

煤系腐植酸基层次孔炭的制备及电化学性能

刘迎宾, 黄光许, 李媛媛, 张风梅, 王欠欠, 邢宝林, 张传祥, 谌伦建

(河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454003)

摘要:为提高煤炭利用率,以煤系腐植酸为前驱体,KOH 为活化剂,在较低碱炭比(≤ 1)和活化温度(700 °C)条件下制备双电层电容器用炭电极材料。利用低温 N_2 吸附对所制炭材料进行孔结构表征,采用恒流充放电、循环伏安和漏电流测试等手段评价其在 3 mol/L KOH 中的电化学性能。结果表明,所制炭材料呈现典型的层次阶梯孔径分布,孔径主要分布在 0.5 ~ 5.0 nm,包括 0.5 ~ 1.8 nm 微孔和 3.5 ~ 4.6 nm 中孔;氧元素含量均超过 20%。随着碱炭比升高,相应炭材料含氧量、比表面积、总孔容和微孔孔容逐渐升高,最高分别为 26.67%、878 m^2/g 、0.66 cm^3/g 和 0.407 cm^3/g ;中孔率先升高后降低,最高为 62.1%。微孔主要是腐植酸在活化过程中挥发分析出和部分含氧官能团热解形成的,高的中孔率主要由于钾的扩孔作用。4 种层次孔炭电极材料在 3 mol/L KOH 电解液中具有有良好的充放电可逆性和典型的双电层电容特性,其质量比电容、比电容保持率最高分别达 256 F/g、84%,漏电流 ≤ 0.015 mA。各炭材料具有合理的孔径分布,同时含有丰富的含氧官能团,有利于缩短电解质离子在电极材料内部的扩散路径,提高电极材料与电解液的润湿性,降低扩散阻力,是一种理想的双电层电容器用炭电极材料。

关键词:腐植酸;低碱炭比;层次孔炭;含氧量;电化学性能

中图分类号:TQ424

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0148-06

Electrochemical performance of hierarchical porous carbons prepared from coal based humic acid

LIU Yingbin, HUANG Guangxu, LI Yuanyuan, ZHANG Fengmei, WANG Qianqian, XING Baolin, ZHANG Chuanxiang, CHEN Lunjian

(College of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: In order to improve coal utilization efficiency, hierarchical porous carbon electrode materials (HPCs) for double-layer capacitors was prepared from humic acids by KOH activation at 700 °C for 1 hour and lower KOH/carbon ratios (below 1). The oxygen content and pore structure characteristics of as-prepared carbons were performed by elemental analyzer and N_2 adsorption apparatus. The electrochemical performances were monitored by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and leak current in a two-electrode system with 3 mol/L KOH solution as the electrolyte, respectively. The results show that the four carbons possess high oxygen content (above 20%) and hierarchical pore size distribution mainly including the micropores from 0.5 nm to 2.0 nm and the mesopores from 3.5 nm to 4.6 nm. With the KOH/carbon ratios increasing, the oxygen content, specific surface area, total pore volume, micropore volume and mesoporosity of the carbons all increase, and can reach at 26.67%, 878 m^2/g , 0.66 cm^3/g , 0.407 cm^3/g and 62.1%, respectively. The micropores are mainly generated from the release and decomposition of volatile and oxygen-containing functional groups during the activation and pyrolysis of humic acid. And the high mesoporosity is mainly due to the pore reaming effect of potassium. The four carbon materials exhibit good charge/discharge reversibility and typical double layer capacitive characteristics, and the specific capacitance and capacity retention ratio can reach up to 256 F/g and 84% with a low leak current less than 0.015 mA. All carbon materials have reasonable pore size distribution

收稿日期:2018-12-25;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18122502

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1361119)

作者简介:刘迎宾(1992—),男,河南驻马店人,硕士研究生,主要从事超级电容器和电极材料研究。E-mail:33809421@qq.com。通讯作者:黄光许,副教授,博士,从事洁净煤技术及炭材料方面研究。E-mail:guangxu1369@163.com

引用格式:刘迎宾,黄光许,李媛媛,等.煤系腐植酸基层次孔炭的制备及电化学性能[J].洁净煤技术,2019,25(1):148-153.

