

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.02.016

离子液体溶解法制备超级电容碳及其电化学性能研究

邢献军^{1,2,3}, 李珊², 王文泉², 宋雨蔷², 张贤文⁴

(1. 合肥工业大学 先进能源技术与装备研究院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 3. 安徽省计量科学研究院, 安徽 合肥 230051; 4. 合肥工业大学 汽车与交通工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以高纤维素废纸屑为原料,利用无机离子液体进行选择性表面溶解处理,得到具有润胀特性的胶状前驱体,在不同温度条件下热解制备生物质多孔碳。800 °C 下生物质多孔碳比表面积为 1 276.3 m²/g,电化学测试结果表明,其具有较高的比电容(271 F/g),经过 1 000 次循环,电容保持率为 90.3%。为了进一步提升超级电容器的电化学性能,在 1 mol/L H₂SO₄ 电解液中加入 15 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O,超级电容器的比电容得到显著提升,电流密度为 10 A/g 时,比电容为 439 F/g,为原电容器(221 F/g)的 2 倍。研究结果可为生物质多孔碳超级电容器制备提供参考。

关键词:离子液体;选择性表面溶解法;多孔碳;超级电容器;电化学性能

中图分类号:TQ424.19 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)02-0246-08

Preparation of supercapacitor carbon by ionic liquid dissolution and its electrochemical properties

XING Xianjun^{1,2,3}, LI Shan², WANG Wenquan², SONG Yuqiang², ZHANG Xianwen⁴

(1. Institute of Advanced Energy Technology and Equipment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. Anhui Institute of Metrology, Hefei 230051, China; 4. School of Automobile and Traffic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The high cellulose waste paper was treated with selective surface dissolution(SSD) in inorganic ionic liquid, the colloidal precursor with swelling characteristics was obtained, and the pyrolysis at different temperatures was conducted to prepare biomass porous carbon. The specific surface area of the biomass porous carbon prepared at 800 °C was 1 276.3 m²/g. The electrochemical test results showed that it had high specific capacitance(271 F/g) and the capacitance was maintained at 90.3% after 1 000 cycles. In order to further improve the electrochemical performance of supercapacitor, 15 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O was added into 1 mol/L H₂SO₄ electrolyte, and the specific capacitance of supercapacitor was significantly improved. When the current density was 10 A/g, the specific capacitance of supercapacitor was 439 F/g, which was twice that of the original capacitor(221 F/g). The research results can provide reference for the preparation of porous carbon supercapacitors.

Key words: ionic liquid; selective surface dissolution(SSD); porous carbon; supercapacitor; electrochemical property

超级电容器是一种基于工作电极与电解液表面发生电化学反应原理而制备的储能元件,现已普遍应用于铁路、新能源汽车、航天航空、细胞信

息传递、后备电源等诸多领域^[1-2]。电极材料是影响超级电容器电化学性能的一个重要因素,目前用于制备电极的材料主要有金属氧化物、碳材料、

收稿日期:2020-10-15;修回日期:2020-11-30

基金项目:安徽省科技重大专项资助项目(202003c08020013)

作者简介:邢献军(1964—),男,安徽无为,人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师;

张贤文(1983—),男,安徽合肥,人,博士,合肥工业大学教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:xianwen.zhang@hfut.edu.cn.

导电聚合物、金属硫化物等^[3-4]。多孔碳具有相对较高的比表面积,其原材料来源丰富,可有效形成双电层,是用作超级电容器电极的理想材料^[5]。目前生物质多孔碳的制备方法主要有物理活化法和化学活化法。

文献^[6]提出一种制备纤维素复合材料的“选择性表面溶解(selective surface dissolution, SSD)”法,并将该方法应用于细菌纤维、再生纤维、木质纤维、芳纶纤维等聚合物复合材料制备中。离子液体作为非衍生化溶剂,可以溶解纤维素^[7]。文献^[8]研究发现,当质量分数大于65%时,离子液体($[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6][\text{ZnCl}_4]$)(以下简称“ ZnCl_2 离子液体”)可以溶解生物质原材料中的纤维素。利用 ZnCl_2 离子液体能够溶解植物纤维的特性,改变其用量,使其部分溶解纤维表面所含有的纤维素,纤维便具有润胀特性^[9],将能够促进热解活化后孔洞缺陷丰富、比表面积高的生物质多孔碳的形成。多孔碳所具有的丰富孔洞缺陷特征被认为是提升超级电容器性能的重要因素^[10]。另外,电解液是决定超级电容器电化学性能的又一重要因素。近年来,越来越多的研究开始关注水系电解液中添加氧化还原添加剂以提高超级电容器的性能^[11-12]。文献^[13]研究电解液中加入氧化还原添加剂 FeSO_4 对超级电容器性能的影响,结果表明, FeSO_4 通过发生可逆、快速的氧化还原反应,促进了法拉第赝电容的产生,电容器的充放电容量随之得到显著提高。但由于 FeSO_4 作为氧化还原添加剂,在电解液中具有性质不稳定、循环性能较差的特点,大大限制了其在超级电容器领域的应用。 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 同样含有可以发生氧化还原反应的 Fe^{2+} ,且与 FeSO_4 相比, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 Fe^{2+} 化学稳定性更高,因此 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以作为氧化还原添加剂提升碳基超级电容器的电化学性能。

