

甲烷裂解碳的活化改性及其电化学性能研究

张帆¹, 牛国伟², 王虎林², 魏宇学¹, 孙松¹, 常强², 张成华^{1,2}

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 中科合成油技术股份有限公司 国家能源煤基液体燃料研发中心, 北京 101407)

摘要: 甲烷裂解碳经活化处理后用作超级电容器电极材料, 能够有效提升甲烷裂解工艺的经济性。基于这一背景, 针对甲烷裂解碳碱活化工艺展开了研究, 旨在优化活化条件以探究活性炭结构与比电容的相关性。采用正交实验结合极差分析法, 探究了碱碳比($m(\text{KOH})/m(\text{甲烷裂解碳})$)、活化温度和活化时间对活性炭结构和电化学性能的影响, 随后固定碱碳比和活化时间, 重点剖析了活化温度对活性炭的形貌、织构性质、物相和比电容等的影响。结果显示, 随活化温度升高, 活性炭的比表面积呈单调递增趋势, 微孔比表面积则呈现“火山型”变化。C-4-600-2.0(600 °C下活化2.0 h)的微孔比表面积达到最大值(1120.16 m²/g), 微孔占比(微孔容积/总孔容积)也较大。当活化温度进一步升高, KOH会烧穿微孔壁, 促使微孔联结形成大量孔径3 nm以上的介孔。电化学测试结果表明, 活性炭的比电容与微孔比表面积呈正相关, 证明微孔是影响其电化学性能的核心因素。C-4-600-2.0在三电极体系中比电容最高(193.71 F/g), 双电极体系中比电容为176.4 F/g, 且经5000次循环测试后, C-4-600-2.0依旧保持良好的电化学稳定性, 比电容保持率为88.72%, 库伦效率为87.02%。

关键词: 甲烷裂解碳; 比电容; 微孔; 活化温度

中图分类号: TQ15; O643

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-14

Study on activation and modification of methane-pyrolyzed carbon and its electrochemical performances

ZHANG Fan¹, NIU Guowei², WANG Hulin², WEI Yuxue¹, SUN Song¹, CHANG Qiang², ZHANG Chenghua^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China; 2. National Energy Center for Coal to Liquids, Synfuels China Technology Co. Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: Methane-pyrolyzed carbon, after activation treatment, can be used as an electrode material for supercapacitors, effectively improving the economic efficiency of methane-pyrolyzed processes. Based on this background, research has been conducted on the alkali activation process of methane-pyrolyzed carbon, aiming to optimize the activation conditions and explore the correlation between structures and specific capacitances of activated carbon. Using orthogonal experiments combined with range analysis, the effects of alkali to carbon ratios ($m(\text{KOH})/m(\text{methane-pyrolyzed carbon})$), activation temperatures, and activation time on the structures and electrochemical performances of activated carbon were investigated. Subsequently, fixing the alkali to carbon ratios and activation time, the effects of activation temperatures on morphologies, textural properties, phases and specific capacitances of activated carbon were analyzed in detail. The results indicate that with the increase of activation temperatures, the specific surface areas of activated carbon show a monotonic increasing trend, while the specific surface areas of micropores show a “volcanic-type” variation. The specific surface area of micropores of C-4-600-2.0 (activated at 600 °C for 2.0 h) reaches the maximum value (1120.16 m²/g), and the proportion of micropores (micropore volume/total pore volume) is also relatively large. When the activation temperature further increases, KOH will burn through the micropore walls, promoting the connection of micropores to form a large number of mesopores with diameters exceeding 3 nm. The electrochemical test results demonstrate that specific capacitances of activated carbon are positively correlated with

收稿日期: 2026-01-21; 修回日期: 2026-03-16。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4101204); 国家自然科学基金(22179001, 22102001, 22302219); 安徽省高校杰出青年科研项目(2022AH020007); 安徽高校协同创新项目(GXXT-2023-009)。

第一作者: 张帆(1999—), 硕士研究生, 研究方向为电化学, E-mail: 15735884839@163.com。

通信作者: 常强(1989—), 博士, 高级工程师, 研究方向为多相催化, E-mail: changqiang12@mails.ucas.ac.cn;

张成华(1975—), 博士, 正高级工程师, 研究方向为多相催化, E-mail: zhangchh@sxicc.ac.cn。

the specific surface areas of micropores, indicating that micropores are the core factor affecting their electrochemical performances. C-4-600-2.0 exhibits the highest specific capacitance (193.71 F/g) in the three-electrode system, and the specific capacitance in the two-electrode system is 176.4 F/g. After 5000 cycles of testing, C-4-600-2.0 maintains excellent electrochemical stability, with a specific capacitance retention rate of 88.72% and a coulombic efficiency of 87.02%.

Keywords: methane-pyrolyzed carbon; specific capacitances; microporous; activation temperatures

天然气(主要成分为甲烷)是当前世界能源消耗量占比前三的主要化石能源,甲烷的清洁利用对于能源结构转型、国民经济高质量发展具有重要意义,同时有利于抑制因甲烷粗排放带来的“温室效应”^[1]。甲烷裂解工艺具备良好发展前景,生成的高纯度 H_2 可联结氢能领域和各种加氢工业领域,同时,产生的大量碳材料(活性炭、碳纳米管和碳纤维等)可用作高强度材料、能源储存材料、工业和建筑材料以及净化吸附材料等^[2-14]。

超级电容器是一种新兴储能器件,能量密度和功率密度高,材料价格低,循环稳定性好,器件报废后易于回收再利用^[15]。影响超级电容器性能的关键因素就是电极材料^[16],目前使用较广的电极材料有导电聚合物、金属氧化物^[17]和碳材料^[18]等,其中多孔碳材料具有优越的电导性、超大的比表面积和稳定的化学特性等优点,是最有前景的电极材料^[19]。将甲烷裂解制氢副产物的裂解碳活化后制备为电极材料,可提升甲烷裂解工艺的整体经济性。

KRISHNAMOORTHY 等^[20]将甲烷干重整(DRM)反应后回收的碳沉积催化剂制备为对称超级电容器的电极材料,发现其具有较高的比电容(24.65 F/g)和能量密度(30.81 Wh/kg)以及较长的循环寿命。BAPTISTA 等^[21]使用从甲烷催化裂解后回收的碳制备了高负载量的电极,发现将其用于超级电容器时,在电流密度 6~60 mA/cm² 时显示出 74% 的电容保持率。ZHANG 等^[22]利用甲烷重整技术制备了一种新型超级电容器材料——碳纤维,发现在 KOH 电解液中、电流密度 1 A/g 下具有高达 133 F/g 的比电容。但未处理的甲烷裂解碳比电容低,且其电化学性能与材料物理性质的关系尚不明晰^[20],故需进一步对甲烷裂解碳的活化展开详细研究。

碳材料用作电极前一般需要经过活化处理以增大比表面积^[23],活化过程中通过介质将碳浸出或刻蚀。按照活化介质不同可分为物理活化和化学活化^[24]。物理活化是在高温下使用弱氧化性气体(如 CO_2 、空气和 H_2O)与碳材料发生可控的气化反应,通过刻蚀碳原子形成和扩大孔隙^[25];化学活化是在较低温度下,使用化学活化剂(如 KOH、NaOH、

$ZnCl_2$ 和 H_3PO_4)与前驱体混合,在惰性气氛中碳化和活化,其中活化剂起到脱水、交联和刻蚀的作用^[26-29]。化学活化法是目前最常用、最有效的方法之一,具有活化温度低、活化后碳材料比表面积大以及产物孔径分布窄等优点^[30],其中 KOH 活化具有很强的刻蚀和成孔能力,可以深度刻蚀碳材料内部,而小于 1 nm 的孔径有助于提高低电流密度下的电荷存储能力^[31]。活化处理后的碳材料在水系电解液中的比电容高(100~300 F/g)^[32],所以可通过提高甲烷裂解碳电化学性能来实现其高值化利用,从而提高甲烷裂解工艺的经济性。

本文以甲烷裂解碳为原材料,利用 N_2 物理吸附、XRD 和 XPS 等手段表征活性炭的物理化学性质,在双电极和三电极体系中测试活性炭电化学性能,探索微孔结构对活性炭比电容的影响,深入研究化学活化工艺对活性炭基本性质和电化学性能的影响,采用正交实验和条件实验设计,详细研究活化温度对甲烷裂解碳活化的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

甲烷(CH_4),体积分数 99.99%,北京环宇京辉京城气体科技有限公司;泡沫镍(Ni),质量分数 99.99%,北京伊诺凯科技有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙炔炭黑(C),电池级,太原力源锂电科技中心有限公司;聚偏二氟乙烯(PVDF),分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;氢氧化钾(KOH),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(C_2H_5OH),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;盐酸(HCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(H_2O),自制。

