

超级电容器用煤基活性炭研究

侯彩霞^{1,2},孔碧华¹,樊丽华^{1,2},郭秉霖¹,许立军¹

(1. 华北理工大学 化学工程学院,河北 唐山 063009;2. 河北省环境光电催化材料重点实验室,河北 唐山 063009)

摘要:为了研究煤基活性炭电极对超级电容器性能的影响规律,根据超级电容器的工作原理,阐述了比表面积、孔径分布、表面官能团、石墨化程度、灰分及粒度对电化学性能的影响。研究表明适宜的中孔比例和粒度有利于电解液的扩散;含氧和含氮官能团可以改善电极的表面润湿性;无定型炭结构孔隙更发达,更适合作为活性炭材料;降低灰分可以提高电极的充放电特性和倍率特性。

关键词:煤基活性炭;电极;超级电容器;电化学性能

中图分类号:TQ424.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)05-0056-06

Research in coal-based activated carbon for supercapacitor

HOU Caixia^{1,2}, KONG Bihua¹, FAN Lihua^{1,2}, GUO Binglin¹, XU Lijun¹

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China;

2. Coal Chemical Engineering Research Center of Hebei Province, Tangshan 063009, China)

Abstract: In order to study the influence of coal-based activated carbon electrode on the performance of supercapacitor. According to the working principle of the supercapacitor, the influences of specific surface area, pore size distribution, surface functional groups, degree of graphitization, ash content and granularity of activated carbon on the electrochemical performance were systematically investigated. It shows that proper proportion of mesopore and proper granularity are in favour of the diffusion of the electrolyte ions; Oxygen-containing functional groups and nitrogen-containing functional groups can improve the wettability of electrode materials; the pore structure of amorphous carbon is well-developed, as activated carbon materials suitable; reducing the ash content can improve the charge and discharge characteristic and the rate performance.

Key words: coal-based activated carbon; electrode material; supercapacitor; electrochemical performance

0 引言

超级电容器已成为新一代的储能元件,与传统电容器相比,可以储存更多的能量,与二次充电电池相比,具有更高的功率密度,且具有可逆的储存和释放电荷的能力,因其能快速循环充放电而受到关注^[1-2]。基于这些优势,超级电容器在混合动力型汽车、电子仪器设备和航空航天等领域都有广泛的应用^[3-4]。目前超级电容器仍然存在着能量密度低的问题,提高超级电容器的比电容是研究的焦点。

超级电容器的核心是电极和电解液,电极的选

择在一定程度上决定了超级电容器的性能。煤基活性炭具有含碳量高、表面官能团丰富、孔隙结构可调、吸附性能优良等特点,是一种极好的制电极原料^[5]。利用煤制备活性炭电极材料主要取决于其性质结构。本文结合超级电容器的工作原理,考察了煤基活性炭结构对其电化学性能的影响,对提高电化学性能提出了改进方法。

1 超级电容器工作原理

超级电容器可分为双电层电容器(EDLC)和法拉第赝电容器2类,两者的区别在于储能机理不同。

收稿日期:2017-03-23;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.011

基金项目:国家自然科学基金-煤炭联合基金重点资助项目(U1361212);国家自然科学基金资助项目(21506047);河北省教育厅重点资助项目(ZD2014016)

作者简介:侯彩霞(1977-),女,副教授,硕士生导师,博士,从事煤化工新技术及下游产品开发。E-mail:caixiasmile@163.com

引用格式:侯彩霞,孔碧华,樊丽华,等.超级电容器用煤基活性炭研究[J].洁净煤技术,2017,23(5):56-61.

HOU Caixia, KONG Bihua, FAN Lihua, et al. Research in coal-based activated carbon for supercapacitor[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5):56-61.

