聚酰亚胺基高比表面活性炭及其电化学性能研究

王 浩^{1,2}, 李 琳², 王春雷², 王 倩², 梁长海^{1,2}, 王同华²

(1. 大连理工大学 石油与化学工程学院, 盘锦 124221; 2. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 炭素材料研究室, 大连 116024)

摘 要: 以聚酰亚胺(PI)薄膜边角料为前驱体, 采用 CO₂ 物理活化法制备高比表面活性炭。研究了活化工艺对 PI 活性炭孔结构性能的影响及其活化机理, 探讨了活性炭孔结构对其电化学性能的影响。结果表明, PI 薄膜可以在相对较低的温度下经 CO₂ 活化制备出具有无定型微晶质炭结构、孔隙结构发达的活性炭, 比表面积最高可达 2809 m²/g, 总孔容积达 1.423 cm³/g; 通过控制 CO₂ 活化工艺, 可实现对 PI 活性炭的孔道尺度与分布的调控。作为超级电容器电极材料, PI 活性炭在 100 mA/g 条件下, 比电容高达 237 F/g, 电容保持率为 86%。孔径集中于 0.7~2 nm, 并存在适量介孔的活性炭具有极佳的电化学性能。

关 键 词: 聚酰亚胺薄膜; 活性炭; CO₂ 活化; 高比表面积; 电化学性能

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Performance of Polyimide-based Activated Carbons with High Surface Area

WANG Hao¹, LI Lin², WANG Chun-Lei², WANG Qian², LIANG Chang-Hai^{1,2}, WANG Tong-Hua²

(1. School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China; 2. Carbon Research Laboratory, State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Polyimide-based activated carbon (PIAC) was prepared by CO₂ activation using polyimide (PI) film offcut as precursor. The influences of activation conditions on the pore structure of PI-based activated carbons and the activation mechanism were investigated. Effects of pore structure on electrochemical properties of PIAC were also investigated. Results show that the PI film offcuts can be used to prepare the PI-based activated carbon with high surface area, abundant porosity and amorphous carbon structure at relatively low temperature *via* CO₂ activation, in which the highest specific surface area was 2809 m²/g with pore volume of 1.423 cm³/g. Pore size and distribution of activated carbon can effectively be concentrated at 0.7–2 nm with proper mesopores by controlling CO₂ activation time. As an electrode material, PIAC shows an excellent electrochemical performance with specific capacitance of up to 237 F/g at current density of 100 mA/g and capacitance retention of 86%.

Key words: polyimide film; activated carbon; CO₂ activation; high specific surface; electrochemical performance

收稿日期: 2017-01-22; 收到修改稿日期: 2017-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(21436009, 21376037); 中央高校基本科研业务费(DUT14RC(3)049)

National Natural Science Foundation of China (21436009, 21376037); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT14RC(3)049)

作者简介: 王 浩(1990–), 女, 硕士研究生. E-mail: wanghao9014@mail.dlut.edu.cn

通讯作者: 王同华, 教授. E-mail: wangth@dlut.edu.cn

聚酰亚胺(Polyimide, PI)薄膜是一种新型的高性能绝缘材料^[1],具有优良的电气性能、阻燃性能、耐高温和耐辐射等特性,被广泛应用于航空航天、电子工业等领域,成为最具前景的绝缘材料之一^[2-3]。然而,随着 PI 薄膜市场需求量的日益增长,在其应用过程中产生大量的边角余料亟需处理。但 PI 薄膜无法生物降解,目前主要处理方法是碱降解、焚烧和掩埋,这既浪费资源,又有可能对环境造成二次污染。近年来,我国环境污染严重,低碳环保已经成为我国发展的战略目标。因此,开发新型的 PI 废弃物处理技术,实现其资源化利用是 PI 废弃物有效利用的发展方向。