1.2 甲烷裂解碳制备及活化改性的装置和方法

1.2.1 甲烷裂解碳制备

甲烷裂解反应在管式炉反应装置中进行(图1)。向管内恒温段装 0.5 g 预处理后的铁基催化剂(Fe/Al_2O_3 粉末),两端填充石英棉以固定,随后将石英反应管装入管式炉,连接气路并以 Ar 为载气进行系统气密

性检测,维持系统常压保持 30 min 无泄漏后,启动管式炉加热程序。以 5 °C/min 的升温速率升至 700 °C 并恒温,待温度稳定后,切换为高纯甲烷通入反应管,调控甲烷气体空速为 6000 mL/(g·h)。甲烷在铁基催化剂催化下裂解生成氢气与固定碳,固定碳原位沉积于催化剂表面与孔道中,反应产生的氢气经反应管出口导出。反应一定时间后,停止通入甲烷,继续通入 Ar 吹扫管式炉反应腔。将管式炉自然冷却至室温,拆卸石英反应管,取出沉积的甲烷裂解碳,将其置于烧杯中,用去离子水反复洗涤,随后置于 100 °C 真空干燥箱中干燥 8 h。

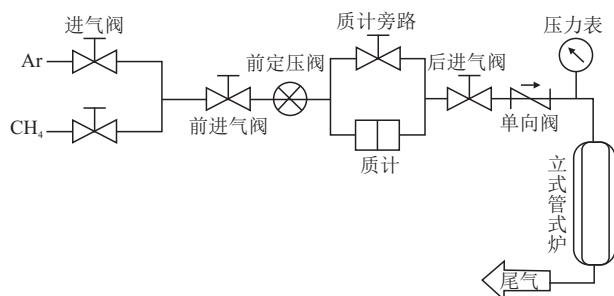


图1 甲烷裂解反应装置

Fig. 1 Methane pyrolysis reaction device

1.2.2 甲烷裂解碳活化改性

采用三因素四水平正交实验设计,系统探究碱碳比($m(\text{KOH})/m(\text{甲烷裂解碳})$)、活化温度及活化时间对甲烷裂解碳活化效果的影响。实验原料预处理及活化过程如下:将甲烷裂解碳与 KOH 按预设质量比(1:2、1:3、1:4 和 1:5)进行物理研磨,充分混合均匀后置于反应装置中。然后,以 5 mL/min 的流速通入 N_2 ,避免样品在活化工程 中发生氧化反应,随后以升温速率为 10 °C/min 从室温升至设定活化温度(600 °C、700 °C、800 °C 和 900 °C),并在此温度下恒温保持一定时长(1.0 h、1.5 h、2.0 h 和 2.5 h)。活化反应结束后,维持 N_2 气氛直至样品自然冷却至室温,获得初产物。为去除初产物中残留的杂质及反应副产物,采用大量稀盐酸对初产物进行洗涤处理,然后用去离子水多次洗涤,直至洗涤液为中性。将样品置于真空环境中干燥,得到目标活性炭产物。为便于后续实验分析,产物依据制备过程中的工艺参数命名为 C- r - θ_{tem} - t ,其中 r 代表碱碳比, θ_{tem} 代表活化温度(°C), t 代表活化时间(h)。

基于正交实验结果,筛选出最优碱碳比(4)及活化时间(2.0 h)作为固定参数,进一步设计活化温度单因素条件实验,重点研究活化温度 500~650 °C 对活性炭微观结构及理化性质的影响机制。

1.3 样品表征

采用美国 FEI 公司 Quanta 400F 型扫描电子显微镜进行 SEM 表征。测试电压为 20 kV。

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪进行低温 N_2 物理吸/脱附测试。样品在 180 °C 且真空条件下脱气 3 h,以除去其表面的吸附物质,确保分析结果的准确性。脱气完成后,冷却至液氮温度(-196 °C),测定 N_2 吸/脱附等温线,随后采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 和 t -plot 法分别计算活性炭的比表面积、孔径和孔容。

使用德国布鲁克公司 D2-phasex 型 X 射线衍射仪进行 PXRD 表征。 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 2.0 (°)/min,步长为 0.02°。

采用美国 Thermal Fisher Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 表征。以 Al 阳极靶材为 X 射线辐射源($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),检测器灵敏度为 2M cps@1eV FWHM,仪器的能量分辨率低于 0.5 eV,真空度可达 $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 。以 C 1s 结合能(284.6 eV)作为基准校正,通过分峰拟合得出不同物种含量。

1.4 电化学性能测试

将活性炭、聚偏二氟乙烯(PVDF)和乙炔炭黑按质量比 8:1:1 混合于研钵中,滴加适量 N-甲基吡咯烷酮,充分研磨。在 10 kPa 下制备 1 cm² 镍泡沫电极片,保证每个电极上活性炭负载量为 2~3 mg。使用瑞士万通公司 Autolab 型电化学工作站进行电化学性能测试。采用三电极系统在 6 mol/L KOH 水溶液中测量电化学性能,配备有用作参比电极的饱和甘汞,用作对电极的铂片和所制备的工作电极。

测试方法如下。循环伏安(CV)法:根据式(1)计算三电极系统中的比电容($C_s, \text{F/g}$)^[33];恒电流充放电(GCD)法:根据式(2)计算三电极体系中的比电容^[25];电化学交流阻抗(EIS)测试法:测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,电流振幅为 10 mV/s。

$$C_s = \frac{1}{2mv} \int_{V_1}^{V_2} i(V) dV \quad (1)$$

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

式中, m 为工作电极的活性炭质量,g; v 为扫描速率,mV/s; V 为测试电压窗口,V,范围为 $V_1 \sim V_2$; i 为电流,A; I 为放电电流,A; Δt 为放电时间,s; ΔV 为放电电压,V。

此外,使用双电极体系来测量对称超级电容器电化学性能。根据方程式(3)^[25],基于放电曲线计算双电极体系(使用 6 mol/L KOH 作为电解液)中的比电容($C_m, \text{F/g}$)。

$$C_m = \frac{2I \times \Delta t}{M \times \Delta V} \quad (3)$$

式中, M 为两个电极上活性炭总负载质量, g。

能量密度 (E , Wh/kg) 由式(4) 计算, 功率密度 (P , W/kg) 由式(5) 计算^[25]。

$$E = \frac{1000 \times C_m \times \Delta V^2}{2 \times 3600} \quad (4)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (5)$$

2 结果和讨论

2.1 甲烷裂解碳活化改性条件优化

首先采用正交实验(表1)考察了碱碳比(因子1)、活化温度(因子2)和活化时间(因子3)因素对活性炭的织构性质和电化学性能的影响, 结果见图2, 通过极差分析法确定了甲烷裂解碳的最佳活化条件范围。在该条件范围内, 碱碳比和活化时间存在最佳值, 在碱碳比为4、活化时间为2.0 h和活化温度为600 °C(未探到最佳值)时比电容最大, 同时正交实验表明活化温度对比电容的影响更为显著, 因此需要开展更低活化温度条件的实验。另外, 分析了正交实验中活性炭的 Raman 谱图中 D 峰与 G 峰强度比(I_D/I_G)、比表面积等性质和电化学性能之间的关系,

发现 I_D/I_G 与比电容无明确的相关关系, 而比表面积与比电容的相关性低。因此设计梯度活化温度开展活化实验, 探究活化温度对活性炭的形貌、织构结构、元素组成和比电容的影响。

表1 正交实验设计

Table 1 Orthogonal test design

实验编号	碱碳比	活化温度 /°C	活化时间 /h
1	2	600	1.0
2	2	700	1.5
3	2	800	2.0
4	2	900	2.5
5	3	600	1.5
6	3	700	1.0
7	3	800	2.5
8	3	900	2.0
9	4	600	2.0
10	4	700	2.5
11	4	800	1.0
12	4	900	1.5
13	5	600	2.5
14	5	700	2.0
15	5	800	1.5
16	5	900	1.0