理想双电层电容器储存能量的方式以静电储能为主,主要依靠溶液中的电解质离子在活性炭电极表面进行物理性吸脱附实现储能,原理如图1所示^[1]。

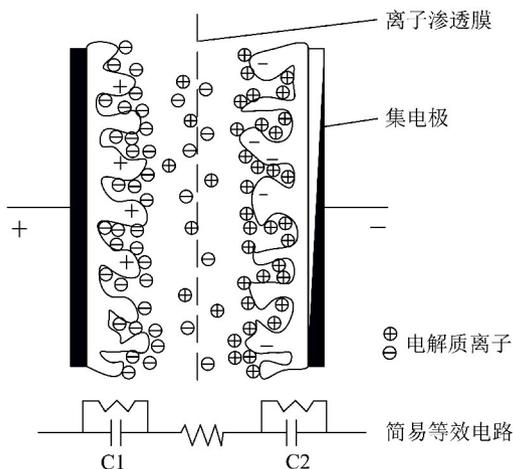


图1 双电层电容器的工作原理^[1]

Fig. 1 Principle of electric double layer capacitor^[1]

充电时,在活性炭电极的两边加上一个外加电压,在电场力的作用下,电解质溶液中的阴、阳离子分别向两级运动,在电极的两边分别形成电荷相反的正负离子。此时,电极材料的两边和电解质溶液之间将形成一个致密的双电层,以此来储存能量。撤去外加电压后,电极两边的正、负离子将回到电解质中,完成放电过程。法拉第赝电容器主要是在充、放电过程中,通过自身发生氧化还原反应,形成法拉第赝电容的行为。用煤基活性炭制备超级电容器的储能方式主要是双电层储能,煤基活性炭中表面官能团发生的氧化还原反应只能产生小部分的法拉第赝电容。

2 超级电容器用煤基活性炭电极影响因素

2.1 比表面积的影响

通过双电层的形成理论得知,煤基活性炭的比表面积与比电容有一定关系,比表面积越大,比电容越高,但比表面积和比电容并不呈线性关系^[6],这可能与煤基活性炭的孔结构以及电解质中电解质离子的大小有关^[7],即使用相同煤样在制备煤基活性炭时,采用的活化处理方式不同,也可能产生不同的孔隙结构;虽然活性炭比表面相近,但能够形成双电层时的比表面也可能存在差异。此外,电解质离子大小也可能影响活性炭的比电容,一些结构大的有机离子可能难以进入到孔径较小的微孔中,造成比表面积利用率降低,比电容下降。

Grazyna等^[8]用煤基活性炭制备超级电容器,分别在酸性和碱性电解液中研究比表面积对比电容的影响。研究发现,当煤基活性炭的比表面积低于 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 时,比表面积和比电容呈正相关,比电容随着比表面积的增大而增大;当煤基活性炭比表面积高于 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 时,比表面积和比电容之间则不存在关系。

Xing等^[9]采用褐煤为前驱体制作中孔活性炭电极材料。研究表明,用KOH作电容器电解液条件下、活化温度 $700\ ^\circ\text{C}$ 时,煤基活性炭的比表面积为 $2\ 615\ \text{m}^2/\text{g}$,对应的比电容可以达到 $332\ \text{F}/\text{g}$;而当活化温度增至 $800\ ^\circ\text{C}$ 时,煤基活性炭的比表面积升至 $3\ 036\ \text{m}^2/\text{g}$,但其比电容却降至 $326\ \text{F}/\text{g}$ 。这可能是由于活化反应温度的升高,导致在煤基活性炭中生成了孔径较小的微孔,使得活性炭比表面积增大,但电解质离子不能完全浸入到活性炭较小的孔隙内形成双电层,导致煤基活性炭电极的比电容变化不明显。

2.2 孔径分布的影响

通常活性炭的孔按照大小可以分为3类^[10]:小于 $2\ \text{nm}$ 为微孔, $2\sim 50\ \text{nm}$ 为中孔,大于 $50\ \text{nm}$ 为大孔。对于超级电容器,活性炭孔隙结构的差异也决定了其作用不同。微孔因能吸附电解质离子,是形成双电层的主要场所。孔径太小,电解质离子无法浸入到活性炭的孔内,导致其比表面积的使用率较低,而孔径太大,溶液中电解质离子之间的距离过远,会阻碍其形成紧密的双电层。Wei等^[11]研究发现,当活性炭的孔径为吸附质分子直径的 $2\sim 6$ 倍时,对吸附最有利。在水系电解液中,Eliad等^[12]提出了活性炭孔径在 $0.4\sim 0.5\ \text{nm}$ 的电解液可以进入。中孔可以充当电解液中离子进入微孔的通道,改善电解质溶液的浸润性。大孔对于活性炭的电化学性能基本没有影响,主要起通道作用,影响吸附速度。电解质离子在不同孔径电极材料中的吸附如图2所示。

