的重点^[146,147]。但是,金属氧化物材料因低导电性及充放电时体积易发生膨胀等问题,限制其实际应用表现^[148]。为了解决这一问题,考虑将螺旋碳与金属氧化物复合,可以在提升电化学活性的进程中,强化材料的导电能力与循环稳固性,以此达成更为出色的电容表现。例如, Rakhi 等人^[149]使用不同的电化学方法研究了纳米晶金属氧化物(RuO_2 , MnO_2 和 SnO_2)分散的 CNCs 作为超级电容器应用的电极。在两个电极测试体系中,样品显示出高的比电容, RuO_2/CNC 、 MnO_2/CNC 、 SnO_2/CNC 比电容值分别达到 311、212 和 134 F/g。此外,所制备的超级电容器具有出色的循环寿命,在经过 2000 次循环后仍保留了约 88% 的初始比电容。

本章将围绕螺旋碳/ $\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的制备、表征及其电化学性能展开讨论,探索其在超级电容器的应用潜力。与前两部分研究对比,为高性能超级电容器设计提供新思路。

5.2 实验部分

5.2.1 实验材料

本章实验所需药品与试剂如表 5-1 所示。

表 5-1 实验所需的原料和试剂

试剂名称	化学式	纯度	供应商
六水合硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
钼酸钠	Na_2MoO_4	99%	阿拉丁
六水合硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
氟化铵	NH_4F	98%	阿拉丁
尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	AR	国药集团化学试剂有限公司

5.2.2 样品制备

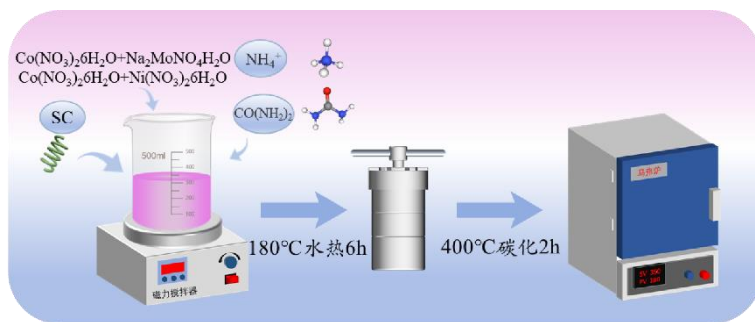
本研究通过两步水热法, 基于新型螺旋碳纤维的生物质模板法制备技术基础之上制备了 $\text{SC}/\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 。

(1) SC/CoMoO_4 制备

首先将 0.6 mmol 六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.6 mmol 无水钼酸钠(Na_2MoO_4) 以及 100 mg 螺旋导管加入 50 mL H_2O 中混合均匀。将混合物转移到经过充分清洁的高压反应釜中, 180 °C 水热反应 6 h, 最后将清洗后所得的样品冷冻干燥, 将干燥后的样品在马弗炉中 300 °C 煅烧 3 h, 得到样品 SC/CoMoO_4 。

(2) $\text{SC}/\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 制备

再将干燥后的 SC/CoMoO_4 样品浸泡在 50 mL 的混合溶液中, 溶液中含有 0.6 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.31 mmol 六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5 mmol 氟化铵(NH_4F)、35 mmol 尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)以及 100 mg SC。将溶液混合均匀后转移到经过充分清洁的高压反应釜中, 180 °C 水热反应 6 h, 将清洗后所得的样品冷冻干燥, 再将干燥后的样品在马弗炉中 300 °C 煅烧 3 h, 得到样品 $\text{SC}/\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 。为了进行比较, 用同样的方法制备了 $\text{SC}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 。

图 5-1 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料制备流程图

5.2.3 结构表征与电化学性能测试

具体结构表征技术见第 2 章节 2.3 材料表征方法, 电化学测试见第二章节 2.4 电化学性能测试方法(其中电解液为 3 M KOH 溶液)。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 SC/CoMoO₄ 复合材料的微观结构及性能分析

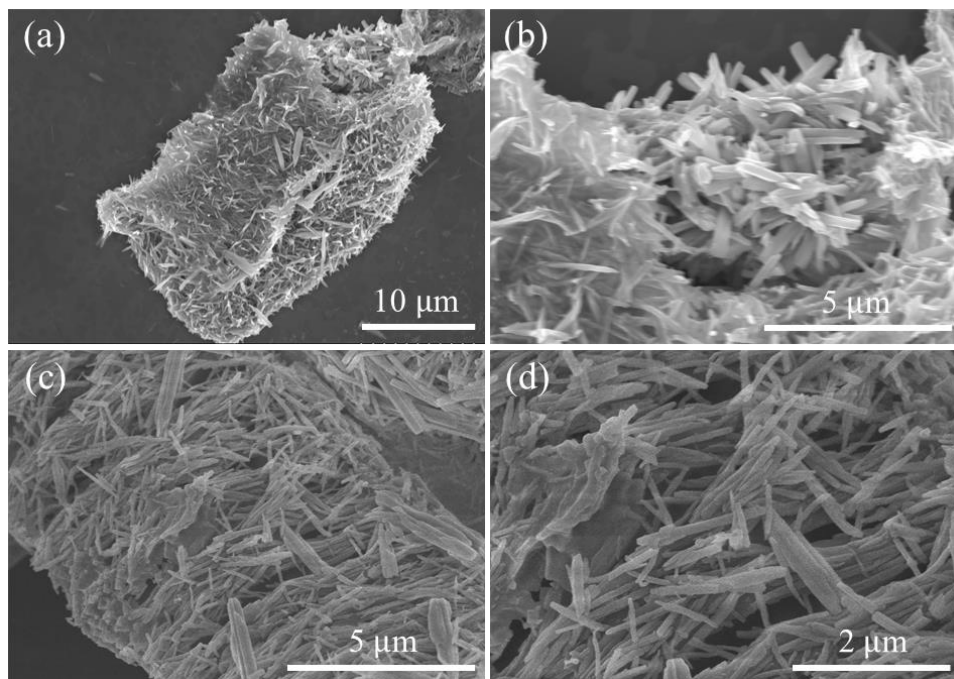
图 5-2 SC/CoMoO₄ 复合材料的 SEM 图像

图 5-2 展示了 SC/CoMoO₄ 复合材料在 SEM 图像。图中可以清晰观察到螺旋碳纤维基体的分布特征以及 CoMoO₄ 纳米棒的附着情况。从图 5-2(a)中可以观察到, 螺旋碳纤维基体呈现出疏松的三维网状构造, 这对电解液的渗透以及离子的扩散极为有利。在此结构基础上, CoMoO₄ 纳米棒均匀地分布在螺旋碳的表面,

未出现明显的团聚现象。可以清楚地看到 CoMoO_4 形貌呈棒状外观，直径大体处于几十纳米区间，长度能达到几百纳米，这与 CoMoO_4 在合成过程中所形成的典型纳米棒结构一致^[150]。 CoMoO_4 纳米棒与螺旋碳表面紧密结合，呈现出良好的界面接触。该接触可能通过静电吸附作用及碳纤维表面微结构提供的物理吸附力实现，这种紧密的结合有助于改善材料的电导率并促进离子在电极材料中的扩散。从整体来看，SC/ CoMoO_4 复合材料呈现出均匀分布的纳米棒状 CoMoO_4 覆盖层，纳米棒与螺旋碳纤维基体之间的紧密接触为复合材料提供了高效的电荷传递路径。螺旋碳纤维的三维结构不仅能提供更大的比表面积，还能够增强 CoMoO_4 纳米棒的稳定性，避免其在电化学过程中的脱落或聚集。

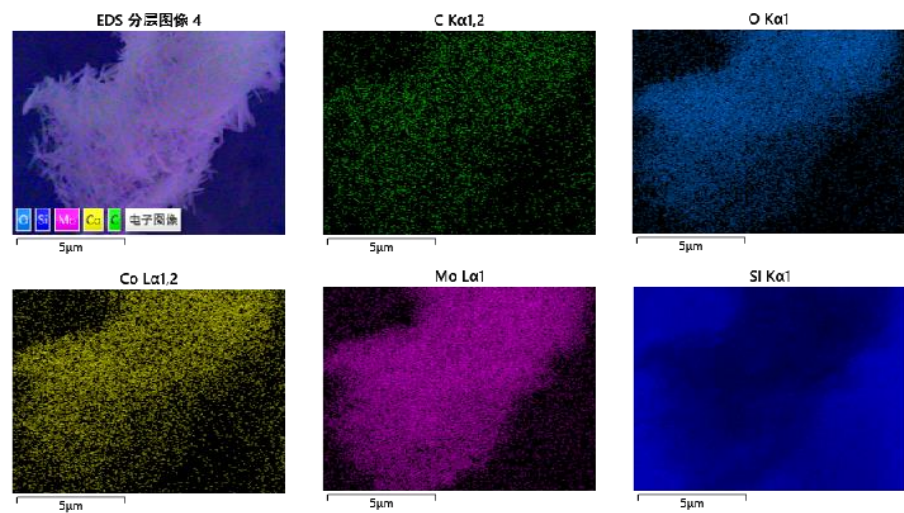


图 5-3 SC/ CoMoO_4 复合材料 EDS 图像

表 5-2 SC/ CoMoO_4 元素含量分布表

元素	信号类型	Wt. %
C	EDS	8.38
O	EDS	14.21
Si	EDS	52.33
Co	EDS	9.20
Mo	EDS	15.89

根据图 5-2 SC/ CoMoO_4 复合材料的 EDS 图像，可以观察到各元素的分布态势。可以清楚看到 SC 与 CoMoO_4 复合材料的元素分布相关信息，包括碳(C)、钴(Co)、钼(Mo)、氧(O)等元素(Si 元素的存在是因为测试时样品滴加在硅片上)。从

图中可以看到, 复合材料中 Co、Mo、C、O 元素的分布均匀且稳定, 表明螺旋碳基底与 CoMoO_4 纳米棒的结合良好。从图 5-3 中可以清楚地看到, 钴(Co)元素分布主要集中在复合材料的纳米棒形态部分, 符合 CoMoO_4 的纳米棒结构。Co 元素的分布区域呈现出清晰的局部增强, 验证了 CoMoO_4 纳米棒状结构在复合材料中的存在, 且其在复合材料中占据了主要位置。Mo 元素的分布与 Co 元素的分布相吻合, 进一步证明了 CoMoO_4 的化学组成与形态的稳定性。其次, O 元素的分布表现出较为广泛的区域性, 特别是在螺旋碳基底表面, 氧元素的分布均匀且与 CoMoO_4 纳米棒的结合处具有一定的重叠。氧元素的存在不仅表明了 CoMoO_4 的氧化状态, 还可能与 CoMoO_4 的表面化学反应或氧化过程有关。结合图 5-2 和表 5-3 EDS 分析结果表明, 螺旋碳与 CoMoO_4 的复合过程成功地将钼酸钴纳米棒均匀负载在螺旋碳基体表面。元素的均匀分布及其相互关系表明, 复合材料在形貌和元素组成上具有良好的协同效应, 为其后续电化学性能的提升提供了充分的结构支持。