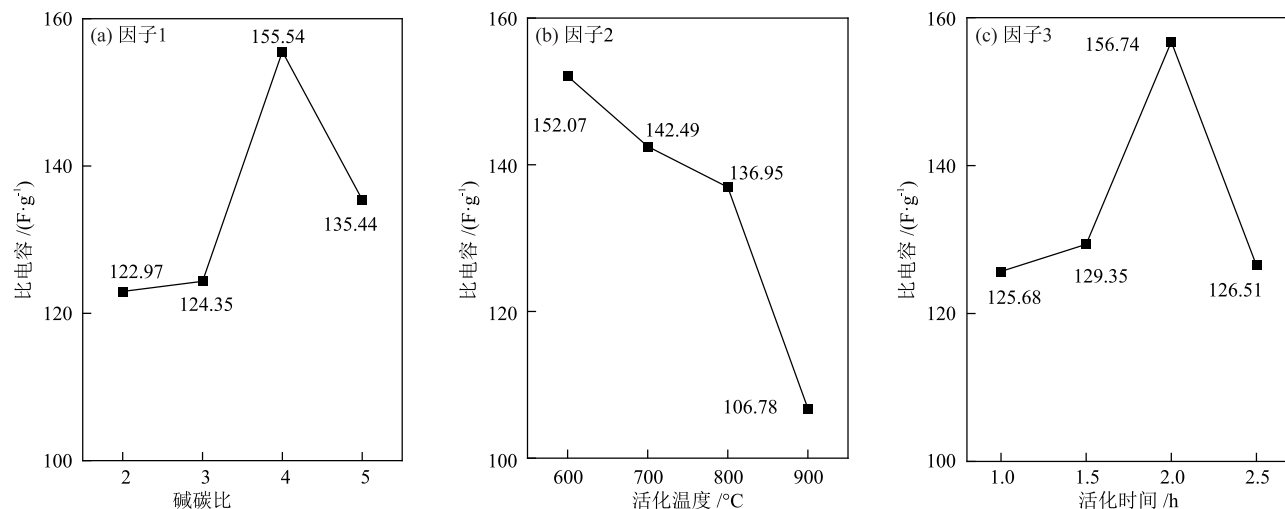


图2 比电容与3种因子的关系

Fig. 2 Relationships between specific capacitances and three factors

2.2 活性炭表征结果分析

2.2.1 形貌分析

对 C-4- θ_{tem} -2.0 的微观形貌进行了 SEM 表征, 结果见图3。

原始甲烷裂解碳的表面为致密块状结构, 无明显可见孔隙, 且表面附着大量碳颗粒。由图3可知, 经活化处理后的活性炭虽整体仍保持块状形貌, 但

表面变得粗糙并出现大量裂孔, 且裂孔数量随活化温度的升高呈递增趋势。当活化温度从 500 °C 升至 600 °C 时, 活性炭孔隙结构更加丰富, 该过程主要发生 $2C + 6KOH = 2K + 2K_2CO_3 + 3H_2$ ^[33], 碳被氧化、KOH 被还原, 生成 K_2CO_3 、金属 K 和 H_2 , 同时伴随大量微孔形成。这类丰富的孔隙可作为电解质离子有效储存位点, 提供电化学反应所需的接触面

积。当活化温度进一步升至 650 °C 时,活性炭中出现大量大尺寸孔隙,该现象归因于 650 °C 下 K_2CO_3 发生深度分解,生成 CO_2 与 K_2O ($K_2CO_3 = K_2O +$

CO_2), 分解产物插入碳层间将孔道撑开,微孔与介孔协同发育,导致部分微孔结构坍塌并相互连通,最终形成大尺寸孔隙。

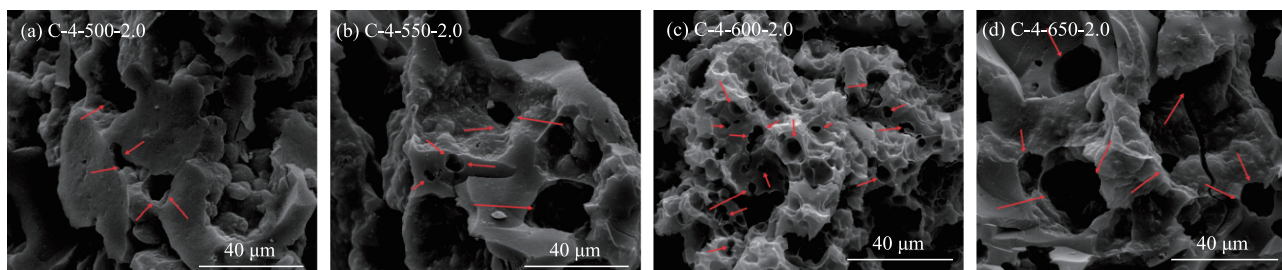


图3 C-4- θ_{tem} -2.0的SEM照片
Fig. 3 SEM images of C-4- θ_{tem} -2.0

2.2.2 结构性质分析

为进一步分析 C-4- θ_{tem} -2.0 的结构性质,对其开展了 N_2 吸/脱附测试,结果见图 4 和表 2。依据国际理论与应用化学联合会(IUPAC)分类标准^[34],原始甲烷裂解碳的 N_2 吸/脱附等温线符合 I 型等温线特征,表明其孔径分布不均匀。由图 4(a)可知, C-4- θ_{tem} -2.0 的 N_2 吸/脱附等温线均呈现 IV 型等温线特征:在 $p/p_0 < 0.1$ 时, N_2 吸附量快速上升,表明其内部存在

大量微孔结构;在 $0.1 < p/p_0 < 0.9$ 出现明显的吸附滞后现象与回滞环,证实同时存在介孔结构^[35]。原始甲烷裂解碳的比表面积仅为 $158.8 \text{ m}^2/\text{g}$,由表 2 可知, C-4- θ_{tem} -2 的比表面积随活化温度升高呈显著递增趋势,该现象主要源于不同活化温度下 KOH 对活性炭孔径分布的调控作用。比表面积的增大可有效增大活性炭表面的活性接触点数量^[36],增大电子转移速率,进而增大活性炭的能量密度^[37-39]。

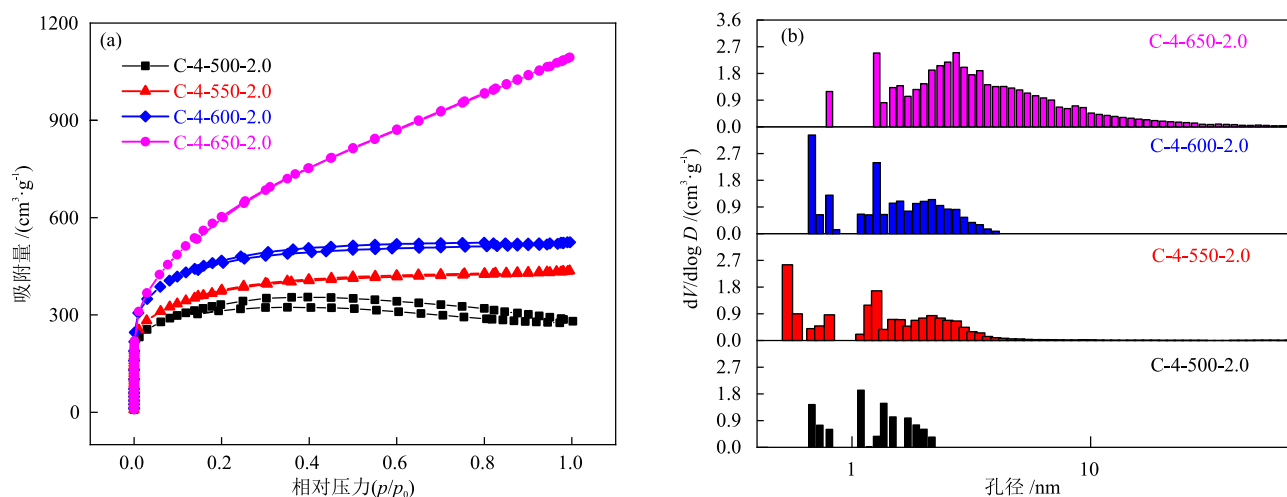


图4 C-4- θ_{tem} -2.0的 N_2 吸/脱附等温线(a)与孔径分布(b)

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of C-4- θ_{tem} -2.0

由图 4(b)可知, C-4-600-2.0 的孔径主要集中在 0.5~4.0 nm,进一步验证其以微孔为主、兼具少量介孔的孔结构特征。随着活化温度持续升高,微孔($< 2 \text{ nm}$)占比(微孔孔容/总孔孔容)逐渐降低,介孔(2~50 nm)与大孔($> 50 \text{ nm}$)占比则逐步提升,形成了大量孔径 3 nm 以上的介孔。由表 2 可知,600 °C 时微孔孔容达到峰值 ($0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$),当活化温度升至 650 °C 时, C-4-650-2.0 的总孔孔容增大至 $1.67 \text{ cm}^3/\text{g}$,而微孔占比降至 6.59%。以上结果表明,高温条件下

C-4- θ_{tem} -2.0 的孔隙率逐步增大, K 蒸汽嵌入碳层间引发碳层膨胀,使得微孔结构不断扩张并转化为更多介孔结构。

在超级电容器体系中,电极材料的多孔结构对电容性能具有直接影响。已有文献^[40]证实,较大的比表面积可促进电荷大量积累,微孔能够提供丰富的电化学活性位点,介孔可构建高效的离子扩散与转移通道,大孔可作为离子缓冲库,缩短电解质离子在电极材料内部的扩散距离,各孔结构协同作用