活性炭是一种多孔炭材料,具有发达的孔隙结构、高比表面积及丰富的表面功能基团,通常作为吸附剂、催化剂或催化剂载体等被广泛应用于工业生产的各个领域,特别是其良好的导电性和化学稳定性,一直是制造超级电容器和动力电池电极的首选材料^[4-6]。PI 薄膜因含碳量高、灰分小、有丰富的表面氧氮官能团等优点成为制备高性能活性炭的优质前驱体材料,所以利用 PI 薄膜制备高级活性炭是实现 PI 薄膜资源化利用,变废为宝的有效途径。

本工作以 PI 薄膜边角料为原料,采用物理活化法制备高比表面积活性炭,研究其吸附性能和结构特性,探讨活化工艺对孔结构特性的影响。在此基础上,进一步探讨 PI 基活性炭的电化学性能及孔结构对其电化学性能的影响,为其作为超级电容器电极材料提供依据。

1 实验方法

1.1 活性炭的制备

在氮气气氛下,将 PI 废膜放置于管式炭化炉中以 5℃/min 升温至 700℃炭化 1 h,炭化后的样品记为 PIC。再对样品 PIC 进行 CO₂ 活化,活化温度为 880℃,活化时间分别为 2、4、6 和 8 h,活化后的样品记为 PIAC-*t*(*t* 代表活化时间)。

1.2 吸附性能测试

按照 GB/T 12496.8-1999 测定活性炭的碘吸附值,苯吸附值采用静态吸附法进行测定,具体测试方法见文献[7]。

1.3 结构表征

采用美国 Quantachromecom 公司全自动物理吸附仪(Autosorb iQ2)测试活性炭的孔结构,之后分别利用 BET 方程、HK 法、DFT 法、t-plot 方法计算样品的比表面积(*S*_{BET})、孔径分布以及微孔孔容(*V*_{mic})。当相对压力为 0.98 时,样品所吸附液氮体积

对应其总孔容(*V*_{tot})。采用日本 Rigaku 公司 X 射线衍射仪(D/Max-2400 X)分析活性炭的微结构。利用美国 Thermo Fisher 公司 X 射线光电子能谱仪(Escalab 250Xi)测试活性炭的表面化学结构。

1.4 电化学性能测试

利用三电极体系测试样品的电化学性能。将 PIAC、粘结剂(聚四氟乙烯悬浊液)、导电炭黑按质量比为 8:1:1 混合均匀,压制成圆形电极片,干燥后将电极片压在两片泡沫镍中间作为工作电极,铂电极和 Hg/HgO 电极分别作为对电极和参比电极,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。测试前,先将工作电极在电解液中浸泡 24 h 以确保电解质充分浸润在电极材料中。采用上海辰华公司电化学工作站(CHI 660D)测试样品的循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)和交流阻抗(EIS)。根据恒流充放电曲线计算质量比电容 *C_g*(F/g),其公式如下:

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

其中,*I*为放电电流,A;Δ*t*为放电时间,s;*m*为活性物质的质量,g;Δ*V*为放电时间内的压降,V。

2 结果与讨论

2.1 活化时间对 PIAC 吸附性能及孔结构影响

2.1.1 活化时间对吸附性能影响

图 1 为 CO₂ 活化时间对活性炭吸附性能的影响,可以看出,随着 CO₂ 活化时间的延长,由 PI 薄膜制备的活性炭收率降低,碘和苯的吸附值却大幅提高。当活化时间为 4 h 时,碘和苯的吸附值就分别达 1500 和 600 mg/g,表现出优异的吸附能力。一般来说,碘吸附值主要反映了孔径在 1 nm 以上微孔的数量,而苯吸附值主要反映了孔径在 0.6 nm 以上微孔的数量^[8-9]。可见,PI 薄膜制备的活性炭具有丰富的微孔结构。