LIU Yingbin, HUANG Guangxu, LI Yuanyuan, et al. Electrochemical performance of hierarchical porous carbons prepared from coal based humic acid[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 148-153.



移动阅读

and rich oxygen-containing functional groups, which is beneficial to shorten the diffusion path of electrolyte ions in the electrode material, improve the wettability of electrode material and electrolyte and reduce the diffusion resistance, which suggesting that the hierarchical porous carbons are ideal electrode materials for electrochemical capacitors.

Key words: humic acid; lower KOH/carbon ratios; hierarchical porous carbons; oxygen content; electrochemical performance

0 引言

双电层电容器是一种能量/功率密度高、充放电速度快、耐久性好和漏电流小的新型储能装置^[1-7], 因其在电子产品、电动汽车、混合动力汽车、不间断电源和可再生能源等方面的广泛应用^[5-6,8], 近年来备受关注。常用的双电层电容器电极材料有活性炭、中孔炭、石墨烯、碳纳米管、纳米碳纤维等^[9-11]。活性炭因其制备工艺简单、成本低廉、高比电容, 成为应用最广泛的电极材料^[11]。

双电层电容器通过电极/电解质界面上阴离子和阳离子的静电吸附来储存能量^[12], 电荷或电解质离子的累积主要发生在微孔, 中孔(特别是小中孔)可以促进电极内的离子扩散, 大孔可形成离子缓冲通道最小化到内部的扩散距离^[1-2,13-14]。研究表明: 孔径在 0.8 nm 以上时, 几乎不发生“离子筛”效应; 孔径小于 5 nm 中孔有利于形成双电层电容^[8]; 而 10 nm 以上的孔隙对电荷储存几乎没有作用^[6]。因此, 孔径 0.8 ~ 5 nm 的电解质离子可有效在炭材料与电解液的界面间形成双电层^[6,14]。炭电极材料的表面特性也是影响其电化学性能的重要因素, 表面含氧官能团可提高材料的润湿性, 降低电解液离子的扩散阻力, 进而提高其比表面积利用率, 产生附加赝电容, 提高整体比电容^[15-17]。所以, 具有适宜(层次)孔径分布和富含氧官能团的炭材料, 更适合作为双电层电容器电极材料。

目前, 通常采用化学活化法制备双电层电容器用炭电极材料, 常用的活化剂有 KOH、NaOH、H₃PO₄、ZnCl₂ 等, 其中 KOH 具有活化时间短、反应易控制和产物比表面积大等特点^[18-20], 被广泛用于电极材料的制备。Zhu 等^[21]通过 KOH 活化制得的多孔石墨烯具有超高的比表面积, 高达 3 100 m²/g, 在有机电解液中比电容可达 166 F/g。Zhao 等^[17]以蚂蚁粉为前驱体, KOH 为活化剂, 通过一步炭化法制得杂原子掺杂多孔炭材料, 其表现出高的比表面积(2 650 m²/g)和适宜的孔径分布。用于电极材料时, 在三电极测试系统表现极高的比电容 576 F/g (1 A/g)和高的倍率性能 461 F/g (10 A/g)。但是, 该方法碱炭比(KOH 与炭前驱体质量比)较高(一般为 2 ~ 5), 对设备腐蚀严重, 后处理工艺复杂, 且

易造成环境污染。层次孔炭(或中孔炭)主要通过模板法(包括软模板和硬模板)制备^[1,13,22], 工艺相对复杂, 对模板与原料混合度要求高。腐植酸广泛存在于褐煤、风化煤和泥炭中, 是一种高分子芳香族羟基羧酸, 具有较高的碳含量和氧含量, 是制备电极材料的一种优良前驱体^[23-25]。Yin 等^[24]和 Qiao 等^[25]分别以腐植酸为前驱体, 在碱炭比大于 1, 活化温度 800 °C 下制备炭电极材料。相应炭材料具有典型的层次孔分布和较高的比表面积, 电化学性能优异。腐植酸含有丰富的羧基、酚羟基、羰基、磺酸基和甲氧基等活性含氧官能团^[22], 预期可在更低的碱炭比(≤1)和温和活化温度下制备含氧炭电极材料, 且目前鲜见相关研究。本文以腐植酸为前驱体, KOH 为活化剂, 在较低碱炭比(0.25 ~ 1.00)和温和的活化温度(700 °C)条件下制备炭电极材料。运用低温 N₂ 吸附法对相应炭材料的比表面积和孔结构进行表征, 并采用循环伏安, 恒流充放电和漏电流测试方法研究其在 3 mol/L KOH 电解液中的电化学性能, 以期对双电层电容器炭电极材料制备工艺的节能降耗提供有益探索。