张中华等^[13]以煤基活性炭制备超级电容器为研究对象,研究发现中孔对于比电容的影响最为明显,中孔孔容在 $0.11\sim 0.14\ \text{cm}^3/\text{g}$ 内,比电容较大。张传祥等^[14]用太西无烟煤作为制备活性炭的原料,运用KOH化学活化法制备了具有高比表面的煤基活性炭电极原料,研究发现,在有机电解液体系中, $2\sim 3\ \text{nm}$ 中孔对电解质离子的扩散起到了重要的作用。潘登宇等^[15]用8种不同孔结构的活性炭制作超级电容器,结果表明,中孔含量增多不仅可以降低

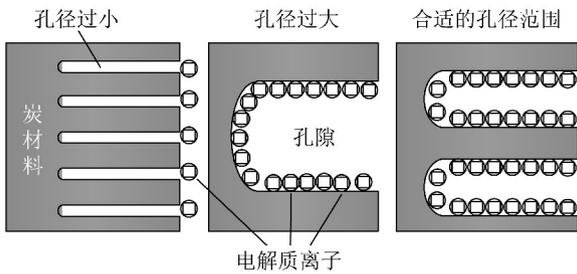


图2 电解质离子在不同孔径电极材料中的吸附

Fig. 2 Schematic explanation of the optimum pore size for the highest surface area

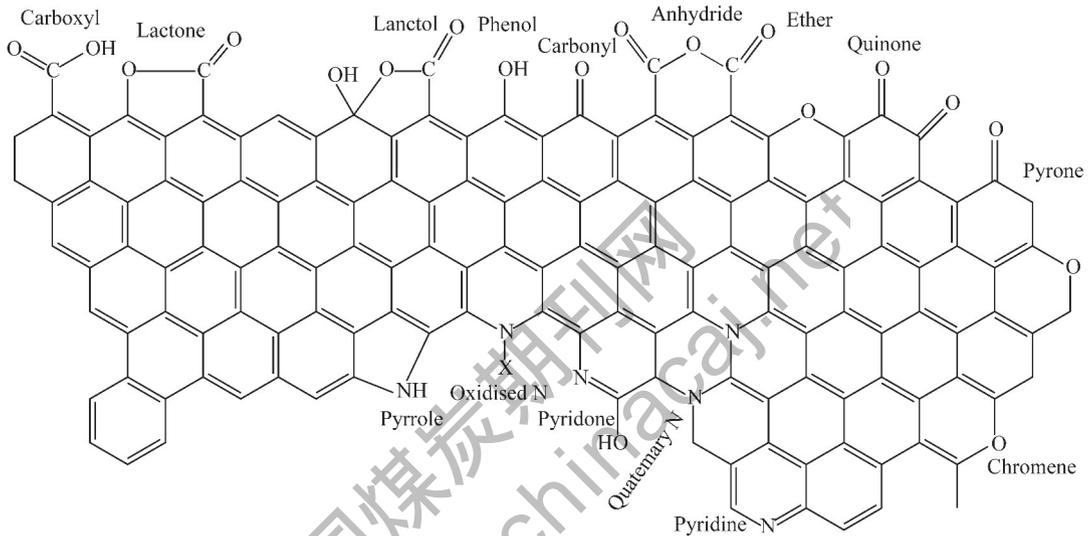


图3 炭表面的含氧、含氮官能团^[17]

Fig. 3 Nitrogen and oxygen surface groups on carbon surface^[17]