图 1 活化时间对 PIAC 吸附性能和产率的影响

Fig. 1 Effect of activation time on the adsorption properties and yield of PIAC

2.1.2 活化时间对孔结构影响

利用 N₂ 吸附探讨 CO₂ 活化时间对 PIAC 孔结构特性的影响, 图 2 给出了 PI 基活性炭的吸脱附等温线和孔径分布, 它们的孔结构特性参数见表 1。可以看出, 随着 CO₂ 活化时间的延长, PIAC 的吸脱附等温线发生明显的变化。当活化时间小于 4 h 时, 吸脱附等温线为典型的 I 型等温线^[10], 说明活性炭具有丰富的微孔结构; 当活化时间超过 4 h 后, 吸脱附等温线呈现出 I 型和 IV 型等温线的融合, 说明此时的活性炭不仅微孔结构发达, 而且还具有介孔结构 (图 2(a))。由此可见, 延长活化时间, PIAC 的孔隙结构得到不断丰富, 孔径变大, 孔径分布变宽 (图 2(b)), 由最初的发达微孔结构转变为微-介孔结构。图 3 进一步给出了随着 CO₂ 活化时间的延长, PIAC 孔径尺度的变化规律, 可以看出, 活化初期所制备的活性炭 PIAC-2 和 PIAC-4 均以微孔为主, 并且极微孔 (孔径小于 0.7 nm)^[11] 所占比重较大。随着活化时间的延长, 活性炭的孔容积逐渐增大, 其中较大孔径的孔容积明显增大, 但微孔容积并未明显的降低; 活化时间为 6 h 时, 出现孔径大于 2 nm 的介孔。继续延长活化时间, 尺度在 2~3 nm 的介孔所占比重急剧增加, 此时的活性炭不仅具有发达的微孔结构, 而且介孔结构也比较丰富, 并且发现 PIAC 的孔隙结构主要集中在 0.5~1 nm 之间, 活化时间延长, 孔径分布变宽。活化时间为 8 h 所制备的活性炭比表面积高达 2809 m²/g, 总孔容积达 1.423 cm³/g, 这充分说明 PI 薄膜是制备高表面积活性炭的优质原料。

2.1.3 活化机理分析

物理活化法制备活性炭主要是利用活化剂与碳发生氧化反应所生成的气体析出, 从而形成孔隙结构。活化剂与碳的氧化反应是吸热反应, 其反应速率主要取决于反应所需的热力学能量。

表 2 给出了不同前驱体经 CO₂ 活化所制备的活性炭的比表面积和孔容积, 可以发现, 以 CO₂ 为活化剂制备活性炭所需活化温度一般均在 900℃ 以上, 这是因为 CO₂ 与碳的反应热力学能量较高 (ΔH=171.5 kJ/mol), 只有活化温度较高时才能在相对较短的时间内达到理想的活化效果, 制备出孔隙发达

图 2 PIAC 的(a) 吸脱附等温线和(b) DFT 孔径分布曲线
Fig. 2 N₂ adsorption / desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of DFT
Inset is the micropore distributions by HK equation for PIAC

图 3 PIAC 的孔径分布柱状图
Fig. 3 Histogram of pore size distributions for PIAC

表 1 PIAC 的孔结构参数
Table 1 Porous textural parameters deduced from N₂ adsorption for PIAC

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$(V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}})/\%$	$C_g/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$
PIAC-2	1229	0.510	0.484	0.026	5	182
PIAC-4	1811	0.792	0.737	0.055	7	212
PIAC-6	2120	1.043	0.854	0.189	18	237
PIAC-8	2809	1.423	1.067	0.356	25	233

表 2 采用不同前驱体的活性炭性能比较

Table 2 Comparison of performance of AC prepared from different precursors

Precursor	$T/^{\circ}\text{C}$	Time/h	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Coconut shells ^[12]	900	5.0	1653.0	1.045
Anthracite ^[13]	920	3.0	1071.0	0.45
Depleted fullerene soot ^[14]	900	2.0	938.0	0.56
PFA ^[15]	900	5.0	1150.0	0.45
Corn stalk acid hydrolysis residue ^[16]	1000	3.5	845.4	—
Coffee endocarp ^[17]	900	3.0	1038.0	0.460
PI film in this work	880	2.0	1229.0	0.510
PI film in this work	880	4.0	1811.0	0.792