1 试验

1.1 试验原料与试剂

腐植酸, 新疆双龙腐植酸公司生产; KOH, 分析纯, 天津市化学试剂厂生产。

1.2 炭材料的制备

将 KOH 与腐植酸按一定质量比 0.25、0.50、0.75、1.00 加入适量去离子水均匀混合, 干燥, 将所得固体混合物移至镍制反应釜中, 在高纯 N₂ 气氛保护下以 5 °C/min 升温速率升温至 180 °C 保温 30 min, 继续升温至 700 °C 并保温 1 h, 自然冷却至室温。收集炭化料用 3 mol/L 盐酸酸浸 24 h、去离子水洗涤、干燥备用。通过不同碱炭比制得炭材料产品分别命名为 HPC1、HPC2、HPC3 和 HPC4。

1.3 炭材料孔结构的表征

采用 Quanta Chrome (美国公司)生产的 AsiQM0000-3(N₂, 77K) 氮气吸附仪, 在低温 N₂ 条件下对所得炭材料的孔结构及比表面积等进行分析。根据所得吸附-脱附等温线, 由相对压力 $P/P_0 = 0.99$ 时的氮气吸附计算总孔容, 利用 t-plot 算法计算微

孔孔容,采用BJH(Barret-Joyner-Halenda)法计算中孔孔容,采用BET(Brunauer-Emmet-Teller)法计算比表面积,利用密度函数理论(DFT)计算孔径分布。

1.4 炭材料电化学性能的评价

将各炭材料、炭黑和黏结剂(60%聚四氟乙烯)按质量比85:10:5(加入适量乙醇)混合均匀,然后称取一定量((22±2) mg)混合物料在电动压片机上以10 MPa压力制成厚度约为200 μm的圆片状电极片,炭材料质量加载为约11 mg/cm²。将隔膜(聚丙烯)、电极片在3 mol/L KOH溶液并真空条件下浸泡一定时间后组装成模拟超级电容器。采用CSCT(Arbin美国公司)超级电容器测试系统对模拟超级电容器进行循环伏安(扫描速率为1~30 mV/s,扫描电压为0.05~0.90 V)、恒流充放电(电压为0.05~0.90 V,电流为0.85~85 mA)和漏电流测试。当模拟超级电容器正负极炭材料含量相同时,其单电极质量比电容 C_m 由式(1)计算。

$$C_m = 2I / (mk) \quad (1)$$

式中, C_m 为质量比电容,F/g; I 为放电电流,A; m 为单电极炭材料质量,g; k 为恒流放电电压变化率, $k = \Delta V / \Delta t$ 。

2 结果与讨论

2.1 腐植酸基炭材料的元素分析

不同碱炭比下所制炭材料的元素分析见表1。可知,4种炭材料的含氧量均超过20%,这与腐植酸前驱体本体富氧有关。丰富的含氧官能团不仅可增强炭材料的表面润湿性,提高比表面积利用率,还能产生赝电容^[4]。另外,随着碱炭比的增大,相应炭材料含氧量呈升高趋势,具体原因需进一步研究。

表1 腐植酸基炭材料的元素分析

Table 1 Element analysis of HPCs

样品 编号	碱炭比	元素分析/%			
		C _{daf}	H _{daf}	O _{daf} +S _{daf}	N _{daf}
HPC1	0.25	77.70	0.94	20.88	0.48
HPC2	0.50	74.60	1.08	23.70	0.62
HPC3	0.75	73.18	1.10	25.14	0.58
HPC4	1.00	70.32	2.03	26.67	0.98