活性炭是疏水性吸附剂,本身呈非极性,能够吸附水溶液中的非极性材料,而用其吸附极性材料就比较困难。在活性炭表面引入不同的官能团,能够改变其对不同极性材料的吸附性能。对于煤基活性炭,含氧官能团和含氮官能团是影响其电化学性能的首要因素。羧基、酸酐、内酯基、羟基等含氧官能团以及氨基等含氮官能团具有亲水性,这些亲水基团能够溶解或电离在水中,在无机电解液体系中,通过改变煤基活性炭表面的润湿性,溶液中的电解液离子能更容易进入到活性炭中,形成双电层,增大活性炭比面积的利用率,改善电容器的电化学性能;此外,在超级电容器工作过程中,活性炭材料中各种含氧官能团可能会引起自身的氧化还原反应,产生法拉第赝电容,提高5%~10%的比电容量^[18],但是,这些官能团可能会提高电极的接触电阻,Xie等^[19]研究认为,大量的羧基可能会增大漏电流,影响自放电,降低电容器的储存能力。

超级电容器的接触电阻,还可在大电流充放电过程中,减少电容衰减率,保持较高的比电容量。Huang等^[16]从煤中提取的腐殖酸制成了超级电容器电极材料,得到的多孔炭结构包括小于1.8 nm的微孔、3.5~4.5 nm的中孔,以及部分大孔,结构表明,中孔不仅改善了充放电速率的性能,也保证了高的比电容保持率。

2.3 表面官能团的影响

活性炭的化学性质主要由其表面官能团决定,炭表面中可能存在的官能团种类如图3所示^[17]。

王力等^[20]通过热处理腐殖酸基活性炭制成电极,研究了表面含氧官能团与电极材料之间的关系,研究发现,活性炭中的醛基、羰基、羟基和羧基等酸性含氧官能团可能增大了电极材料的漏电电流,导致电容储存能力下降。何一涛等^[21]运用静电纺丝技术,以新疆的库车原煤为活性炭制备原料,经过高锰酸钾氧化处理后,制成纳米碳纤维前驱体,再通过CO₂活化法制备成电极材料,结果表明,原煤经过氧化处理后,含氧官能团明显增多,在充放电1000次后,比电容的保持率仍能达到99.2%。Xing等^[22]用印尼褐煤与KOH以质量比1:3通过微波加热法制备活性炭,并分别在水系和有机体系的电解液条件下组装超级电容器,通过实验证实,在水系电解液中,部分含氧官能团的存在能够提高电极中的法拉第电容,且不会降低材料的循环能力;而在有机电解液中,含氧官能团的存在并不能对活性炭的电化学性能造成影响。

2.4 石墨化程度的影响

煤的石墨化程度影响着煤基活性炭的电化学性能。提高石墨化程度,可以增加颗粒间的导电能力,减少炭材料中的结构缺陷和官能团等活性位,提高电解液在电极上的分解电压,进一步提高超级电容器的能量密度;而石墨化程度过高,活性炭结构致密,则不利于双电层的形成,影响活性炭的电化学性能。邢宝林等^[10,23]研究表明,低阶煤与高石墨化程度的烟煤、无烟煤相比,结构更加疏松,在炭化过程中,其骨架结构有利于向无定型炭结构发展,产生发达的孔隙,形成双电层;此外,低阶煤中含有丰富的表面官能团、侧链,更有利于提高材料润湿性,增加比表面利用率,同时自身的氧化还原反应可以增加一部分赝电容,提高材料的比电容量。

邢宝林等^[24]以印尼褐煤为原料煤,考察了活化温度对超级电容器电化学性能的影响规律,对活性炭进行 XRD 分析,发现随着活化温度的升高,活性炭的石墨化程度呈现先增大后减小的趋势,在 580 °C 活化得到的活性炭(AC580)的 002 衍射峰强度最弱,表明石墨化程度最低,在不同的电流密度下,AC580 的比电容高达 369 F/g。Li 等^[25]以内蒙古褐煤作为原材料,ZnCl₂ 作为活化剂制备煤基活性炭电极材料 AC,比较了 AC-650 °C 和商品活性炭 AC-kerary 的石墨化程度,通过 XRD 分析得知,AC-650 °C 具有高度的无定型炭结构,使其拥有更加发达的孔隙结构,恒流充放电和循环性能均优于 AC-kerary。Choi 等^[26]利用煤焦油沥青制备有机电解液超级电容器电极材料,通过对不同炭化温度制得的活性炭进行 XRD 及拉曼图谱分析得知,随炭化温度的升高,制得活性炭的石墨化程度依次增大,500 °C 下炭化得到的活性炭材料(C5AC)石墨化程度最低,且测得其恒流充放电和循环伏安曲线均表现出良好的电化学性能。