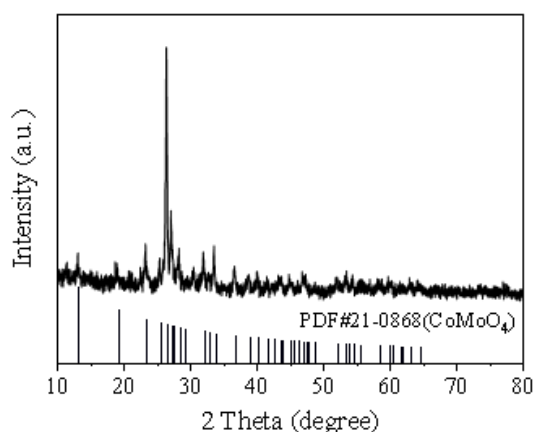


图 5-4 SC/ CoMoO_4 复合材料 XRD 图谱

根据图 5-4 所示的 SC/ CoMoO_4 复合材料的 XRD 图谱, 可以观察到存在明显的特征衍射峰, 表明 SC/ CoMoO_4 复合材料中含有 CoMoO_4 的特征晶相, 这与 PDF#21-0868(CoMoO_4)标准衍射图谱相符。首先, 图 5-4 中的衍射峰出现在 2θ 角度约为 18.5° 、 23.6° 、 29.7° 、 33.8° 、 39.0° 、 42.5° 等位置, 这些峰值对应于 CoMoO_4 的特征晶面(020)、(110)、(012)、(220)、(112)和(222), 符合 PDF#21-0868 的标准图谱, 进一步证实了 CoMoO_4 的成功负载到螺旋碳基体上^[150,151]。此外, 随着衍射峰的出现, 可以推测该复合材料具有较好的结晶性。另一方面, XRD 图像中也可见到一些较为宽泛的衍射峰, 这可能与螺旋碳纤维的无定形特性相关, 证明

了螺旋碳纤维在复合材料中的存在。这些宽峰的出现表明，螺旋碳基材在复合过程中未完全转化为晶态结构，其无定形碳基部分可能对复合材料的电化学性能产生一定的影响。综上所述，XRD 分析结果表明，SC/CoMoO₄ 复合材料成功合成，并且具有良好的晶体结构和相对较高的结晶度。螺旋碳纤维基材的引入没有显著影响 CoMoO₄ 的晶相，同时也保留了螺旋碳的无定形特性。

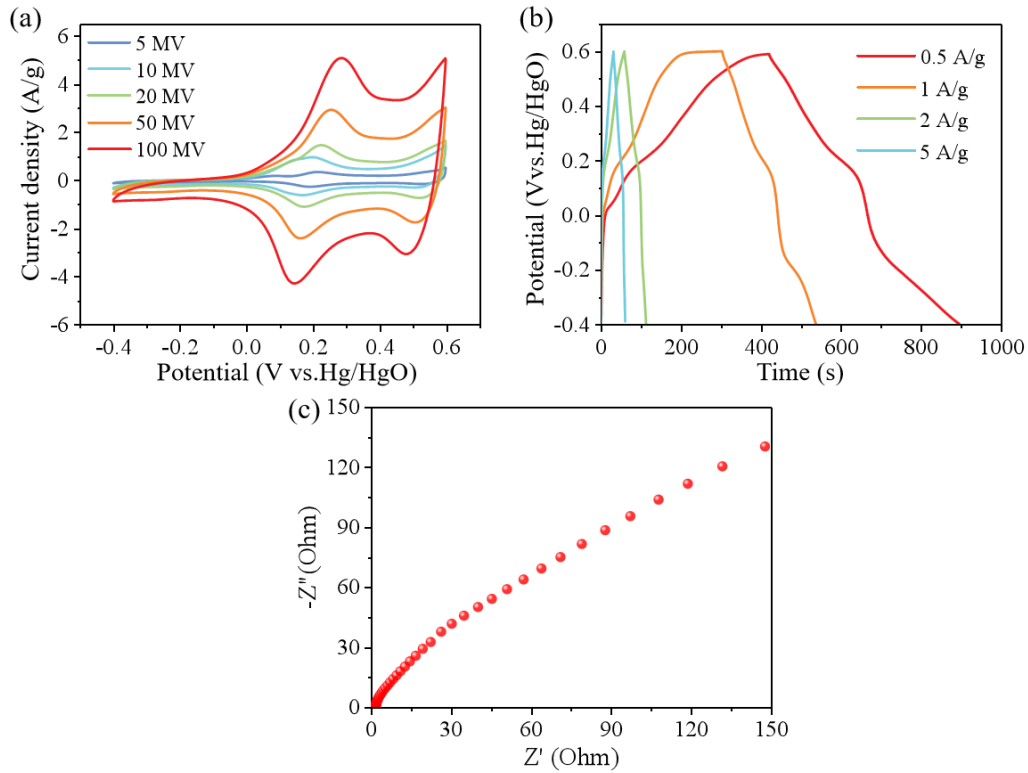


图 5-5 SC/CoMoO₄ (a)不同扫速下 CV 曲线; (b)不同电流密度下 GCD 曲线; (c)EIS 曲线

在本研究体系中，SC/CoMoO₄ 复合电极的电化学储能特性通过系统评估得以阐明(图 5-5)。通过循环伏安法测试发现，该材料在 5-100 mV/s 扫描速率范围内展现出稳定的伏安响应特性。随着扫描速率提升，CV 曲线面积呈现规律性扩展且保持良好对称形态(图 5-5(a))，这种现象证实了双电层储能机制与氧化赝电容特征的协同作用^[152]。曲线形状的稳定表明电极材料具备优异的电荷传输动力学特性，其电容贡献主要源于钴钼氧化物活性位点的法拉第反应与碳基体表面离子吸附的协同效应。CV 曲线存在两个明显的氧化还原峰，第一个氧化峰出现在约 0.2 V，此峰与 CoMoO₄ 材料的赝电容特性相关。CoMoO₄ 在电解液中与离子发生可逆的电荷交换反应，使得材料在电场作用下能够进行快速的氧化反应，从而提供电容效应。第二个氧化峰出现在约 0.8 V，这一峰值表示 CoMoO₄ 材料

中 Co 的氧化过程, Co 由 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} 。此过程是基于 CoMoO_4 层状结构中的阳离子插层与去插层机制, 进一步增强了该材料的电容效应, 并且通过表面和界面反应提高了充放电的效率。在还原过程中能够看到两个明显的还原峰, 一个出现在约 0.6 V, 表示 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} , 另一个出现在 0.2 V, 表示 Co^{2+} 还原为 Co^0 。这些还原峰表明, 在充放电进程里, SC/ CoMoO_4 复合材料展现出优良的电化学可逆特征, 并且不存在显著的滞后情况, 说明其具有高效的离子传导性和稳定的电化学性能^[152]。此外, SC/ CoMoO_4 复合材料的 CV 曲线呈现出近似矩形的形状, 这是一种典型的赝电容材料的特征, 表明该材料能够通过电双层电容和赝电容机制共同存储电荷。

根据图 5-5(b)GCD 图像可计算出其比容量, SC/ CoMoO_4 复合材料的比电容在 1 A/g 电流密度下达到了 237 F/g, 表现出了较好的电容性能, 说明 CoMoO_4 作为电极材料的电化学活性得到充分发挥。GCD 数据显示, 该复合电极的充放电曲线呈现出高度对称的等腰三角形特征, 同时具有显著的放电平台持续时间。这种典型赝电容行为不仅证实了材料具备优异的电荷存储容量, 更凸显其三维复合结构带来的快速电荷传导优势。通过量分析充放电曲线的对称度与响应时间, 可推断钴钼氧化物活性相与碳基体间的界面耦合效应有效降低了电荷转移阻抗, 从而协同提升了电极体系的能量存储与释放动力学性能。图 5-5(c)的 EIS 谱图在低频区域, 复合材料的阻抗曲线显示出一个明显的垂直线特征, 表明电极材料具有较低的电荷转移阻抗以及较好的离子导电性。这与材料较高的比电容性能相吻合, 表明 SC/ CoMoO_4 复合材料能够高效地进行离子交换, 从而实现较高的电化学性能^[153]。此外, EIS 结果进一步表明该复合材料具有较低的电荷转移阻抗, 能够有效地促进电子和离子的传输。

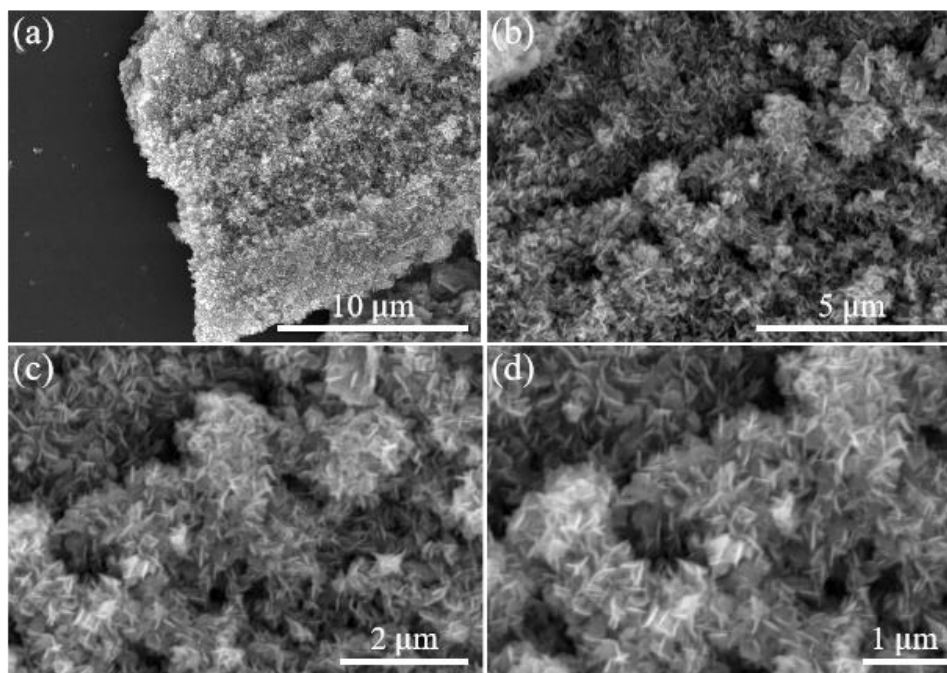
5.3.2 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的微观结构及性能分析图 5-6 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 SEM 图像

图 5-6 展示了 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 在不同放大倍数下的微观结构。这些图像为进一步分析复合材料的纳米结构特征及其对电化学性能的影响提供了直观依据。从图 5-6(a)可以观察到，复合材料表面均匀分布着纳米片状结构，这些纳米片交织并相互堆积，形成了复杂的三维颗粒结构。图 5-6(b-d)进一步揭示了纳米片的具体形貌，可以看到 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 颗粒均匀覆盖在螺旋碳纤维表面。这种纳米片结构的优势在于，它不仅能提供更多的电荷存储位点，还能有效促进电荷的快速传导，显著提高复合材料的电化学性能^[154,90]。此外，螺旋碳纤维作为导电骨架在复合材料的制备过程中起到了关键作用。螺旋碳纤维不仅提供了优异的支撑作用，还优化了材料的整体结构。SC 与 CoMoO₄@NiCo₂O₄ 之间存在协同效应，这种协同作用让复合材料展现出更为优异的电化学性能，进一步佐证了此材料于储能领域所蕴含的巨大潜力。