可显著增强材料的储能性能,增大比电容。其中,电解质离子在微孔中的迁移行为取决于溶剂化分子尺寸与微孔孔径的匹配性^[41]。LIU等^[42]指出超级

电容器理想电极材料的孔隙结构应具备分层多孔特征。大孔径与材料的功率密度密切相关,小孔径则主要影响材料的能量密度^[43]。

表2 C-4- θ_{tem} -2.0的组织性质
Table 2 Textural properties of C-4- θ_{tem} -2.0

样品	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔孔容 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔占比 /%	平均孔径 /nm
C-4-500-2.0	1167.79	820.69	0.45	0.36	80.00	1.53
C-4-550-2.0	1317.43	873.85	0.66	0.38	57.58	2.03
C-4-600-2.0	1651.31	1120.16	0.80	0.49	61.25	1.96
C-4-650-2.0	2263.38	382.22	1.67	0.11	6.59	2.96

2.2.3 物相分析

采用XRD对C-4- θ_{tem} -2.0进行了表征,结果见图5(a)。由图5(a)可知,C-4- θ_{tem} -2.0均在 $2\theta = 25^\circ$ 和 43° 附近出现两个特征峰,分别对应石墨碳(002)晶面和(100)晶面^[44]。随着活化温度从 500°C 升至 650°C ,C-4- θ_{tem} -2.0的石墨碳(002)晶面特征峰逐渐宽化且强度减弱,表明高温活化导致C-4- θ_{tem} -2.0中无定形碳含量持续增大,有序度降低,缺陷位点增多,石墨微晶结构遭到破坏,C-4- θ_{tem} -2.0整体呈现无定形结构特征^[45]。

采用Raman光谱对C-4- θ_{tem} -2.0进行了表征,结果见图5(b)。原始甲烷裂解碳与C-4- θ_{tem} -2.0均在约

1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处出现两个特征峰,分别源于反映结构缺陷程度的C—C键与C=C键伸缩振动(D峰)和反映晶格完整性的碳原子面内键伸缩振动(G峰)^[46],显示出无定形结构即无序碳占主导地位的结构^[47]。 I_D/I_G 是评价活性炭石墨化程度的重要指标, I_D/I_G 越小表明活性炭石墨化程度越高,无序性越低^[48]。具有更宽D峰和较小 I_D/I_G 的活性炭通常展现出较高的比电容^[49]。原始甲烷裂解碳的 $I_D/I_G = 1.812$,由图5(b)可知,C-4- θ_{tem} -2.0的 I_D/I_G 随活化温度升高呈逐步增大趋势,表明高温条件下C-4- θ_{tem} -2.0缺陷位点数量增大,进而导致其有序性持续下降,与XRD表征结果一致。

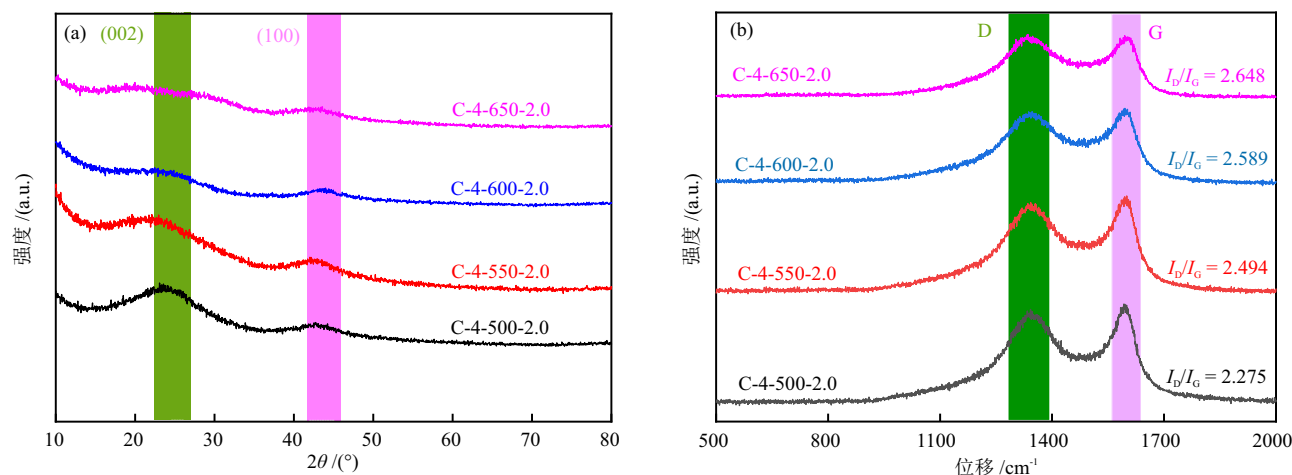


图5 C-4- θ_{tem} -2.0的XRD谱图(a)和Raman谱图(b)
Fig. 5 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of C-4- θ_{tem} -2.0

2.2.4 元素组成及表面化学状态分析

采用XPS对C-4- θ_{tem} -2.0进行了表征,结果见图6。由图6(a)可知,在结合能约为 285 eV 、 398 eV 和 533 eV 处出现3个特征峰,分别对应C、N和O元素,其中C元素为C-4- θ_{tem} -2.0表面的主导元素。元素含量分析表明,当活化温度升至 600°C 时,C-4- θ_{tem} -2.0中C元素含量下降,O元素含量升高,主要由于C与

KOH发生活化反应,大量C元素被消耗,同时引入一定量的O元素^[50];当活化温度进一步升高时,C元素含量升高而O元素含量降低,主要由于高温导致C-4- θ_{tem} -2.0表面含O官能团化学键断裂,分解产生相应气体^[51]。由图6(b)可知,C 1s XPS谱图中,结合能为 284.4 eV 、 285.2 eV 、 286.1 eV 、 287.9 eV 和 290.0 eV 的5个特征峰分别对应C—C/C=C、C—N、

C—O、C=O 和 O—C=O 官能团^[52]。由图 6(c) 可知, O 1s XPS 谱图中, 结合能为 530.9 eV、533.2 eV 和 535.9 eV 的 3 个特征峰分别对应 C=O、C—OH/C—O—C 和 COOH 官能团^[53]。由图 6(d) 可知, N 1s XPS 谱图

中, 结合能为 398.0 eV 和 399.8 eV 的 2 个特征峰分别对应吡啶氮和吡咯氮官能团^[54]。这些杂原子官能团不仅能提升 C-4- θ_{tem} -2.0 在电解液中的润湿性, 还可通过引入赝电容, 显著提高超级电容器的比电容^[55]。