2.5 灰分的影响

煤中的灰分主要是指煤完全燃烧后余下的残渣,全部来源于煤中的无机矿物质,包括方解石(Calcite, CaCO₃)、石英石(Quartz, SiO₂)、黄铁矿(Pyrite, FeS₂)等。樊丽华^[27]、Hong^[28]等研究表明,煤基活性炭应用于超级电容器电极材料时,灰分的存在是引起电容器自放电的主要原因,同时可能会导致活性炭的比表面积得不到充分利用,从而影响活性炭的比电容及循环稳定性能,所以活性炭中灰分含量越小越好;解强^[29]、Zhang^[30]等发

现,煤中无机矿物质的存在,对电化学性能也起到了积极的作用。

Zhou 等^[31]通过比较不同灰分含量的活性炭对电化学性能的影响发现,灰分含量在 0.65% 的活性炭 A 比灰分含量在 0.34% 的活性炭 B 随时间的延长,开路电压降低的更快,而且 15 min 后,活性炭 A、B 的漏电流分别下降到 1.5 mA 和 0.75 mA,说明活性炭中过多的灰分会使漏电流增大,影响自放电;对活性炭电极材料进行循环性能测试发现,在循环 10 000 次以后,活性炭 B 的比电容保持率依旧很高,说明高灰分的活性炭会影响电极的循环性能。徐园园等^[32]用新疆煤基活性炭制备超级电容器,分别比较了脱灰后活化和活化后脱灰 2 种脱灰工艺对电极材料电化学性能的影响,结果表明,活化后脱灰灰分含量更低,更接近理想的双电层行为,且在相同的电流密度下,灰分含量较低的煤基活性炭比电容值更高。

ZHANG 等^[30]分别用低灰分(4.8%)神华煤和高灰分(18.1%)胜利煤进行对比考察灰分对活性炭电化学性能的影响,试验表明,灰分较高的胜利煤基活性炭比电容更高,原因可能是煤中的无机矿物质对活性炭的孔结构发育起到了催化作用,导致中孔率增大,降低了离子扩散内阻,从而提高了材料的比电容和循环性能。张永等^[33]用以高挥发弱黏或不黏结的侏罗纪精煤块为原料的兰炭制备无定型多孔炭电极材料,制成兰炭/聚苯胺混合电容器,对比脱灰前后材料对电化学性能的影响,发现兰炭经过脱灰处理,会降低苯胺对非极性兰炭的润湿性,降低比电容。

2.6 粒度的影响

活性炭的粒度同样是制约电极材料电化学性能的因素之一,影响着超级电容器的放电效率、内阻以及使用寿命。活性炭粒度过小,粉末堆积可能会增加颗粒间的接触面,产生较大的接触电阻,使电容器的电阻率增大;同时,颗粒的减小也会缩短电解质离子在微孔中的扩散距离,减小扩散内阻。

ZHANG 等^[34]用微波辐射法制备超纯褐煤基活性炭,使其灰分降至 0.3%,并对其表面进行超细粉碎改性,研究发现,改性前后的活性炭材料都表现出了良好的循环特性,粒度更小的活性炭循环伏安曲线对称性更好,阻抗谱图中展示了更加良好的双电层特性,且比电容更大,循环多次后比电容量几乎没有衰减。

3 结 语

考察煤基活性炭对于超级电容器性能的影响规律,对提高煤基活性炭电极的电化学能力,增强其稳定性有着重要意义。对于煤基活性炭,其比表面、孔径分布、表面官能团、石墨化程度、灰分及粒度等众多因素都会影响超级电容器的电化学性能。为了增加活性炭电极材料的比电容,提高超级电容器的能量及功率密度,可以采取以下方法:

1) 石墨化程度会影响活性炭的孔径范围,利用活化改性或者配煤的方法可以调节活性炭的孔径,保证有形成双电层的微孔的同时,适当增加中孔的比例,改善电极材料的倍率特性,减少扩散电阻,降低对功率密度的影响。

2) 对煤基活性炭表面进行化学性质的改性,引入不同的亲水性表面官能团,改善活性炭表面的润湿性,提高比表面积利用率,同时利用表面官能团自身发生的氧化还原反应增加赝电容,提高超级电容器的比电容。

3) 对原料煤进行脱灰处理,减少灰分引起的超级电容器自放电的现象,提高充放电性能和倍率特性;或者加入具有催化活性的金属元素,促进孔隙发育,得到合适的孔径分布,进一步提高煤基活性炭的电化学性能。

参考文献 (References):

[1] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of power sources*, 2006, 157(1): 11-27.