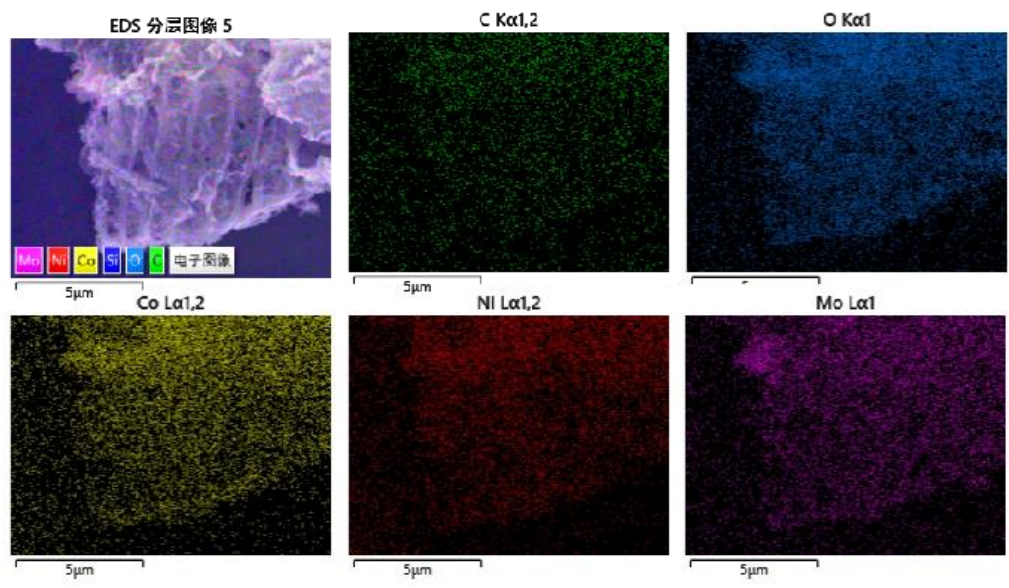


图 5-7 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 EDS 图像

表 5-3 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 元素含量分布表

元素	信号类型	Wt. %
C	EDS	8.44
O	EDS	20.31
Si	EDS	18.04
Co	EDS	29.53
Ni	EDS	11.74
Mo	EDS	11.94

在本研究中，通过 EDS 技术对 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的微观结构进行了详细分析。图 5-7 展示了该复合材料的 EDS 元素分布图，表 5-3 为元素含量分布表，包含碳(C)、钴(Co)、钼(Mo)、镍(Ni)、氧(O)等元素(Si 元素的存在是因为测试时样品滴加在硅片上)。从图 5-7 中所示的 EDS 元素分布图可以看出，SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料中各元素的分布较为均匀。特别是氧、镍、钴(Co)和钼元素的均匀分布表明复合材料中的 CoMoO₄ 和 NiCo₂O₄ 之间的相互作用较为良好，且不同相之间没有明显的相分离现象。这种均匀的元素分布是复合材料成功合成的一个重要指标，说明在合成过程中，CoMoO₄ 和 NiCo₂O₄ 能够有效结合在一起，形成稳定的复合结构^[154]。根据 EDS 定量分析(表 5-3 所示)，复合材料中各元素的重量百分比(氧含量为 20.31 wt.%，钴含量为 29.53 wt.%，镍含量为

11.74 wt.%, 钼含量为 11.94 wt.%)与预期的化学组成一致。这表明在合成过程中, CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 的比例得到了较好的控制, 并且各元素的含量符合复合材料的设计目标。

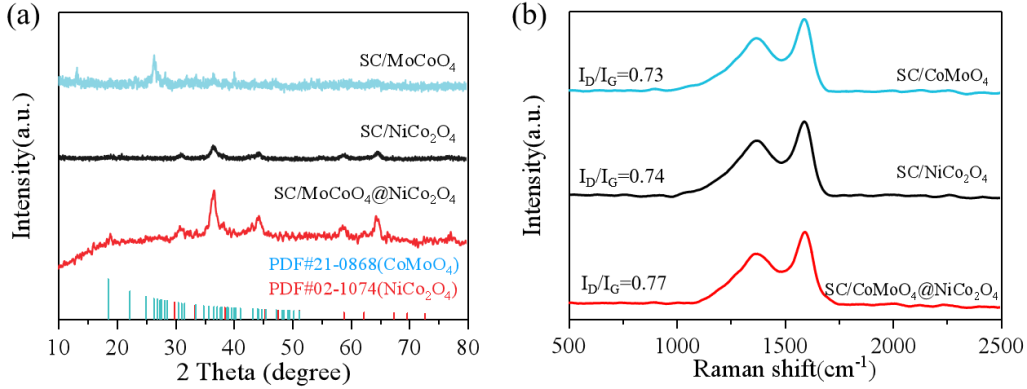


图 5-8 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 (a)XRD 图谱; (b)Raman 图谱

如图 5-8(a)所示, SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 XRD 谱图展示了复合材料的结晶特性。在扫描范围 2θ 为 20° - 80° 区间内, SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 XRD 谱图比 SC/CoMoO₄ 和 SC/NiCo₂O₄ 样品更加丰富, 且衍射峰更加尖锐且集中的趋势, 表明复合材料在螺旋碳纤维的引导下具有优异的结晶性。特别是在约 23° 和约 35° 处的强衍射峰, 分别归属于 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 的特征衍射峰, 这表明二者在复合材料中的成功引入。相比于单独的 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 样品, SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 XRD 图谱显示出更为显著的峰值, 进一步证明了复合材料中金属氧化物的较好结晶性。对于螺旋碳(SC)基材料, XRD 图谱中显示出一个宽广的衍射峰, 位于大约 24° 左右, 表明螺旋碳材料的结晶度较低, 具有典型的无定形碳结构。而在 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料中, 除螺旋碳的无定形峰外, CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 的特征衍射峰也明显可见。具体来说, CoMoO_4 的特征峰出现在 2θ 约为 28.4° 、 33.1° 、 38.1° 等位置, 而 NiCo_2O_4 的衍射峰则出现在 2θ 为 19.3° 、 36.3° 、 55.5° 等位置^[155]。这些峰的出现表明 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 成功地嵌入了螺旋碳基材中, 并且复合材料的晶体结构保持良好, 未发生明显的相变或相分离。

图 5-8(b)为 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的拉曼光谱图。图中可以看到两个拉曼峰, 分别位于约 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 区域。对于 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料来说, D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)分别为 0.73, 0.74 和 0.77, 表明在复

合过程中螺旋碳材料的缺陷程度有所增加,同时也表明了螺旋碳纤维基材的高质量结构。这可能与 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 的加入提高了材料表面的活性位点数量,促进了螺旋碳结构的缺陷和异质性增强。这一现象表明,金属氧化物 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 的引入在某种程度上促进了螺旋碳材料的缺陷生成,有助于改善其电化学性能。通过拉曼谱图可以进一步确认, $\text{SC/CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料在保持良好的碳基结构的同时,也成功地引入了金属氧化物组分,且这些组分对复合材料的结构稳定性起到了积极作用^[90]。这一结果也与 XRD 图谱中的结晶特性相呼应,表明复合过程并未显著影响复合材料的碳基结构,同时提供了更多的活性位点,有利于提升其电化学性能。XRD 谱图中 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 的特征峰的出现证明了这两种金属氧化物成功引入了复合材料中,而拉曼谱图则提供了关于碳基材料结构的进一步信息,显示了碳材料的缺陷增加,从而可能提高材料的电化学反应活性。这些结果表明, $\text{SC/CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料在能源储存器件中可能展现出优异的性能。

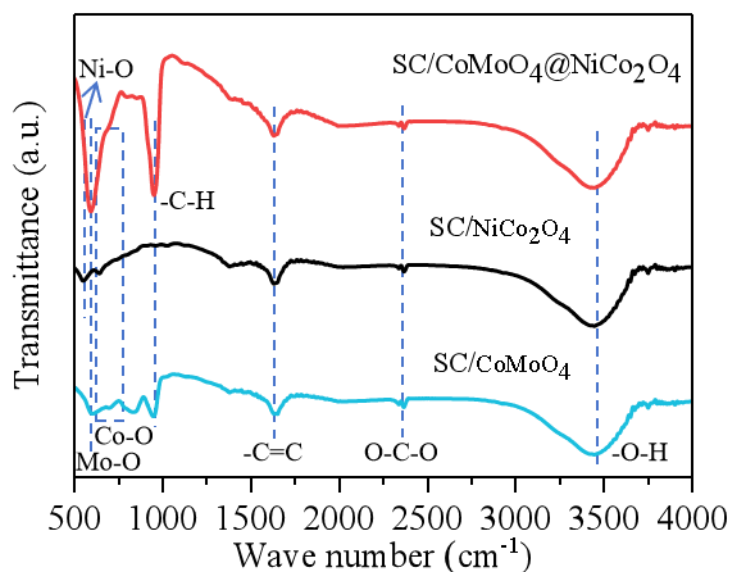


图 5-9 $\text{SC/CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的红外图像

为了进一步了解 $\text{SC/CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的化学结构与表面官能团,采用 FTIR 技术对其进行了表征。图 5-9 展示了 $\text{SC/CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料、 SC/CoMoO_4 和 $\text{SC/NiCo}_2\text{O}_4$ 样品的红外光谱图。从图 5-9 可以看出,所有样品的红外光谱都呈现出明显的特征吸收峰,反映出复合材料中存在不同的官能团。首先, $\text{SC/CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的 FTIR 图谱中,在约 3500 cm^{-1} 区域出现了

一个宽广的吸收峰，归因于 O-H 伸缩振动，说明复合材料表面存在一定数量的羟基官能团。此外，约 1600 cm^{-1} 处出现了 C=C 的伸缩振动峰，表现出螺旋碳材料中存在石墨结构成分^[155]。在 1100 cm^{-1} 附近，SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料出现了 C-O-C 和 C-O 的特征吸收峰，这可能是由于复合过程中，螺旋碳材料表面与 CoMoO₄ 或 NiCo₂O₄ 金属氧化物之间的化学结合所导致的^[156]。特别是在 900 cm^{-1} 附近，出现了 Ni-O 和 Mo-O 的吸收峰，这分别代表了 NiCo₂O₄ 和 CoMoO₄ 中的金属氧化物特征，证明了金属氧化物成功与螺旋碳材料复合。与单独的 SC/CoMoO₄ 和 SC/NiCo₂O₄ 样品相比，SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的红外光谱在这些关键吸收峰处呈现出较强的吸收信号，尤其是在 Ni-O 和 Mo-O 的吸收区域。这表明，CoMoO₄ 和 NiCo₂O₄ 金属氧化物在复合过程中与螺旋碳基体发生了较强的相互作用，有助于改善复合材料的电化学性能。红外光谱的分析结果进一步证实了 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的化学结构与表面官能团特性。通过 FTIR 光谱，除了螺旋碳的特征吸收峰外，CoMoO₄ 和 NiCo₂O₄ 金属氧化物的特征峰的出现说明了金属氧化物的成功加载和均匀分布。这些官能团的存在不仅可能增强了复合材料的导电性，还为电化学反应提供了更多的活性位点。