2.2 炭材料的孔结构

4种炭材料的N₂吸附-脱附等温线(标准状况下)如图1所示。根据BDDT吸附等温线分类方法,均属于I型等温线。4种炭材料吸附量在 $P/P_0 = 0$ 下即趋于饱和,表明存在一定量的微孔结构;脱附曲线与吸附曲线均未重合,特别是HPC2、HPC3、HPC4

三种炭材料,在相对压力大于0.4时出现了明显的滞后环,表明存在相当比例的中孔。随着碱炭比升高,炭材料的吸附量逐渐增大,各吸附-脱附等温线之间完全分开,表明在本试验条件下,碱炭比是影响腐植酸基炭材料的比表面和孔结构的重要因素。

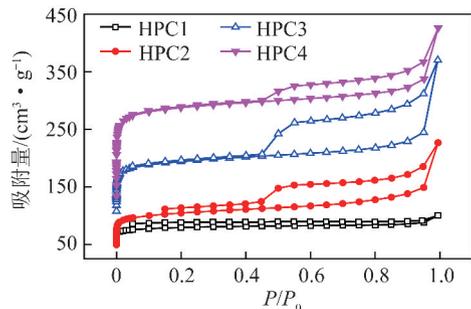


图1 腐植酸基炭材料的N₂吸附-脱附等温线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of HPCs

图2、表2分别为4种炭材料的孔径分布曲线和孔结构参数。随着碱炭比的升高,炭材料的比表面积、总孔容和微孔孔容均呈增大趋势,最高分别为878 m²/g、0.66 m³/g和0.407 m³/g;4种炭材料的中孔孔容、中孔率先增后减,且中孔率均超过20%,最高达62.10%(HPC2),有利于提高电解液离子在炭材料孔隙内的迁移速率,进而形成双电层。分析认为,微孔主要是腐植酸在活化过程中挥发分析出和部分含氧官能团热解形成的。HPC1的孔径分布主要集中在0.8~1.8 nm的微孔范围内,无明显层次孔特征,表明KOH用量少时,扩孔作用有限,孔结构发育不完善;碱炭比增大时,钾的扩孔作用增强,3.5~4.6 nm中孔大量生成,3种炭材料(HPC2、HPC3和HPC4)均属典型的层次孔炭,其孔径集中分布在0.8~1.8 nm和3.5~4.6 nm。上述结果与各炭材料的N₂吸附-脱附等温线反映的趋势基本一致。综上所述,将腐植酸在温和条件下活化,可制备出具有较高含氧量和一定比表面积的层次孔炭材料,其孔径分布恰好位于0.8~5.0 nm,适宜于用作超级电容器电极材料。

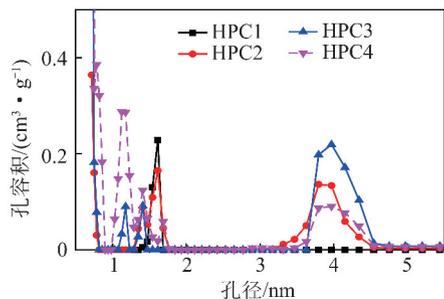


图2 腐植酸基炭材料的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distributions of HPCs

表2 炭材料的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of HPCs

样品编号	碱炭比	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$(V_{\text{mes}}/V_{\text{t}})/\%$
HPC 1	0.25	242	0.155	0.115	0.040	25.8
HPC 2	0.50	325	0.351	0.133	0.218	62.1
HPC 3	0.75	595	0.573	0.265	0.308	53.8
HPC 4	1.00	878	0.660	0.407	0.253	38.3

注: S_{BET} 为比表面积; V_{t} 为全孔容; V_{mic} 为微孔孔容; V_{mes} 为中孔孔容; $V_{\text{mes}}/V_{\text{t}}$ 为中孔率。