的活性炭。然而,以 PI 薄膜为原料制备活性炭,当活化温度为 880℃时,就可以制备出具有较高比面积的活性炭,而且活性炭具有发达的微孔结构和丰富的介孔。这是由于 PIC 是二维结构的薄膜,厚度在 100 μm 以下,在活化过程中氧化气体 CO₂ 由气相主体向膜表面及所形成的孔内表面的扩散传递路径明显缩短,有利于更多 CO₂ 分子在反应表面的吸附、反应和扩散,加快反应速率,降低反应所需的热力学能量,从而可在较低的活化温度下制备出具有丰富孔结构、高比表面和高孔容的活性炭。这也充分说明了 PI 薄膜是制备高比表面活性炭的优质前驱体材料。

基于 PI 薄膜的二维结构更利于活化气体分子的接触,从而达到充分活化,实现比表面积和孔容积的大幅增大的特性。本课题组认为基于 PI 薄膜制备活性炭的活化机理主要分为两个阶段:(1)极微孔的形成,首先活化气体分子在薄膜表面吸附与碳原子发生活化反应,刻蚀形成极微孔;(2)极微孔的扩张,随着活化时间的延长,活化气体分子在薄膜表面不断反应刻蚀形成更多极微孔的同时,还会有大量的活化气体分子进入形成的微孔内部,在孔壁上发生活化反应,使极微孔的孔道不断扩张形成更大的微孔,并进一步形成介孔。在活化过程,两个阶段同时进行,不断有极微孔形成,同时还有极微孔逐渐扩宽形成较大的微孔和介孔。这就是为什么 PI 基活性炭不仅具有发达的极微孔结构,而且还具有丰富的介孔结构和较高的比表面积和孔容积的原因。

2.2 活化时间对 PIAC 微结构影响

图 4 给出了 PIAC 的 XRD 图谱。PIAC 有相似的 XRD 图谱,在 $2\theta=24.5^{\circ}$ 处有明显的衍射峰,对应石墨微晶(002)晶面的特征衍射峰,而在 $2\theta=44^{\circ}$ 归属于(100)晶面的衍射峰不明显,表明所制备的 PI 基活性炭具有典型的炭无定型微晶质结构特征^[18],

其微晶化程度较弱^[14]。随着 CO₂ 活化时间的延长,(002)衍射峰强度逐渐减弱,表明 CO₂ 对 PI 基活性炭的刻蚀程度增加^[19],微晶的数目减少。但通过 XRD 数据计算得到的层间距(d_{002})数值相当,表明活化时间对 d_{002} 影响较小,这与 Farma 等^[6]所得结论一致。

2.3 活化时间对表面化学结构的影响

采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试确定样品的表面化学结构,如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,N1s 谱图可以去卷积分为三个不同类型的特征峰,分别代表三种不同类型的含氮官能团,并标记为六元环的吡啶类氮(N-6, 398.4 eV);四元氮(N-Q, (400.9±0.5) eV)和吡啶氮官能团(N-X, 402~405 eV)。前驱体 PIC 中含有三种类型的含氮官能团,这是前驱体特有的官能团结构。随着活化的进行,总含氮量从 3.7wt%减少至 1.7wt%,这主要是由于脱氮作用和芳构化造成的^[20]。随着 CO₂ 活化时间的延长,其化学键合发生变化,活化后的样品 N-6、N-X 含量增加,而 N-Q 含量减少,表明随着活化时间的延长,N-Q 逐渐向 N-X 和 N-6 形式转换。根据图 5(b)PIAC 的 O1s 的 XPS 去卷积扫描谱图,可以确定样品表面的含氧官能团。其中氧原子主要存在形式分别标记为:O-I(C=O 和/或酮基氧, (530.8±0.3) eV); O-II(C—OH

图 4 PIAC 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of PIAC

图 5 PIAC-*t* 的(a) N1s 谱图和(b) O1s 图谱
Fig. 5 N1s spectra (a) and O1s spectra (b) of PIAC-*t*