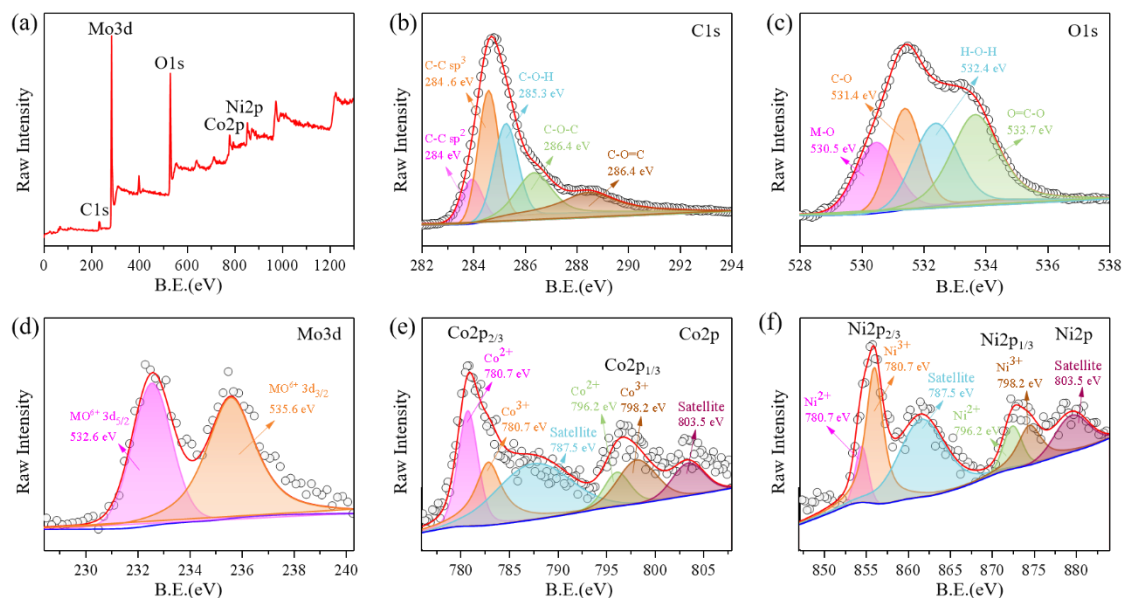


图 5-10 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 XPS 图像 (a)总谱图; (b)C 1s 谱图; (c)O 1s 谱图; (d)Mo 3d 谱图; (e)Co 2p 谱图; (f)Ni 2p 谱图

为进一步探讨 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的元素组成及化学状态，对其表面进行了 XPS 分析，图 5-10(a)为 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 的 XPS 谱图。如图 5-

10(b)所示, C 1s 谱图显示出多个峰, 分别对应于 C-C、C-O、C=O 及氧化碳基团的结合能。此类表面官能团也可能为后续的电化学反应提供有利的活性位点。图 5-10(c)中的 O 1s 谱图则展示了几种氧化态的氧元素。具体来说, 约 530 eV 处的峰对应于金属氧化物中的氧(Co-O 和 Ni-O), 而约 532 eV 处的峰可能与表面吸附的水分子或羟基基团有关^[157]。这表明, 在 CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料中, 氧的存在有助于提高其电化学活性, 尤其是在超级电容器的充放电过程中, 氧化还原反应中可能会发生氧的参与。图 5-10(d)和图 5-10(f)分别呈现了 Mo 3d 与 Ni 2p 的高分辨率谱图。Mo 3d 谱中的双峰位于约 232 eV 和 235 eV, 分别归属于 Mo⁴⁺ 和 Mo⁶⁺ 的特征峰, 显示了 Mo 元素在 CoMoO₄ 中的不同氧化态。Ni 2p 谱则显示了 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的峰, 且 Ni 2p_{3/2} 的结合能约为 855 eV, 表明 Ni 元素在 NiCo₂O₄ 中主要以 Ni³⁺ 的形式存在^[158]。图 5-10(e)中的 Co 2p 谱图展示了 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的特征峰, 分别位于约 780 eV 和 795 eV, 表明 Co 元素在 CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料中以 Co³⁺ 的形式存在。Co³⁺ 的氧化态对电化学性能有着显著影响, 尤其是其参与氧还原反应, 促进了材料的电化学活性。

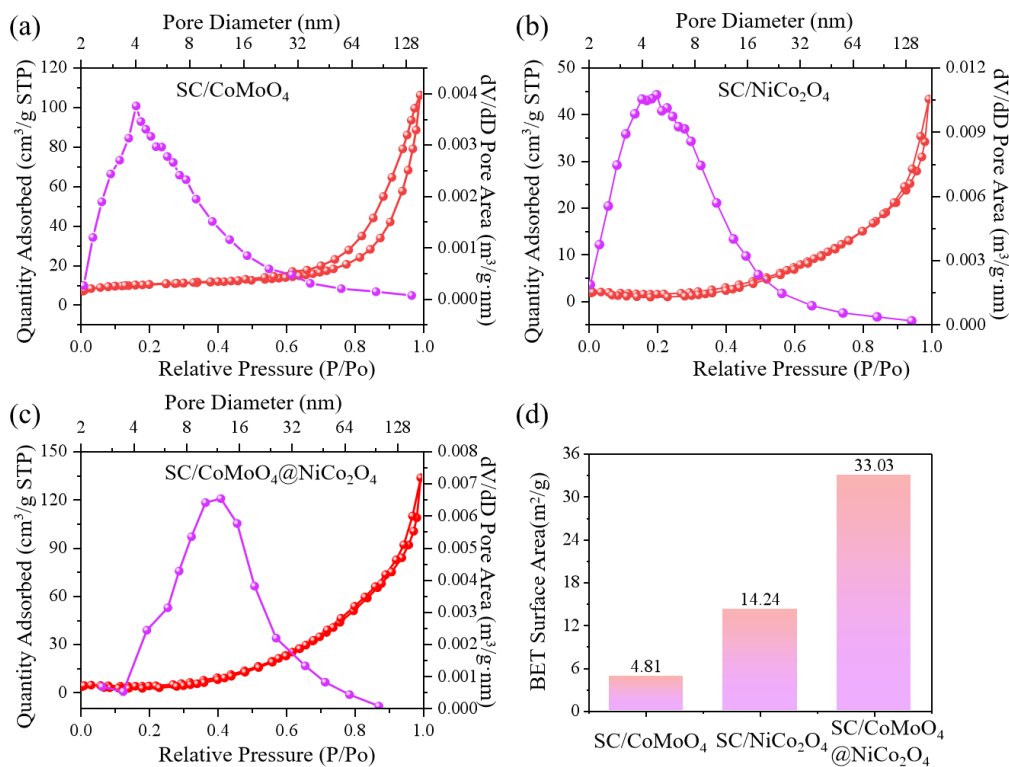


图 5-11 (a-c) SC/CoMoO₄、SC/NiCo₂O₄、SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的 BET 图像;

(d)SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 比表面积对比图

在本研究中结合比表面积分析对 $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的微观结构和孔隙特性进行了探讨。图 5-11 展示了该复合材料的 BET 比表面积和孔隙结构数据，可以发现 $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料吸附-脱附曲线图像呈现出典型的 IV 型等温线，表明该复合材料具有显著的毛细管凝结现象，表明其孔隙结构属于介孔材料。通过孔径分布曲线，可以看到复合材料具有明显的中孔和大孔结构，进一步验证了其适合作为超级电容器电极材料的优势，因其较大的孔容可提供更多的电化学反应位点。孔径分布图显示， $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料具有宽广的孔径分布范围，这为电荷存储提供了更多的空间，进一步增强了材料的电化学性能。通过对比其他材料的 BET 数据，图 5-11(d) 的柱状图清晰显示了 $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料在比表面积和孔容方面具有一定的优势。

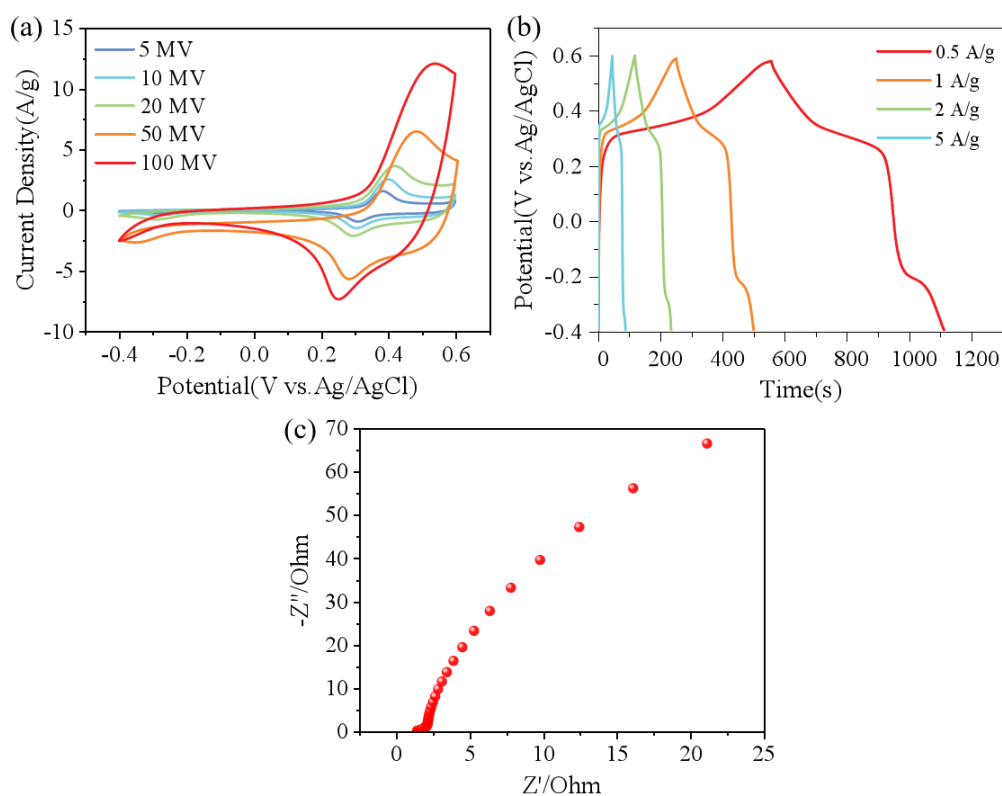


图 5-12 $\text{SC/NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料 (a)不同扫速下的 CV 曲线; (b)不同电流密度下的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线

为了更好的进行对比分析，用同样的方法制备了 $\text{SC/NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料并对其进行相关电化学性能测试，如图 5-12 所示。其中 5-12(a)为 $\text{SC/NiCo}_2\text{O}_4$ 在不同扫速下的 CV 曲线，随着扫描速率的增大，电流密度在电势的正负方向表现出逐渐增大的趋势，表明复合材料在较高的扫描速率下能够快速响应外加电场，具有