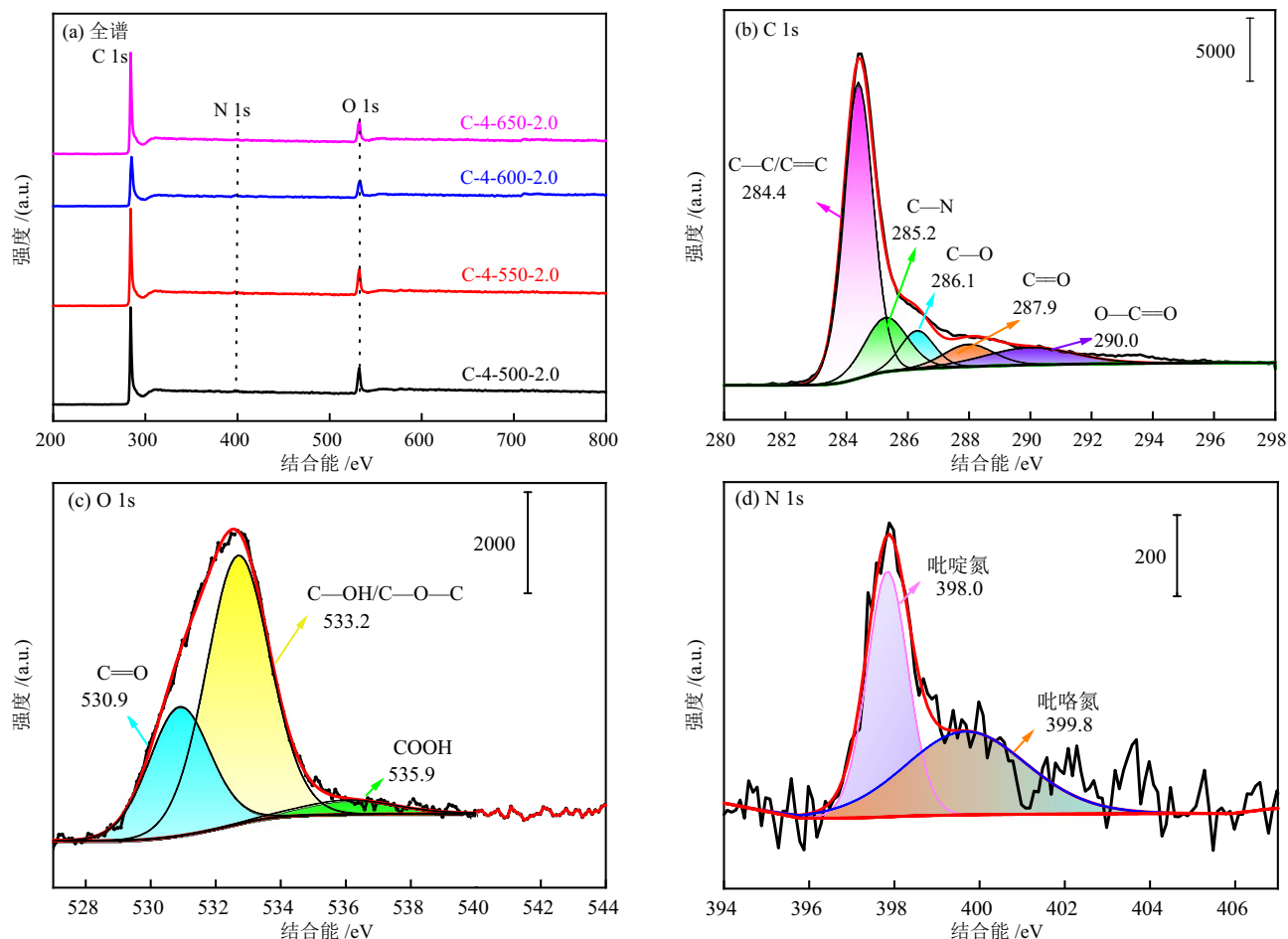


图 6 C-4- θ_{tem} -2.0 的 XPS 谱图
Fig. 6 XPS spectra of C-4- θ_{tem} -2.0

2.3 电化学性能和构效关系分析

为系统评价 C-4- θ_{tem} -2.0 电化学性能, 采用三电极体系, 在 6 mol/L KOH 电解液中对其进行了 CV、GCD 测试, 结果见图 7(a)~图 7(c)。在 100 mV/s 扫描速率下, C-4- θ_{tem} -2.0 的 CV 曲线呈现准矩形特征 (图 7(a)), 且在 1.0 A/g 电流密度下, GCD 曲线呈等腰三角形 (图 7(b)), 表明其具备优良的双层电容特性^[56]。同时因 C-4- θ_{tem} -2.0 制备过程中金属杂质残留与表面存在杂原子官能团, 在 CV 曲线中出现了弱氧化还原峰, 表现出赝电容贡献。比电容与准矩形曲线围成的面积存在显著的正相关关系, 其中 C-4-600-2.0 的 CV 曲线面积最大, 表现出最高比电容。根据 GCD 曲线, 通过式(1)计算得到 C-4-500-2.0、C-4-550-2.0、C-4-600-2.0 和 C-4-650-2.0 的比电容分别为 183.50 F/g、182.48 F/g、193.71 F/g 和 157.13 F/g,

而商业活性炭 YP-50F 在相同条件下的比电容只有 104.69 F/g, 明显较低。并且 C-4- θ_{tem} -2.0 的比电容与结构性质密切相关, C-4-600-2.0 拥有最大微孔比表面积 (1120.16 m²/g) 和微孔孔隙 (0.49 cm³/g)。在活化温度升高过程中, 微孔比表面积呈先增大后减小趋势, 对应比电容同样表现为先升高后降低趋势。当活化温度升至 650 °C 时, KOH 的刻蚀作用加剧, 导致微孔占比减小、介孔占比增大, 电化学反应所需活性位点数量减小, 进而造成比电容降低。随着扫描速率增大, C-4-600-2.0 的 CV 曲线仍维持良好准矩形形态, 无明显畸变 (图 7(c)), 表明其具备出色的电荷存储与快速传输性能。随着电流密度增大, C-4-600-2.0 的 GCD 曲线均保持等腰三角形结构, 即便在高电流密度 20.0 A/g 下, 曲线也无显著扭曲, 其比电容可达 97.40 F/g, 具有优异的电化学稳

定性与导电性(图7(d))。循环稳定性测试结果表明,在电流密度5.0 A/g下,C-4-600-2.0经过5000次

充放电循环后,电容保持率为79.4%,证明其具有较好的长循环稳定性。

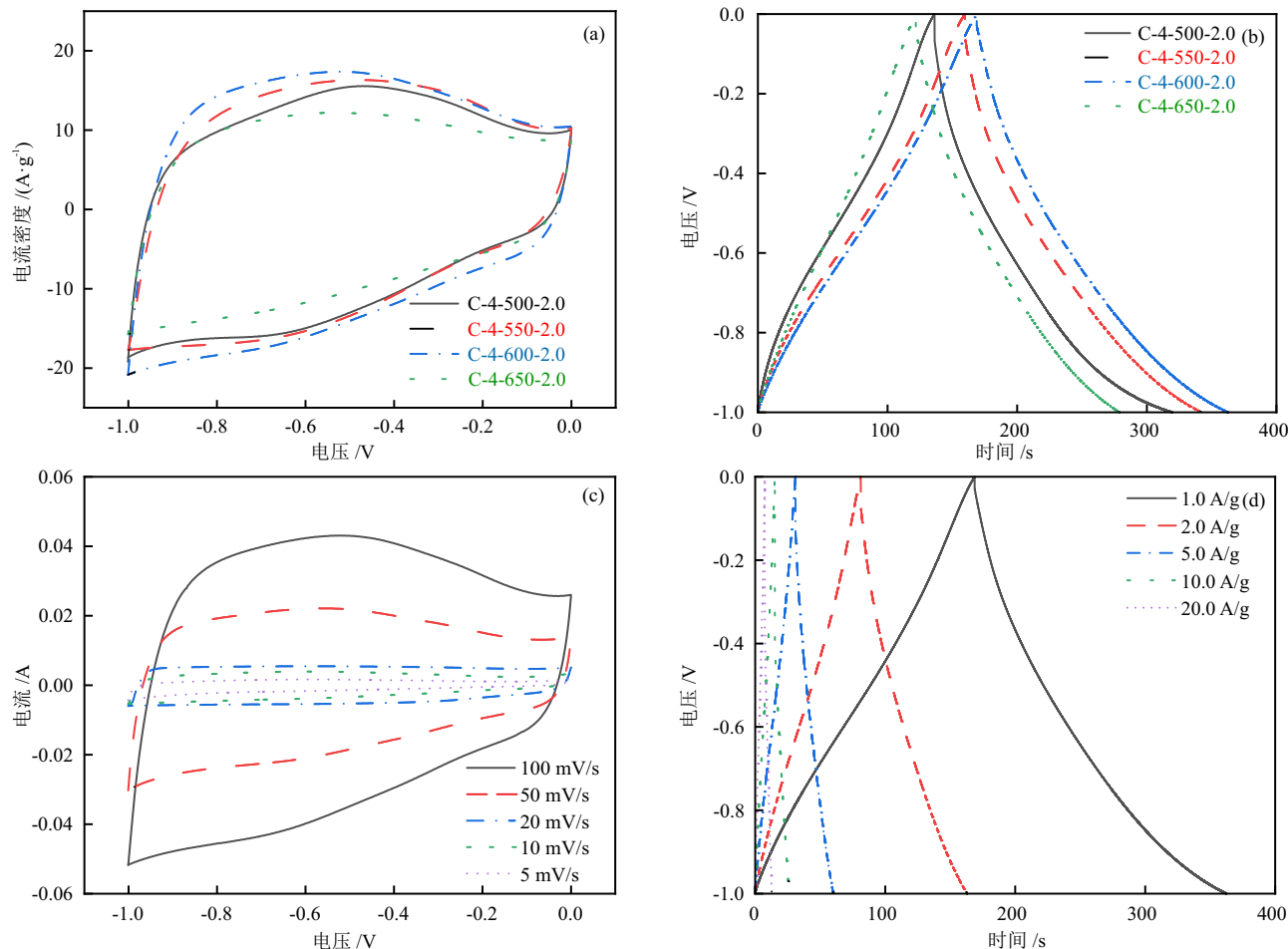
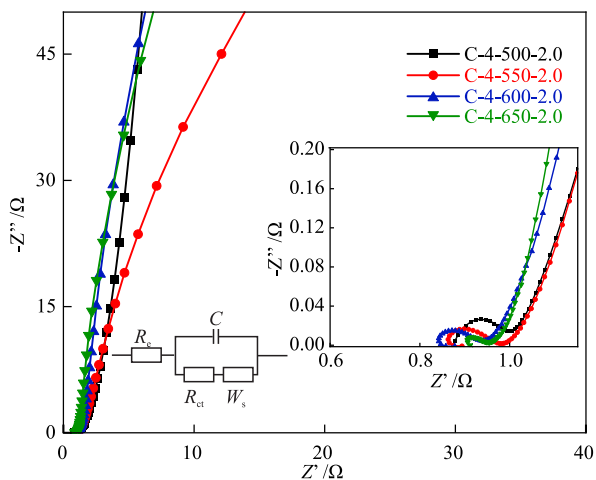


图7 三电极体系中C-4- θ_{tem} -2.0在扫描速率100 mV/s下的CV曲线(a)和在电流密度1.0 A/g下的GCD曲线(b)以及C-4-600-2.0在不同扫描速率下的CV曲线(c)和在不同电流密度下的GCD曲线(d)