和/或 C–O–C, (532.0 ± 0.5 eV); O-III(COO⁻, 533.9 ± 0.5 eV); O-IV(化学吸附 H₂O/O₂ 中的氧, 537 eV)。O-I 和 O-II 是有利于提高赝电容的氧化还原活性的含氧官能团^[21]。通过 PIC 的 O1s 的谱图可以看出, 其含氧官能团主要为 O-II 和 O-III, 这是 PI 薄膜的结构特征峰。随着 CO₂ 活化的进行, 总含氧量从 5.7wt% 逐渐增加至 7.1wt%, 这一方面可能是由于物理活化引入了氧, 另一方面可能是因为高温活化, 造成 PIC 结构的重排。从图 5(b)可以看出 O1s 的化学键合发生变化, O-II 含量逐渐减少, 出现 O-I 和 O-IV 官能团, 其中 O-I 的形成是由于部分 C–O–C 断裂。

2.4 PIAC 孔结构对电化学性能影响

2.4.1 PIAC 的电化学性能

采用 CV 和 GCD 研究了 PI 基活性炭的电化学性能, 结果如图 6、7 所示。图 6(a)为活性炭在 2 mV/s 扫速下的循环伏安曲线, 可以看出, 所制备活性炭电极的 CV 曲线均呈现无明显氧化还原峰的一类矩形,

说明电荷主要存储于电极/电解液界面形成的双电层中^[19]。延长活化时间, CV 曲线的面积先增加后减小, 表明比电容值先增加后减小, 其中 PIAC-6 有最大的比电容。测试 PIAC-6 在不同扫速下的循环伏安特性, 结果如图 6(b)所示。当扫速从 2 mV/s 增加至 300 mV/s 时, CV 曲线的形状没有明显的变化, 说明电荷的储存主要依赖于电极和电解液界面所形成的双电层, 电极具有良好的快速充放电特性。由图 7(a)可以看出, PI 基活性炭在 100 mA/g 的电流密度下的恒流充放电曲线均有相似的形状, 即由接近相等的充放电时间形成的对称性。这种对称性表明 PI 基活性炭具有较高的亲水性, 与电解液接触良好^[6]。同时可以看出, PIAC 具有较小的 ΔIR , 说明其有微弱的赝电容, 这部分赝电容主要来源于热稳定的羰基、醌基和吡啶型含氧官能团^[22-23]。对比不同 PI 基活性炭的 GCD 曲线发现, 其充放电时间各不相同, 其中 PIAC-6 的充放电时间最长, 表明它具有最

图 6 (a) PIAC-*t* 在 2 mV/s 下的循环伏安曲线和(b)PIAC-6 在不同扫速下的循环伏安曲线
Fig. 6 CV curves of PIAC-*t* at scan rate of 2 mV/s (a) and PIAC-6 at different scanning rates (b)

图 7 PIAC 在(a)100 mA/g 电流密度下的恒流充放电和(b)不同电流密度下的质量比电容

Fig. 7 GCD of PIAC at current density of 100 mA/g (a) and specific capacitance of PIAC at different current densities (b)

大的比电容值, 这和 CV 结果一致。通过公式(1)计算得到的 PIAC-2、PIAC-4、PIAC-6 和 PIAC-8 在不同电流密度下的质量比电容如图 7(b)所示, 可以看出, 当电流密度从 100 mA/g 增加至 5 A/g 时, 比电容值有所下降。以 0.5 A/g 为基准计算得到的四个样品的比电容值分别为 86%、86%、86%和 83%。

如图 8(a)所示为 PIAC 在 6 mol/L KOH 中的 Nyquist 谱图, 插图为高频区放大图。该图由高频区、中频区及低频区三部分组成。高频区半圆弧的存在是多孔材料的典型电容特征, 代表主要的电阻影响和在电极/电解液界面上微弱的电容影响^[6]。随着活化时间的延长, 半圆弧的半径逐渐增大, 表明电极的阻抗增加。PIAC 在低频区有相近的较大的斜率, 说明电解液离子在电极材料微孔中的扩散阻力随着频率减小而减小, 从而证明样品均具有很好的电容特性。图 8(b)为 PIAC 的 Bode 谱图, 其中 45° 相角对应的频率反映了电极的离子响应频率, 在此特征频率下电容器的电阻和电容达到平衡。由图 8(b)可看出, PIAC-2、PIAC-4、PIAC-6 和 PIAC-8 的响