较好的电导性与可逆性。这种性能有助于提高超级电容器的充放电速率和能量密度，尤其在高扫描速率下仍能保持较高的电流密度，表明复合材料具有较强的循环稳定性和较低的内阻。其中 5-12(b)为 SC/NiCo₂O₄ 在不同电流密度下的 GCD 曲线，当电流密度为 1 A/g 时其比电容为 253 F/g，并且随着电流密度的增大，电势响应时间逐渐缩短，这表明复合材料具有良好的充放电效率。

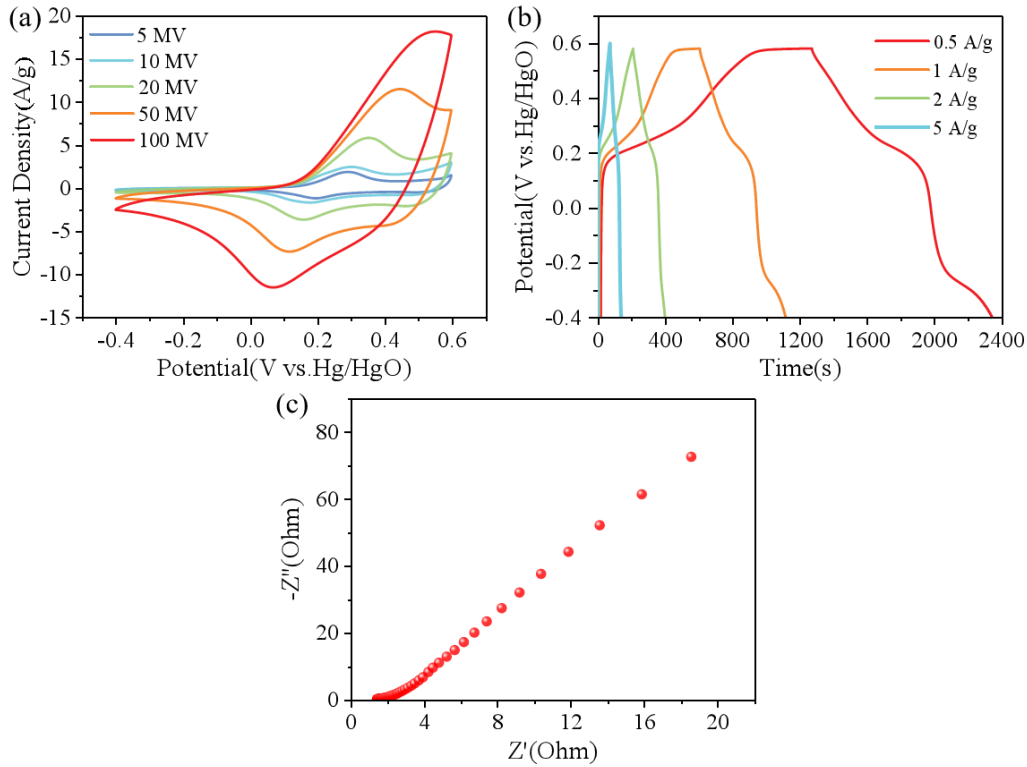


图 5-13 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料 (a)不同扫速下的 CV 曲线; (b)不同电流密度下的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线

图 5-13(a)为 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料于不同扫速下的 CV 曲线。从中能够察觉，伴随扫描速率的递增，该材料的电流响应呈现出逐步上升的态势，这一现象表明其具备优良的电导性能。当扫速由 5 mV/s 提升至 100 mV/s 时，CV 曲线始终维持着较为显著的对称性，并未产生明显的氧化还原峰偏移状况，由此可说明 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料拥有良好的可逆性与稳定性^[159]。可推断出 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料能够有效地提供快速的离子传导路径，适应高效的电荷存储。图 5-13(b)所示的 GCD 曲线，针对该复合材料在多种电流密度条件下的恒电流充放电情况予以呈现。当电流密度分别处于 0.5 A/g、1 A/g 等不同数值时，复合材料的充放电曲线呈现出相对对称的状态，这一特征充分彰显了其

具备良好的电容特性^[160]。在电流密度为 0.5 A/g 时，放电时间较长，比电容高达 535 F/g。这一结果表明，在较低电流密度下，SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料具备较高的能量存储能力，能够更有效地储存电荷。而在 1 A/g 时，比电容为 522 F/g，仍保持较高水平，表明材料在较高电流密度下依然具备较为稳定的充放电性能。5-13(c)显示了 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料的电化学阻抗谱，可观察到在低频区出现一个明显的垂直直线，指示该材料具有良好的电荷传输能力。而高频区半圆的出现表明材料的电荷传输过程中存在一定的电荷转移阻抗，但该阻抗相对较低，说明复合材料具备较低的电荷转移阻力和快速的离子导电能力。

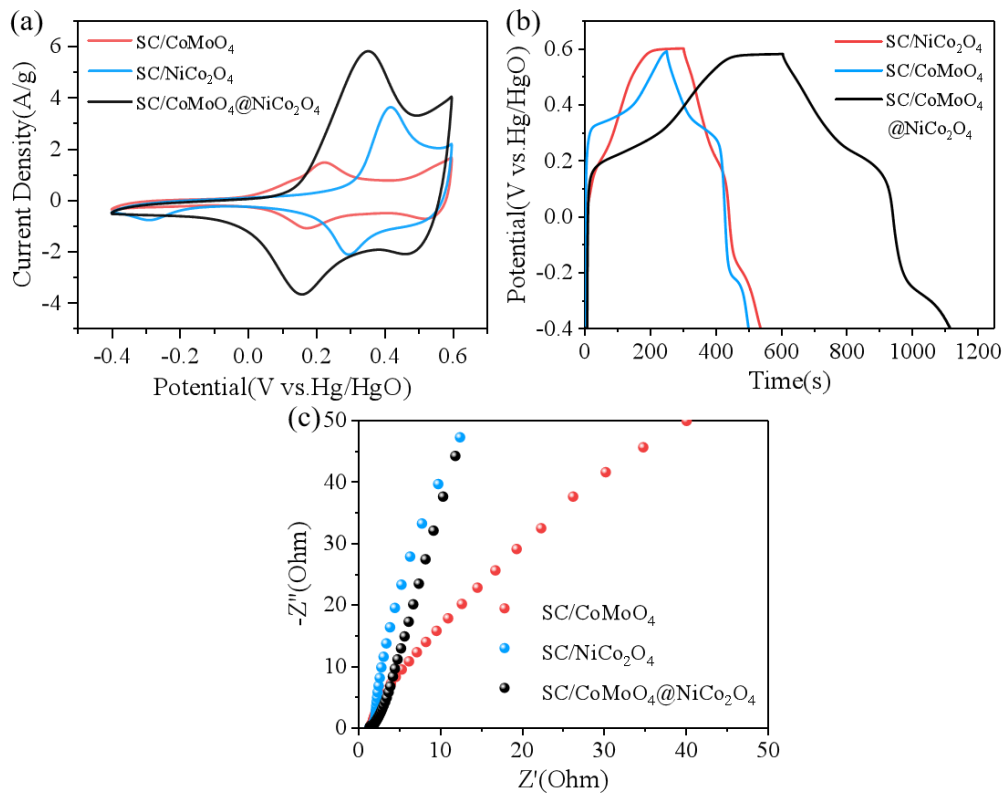


图 5-14 SC/CoMoO₄, SC/NiCo₂O₄, SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料 (a)20 mV/s 扫速下的 CV 曲线; (b)1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线; (c)EIS 曲线

图 5-14 展示了 SC/CoMoO₄, SC/NiCo₂O₄ 以及 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 电化学性能测试图像。图 5-14(a)为 SC/CoMoO₄, SC/NiCo₂O₄ 以及 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料在 20 mV/s 扫速下的 CV 曲线，通过对比可以发现复合材料可能在 CV 曲线中展示出更宽的电流响应和更陡峭的氧化还原峰。SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 的组合可能改善了离子扩散和电荷转移，进一步提升比电容和循环稳定性，因而比单金属氧化物复合材料的电流响应更强。对比图 5-14(b) GCD 曲线，可以清楚看

出较单金属氧化物来说, $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 在双金属氧化物的协同作用下展现出更长的充放电时间, 其放电时间接近 550 s, 对比 SC/CoMoO_4 复合材料 NiCo_2O_4 的引入能够提供更丰富的氧化还原活性位点, 使其比电容得到了较大的提升。此外, EIS 测试如图 5-13(c)所示, 其结果表明该复合材料具有较低的电荷转移阻抗, 进一步证明了其高效的离子传输能力。

5.4 本章小结

本章主要研究了螺旋碳/金属氧化物复合材料($\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$)的制备、表征及其电化学性能。通过两步水热法成功合成了具有三维分层结构的 $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料。材料的微观结构表征表明, 螺旋碳基体与 CoMoO_4 和 NiCo_2O_4 形成了紧密结合的复合结构, CoMoO_4 纳米棒均匀分布在螺旋碳基体表面, 并与 NiCo_2O_4 形成协同作用。在 1 A/g 的电流密度下, $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料展现出 522 F/g 的比电容, 同时在不同电流密度下展现出优越的倍率性能。复合材料具备较低的电荷转移阻抗, 这进一步验证了其良好的离子导电特性。作为超级电容器的电极材料, $\text{SC/CoMoO}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料不仅表现出卓越的电化学特性, 还具备良好的结构耐久性和较高的比电容, 显示出广泛的应用潜力。

第 6 章 结论

本研究围绕螺旋碳纤维基复合电极材料体系展开创新设计与性能调控,通过多组分协同改性策略构建了高性能储能电极材料。以三维螺旋碳纤维为导电骨架,依次集成还原氧化石墨烯导电网络、聚苯胺赝电容层及 $\text{CoMoO}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 双金属氧化物异质结构,成功制备了具有多级结构的复合电极材料。实验与表征结果表明,该策略通过组分间的界面协同效应与结构互补优化,显著提升了电极材料的电化学性能,主要结论如下:

(1) 基于新型螺旋碳纤维的生物模板法制备技术,通过一步水热法将 rGO 均匀负载于螺旋碳纤维表面,制备出具有独特微观结构的 SC/rGO 复合材料。探讨了 SC 与 rGO 的不同质量比、水热时间及水热温度对其微观结构及电化学性能的影响。rGO 的引入有效抑制了螺旋碳纤维的堆叠,形成了连续的导电网络,显著提升了电荷传输与离子扩散效率。结果表明,SC/rGO_{0.25} 复合材料在 1 A/g 电流密度下比电容达 274.2 F/g,且在 5 A/g 下仍保持 201.8 F/g 的优异倍率性能。

(2) 采用原位聚合法制备了 SC/PANI 复合材料,讨论了原位聚合反应时间及 AN/APS 摩尔比对材料结构和电化学性能的影响。研究表明,PANI 的引入不仅优化了导电网络还通过增加赝电容提升材料的电化学特性。反应时间为 12 h 时,PANI 以纳米线形态均匀生长在 SC 的表面,构建出连续的导电网络;AN/APS 摩尔比为 4/1 时,PANI 聚合度适中,显著提升了离子扩散速率与电子传输效率。当苯胺/过硫酸铵摩尔比为 4/1,原位聚合反应时间为 12 h 时,在 1 A/g 电流密度下,比电容提升至 443.9 F/g。