Fig. 7 CV curves at scan rate of 100 mV/s (a) and GCD curves at current density of 1.0 A/g (b) of C-4- θ_{tem} -2.0 and CV curves at different scan rates (c) and GCD curves at different current densities (d) of C-4-600-2.0 in three-electrode system

C-4- θ_{tem} -2.0的EIS曲线见图8。



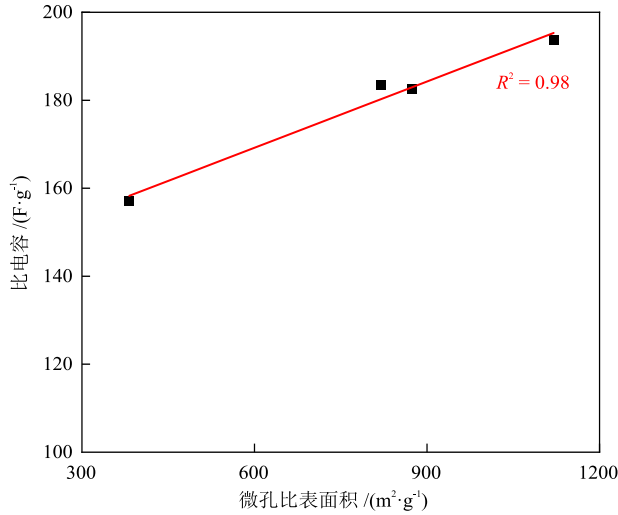
C为工作电极的双层电容; W_s 为韦伯阻抗; R_e 为内阻; R_{ct} 为电荷转移内阻。

图8 C-4- θ_{tem} -2.0的EIS曲线

Fig. 8 EIS curves of C-4- θ_{tem} -2.0

由图8可知,C-4- θ_{tem} -2.0在低频区均呈现近似铅垂线特征,证实其具有良好的电容特性^[57]。高频区曲线在X轴的交点代表电极材料的 R_e ,其中C-4-600-2.0的 R_e 最小(0.865 Ω)。高频区半圆直径代表电极材料的 R_{ct} ^[58],C-4-500-2.0、C-4-550-2.0、C-4-600-2.0和C-4-650-2.0的 R_{ct} 依次为0.293 Ω 、0.245 Ω 、0.207 Ω 和0.259 Ω 。其中,C-4-600-2.0的 R_{ct} 最小,原因在于其表面富含氧、氮杂原子官能团,有效提升了在电解液中的润湿性,显示出更优异的电子转移和更高的导电性。

C-4-500-2.0和C-4-550-2.0的比电容相近,而微孔比表面积有差异,这可能是由于C-4-500-2.0富含含氧和含氮官能团。进行了C-4- θ_{tem} -2.0的比电容与微孔比表面积的线性拟合分析,结果见图9。由图9可知,二者成正相关关系,相关系数(R^2)为0.98,可以判断比电容变化与微孔比表面积的变化趋势一致。

图9 C-4- θ_{tem} -2.0的比电容与微孔表面积的关系Fig. 9 Relationships between specific capacitances and micropore surface areas of C-4- θ_{tem} -2.0

为进一步预测C-4- θ_{tem} -2.0组装成超级电容器实际器件后的电化学性能,采用双电极体系,在6 mol/L KOH电解液中进行了电化学性能表征,结果见图10。

由图10(a)可知,在扫描速率100 mV/s下,C-4- θ_{tem} -2.0的CV曲线呈现准矩形特征。由图10(b)可知,在电流密度1.0 A/g下,C-4- θ_{tem} -2.0的GCD曲线呈等腰三角形形状,表明其具备优良的双电层电容特性。由图10(c)可知,随着扫描速率的增大,C-4-600-2.0的CV曲线形态接近矩形,表明其具备良好的电容特性。由图10(d)可知,在不同电流密度下,C-4-600-2.0的GCD曲线均呈现对称三角形特征,无明显电压降,体现出良好的电容可逆性。在0.5 A/g、1.0 A/g和5.0 A/g电流密度下,C-4-600-2.0的比电容分别为176.44 F/g、153.62 F/g和122.91 F/g,倍率性能保留率达69.7%,与CV测试结果一致。

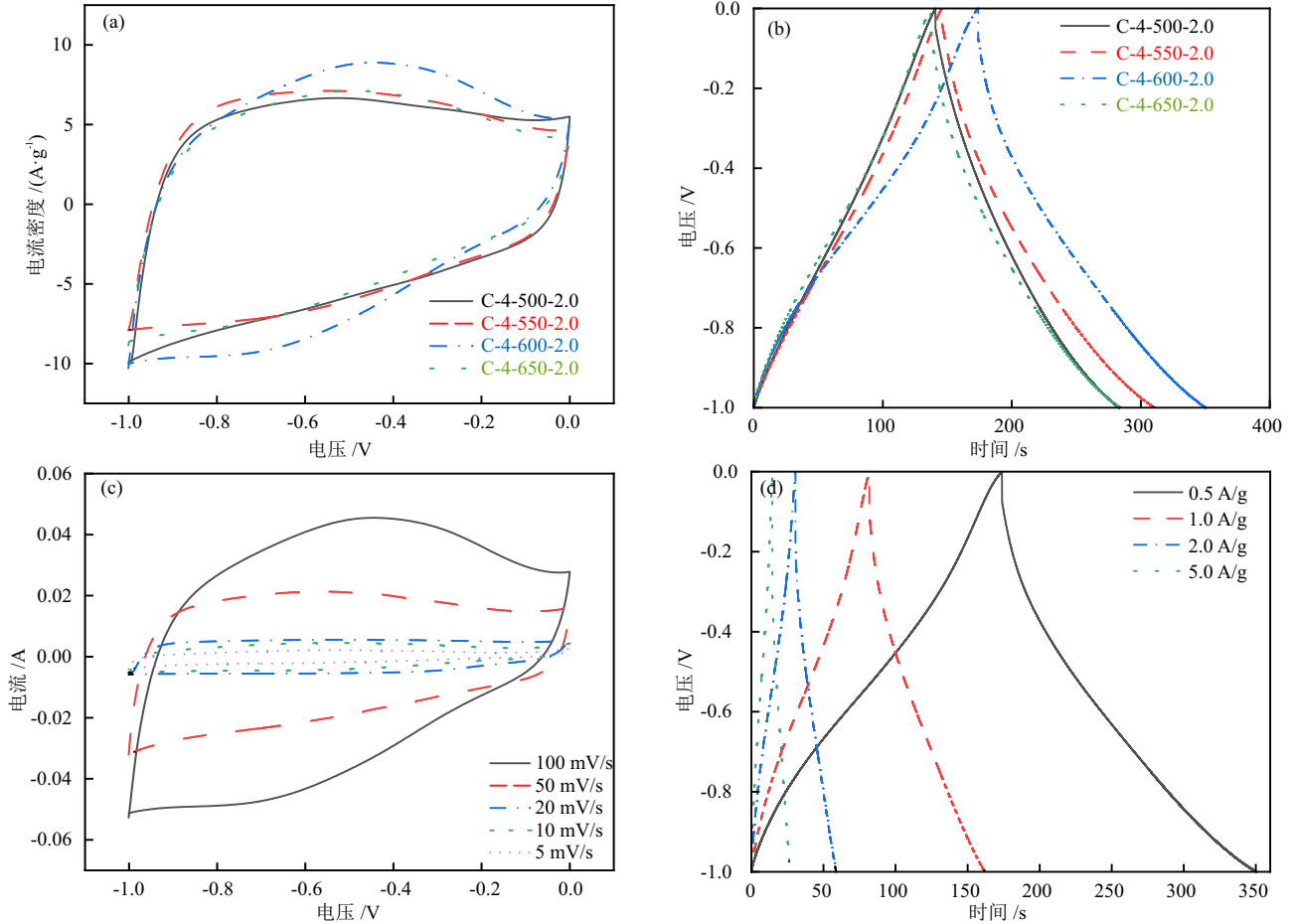


图10 双电极体系中C-4- θ_{tem} -2.0在扫描速率100 mV/s下的CV曲线和(a)在电流密度1.0 A/g下的GCD曲线(b)、C-4-600-2.0在不同扫描速率下的CV曲线(c)和不同电流密度下的GCD曲线(d)、C-4- θ_{tem} -2.0的EIS曲线(e)和能量密度与功率密度的关系(f)以及C-4-600-2.0在电流密度5 A/g的循环稳定性测试结果(g)

Fig. 10 CV curves at scan rate of 100 mV/s (a) and GCD curves at current density of 1.0 A/g (b) of C-4- θ_{tem} -2.0, CV curves at different scan rates (c) and GCD curves at different current densities (d) of C-4-600-2.0, EIS curves (e) and relationships between energy density and power density (f) of C-4- θ_{tem} -2.0, and cycling stability test results of C-4-600-2.0 at current density of 5 A/g (g) in two-electrode system