应频率分别为 0.50、0.72、0.72 及 0.39 Hz。由于电极的响应频率越大, 响应速度越快, 因此 PIAC-4 和 PIAC-6 具有最快的离子响应速度, 表明在大电流下, 其表面利用率和电容保持率均较高。

2.4.2 PIAC 结构特性对电化学性能影响

研究表明, PIAC 的结构特性对其比电容、电容保持率及阻抗均有影响, 主要影响因素为孔结构和表面化学结构。

PIAC 孔结构对电化学性能的影响主要有比表面积和孔结构。通常认为比表面积越大, 比电容值越大, 但两者并非线性关系; 孔径分布对比电容有更直接的影响^[24-25]。研究表明孔径大于电解液离子直径的孔对形成双电层有利^[26]。由于 K^+ 和 OH^- 的水合离子半径分别为 0.331 和 0.3 nm, 因此 0.7 nm 以上的孔有利于形成双电层。四个活性炭电极中大于 0.7 nm 的孔容随活化时间的延长而增大, 因此其比电容值逐渐增加。但 PIAC-8 出现反常, 这主要是由于 PIAC-8 介孔所占比例远大于其他 PI 基活性炭, 造成孔容积浪费严重, 因此不利于高比电容的形

图 8 PIAC 的交流阻抗谱图

Fig. 8 AC impedance spectra of PIAC

(a) Nyquist plot with the inset showing the expanded high-frequency region; (b) Bode plot

成。同时中孔率较高时, 不利于大电流充放电, 因此 PIAC-8 的电容保持率略低于其他 PI 基活性炭。

另外, 当样品微孔所占比重较大时, 其阻抗较小, 响应速度快, 更利于大电流下表面的利用。因此, 当活性炭孔径集中于 0.7~2 nm, 并有适量的介孔时有利于提高 PI 基活性炭在 KOH 电解液中的电化学性能。

PIAC 表面化学结构的影响主要体现在两方面:

(1) PIAC 表面含氧官能团有利于提高电极材料的亲水性, 加强其与 KOH 电解液的接触, 增加形成双电层的有效比表面积; (2) 发生在 PIAC 表面与边缘炭相连的氮(N-X 和 N-6)上的赝电容, 与由双电层结构产生的电容相作用, 从而提高电极材料的整体电容。

因此, PI 基活性炭良好的电化学性能是其孔结构和表面化学结构特性协同作用的结果。

3 结论

以聚酰亚胺薄膜为炭前驱体, 采用 CO₂ 物理活化的方式成功制备了具有无定型微晶结构、孔隙结构发达的 PI 基高比表面活性炭。其比表面积最高可达 2809 m²/g, 总孔容积达 1.423 cm³/g。通过控制 CO₂ 的活化时间可以有效调控活性炭的孔结构和孔道尺度。作为超级电容器电极材料, PI 基活性炭显示出良好的电化学性能, 其比电容在 100 mA/g 条件下高达 237 F/g, 以 0.5 A/g 计算得到的电容保持率为 86%。并发现 PI 基活性炭的孔结构对其电化学性能有一定的影响。当孔径集中于 0.7~2 nm, 并存在适量的介孔时, 有利于提高样品在 KOH 电解液中的电化学性能。利用 PI 薄膜废弃的边角余料制备高表面活性炭不仅能够变废为宝, 而且能够提供一种具有应用潜力的电极材料。

参考文献:

- [1] MA C, SHI J L, LI Y J, *et al.* Preparation of nitrogen-enriched porous carbon nanofibers and their electrochemical performance as electrode materials of supercapacitors. *New Carbon Materials*, 2015, **30**(4): 295–301.
- [2] QIN Z X. The introduction of polyimide. *Information Recording Materials*, 2010, **11**(5): 63–64.
- [3] WU G G. The manufacture and application of polyimide and film. *Information Recording Materials*, 2010, **11**(5): 47–53.
- [4] LI B, DAI F, XIAO Q, *et al.* Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(1): 102–106.
- [5] TAER E, DERAMAN M, TALIB I A, *et al.* Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO₂ activation. *Current Applied Physics*, 2010, **10**(4): 1071–1075.
- [6] FARMA R, DERAMAN M, AWITDRUS A, *et al.* Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Bioresource Technology*, 2013, **132**(3): 254–261.
- [7] WANG T H, JIAO T T, CHAI C L. A study of recovering gasoline vapor on activated carbon. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2009, **40**(9): 60–65.
- [8] SIRCAR S, GOLDEN T C, RAO M B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 1996, **34**(1): 1–12.
- [9] YUE Z R, JIANG W, WANG L, *et al.* Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 1999, **37**(11): 1785–1796.
- [10] SI W J, WU X Z, XING W, *et al.* Bagasse-based nanoporous carbon for supercapacitor application. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(1): 107–112.
- [11] HU C, SEDGHI S, MADANI S H, *et al.* Control of the pore size distribution and its spatial homogeneity in particulate activated carbon. *Carbon*, 2014, **78**(18): 113–120.
- [12] YANG K B, PENG J H, XIA H Y, *et al.* Preparation of coconut shells-based activated carbons with CO₂ activation. *Carbon Techniques*, 2010, **29**(1): 20–23.
- [13] 袁翠翠. CO₂ 活化制备煤基微孔活性炭的研究. 徐州: 中国矿业大学硕士学位论文, 2016.
- [14] SUN L, WANG C L, ZHOU Y, *et al.* Activated carbons produced from depleted fullerene soot by carbon dioxide activation and their electrochemical properties. *New Carbon Materials*, 2014, **29**(2): 55–60.
- [15] QAJAR A, MARYAM P, RAJAGOPALAN R, *et al.* Surface compression of light adsorbates inside microporous PFA- derived carbons. *Carbon*, 2013, **60**(12): 538–561.
- [16] SI H Y, SUN K, CHEN L, *et al.* Orthogonal experimental study on activated carbon from biomass hydrolysis residues activated by carbon dioxide. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33**(s1): 141–144.
- [17] NABAIS J M V, TEIXEIRA J G, ALMEIDA I. Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be used as electrochemical capacitors. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 2781–2787.
- [18] YANG H, GONG M C, CHEN Y Q. Effect of size distribution on adsorption capacities of activated carbons for CH₄ and CO₂. *Chinese Journal of inorganic Chemistry*, 2011, **27**(6): 1053–1058.
- [19] DENG M G, WANG R Q, FENG Y H. Effect of petroleum coke expanding by HNO₃ on the performance of supercapacitor based on the activated carbon. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(3): 245–249.
- [20] FENG Y Q, TANG F L, LANG J W, *et al.* Facile approach to preparation of nitrogen-doped graphene and its supercapacitive performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(6): 677–682.
- [21] DENISA H J, MYKOLA S, GAO Q L, *et al.* Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional group of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(3): 438–447.
- [22] MONTES-MORÁN M A, SUÁREZ D, MENÉNDEZ J A, *et al.* On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, 2004, **42**(7): 1219–1225.
- [23] HUANG W, ZHANG Y, BAO S, *et al.* Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes. *Desalination*, 2014, **340**(1): 67–72.
- [24] VIX-GUTERL C, FRACKOWIAK E, JUREWICZ K, *et al.* Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon*, 2005, **43**(6): 1293–1302.
- [25] GRYGLEWICZ G, MACHNIKOWSKI J, LORENC G E, *et al.* Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**(5): 1197–1206.
- [26] LAUŠEVIĆ Z, APEL P Y, KRSTIĆ J B, *et al.* Porous carbon thin films for electrochemical capacitors. *Carbon*, 2013, **64**: 456–463.