[2] SHARMA P, BHATTI T S. A review on electrochemical double-layer capacitors[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(12): 2901-2912.

[3] JUNG M J, JEONG E, CHO S, et al. Effects of surface chemical properties of activated carbon modified by amino-fluorination for electric double-layer capacitor[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2012, 381(1): 152-157.

[4] 邢宝林, 黄光许, 谌伦建, 等. 超级电容器电极材料的研究现状与展望[J]. *材料导报*, 2012, 26(19): 21-25.
XING Baolin, HUANG Guangxu, CHEN Lunjian, et al. Current situation and prospect of research on electrode materials for supercapacitor[J]. *Materials Review*, 2012, 26(19): 21-25

[5] 沈曾民, 张文辉, 张学军, 等. 活性炭材料的制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[6] GAMBY J, TABERNA P L, SIMON P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101(1): 109-

116.

[7] 邢宝林, 谌伦建, 张传祥, 等. 超级电容器用活性炭电极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(15): 22-25.
XING Baolin, CHEN Lunjian, ZHANG Chuanxiang, et al. Research progress of activated carbon electrode materials for supercapacitor[J]. *Materials Review*, 2010, 24(15): 22-25.

[8] GRYGLEWICZ G, MACHNIKOWSKI J, LORENC-GRABOWSKA E, et al. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(5): 1197-1206.

[9] XING B L, GUO H, CHEN L J, et al. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 734-742.

[10] 邢宝林. 超级电容器用低阶煤基活性炭的制备及电化学性能研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2011.

[11] WEI S U, ZHOU Y, WEI L, et al. Effect of microstructure and surface modification on the hydrogen adsorption capacity of active carbons[J]. *New Carbon Materials*, 2007, 22(2): 135-140.

[12] ELIAD L, SALITRA G, SOFFER A, et al. Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: estimating effective ion size in electrolytic solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(29): 6880-6887.

[13] 张中华, 解强, 王燕, 等. 煤基活性炭孔结构对电化学性能的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, 42(3): 448-453.
ZHANG Zhonghua, XIE Qiang, WANG Yan, et al. Effect of pore structure of coal-based activated carbon on the electrochemical performances[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, 42(3): 448-453.

[14] 张传祥, 潘兰英, 焦红光, 等. 孔结构对煤基活性炭电化学性能的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(5): 697-701.
ZHANG Chuanxiang, PAN Lanying, JIAO Hongguang, et al. Influence of pore structure of coal-based activated carbons on electric double layer capacitance[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(5): 697-701.

[15] 潘登宇, 何捍卫, 周海生, 等. 活性炭孔分布对其电容衰减性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(3): 478-484.
PAN Dengyu, HE Hanwei, ZHOU Haisheng, et al. Pore distribution and its impact on capacity decay rate of activated carbon[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2015, 20(3): 478-484.

[16] HUANG G, KANG W, XING B, et al. Oxygen-rich and hierarchical porous carbons prepared from coal based humic acid for supercapacitor electrodes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 1-5.

[17] FIGUEIREDO J L, PEREIRA M F R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons[J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(1): 2-7.

[18] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.