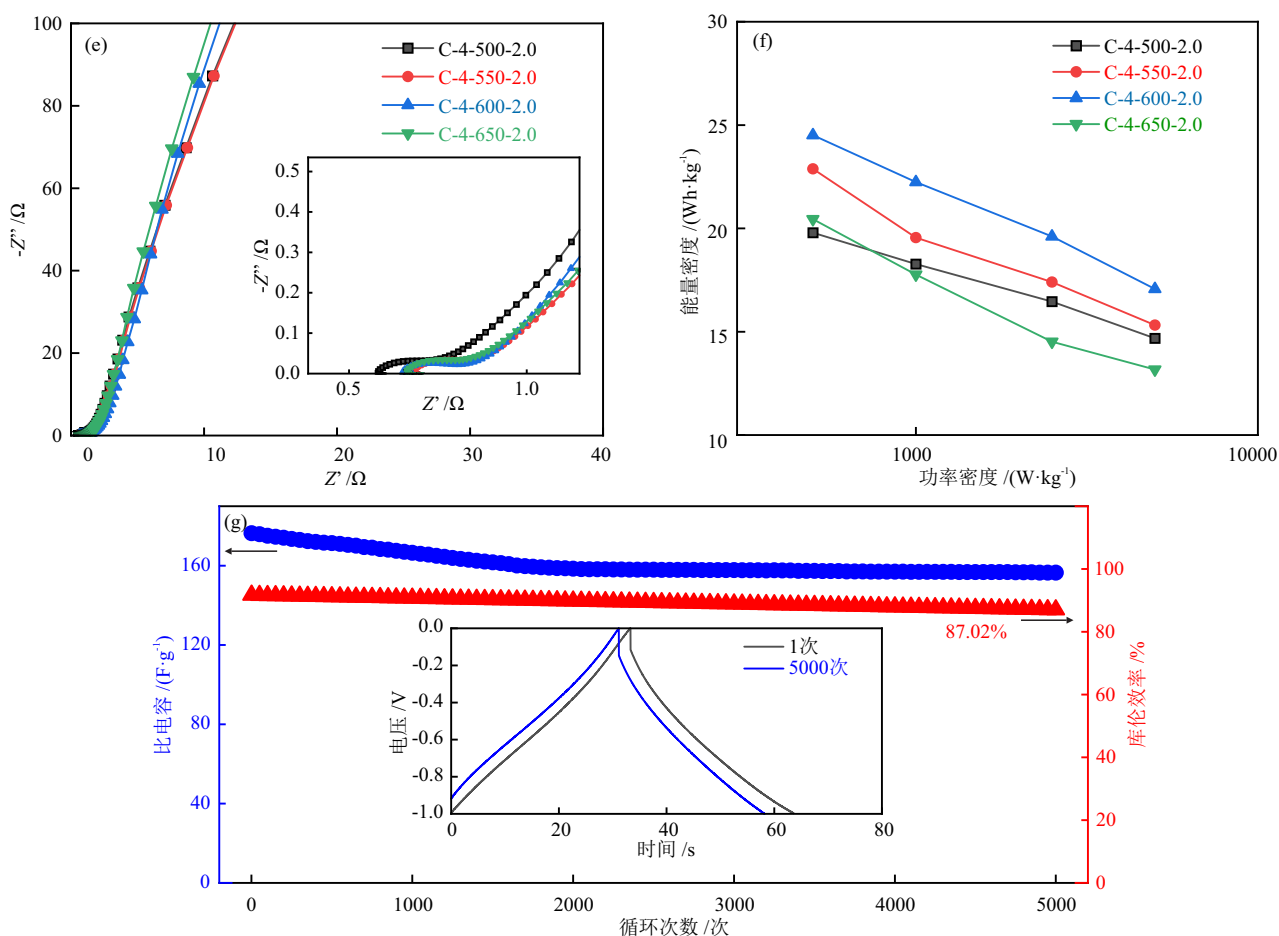


图 10 双电极体系中 C-4- θ_{tem} -2.0 在扫描速率 100 mV/s 下的 CV 曲线和(a)在电流密度 1.0 A/g 下的 GCD 曲线(b)、C-4-600-2.0 在不同扫描速率下的 CV 曲线(c)和不同电流密度下的 GCD 曲线(d)、C-4- θ_{tem} -2.0 的 EIS 曲线(e)和能量密度与功率密度的关系(f)以及 C-4-600-2.0 在电流密度 5 A/g 的循环稳定性测试结果(g)(续)

Fig. 10 CV curves at scan rate of 100 mV/s (a) and GCD curves at current density of 1.0 A/g (b) of C-4- θ_{tem} -2.0, CV curves at different scan rates (c) and GCD curves at different current densities (d) of C-4-600-2.0, EIS curves (e) and relationships between energy density and power density (f) of C-4- θ_{tem} -2.0, and cycling stability test results of C-4-600-2.0 at current density of 5 A/g (g) in two-electrode system (continued)

由图 10(e)可知, C-4-600-2.0 的 R_s 最小 (0.657Ω)。评价电极材料电化学性能, 关键在于能量密度与功率密度两大参数。通过式(3)和式(4)计算得到了 C-4- θ_{tem} -2.0 的能量密度与功率密度(图 10(f))。C-4-600-2.0 在功率密度为 500 W/kg 时, 可实现 24.51 Wh/kg 的最大能量密度; 当能量密度为 17.1 Wh/kg 时, 功率密度可增大至 5000 W/kg。循环稳定性测试结果表明, 在 6 mol/L KOH 电解液、电流密度 5.0 A/g 下经过 5000 次充放电循环后, C-4-600-2.0 的电容保持率高达 88.72%, 同时库伦效率稳定在 87.02% 左右, 证实其具备优异的循环稳定性(图 10(g))。

3 结论

本研究以甲烷裂解碳为前驱体, 经 KOH 碱活化工工艺结合正交实验制备了活性炭并将其用作电

极材料, 探究了活化温度对其结构和电化学性能的影响, 得出如下主要结论。

(1) 活性炭电化学性能与微孔结构高度相关, 微孔比表面积和微孔孔容是影响其比电容的核心因素, 比电容与微孔比表面积的变化趋势呈现显著相关性。

(2) 活化温度对活性炭织构性质和比电容呈显著调控作用: 随活化温度升高, 活性炭比表面积增大, 但微孔比表面积先增大后减小。600 °C 为最优活化温度, 此时制备的 C-4-600-2.0 的微孔比表面积达 $1120.16 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔孔容达 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$, 对应比电容也达到峰值(三电极体系中为 193.71 F/g , 远高于商业活性炭 YP-50F)。

(3) 电化学性能显示, 在 6 mol/L KOH 电解液中, C-4-600-2.0 在电流密度 5.0 A/g 下经过 5000 次充放

电循环后, 电容保持率高达 88.72%, 库伦效率稳定在 87.02%, 且在功率密度为 500 W/kg 时, 可实现 24.51 Wh/kg 的最大能量密度(双电极体系)。碱活化可有效增大活性炭的比表面积并提高比电容, 同时赋予其较大的电容保持率与库伦效率。