2.3 炭材料的电化学性能

2.3.1 恒流充放电

4种炭电极材料在50 mA/g电流密度下的恒流充放电曲线如图3所示。可知,各种炭材料的充放电曲线基本呈对称的三角形,表明具有良好的充放电可逆性和典型的双电层电容特性。各电极材料在不同电流密度下的质量比电容见表3。可知HPC1~HPC4在50 mA/g下的质量比电容逐渐增大。这是由于HPC1~HPC4各炭材料的中孔率均超过20%,比表面积和含氧量逐渐增大,双电层电容和赝电容效应增强。HPC3和HPC4的质量比电容均超过200 F/g,其中HPC4高达256 F/g,与其较高的比表面积、合理的层次孔径分布和丰富的含氧官能团有关^[26]。本文中腐植酸基炭材料的质量比电容与文献报道的基于不同前驱体的炭材料相比具

有一定优势,如腐植酸基炭材料(碱炭比1.5,比电容277 F/g)^[25]、落叶基炭材料(碱炭比4,比电容215 F/g)^[7]等。需要指出的是相比于通常炭电极材料制备工艺,本文用碱量小(碱炭比 ≤ 1),具有工艺简单、环保和成本低等优势,应用价值高。

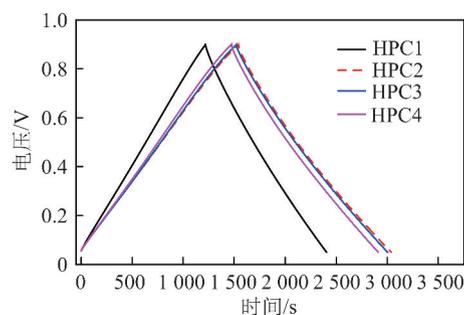


图3 炭材料的恒流充放电曲线

Fig. 3 Constant current charge-discharge curves of HPCs

表3 腐植酸基炭材料在不同电流密度下的比电容

Table 3 Specific capacitance of HPCs at different current densities

样品编号	比电容/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)					电容保持率*/%
	50 mA/g	250 mA/g	500 mA/g	2 500 mA/g	5 000 mA/g	
HPC1	139	133	128	115	104	74.8
HPC2	192	180	175	166	157	81.8
HPC3	225	210	205	197	189	84.0
HPC4	256	239	233	220	203	79.3

注:* 电容保持率为5 000 mA/g与50 mA/g比电容之比。

不同电流密度下的比电容如图4所示。由图4可知,随着电流密度的增大,各电极材料的比电容虽有不同程度下降,但均具有较高的电容保持率(74%~84%),表明其倍率特性良好,适合大电流充放电。分析认为,各炭材料具有合理的孔径分布,同时含有丰富的含氧官能团,有利于缩短电解质离子在电极材料内部的扩散路径,提高电极材料与电解液的润湿性,降低扩散阻力。

2.3.2 循环伏安

4种炭材料在KOH电解液体系中的循环伏安曲线如图5示。由图5可知,4种炭材料的循环伏

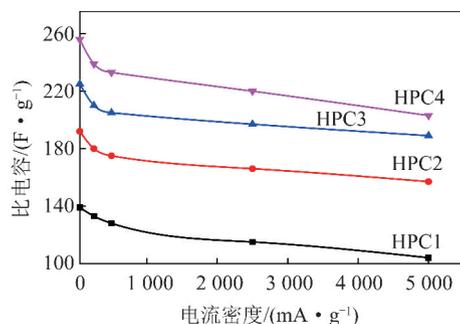


图4 不同电流密度下的比电容

Fig. 4 Specific capacitance of HPCs at different current densities

安曲线均呈现类似矩形的电势窗口,说明相应的模拟双电层电容器的电容主要由双电层提供。HPC1循环伏安曲线出现了一定程度的扭曲,表明其内阻较大,这是因为其孔结构发育相对不完善(表2,3),含氧量相对较低。各炭材料的循环伏安曲线所围面积反映其比电容的大小,其变化规律与表3中相应炭材料的比电容数据相吻合。

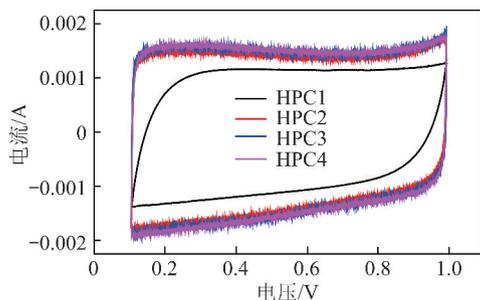


图5 炭材料的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of HPCs different scan rates