- [19] XIE Y B, QIAO W M, ZHANG W Y, et al. Effect of the surface chemistry of activated carbon on its electrochemical properties in electric double layer capacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(4): 248-254.
- [20] 王力, 张传祥, 段玉玲, 等. 含氧官能团对活性炭电极材料电化学性能影响 [J]. *电源技术*, 2015, 39(6): 1248-1250.
WANG Li, ZHANG Chuanxiang, DUAN Yuling, et al. Effects of oxygen functional groups on electrochemical performance of activated carbon [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(6): 1248-1250
- [21] 何一涛, 王鲁香, 贾殿赠, 等. 静电纺丝法制备煤基纳米碳纤维及其在超级电容器中的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2014, 36(1): 157-164.
HE Yitao, WANG Luxiang, JIA Dianzeng, et al. Coal-based carbon nanofibers prepared by electrospinning for supercapacitor [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 36(1): 157-164.
- [22] XING B, HUANG G, CHEN L, et al. Microwave synthesis of hierarchically porous activated carbon from lignite for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(1): 67-73.
- [23] 邢宝林, 张传祥, 谌伦建, 等. 配煤对煤基活性炭孔径分布影响的研究 [J]. *煤炭转化*, 2011, 34(1): 43-46.
XING Baolin, ZHANG Chanxiang, CHEN Lunjian, et al. Effect of coal blending on the pore size distribution of the activated carbons [J]. *Coal Conversion*, 2011, 34(01): 43-46.
- [24] 邢宝林, 谌伦建, 张传祥, 等. 中低温活化条件下超级电容器用活性炭的制备与表征 [J]. *煤炭学报*, 2011, 36(7): 1200-1205.
XING Baolin, CHEN Lunjian, ZHANG Chanxiang, et al. Preparation and characterization of activated carbons for supercapacitor under moderate temperature activation condition [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(7): 1200-1205.
- [25] LI L, WANG X, WANG S, et al. Activated carbon prepared from lignite as supercapacitor electrode materials [J]. *Electroanalysis*, 2016, 28(1): 243-248.
- [26] CHOI P R, LEE E, KWON S H, et al. Characterization and organic electric - double - layer - capacitor application of KOH activated coal-tar-pitch-based carbons; Effect of carbonization temperature [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87: 72-79.
- [27] 樊丽华, 王晓柳, 侯彩霞, 等. 褐煤基活性炭和无灰煤基活性炭性能对比研究 [J]. *功能材料*, 2017, 48(1): 1244-1248.
FAN Lihua, WANG Xiaoliu, HOU Caixia, et al. Research on performance comparison of lignite-activated carbon and hypercoal-activated carbon [J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(1): 1244-1248.
- [28] HONG J, XIAOMIN W, ZHENGRONG G. Hierarchical carbon materials from high ash bio-char of distiller's dried grain with solubles for supercapacitor [J]. *Materials Focus*, 2013, 2(2): 105-112.
- [29] 解强, 姚鑫, 杨川, 等. 压块工艺条件下煤种对活性炭孔结构发育的影响 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(1): 196-202.
XIE Qiang, YAO Xin, YANG Chuan, et al. Effect of coalification degree of coals on the porosity of coal-based granular activated carbon prepared by briquetting method [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(01): 196-202.
- [30] ZHANG J, JIN L, CHENG J, et al. Hierarchical porous carbons prepared from direct coal liquefaction residue and coal for supercapacitor electrodes [J]. *Carbon*, 2013, 55(2): 221-232.
- [31] ZHOU S Y, LI X, WANG Z, et al. Effect of activated carbon and electrolyte on properties of supercapacitor [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(6): 1328-1333.
- [32] 徐园园, 陆倩, 木沙江, 等. 煤基多孔炭的制备及其在超级电容器中的应用 [J]. *煤炭转化*, 2016, 39(1): 76-81.
XU Yuanyuan, LU Qian, MU Shajiang, et al. Preparation of coal-based porous carbon and utilization in supercapacitor [J]. *Coal Conversion*, 2016, 39(1): 76-81.
- [33] 张永, 徐强强, 熊善新, 等. 挥发分和灰分对兰炭/聚苯胺电容性能的影响 [J]. *煤炭转化*, 2016, 39(1): 82-85.
ZHANG Yong, XU Qiangqiang, XIONG Shanxin, et al. Effect of volatile and ash on capacitance properties of blue-coke/polyaniline [J]. *Coal Conversion*, 2016, 39(1): 82-85.
- [34] ZHANG M, ZHAO X, ZHUANG Q. Preparation and electrochemical properties of multiscale porous active carbon for supercapacitor electrodes made from ultra-pure lignite by microwave irradiation [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(3): 2153-2165.