(3) 通过两步水热法构建了 SC/CoMoO₄@NiCo₂O₄ 复合材料,其独特的纳米片/棒结构及多金属协同效应极大地增加了可参与法拉第反应的活性位点数量,从而提升比电容。NiCo₂O₄ 的尖晶石结构具有高电子导电性,当与 CoMoO₄ 结合时,可以显著降低体系的电子传输阻抗,加速电荷传递过程。在 1 A/g 电流密度下,比电容高达 522 F/g,同时电荷转移阻抗显著降低,展现出优异的离子传导与电荷存储能力。

参考文献

- [1] Fernandez M I, Go Y I, Wong D M L, etc. Review of challenges and key enablers in energy systems towards net zero target: Renewables, storage, buildings, grid technologies[J]. Heliyon, 2024, 10(23): 40691.
- [2] Enasel E, Dumitrascu G. Storage solutions for renewable energy: A review[J]. Energy Nexus, 2025, 17: 100391.
- [3] Bamisile O, Cai D, Adun H, etc. Towards renewables development: Review of optimization techniques for energy storage and hybrid renewable energy systems[J]. Heliyon, 2024, 10(19): 37482.
- [4] 黄宁燕. 可再生能源推进、存储和传输技术研究趋势[J]. 科技中国, 2024, 04: 98-101.
- [5] Rahman M M, Imani S, Anjum N, etc. Materials and design strategies for next-generation energy storage: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Review, 2025, 212: 115368.
- [6] Shuja A, Khan H R, Murtaza I, etc. Supercapacitors for energy storage applications: Materials, devices and future directions: A comprehensive review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1009: 176924.
- [7] Esha G, Hajira Z, Nasser S A, etc. Ternary composites based next-generation supercapacitors electrode material: Emerging trends[J]. Electrochemistry Communications, 2025, 174: 107893.
- [8] 滕国营, 王新改, 孟海军, 等. 高功率储能器件的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(10):3442-3452.
- [9] Xu T Y, Feng H W, Liu W, etc. Opportunities and challenges of high-entropy materials in lithium-ion batteries[J]. Rare Metals, 2024, 43(10): 4884-4902.
- [10] Raza N, Aziz K, Javed M S, etc. Advancements in separator design for supercapacitor technology: A review of characteristics, manufacturing processes, limitations, and emerging trends[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 111: 115328.

-
- [11] Seenivasan S, Adhikari S, Sivagurunathan A T, etc. Supercapatteries: unlocking the potential of battery-supercapacitor fusion[J]. *Energy Environmental Science*, 2025, 18(3): 1054-1095.
 - [12] Shao Y, El-Kady M F, Sun J, etc. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 9233-9280.
 - [13] Muzaffar A, Ahamed M B, Deshmukh K, etc. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 123-145.
 - [14] Zhu Q C, Zhao D Y, Cheng M Y, etc. A new view of supercapacitors: Integrated supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(36): 1901081.
 - [15] Dissanayake K, Kularatna-Abeywardana D. A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 96: 112563.
 - [16] Pershaanaa M, Bashir S, Ramesh S, etc. Every bite of supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104599.
 - [17] Jalal N I, Ibrahim R I, Oudah M K. A review on supercapacitors: types and components[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1973(1): 012015.
 - [18] Wu Z, Li L, Yan J M, etc. Materials Design and system construction for conventional and new-concept supercapacitors[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(6): 1600382.
 - [19] Park H W, Roh K C. Recent advances in and perspectives on pseudocapacitive materials for supercapacitors-A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 557: 232558.
 - [20] Zhu X. Recent advances of transition metal oxides and chalcogenides in pseudocapacitors and hybrid capacitors: A review of structures, synthetic strategies, and mechanism studies[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49: 104148.
 - [21] Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R, etc. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage Materials[J]. *Chemical Reviews*,

- 2020, 120(14): 6738-6782.
- [22] Gao D, Luo Z L, Liu C, etc. A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 972-988.
- [23] Liu S Y, Yang J, Chen P, etc. Flexible electrodes for aqueous hybrid supercapacitors: Recent advances and future prospects[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7(1): 25.
- [24] Baig M M, Khan M A, Gul I H, etc. A review of advanced electrode materials for supercapacitors: Challenges and opportunities[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2023, 52(9): 5775-5794.
- [25] 曲伟强, 赵佳辉, 王双, 等. 超级电容器用生物质基碳材料研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(10): 38-46.
- [26] Reenu, Sonia, Phor L, etc. Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110698.
- [27] Wang Y M. Nanowire materials for supercapacitor electrode: Preparation, performance and prospects[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 97: 112848.
- [28] Guan L, Li D J, Ji S S, etc. Structural regulation and performance enhancement of carbon-based supercapacitors: Insights into electrode material engineering[J]. *Materials*, 2025, 18(2): 456.
- [29] Ran J, Liu Y F, Feng H X, etc. A review on graphene-based electrode materials for supercapacitor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 137: 106-121.
- [30] Padi H V, Nanattil N, Sulaiman S, etc. High-quality graphene devoid of oxygen functionalities as conductive ink for flexible electronics and bendable all-solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86: 111297.
- [31] Zhang Y, Xu J, Lu S, etc. Engineering few-layer MoS₂ and rGO heterostructure composites for high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(1): 108.
- [32] Kumar S, Kumar V, Bulla M, etc. Hydrothermally reduced graphene oxide based

- p>electrodes for high-performance symmetric supercapacitor[J].
- Materials Letters*
- , 2024, 364: 136364.
- [33] Waris, Chaudhary M S, Anwer A H, etc. A review on development of carbon-based nanomaterials for energy storage devices: Opportunities and challenges[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(24): 19433-19460.
- [34] 张亚飞. 碳纳米材料在超级电容器中的应用[J]. *材料导报*, 2023, 37(2): 37-43.
- [35] Deshmukh T B, Mendhe A C, Padwal C, etc. Unlocking the synergetic potential of cobalt iron phosphate and multiwalled carbon nanotube composites towards supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(16): 9896-9908.
- [36] Hwangsud N, Sangtong N, Seneesrisakul K, etc. Nanoarchitectonics of biomass-based activated biocarbon with high surface area and balanced pore structures for use as supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 632: 236376.
- [37] Dong L L, Pan C H, Ji Y F, etc. Corncob-derived activated carbon as electrode material for high-performance supercapacitor[J]. *Materials*, 2024, 17(17): 4341.
- [38] Tadesse M G, Ahmmed A S, Lübben J F. Review on conductive polymer composites for supercapacitor applications[J]. *Journal of Composites Science*, 2024, 8(2): 53.
- [39] Roohi Z, Mighri F, Zhang Z. Conductive polymer-based electrodes and supercapacitors: Materials, electrolytes, and characterizations[J]. *Materials*, 2024, 17(16): 4126.
- [40] Shaheen S S, Oladepo S, Ali E M, etc. Recent progress in polyaniline and its composites for supercapacitors[J]. *The Chemical Record*, 2024, 24(1): 202300105.
- [41] Cui G F, Wang R, Guan Y Y, etc. In-situ electropolymerized polyaniline nanoparticles grown on longan shell-derived porous carbon for high-performance supercapacitor electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 963:

118293.

- [42] Du W, Wang X N, Sun X Q, etc. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon using biomass-derived activated carbon/carbonized polyaniline composites for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 827: 213-220.
- [43] Choudhary R B, Ansari S, Purty B. Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29: 101302.
- [44] Murugan V, Rajendran S B, Arumugam S, etc. Improved capacitive performance of conducting polymer with incorporation of biomass derived activated carbon for supercapacitors[J]. *Diamond and Related Materials*, 2025, 154, 112165,
- [45] Mustaqeem M, Naikoo G A, Yarmohammadi M, etc. Rational design of metal oxide based electrode materials for high performance supercapacitors-A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105419.
- [46] Pazhamalai P, Krishnan V, Saleem M S M, etc. Investigating composite electrode materials of metal oxides for advanced energy storage applications[J]. *Nano Convergence*, 2024, 11(1): 30.
- [47] Redekar R S, Patil S S, Patil P S, etc. Manganese cobalt oxide-polythiophene composite for asymmetric supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158209.
- [48] Bouzina A, Meng R, Pillier F, etc. Current collector-free symmetric μ -supercapacitor based on a ternary composite of graphene, polydopamine and Co_3O_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(28): 17688-17701.
- [49] Zhao Y P, Sha S T, Wang N, etc. Emerging helical carbon nanocoils: A new platform for advanced multifunctional applications[J]. *Carbon*, 2024, 230: 119554.
- [50] Raghubanshi H, Dikio E D, Naidoo E B. The properties and applications of helical carbon fibers and related materials: A review[J]. *Journal of Industrial and*

- Engineering Chemistry, 2016, 44: 23-42.
- [51] 曹若昭, 刘浩, 吴智清, 等. 三种生物质基螺旋碳纤维超级电容性能的对比研究[J]. 安徽工程大学学报, 2023, 38(04): 1-7.
- [52] Ansari K B, Mashkoo R, Naim M A, etc. A critical review on pure and hybrid electrode supercapacitors, economics of HESCs, and future perspectives[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 112: 115564.
- [53] Yadav R, Aruchamy K, Mondal D, etc. Biomass-derived carbon helices induced phase transition in poly (N-isopropylacrylamide): A sustainable tailoring of coil-globule transition in thermoresponsive polymer[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 187: 110637.
- [54] Wang Z, Liu X, Zhang G, etc. Hierarchical porous structure for superior microwave absorption in biomass-derived carbon microcoils[J]. Ceramics International, 2023, 49(22): 35885-35897.
- [55] Wang Z J, Chen H, Wu Z Q, etc. Bio-carbon coil aerogels from tea waste: A sustainable solution for efficient oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 342: 127006.
- [56] Davis W R, Slawson R J, Rigby G R. An unusual form of carbon[J]. Nature, 1953, 171(4356): 756-756.
- [57] Wang D C, Lei Y, Jiao W, etc. A review of helical carbon materials structure, synthesis and applications[J]. Rare Metals, 2021, 40(1): 3-19.
- [58] Sharifian A, Fareghi P, Baghani M, etc. Unveiling novel structural complexity of spiral carbon nanomaterials: Review on mechanical, thermal, and interfacial behaviors via molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1321: 139837.
- [59] Barranco V, Celorrio V, Lazaro M J, etc. Carbon nanocoils as unusual electrode materials for supercapacitors[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(4): 464-469.
- [60] Kasilingam K, Muhamath B M A, Paulpandian M M. Design of nickel oxide nanoclusters on nano-graphitized coil sheets derived from Sapindus mukorossi

- p for high-performance supercapacitor applications[J].
- Ionics*
- , 2023, 29(8): 3287-3302.
- [61] Yao H J, Zhang H, Zheng H Q. The construction of helical carbon-based skeletons for enhanced electrocatalytic performance[J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(16): 202400177.
- [62] Ge L C, Zuo M J, Wang Y, etc. A review of comprehensive utilization of biomass to synthesize carbon nanotubes: From chemical vapor deposition to microwave pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 177: 106320.
- [63] Rahaman A, Kar K K. Hierarchical epoxy based composites prepared by chemical vapor deposition of carbon nanocoils on glass fibers[J]. *Composite Interfaces*, 2021, 29(6): 643-658.
- [64] Jin Y Z, Chen J, Fu Q S, etc. Low-temperature synthesis and characterization of helical carbon fibers by one-step chemical vapour deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 438-442.
- [65] 代祖洋, 陈建, 罗少伶, 等. 螺旋纳米碳纤维的制备及其电化学性能[J]. *炭素技术*, 2017, 36(02):26-29.
- [66] Hsueh H Y, Yao C T, Ho R M. Well-ordered nanohybrids and nanoporous materials from gyroid block copolymer templates[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1974-2018.
- [67] Wang H R, Hu J M, Yang Y G, etc. Fabrication of high-performance lithium ion battery anode materials from polysilsesquioxane nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 859: 157801.
- [68] Fan C X, Qiu H B, Ruan J F, etc. Formation of chiral mesopores in conducting polymers by chiral-lipid-ribbon templating and “Seeding” route[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(18): 2699-2707.
- [69] Wang Y Z, Yang T M, Fan X, etc. Anchoring Fe species on the highly curved surface of S and N Co-doped carbonaceous nanosprings for oxygen electrocatalysis and a flexible zinc-air battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(7): 202313034.