本实验可为甲烷裂解副产物的资源化利用及新型超级电容器电极材料的开发提供重要参考。

参考文献

- [1] KHAN M H A, DAIYAN R, NEAL P, et al. A framework for assessing economics of blue hydrogen production from steam methane reforming using carbon capture storage & utilization [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 44(46): 22685-22706.
- [2] HAFEEZ S, AL-SALEM S M, MANOS G, et al. Fuel production using membrane reactors: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(5): 1477-1490.
- [3] 黄泽皑, 周芸霄, 张魁魁, 等. 甲烷裂解制氢和碳材料工艺研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(9): 1-11.
HUANG Z A, ZHOU Y X, ZHANG K K, et al. Research progress on methane pyrolysis process for hydrogen and carbon materials [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(9): 1-11.
- [4] SANCHEZ-BASTARDO N, SCHLOGL R, RULAND H. Methane pyrolysis for CO₂-free H₂ production: A green process to overcome renewable energies unsteadiness [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, 92(10): 1596-1609.
- [5] MACHHAMMER O, BODE A, HORMUTH W. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(6): 1185-1193.
- [6] MSHEIK M, RODAT S, ABANADES S. Methane cracking for hydrogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis [J]. *Energies*, 2021, 14(11): 3107.
- [7] 唐文强, 刘晨龙, 杨新颖, 等. 甲烷裂解制多壁碳纳米管的 Ni 基催化剂研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(10): 1-9.
TANG W Q, LIU C L, YANG X Y, et al. Research progress on Ni-based catalysts for methane cracking to multi-walled carbon nanotubes [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(10): 1-9.
- [8] DASIREDDY V D B C, LIKOZAR B. Activation and decomposition of methane over cobalt-, copper-, and iron-based heterogeneous catalysts for CO_x-free hydrogen and multiwalled carbon nanotube production [J]. *Energy Technology*, 2017, 5(8): 1344-1355.
- [9] GUIL-LOPEZ R, BOTAS J A, FIERRO J L G, et al. Comparison of metal and carbon catalysts for hydrogen production by methane decomposition [J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 396(1/2): 40-51.
- [10] GUTTA N, VELISOJU V K, TARDIO J, et al. CH₄ cracking over the Cu-Ni/Al-MCM-41 catalyst for the simultaneous production of H₂ and highly ordered graphitic carbon nanofibers [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(12): 12656-12665.
- [11] KEIPI T, TOLVANEN K E S, TOLVANEN H, et al. Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 126: 923-934.
- [12] GOLIKAND A N, ASGARI M, LOHRASBI E. Study of oxygen reduction reaction kinetics on multi-walled carbon nano-tubes supported Pt-Pd catalysts under various conditions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(20): 13317-13324.
- [13] QIAN J X, CHEN T W, ENAKONDA L R, et al. Methane decomposition to pure hydrogen and carbon nano materials: State-of-the-art and future perspectives [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(32): 15721-15743.
- [14] MENG X Y, ZHANG C C, DONG C Z, et al. Carbon quantum dots assisted strategy to synthesize Co@NC for boosting photocatalytic hydrogen evolution performance of CdS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124432.
- [15] DONG D, XIAO Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144441.
- [16] GAO D, LUO Z L, LIU C H, et al. A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 972-988.
- [17] AKHTER R, MAKTEDAR S S. MXenes: A comprehensive review of synthesis, properties, and progress in supercapacitor applications [J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(6): 1196-1241.
- [18] DUBEY R, GURUVIAH V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage [J]. *Ionics*, 2019, 25(4): 1419-1445.
- [19] POHLMANN S, BELÉN LOBATO, CENTENO T A, et al. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(40): 17287-17294.
- [20] KRISHNAMOORTHY K, SUDHAKARAN M S P, PAZHAMALAI P, et al. A highly efficient 2D siloxene coated Ni foam catalyst for methane dry reforming and an effective approach to recycle the spent catalyst for energy storage applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(32): 18950-18958.
- [21] BAPTISTA J, SHACKLOCK J, SHABAN M, et al. Superior rate capability of high mass loading supercapacitors fabricated with carbon recovered from methane cracking [J].

- Inorganics, 2023, 11(8): 316.
- [22] ZHANG J B, GE Y J, GAO F L, et al. Synergistic conversion of coal char and methane for syngas and carbon-based supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 562: 235-243.
- [23] FELLINGER T P. Sol-gel carbons from ionothermal syntheses [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 81(1): 52-58.
- [24] PALLARÉS J, GONZÁLEZ-CENCERRADO A, ARAUZO I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 115: 64-73.
- [25] ZOU Y L, WANG H F, XU L F, et al. Synergistic effect of CO₂ and H₂O co-activation of Zhundong coal at a low burn-off rate on high performance supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 556: 232509.
- [26] 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.
- QU W Q, ZHAO J H, WANG S, et al. Research progress of biomass-based carbon materials for supercapacitors [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(10): 38-46.
- [27] SHI M, XIN Y F, CHEN X X, et al. Coal-derived porous activated carbon with ultrahigh specific surface area and excellent electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 859: 157856.
- [28] HAN G X, JIA J B, LIU Q R, et al. Template-activated bifunctional soluble salt ZnCl₂ assisted synthesis of coal-based hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors [J]. *Carbon*, 2022, 186: 380-390.
- [29] CHEN W, GONG M, LI K X, et al. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH [J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115730.
- [30] LI J J, QU J J, YANG R, et al. A sensitive and selective electrochemical sensor based on graphene quantum dot/gold nanoparticle nanocomposite modified electrode for the determination of quercetin in biological samples [J]. *Electroanalysis*, 2016, 28(6): 1322-1330.
- [31] LI Y B, ZHANG D Y, ZHANG Y M, et al. Biomass-derived microporous carbon with large micropore size for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227396.
- [32] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical society reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [33] 周娅兰, 王建友, 杨文成, 等. 煤焦-Ni 复合物催化甲烷重整及其反应后形成碳材料的电化学性能研究[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(6): 54-62.
- ZHOU Y L, WANG J Y, YANG W C, et al. Study on dry reforming of methane catalyzed by coal char-Ni composite and electrochemical performance of formed carbon materials after reaction [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(6): 54-62.
- [34] MAHATO M, NAM S, TABASSIAN R, et al. Electronically conjugated multifunctional covalent triazine framework for unprecedented CO₂ selectivity and high-power flexible supercapacitor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(5): 2107442.
- [35] NIU L Y, SHEN C, YAN L J, et al. Waste bones derived nitrogen-doped carbon with high micropore ratio towards supercapacitor applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 547: 92-101.
- [36] ZHANG L, YANG X, ZHANG F, et al. Controlling the effective surface area and pore size distribution of sp₂ carbon materials and their impact on the capacitance performance of these materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(15): 5921-5929.
- [37] ZHANG P F, ZHANG Z Y, CHEN J H, et al. Ultrahigh surface area carbon from carbonated beverages: Combining self-templating process and in situ activation [J]. *Carbon*, 2015, 93: 39-47.
- [38] WANG J Y, HUO T, ZHAO Y H, et al. Recent advances in heteroatoms-doped porous carbon electrode materials for supercapacitors: A review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 110: 115216.
- [39] WANG L J, SUN F, HAO F, et al. A green trace K₂CO₃ induced catalytic activation strategy for developing coal-converted activated carbon as advanced candidate for CO₂ adsorption and supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123205.
- [40] ZHANG J F, WANG Y, SHU X, et al. One-pot synthesis of nickel-cobalt hydroxyfluorides nanowires with ultrahigh energy density for an asymmetric supercapacitor [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(5): 322-330.
- [41] BARBIERI O, HAHN M, HERZOG A, et al. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors [J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1303-1310.
- [42] LIU C, LI F, MA L P, et al. Advanced materials for energy storage [J]. *Advanced materials*, 2010, 22(8): E28-E62.
- [43] CONWAY B E. Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications [M]. Germany: Springer Science & Business Media, 2013.
- [44] SEKAR M, SAKTHI V, RENGARAJ S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004, 279(2):307-313.
- [45] MIAO L, ZHU D Z, LIU M X, et al. Cooking carbon with protic salt: Nitrogen and sulfur self-doped porous carbon nanosheets for supercapacitors [J]. *Chemical Engineering*

- Journal, 2018, 347: 233-242.
- [46] SHAN D D, YANG J, LIU W, et al. Biomass-derived three-dimensional honeycomb-like hierarchical structured carbon for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(35): 13589-13602.
- [47] ZOU K Y, LI N, DAI X, et al. Lightweight freestanding CeF_3 nanorod/carbon nanotube composite interlayer for lithium-sulfur batteries [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(6): 5732-5742.
- [48] YANG W, YANG W, DING F, et al. Template-free synthesis of ultrathin porous carbon shell with excellent conductivity for high-rate supercapacitors [J]. Carbon, 2017, 111: 419-427.
- [49] LIU X, CHOI J, XU Z, et al. Raman spectroscopy measurements support disorder-driven capacitance in nanoporous carbons [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(45): 30748-30752.
- [50] EL-KHODARY S A, ABOMOHR A E F, EL-ENANY G M, et al. Sonochemical assisted fabrication of 3D hierarchical porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 58: 104617.
- [51] ZHANG D D, HE C, WANG Y Z, et al. Oxygen-rich hierarchically porous carbons derived from pitch-based oxidized spheres for boosting the supercapacitive performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 540: 439-447.
- [52] LING Z, WANG Z Y, ZHANG M D, et al. Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived *b/n* co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(1):111-119.
- [53] LI H Q, LIU R L, ZHAO D Y, et al. Electrochemical properties of an ordered mesoporous carbon prepared by direct tri-constituent co-assembly [J]. Carbon, 2007, 45(13): 2628-2635.
- [54] HE X J, ZHAO N, QIU J S. Synthesis of hierarchical porous carbons for supercapacitors from coal tar pitch with nano- Fe_2O_3 as template and activation agent coupled with KOH activation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(33): 9440-9448.
- [55] YUAN C, ZHOU L, ZHU S Q, et al. Albumen-derived hierarchical porous N-and O-enriched carbon towards high-performance electrochemical capacitors [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(4): 781-786.
- [56] CHENG J X, LU Z J, ZHAO X F, et al. Green needle coke-derived porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2021, 494: 229770.
- [57] WANG H, WANG M, ZHANG J S, et al. Preparation of fly ash-based cobalt-iron silicate as supercapacitor electrode material [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134661.
- [58] YANG Y K, WANG J S, ZUO P P, et al. Layer-stacked graphite-like porous carbon for flexible all-solid-state supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 130609.