炭材料 HPC3 在(1~10 mV/s)扫描速率下的循环伏安曲线如图6所示。可知,随着扫描速率的增大,矩形电势窗口除了面积增大外几乎没有发生扭曲,说明炭材料的内阻较小,大电流充放电性能优异,与其具有较大的电容保持率一致(表3)。另外,扫描速率倍增时,双电层电容器对应的电流也成倍增大,表明其具有良好的可逆性,扫描速率对电极材料的容量几乎没有影响。所以,炭材料的层次孔分布特征^[12]以及丰富的含氧官能团能降低材料的内阻,改良其电化学性能,提高比电容和倍率特性。

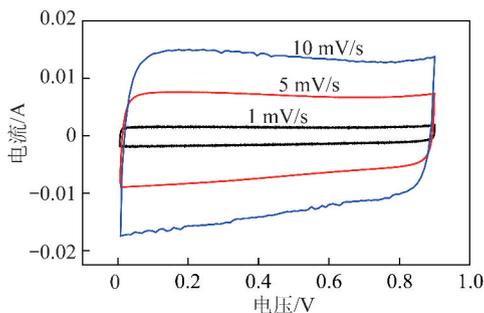


图6 HPC3 循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of HPC3 at

2.3.3 漏电流

漏电流是影响电容器应用的重要指标,其影响因素有过充电、电极材料的表面官能团和无机杂质等^[27]。漏电流越接近0,表明电化学电容器的自放电越慢,电压稳定性能越好。图7为4种炭材料的漏电流曲线,可知 HPC1、HPC2、HPC3 和 HPC4 的漏电流均较小,分别为 0.010、0.015、0.009、0.009 mA,各漏电流曲线几乎重合。本体富氧材料

的含氧官能团在 KOH 电解液中的稳定性较好^[6],有利于改善电极材料的综合性能。

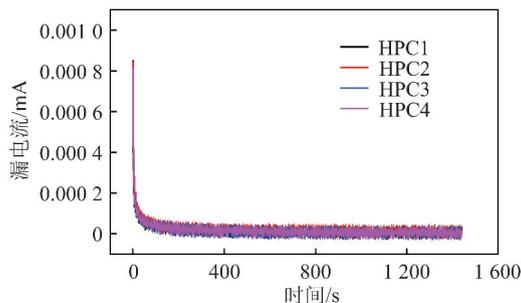


图7 4种炭材料的漏电流曲线

Fig. 7 Leak current curves of HPCs

3 结论

1)以腐植酸为前驱体,KOH 为活化剂,在温和条件下(700 °C,碱炭比 ≤ 1)活化制备双电层电容器用炭电极材料。各炭材料氧含量高($>20\%$),且随碱比的增大而升高,最高为 26.67%;所制材料具有典型的层次孔径分布,包括 0.5~2.0 nm 微孔和 3.5~4.6 nm 中孔,比表面积、总孔容和中孔率最高分别达 828 m²/g、0.660 cm³/g 和 62.1%。

2)所制电极材料具有良好的充放电可逆性和典型的双电层电容特性。其中 HPC4 的质量比电容高达 256 F/g,比电容保持率约为 80%,且漏电流小,具有很高的应用价值。

参考文献 (References):

- [1] GENG W, MA F, WU G, et al. MgO-templated hierarchical porous carbon sheets derived from coal tar pitch for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 854-863.
- [2] HUANG Guangxu, KANG Weiwei, XING Baolin, 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.
- [3] INAL I I G, HOLMES S M, BANFORD A, et al. The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 696-703.
- [4] ZHENG Dongfang, JIA Mengqiu, XU Bin, et al. The simple preparation of a hierarchical porous carbon with high surface area for high performance supercapacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(2): 151-155.
- [5] OU Yujing, PENG Chao, LANG Junwei, et al. Hierarchical porous activated carbon produced from spinach leaves as an electrode material for an electric double layer capacitor [J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(3): 210-215.
- [6] 康伟伟, 黄光许, 张传祥, 等. 西瓜皮基层次孔炭的制备及其电化学性能 [J]. *材料导报*, 2015, 29(10): 18-24.