-
- [70] Liu S H, Duan Y Y, Feng X J, etc. Synthesis of enantiopure carbonaceous nanotubes with optical activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(27): 6858-6862.
- [71] Choudhary N, Tomar A, Bhardwaj S, etc. Advancements in biomass-derived cellulose composite electrodes for supercapacitors: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(6): 4012-4042.
- [72] Cho E J, Trinh L T P, Song Y, etc. Bioconversion of biomass waste into high value chemicals[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122386.
- [73] Appiah-Ntiamoah R, Guye M E, Dabaro M D, etc. 1-D carbon nano-coils Derived from almond skin: Exhibiting density of state, diffusivity, electron transfer rate, and dopamine redox modulation properties akin to graphene oxide[J]. *Small*, 2024, 20(28): 2310406.
- [74] Zheng C, Li Z Q, Xu T T, etc. Spirulina-templated porous hollow carbon@magnetite core-shell microswimmers[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 22: 100962.
- [75] Zhu S Y, Wang Z J, Liu X L, etc. Facile synthesis of porous helical activated carbon fibers from waste tea and their electrochemical energy storage[J]. *Ionics*, 2022, 28(3): 1129-1141.
- [76] Wang W, Saeed A, He J, etc. Bio-inspired porous helical carbon fibers with ultrahigh specific surface area for super-efficient removal of sulfamethoxazole from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 304-314.
- [77] 王伟, 张志华, 曹奇益, 等. EuF_3 /螺旋碳微米纤维(HCFs)复合结构的制备和发光性能[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(07): 73-77.
- [78] Zou R, Qian M, Wang C, etc. Biochar: From by-products of agro-industrial lignocellulosic waste to tailored carbon-based catalysts for biomass thermochemical conversions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 135972.
- [79] Salkar A V, Naik A P, Bhosale S V, etc. Designing a rare DNA-like double helical microfiber superstructure via self-assembly of in situ carbon fiber-encapsulated

- WO₃-X nanorods as an advanced supercapacitor material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 1288-1300.
- [80] Abdul S K, Anuj K, Amjad F, etc. Benchmarking the charge storage mechanism in nickel cobalt sulfide nanosheets anchored on carbon nanocoils/carbon nanotubes nano-hybrid for high performance supercapacitor electrode[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106041.
- [81] Chen H, Wang C, Fan Z, etc. Carbon nanotube-carbon nanocoil hybrid film decorated by amorphous silicon as anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Composites Science, 2024, 8(9): 350.
- [82] Chen H, Wang C, Fan Z, etc. Facile fabrication of binder-free carbon nanotube-carbon nanocoil hybrid films for anodes of lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(9): 3325-3335.
- [83] Komaba K, Hirokawa S, Goto H. Preparation of biocarbon micro coils[J]. Soft Materials, 2020, 19(1): 40-49.
- [84] Shown I, Imae T, Motojima S. Fabrication of carbon microcoil/polyaniline composite by microemulsion polymerization for electrochemical functional enhancement[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 380-384.
- [85] Butt N, Kubra K T, Ali G, etc. Electrochemical study of nanoneedle arrays of quaternary metal (Ni-Co-Cu-Ce)-based oxides composite hybridized with nitrogen-doped graphene oxide and polyaniline for supercapacitor applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1013: 178549.
- [86] Guan X, Wu H, Zhang J, etc. Designed synthesis of carbon-loaded partially vulcanized multi-metal hydroxide for high-performance hybrid supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 109: 115157.
- [87] Luo H, Lu H, Qiu J. Carbon fibers surface-grown with helical carbon nanotubes and polyaniline for high-performance electrode materials and flexible supercapacitors[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 828: 24-32.
- [88] Wang T, Zhu Y, Xing Z, etc. The specific capacitive performances of the manganese oxyhydroxide/carbon microcoil electrodes for supercapacitors[J].

- Electrochimica Acta, 2015, 151: 134-139.
- [89] Abdul S K, Pan L, Farid A, etc. Carbon nanocoil-supported three-dimensional structure of nickel-cobalt nitrides as the electrode material for supercapacitors[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(7): 6678-6687.
- [90] Khan A S, Pan L, Farid A, etc. Carbon nanocoils decorated with a porous NiCo_2O_4 nanosheet array as a highly efficient electrode for supercapacitors[J]. Nanoscale, 2021, 13(27): 11943-11952.
- [91] Feng J, Zhu Q, Le Q, etc. Source and performance of waste-derived porous carbon material as supercapacitor: Biomass, sludge and plastic waste as precursors[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 211: 115178.
- [92] Liu L, Zhang W, Lu B, etc. Controllable heteroatoms doped electrodes engineered by biomass based carbon for advanced supercapacitors: A review[J]. Biomass and Bioenergy, 2024, 186: 107265.
- [93] Janardhanan J C, Biji C A, John H. Research trends in ammonium-ion supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160212.
- [94] Shi H, Jiang L, Sun S, etc. Functionalized graphene microspheres for high volumetric energy density supercapacitors[J]. Carbon, 2025, 236: 120097.
- [95] Abdul S K, Anuj K, Amjad F, etc. Benchmarking the charge storage mechanism in nickel cobalt sulfide nanosheets anchored on carbon nanocoils/carbon nanotubes nano-hybrid for high performance supercapacitor electrode[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106041.
- [96] 陶锋, 沈志顺, 阮东城, 等. 石墨烯辅助合成 NaErF_4 微米棒及其上转换发光性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(05): 63-66.
- [97] Girirajan M, Bojarajan A K, Pulidindi I N, etc. An insight into the nanoarchitecture of electrode materials on the performance of supercapacitors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 518: 216080.
- [98] Bilgili M, Tumse S, Nar S. Comprehensive overview on the present state and evolution of global warming, climate change, greenhouse gasses and renewable energy[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2024, 49(11): 14503-

14531.

- [99] Raza M S, Abid M I, Akmal M, etc. A comprehensive assessment of storage elements in hybrid energy systems to optimize energy reserves[J]. Sustainability, 2024, 16(20): 8730.
- [100] Kumar Y A, Roy N, Ramachandran T, etc. Shaping the future of energy: The rise of supercapacitors progress in the last five years[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 98: 113040.
- [101] Mahmood F, Ali M, Khan M, etc. A review of biochar production and its employment in synthesizing carbon-based materials for supercapacitors[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 227: 120830.
- [102] Sammed K A, Kumar A, Farid A, etc. Exploration of the role of oxygen-deficiencies coupled with Ni-doped V_2O_5 nanosheets anchored on carbon nanocoils for high-performance supercapacitor device[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150388.
- [103] Arias-Pinedo O M, López E O, Monje I E, etc. Cotton pads-derived carbon materials/reduced graphene oxide modified with polypyrrole for electrode of supercapacitors[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 94: 41-53.
- [104] Zhang H, Lin L, Kong W, etc. Hierarchically bread-derived carbon foam decorated with defect engineering in reduced graphene oxide/carbon particle nanocomposites as electrode materials for solid-state supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 68: 107616.
- [105] Sangeetha D N, Selvakumar M, Selvaraj P, etc. Designing $NiCo_2S_4$ -Acetylene black engrained nitrogen-doped porous reduced graphene oxide nanocomposites conducting network: As positive/negative electrode combinations for high energy density of asymmetric supercapacitor and hydrogen evolution reaction-ScienceDirect[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 292: 126812.
- [106] Wang L, Wen J, Wu Y, etc. Graphene oxide/carbon nanocoil composite for high-performance humidity sensor[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2020, 646(19): 1655-1659.

-
- [107] Hoang V C, Nguyen L H, Gomes V G. High efficiency supercapacitor derived from biomass based carbon dots and reduced graphene oxide composite[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 832: 87-96.
- [108] Sun Q, Li Y, He T. The excellent capacitive capability for N,P-doped carbon microsphere/reduced graphene oxide nanocomposites in H₂SO₄/KI redox electrolyte[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(10): 7665-7678.
- [109] Ye W, Cai J, Yu F, etc. Nitrogen-doped bagasse carbon spheres/graphene composite for high-performance supercapacitors[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 145: 105949.
- [110] Ma L, Liu J, Lv S, etc. Scalable one-step synthesis of N,S co-doped graphene-enhanced hierarchical porous carbon foam for high-performance solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7591-7603.
- [111] Zhang Y, Wei L, Liu X J, etc. Correction: N/O co-enriched graphene hydrogels as high-performance electrodes for aqueous symmetric supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(36): 19737-19746.
- [112] Amiri M, Golmohammadi F. Biomass derived hierarchical 3D graphene framework for high performance energy storage devices[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 849: 113388.
- [113] Chen X, Li S, Shang Y, etc. Facile synthesis of tofu-derived N, O-codoped porous carbon loaded with rGO as a high-performance supercapacitor cathode[J]. *Diamond and Related Materials*, 2025, 152: 111893.
- [114] Lu X J, Jiang C H, Hu Y L, etc. Preparation of hierarchically porous carbon spheres by hydrothermal carbonization process for high-performance electrochemical capacitors[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(2): 233-241.
- [115] Saning A, Herou S, Dechtrirat D, etc. Green and sustainable zero-waste conversion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) into superior magnetic carbon composite adsorbents and supercapacitor electrodes[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(42): 24248-24258.