KANG Weiwei, HUANG Guangxu, ZHANG Chuanxiang, et al.

- Preparation and electrochemical of watermelon pee-based hierarchical porous carbons [J]. *Materials Review*, 2015, 29(10): 18-24.
- [7] LI Yintao, PI Yutong, LU Liming, et al. Hierarchical porous active carbon from fallen leaves by synergy of K_2CO_3 and their supercapacitor performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 519-528.
- [8] 邢宝林, 陈丽薇, 张传祥, 等. 玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究 [J]. *材料导报*, 2015, 29(3): 45-48, 64.
XING Baolin, CHEN Liwei, ZHANG Chuanxiang, et al. Preparation and electrochemical performance of corncob-based activated carbon [J]. *Materials Review*, 2015, 29(3): 45-48, 64.
- [9] 蔡婷婷, 叶颖惠, 宋伟峰. 超级电容器电极材料 [J]. *山东工业技术*, 2015(17): 178-179.
- [10] 赵南, 孙博, 薛璐璐, 等. 超级电容器电极材料研究最新进展 [J]. *化学工程师*, 2015(7): 45-48.
- [11] GAO F, SHAO G, QU J, et al. Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 155: 201-208.
- [12] ZHANG Zhonghua, ZHOU Zhenfang, PENG Hongrui, et al. Nitrogen- and oxygen-containing hierarchical porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 134: 471-477.
- [13] HE Duanpeng, NIU Jin, DOU Meiling, JI Jing, et al. Nitrogen and oxygen co-doped carbon networks with a mesopore-dominant hierarchical porosity for high energy and power density supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 238: 310-318.
- [14] CHOI I A, KWAK D H, HAN S B, et al. Nitrogen-doped bi-modal porous carbon nanostructure derived from glycine for supercapacitors [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 63: 112-116.
- [15] ZHOU Junshuang, LIAN Jie, HOU Li, et al. Ultrahigh volumetric capacitance and cyclic stability of fluorine and nitrogen co-doped carbon microspheres [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [16] LIU Yuan, SHEN Yuting, SUN Litao, et al. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 1-9.
- [17] ZHAO Gongyuan, CHEN Chong, YU Dengfeng, et al. One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 547-555.
- [18] ZHANG Wenli, LIN Nan, LIU Debo, et al. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications [J]. *Energy*, 2017, 128: 618-625.
- [19] ZHOU X, CHEN Q, WANG A, et al. Bamboo-like composites of V_2O_5 /polyindole and activated carbon cloth as electrodes for all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3776-3783.
- [20] TIAN Weiqian, GAO Qiuming, TAN Yanli, et al. Bio-inspired beehive-like hierarchical nanoporous carbon derived from bamboo-based industrial by-product as a high performance supercapacitor electrode material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 10: 5656-5664.
- [21] ZHU Yanwu, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene [J]. *Science*, 2011, 332: 1537-1541.
- [22] YANG Xiaoqing, LI Chengfei, FU Ruowen. Nitrogen-enriched carbon with extremely high mesoporosity and tunable mesopore size for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 319: 66-72.
- [23] 张传祥, 张效铭, 程敢. 褐煤腐植酸提取技术及应用研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2018, 24(1): 6-12.
ZHANG Chuanxiang, ZHANG Xiaoming, CHENG Gan. Research progress on extraction technology and application of lignite humic acid [J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(1): 6-12.
- [24] YIN Jiao, ZHANG Duanyi, ZHAO Jiquan, et al. Meso and microporous composite carbons derived from humic acid for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136: 504-512.
- [25] QIAO Zhijun, CHEN Mingming, WANG Chengyang, et al. Humic acids-based hierarchical porous carbons as high-rate performance electrodes for symmetric supercapacitors [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 163: 386-389.
- [26] 贾英. 浓硫酸氧化处理对活性炭电容特性的影响 [J]. *科技创新导报*, 2009(15): 102-103.
- [27] 张传祥. 煤基活性炭电极材料的制备及性能 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2009: 215-216.