-
- [116] Yang X, Jiang Z, Fei B, etc. Graphene functionalized bio-carbon xerogel for achieving high-rate and high-stability supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282: 813-821.
- [117] Zhang Y, Sun J, Tan J, etc. Multi-walled carbon nanotubes/carbon foam nanocomposites derived from biomass for CO₂ capture and supercapacitor applications[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121622.
- [118] Duisenbek A, Beisenova Y, Beissenov R, etc. Onion husk-derived high surface area graphene-like carbon for supercapacitor electrode material application[J]. *Heliyon*, 2024, 10(12): 32915.
- [119] Gopalakrishnan A, Sahatiya P, Badhulika S. Low temperature, one-pot green synthesis of tailored carbon nanostructures/reduced graphene oxide composites and its investigation for supercapacitor application[J]. *Materials Letters*, 2017, 198: 46-49.
- [120] Boonraksa N, Swatsitang E, Wongsaprom K. Biomass nanoarchitectonics with activated rice husk char for nanoporous carbon as electrode material: Enhancing supercapacitor electrochemical performance[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2024, 637: 123064.
- [121] Gong X, Wang Y, Yao K, etc. Supercapacitors based on resveratrol/reduced graphene oxide composites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(6): 4162-4169.
- [122] Ren R, Zhong Y, Fan Y. A high-performance electrode based on reduced graphene oxide/lignosulfonate/carbon microspheres film for flexible supercapacitors[J]. *BioResources*, 2022, 17(1): 1729-1744.
- [123] Chen M, Yang Y, Chen D, etc. Recent progress of unconventional and multifunctional integrated supercapacitors[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(4): 564-570.
- [124] Zhou M, Gallegos A, Liu K, etc. Insights from machine learning of carbon electrodes for electric double layer capacitors[J]. *Carbon*, 2020, 157: 147-152.
- [125] Lv Q Q, Tian Z W, Li W J, etc. Porous carbon derived from biomass-based

- polymers: Innovative applications in supercapacitors[J]. Chinese Chemical Letters, 2025: 110860.
- [126] Yang S, Wang Z Z, Xie Y Q, etc. Polyaniline nanowire arrays on biomass-derived carbon nanotubes with typha longbracteata for high-performance symmetric supercapacitors[J]. Diamond and Related Materials, 2024, 141: 110608.
- [127] Zhang W, Guo J Q, Chen T Y, etc. Supramolecular design strategy of cyclodextrin polymer-polyaniline/hollow carbon spheres with core-shell nanostructures for supercapacitor[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 33: 101733.
- [128] Ye Y J, Huang Z H, Song Y, etc. Electrochemical growth of polyaniline nanowire arrays on graphene sheets in partially exfoliated graphite foil for high-performance supercapacitive materials[J]. Electrochimica Acta, 2017, 240: 72-79.
- [129] Fazal A, Zafar M M, Iqbal M J, etc. High-performance supercapacitor electrode synthesized by in-situ chemical oxidative polymerization of TiO_2/PANI composite[J]. Synthetic Metals, 2025, 311: 117842.
- [130] Burentogtokh B, Batsuren B, Galsan S, etc. Polyaniline/reduced graphene oxide composite as an electrode for symmetric and asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 121(14): 7573-7583.
- [131] Ghosh K, Yue C Y, Sk M M, etc. Development of 3D urchin-shaped coaxial manganese dioxide@polyaniline ($\text{MnO}_2@\text{PANI}$) composite and self-assembled 3D pillared graphene foam for asymmetric all-solid-state flexible supercapacitor application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(18): 15350-15363.
- [132] Shen H, Li H, Li M, etc. High-performance aqueous symmetric supercapacitor based on polyaniline/vertical graphene/Ti multilayer electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 410-418.
- [133] Lyu L, Chai H, Seong K, etc. Yeast-derived N-doped carbon microsphere/polyaniline composites as high performance pseudocapacitive electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2018, 291: 256-266.
- [134] Li T, Wang X, Liu P, etc. Synthesis of graphene/polyaniline copolymer for solid-state supercapacitor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 860:

113908.

- [135] Mu G, Ma C, Liu X, etc. Construction of mesoporous carbon microsphere/polyaniline composites as high performance pseudocapacitive electrodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 573: 45-54.
- [136] Fu F, Wang H, Yang D, etc. Lamellar hierarchical lignin-derived porous carbon activating the capacitive property of polyaniline for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 617: 694-703.
- [137] Mu G, Ma C, Liu X, etc. Construction of mesoporous carbon microsphere/polyaniline composites as high performance pseudocapacitive electrodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 573: 45-54.
- [138] Le H T T, Liem N T, Giang N C, etc. Improving electrochemical performance of hybrid electrode materials by a composite of nanocellulose, reduced oxide graphene and polyaniline[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(32): 22375-22388.
- [139] Ye Y J, Huang Z H, Song Y, etc. Electrochemical growth of polyaniline nanowire arrays on graphene sheets in partially exfoliated graphite foil for high-performance supercapacitive materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 72-79.
- [140] Mujahid M. Synthesis and electrochemical characterization of a novel carbon quantum dot/polyaniline/iron oxide (CQDs/PANI/Fe₃O₄) nanocomposite for high-efficiency electrode applications[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2025, 14(3): 031001.
- [141] Yuan Z L, Yang Y J, Yang Y J, etc. Preparation and electrochemical properties of carbon/PANI composite mesh electrode materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51(5): 2289-2297.
- [142] Peng C W, Yang H, Chen S H, Li W, etc. Supercapacitors based on three-dimensional porous carbon/covalent-organic framework/polyaniline array composites[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32, 101786.
- [143] Vinayagam M, Babu R S, Sivasamy A, etc. Influence of biomass-derived porous activated carbon on polyaniline as electrode material for supercapacitor applications[J]. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A:*

Science, 2024, 48(4): 879-892.

- [144] Manohar A, Suvarna T, Chintagumpala K, etc. Towards next-generation energy storage: The role of binary and ternary nanocomposites in supercapacitor performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1020: 179328.
- [145] Zhu X, Zhang X, Li Y, etc. Exploring transition metal oxide-based oxygen vacancy supercapacitors: A review[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 80: 110350.
- [146] Myrthong B, Ansari S, Choudhary R B. Bimetallic oxide-conducting polymer composites for robust supercapacitor performance and applications: A review[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 117: 116182.
- [147] Aman M, Konduparty P, Sharma S, etc. Layered double hydroxide based composites for energy storage applications: Insights into supercapacitors and batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 116: 116093.
- [148] Ramzan M, Amara U, Faurooqi M Z U R, etc. A roadmap to nickel-based bimetallic metal-organic frameworks for supercapacitor applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2025, 532: 216547.
- [149] Rakhi R B, Cha D, Chen W, etc. Electrochemical energy storage devices using electrodes incorporating carbon nanocoils and metal oxides nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(29): 14392-14399.
- [150] Pitcheri R, Mooni S P, Sridhar V, etc. Ultra-small one-dimensional rice-like CoMoO₄ nanorods as a promising pseudocapacitive electrode for high-performance supercapacitors[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2025, 185: 108865.
- [151] Zhu Y, Liu P, Wang M, etc. Flower-like CoMoO₄/carbon nanocomposites for supercapacitors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2025, 8(10): 5092-5101.
- [152] Liu M C, Kong L B, Lu C, etc. Facile fabrication of CoMoO₄ nanorods as electrode material for electrochemical capacitors[J]. Materials Letters, 2013, 94: 197-200.
- [153] Gong P, Hu M, Zheng Y, etc. Study for the construction of CoMoO₄ rod-like

- hr/>
- microstructures as anode material for high rate lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, 333: 130207.
- [154] Kibona T E. Synthesis of NiCo_2O_4 /mesoporous carbon composites for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, 24(7): 1587-1598.
- [155] Zhu Y R, Peng P P, Wu J Z, etc. Co_3O_4 @ NiCo_2O_4 microsphere as electrode materials for high-performance supercapacitors[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 336: 110-119.
- [156] Hong X D, Deng C Y, Wang X, etc. Carbon nanosheets/ MnO_2 / NiCo_2O_4 ternary composite for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 53: 105086.
- [157] Wang X, Deng C, Hong X, etc. Controllable synthesis of NiCo_2O_4 , NiCo_2O_4 /graphene composite and their electrochemical application in supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105837.
- [158] Yang X Y, Jin X J, Feng H M, etc. Carbon-modified NiCo_2O_4 as an electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, 193: 112208.
- [159] Sambathkumar C, Nagavenkatesh K R, Thangavel R, etc. Investigation and comparative studies on charge storage performance in nanostructured RuO_2 , NiO and Co_3O_4 nanoparticles for high dense energy storage[J]. *Electronic Materials Letters*, 2024, 20(5): 571-583.
- [160] Pan J, Li S, Li F, etc. The NiFe_2O_4 / NiCo_2O_4 /GO composites electrode material derived from dual-MOF for high performance solid-state hybrid supercapacitors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 609: 125650.

攻读硕士学位期间的科研成果

硕士期间发表的论文：

- [1] Zhijun Wang, **Yijia Li**, Zhongyun Ma, Hao Liu, Hao Chen, Peng He, Qi Liu, Feng Tao, Enhancing luminescence in bio-cellulose derived carbon microcoils through europium incorporation: A pathway to high-performance UV luminophores[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 222(4): 119959.
- [2] Zhijun Wang, Hao Chen, Zhiqing Wu, **Yijia Li**, Hao Liu, Zhongyun Ma, Peng He, Qi Liu, Feng Tao, Bio-carbon coil aerogels from tea waste: A sustainable solution for efficient oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 342: 127006.
- [3] **李艺佳**, 李鑫柯, 陈浩, 马忠云, 郑梦伟, 秦海波, 陶锋, 王志俊. 生物质螺旋碳/GO 复合材料的电化学性能研究[J]. 安徽工程大学学报, 2024.(已录用)

致谢

众有千言说，却无开头语，恍惚间回到 2022 年那时刚踏入大学校园对未来的生活有着无限的憧憬。首先我要感谢我的母校安徽工程大学，有幸成为安工程的学子，圆了自己年少时的梦苦读百卷经史，不为功名之资。

饮其流者思其源，学其成时念吾师。非常感谢我的导师王志俊副教授、陶锋教授，在我论文期间耐心地解决我的问题，帮助我克服遇到的难题，论文的每一步都离不开两位老师的指导。感恩老师们一直以来的悉心教诲与包容，学生愚钝，唯愿不负所托，不负厚望。春风化雨，惠我良多。

春晖寸草，山高海深。感谢我的父母，作为我 25 年以来的最佳合伙人，从无差评。感谢父母一直以来的悉心培养，所幸没有让你们失望。结草衔环，无以为报，在往后的日子里，我定加倍努力，砥砺前行，不辜负家人，不辜负自己。祝愿家人平安顺遂，健康快乐。

平生感知己，方寸岂悠悠。感谢我的好友及同门，感谢你们在我生命中吹起温柔的风，一起度过的温暖日子是惊喜也是幸运。感谢王伟师兄、刘浩师兄、张广源师兄在实验上给了我很多指导、帮助；感谢周健、陈浩、马忠云、汪瑞、侯伟莉、张梦雪同学在研究生学习生活上的互帮互助；感谢郑孟伟师弟、李鑫珂师妹给予的支持与帮助。祝大家的以后的生活一帆风顺，来日方长，我们顶峰相见。

此外，我想感谢自己，祝自己毕业快乐，永远心怀赤诚，坦荡做人。何其有幸，生于华夏，感谢国家，祝愿祖国繁荣昌盛。人世间山水迢迢，路遥马急，留不住这时间，只能愿所有的相遇都不负遇见。

最后，向参加论文评阅、答辩及提出宝贵意见的专家、老师们致以衷心的感谢！

李艺佳

二零二五年五月