本文以富含纤维素的废纸屑为碳源,利用 ZnCl_2 离子液体表面溶解技术形成胶状前驱体,然后分别在650、800、950℃下进行高温热解,制得具有三维多孔结构、高比表面积的多孔碳材料,对其进行形貌结构表征,并组装成三电极超级电容器,测试电化学性能。为了进一步提升超级电容器的电化学性能,在电解液中添加适量 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,研究该氧化还原添加剂对超级电容器电化学性能的提升作用。

1 实 验

1.1 生物质多孔碳的制备

将取自碎纸机中的废纸屑置于粉碎机中粉碎,粉碎后的废纸为棉絮状。将32 g ZnCl_2 溶解于14 mL蒸馏水中,加热充分搅拌溶液至溶液呈无色。称取4 g絮状废纸置于 ZnCl_2 离子液体中,充分捏合搅拌,由于样品中的纤维素等成分部分溶解于 ZnCl_2 离子液体中,得到具有弹性的胶状样品。将所得前驱体分别置于650、800、950℃条件下热解,升温速率为10℃/min,氮气流速为0.8 L/min,热解时间设置为2 h。最后,用10%盐酸和蒸馏水分别清洗热解后的样品,烘干,将所得样品分别命名为AC-650、AC-800、AC-950。

1.2 实验仪器

所用仪器如下:美国麦克仪器公司生产的全自动三站式比表面积与孔隙度分析仪、德国卡尔蔡司公司生产的Gemini 500型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、安徽科晶材料技术有限公司生产的OTP1200X型高温管式炉、上海辰华仪器有限公司生产的电化学工作站CHI760E、日本理学株式会社生产的X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、广州四探针科技有限公司生产的RTS-8型电阻率测试仪、HORIBA JOBIN YVON公司生产的显微共焦激光拉曼光谱仪、美国赛默飞世尔科技公司生产的ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)。

1.3 氧化还原电解液

将5.4 mL浓硫酸加入蒸馏水中并稀释至50 mL,加入15 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并用玻璃棒搅拌,待 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解后使用蒸馏水于100 mL容量瓶中定容。

1.4 工作电极的制备

分别将样品(AC-650/AC-800/AC-950)与聚四氟乙烯(黏结剂)、导电碳黑按照质量比48:6:6在乙醇溶液中均匀混合、研磨。将研磨后的浆状混合液均匀涂布在面积为1 cm²的铂网电极上,然后将其放入烘箱中,在105℃下烘干,作为工作电极。实验中使用的对电极为铂片电极(面积为1 cm²),参比电极为饱和甘汞电极。

1.5 电极的电化学测试

采用电化学工作站三电极测试系统进行多孔碳电极的恒电流充放电(galvanostatic charge-discharge, GCD)测试、循环伏安(cyclic voltam-

metry, CV)测试和循环稳定性测试。CV 测试的电位扫描范围设置为 $-0.2\sim 0.8$ V。

2 结果与讨论

2.1 生物质多孔碳的比表面积及孔径分布

生物质多孔碳 3 个样品的比表面积和孔结构参数见表 1 所列。

表 1 3 个样品的比表面积和孔结构参数

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
AC-650	1 070.8	1.27	6.07
AC-800	1 276.3	2.01	6.47
AC-950	1 102.0	1.79	6.27

3 个样品的氮气吸/脱附曲线与孔径分布曲线如图 1 所示。图 1a 中: p 为氮气分压; p_0 为吸附温度下,氮气的饱和蒸汽压。

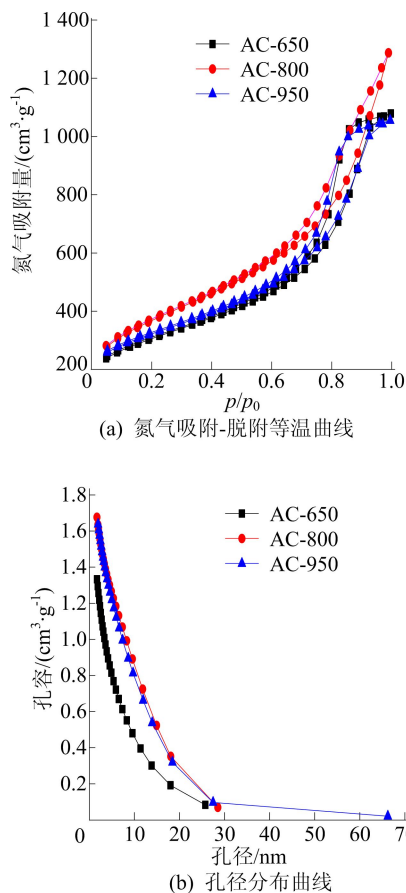


图 1 3 个样品的氮气吸附-脱附等温曲线与孔径分布曲线

从表 1 可以看出:随着热解温度升高,生物质多孔碳的比表面积先增加后降低;样品 AC-800 的比表面积最大,为 $1\,276.3\text{ m}^2/\text{g}$;样品 AC-800 还具有较高的总孔容($2.01\text{ cm}^3/\text{g}$),这有利于电

容器高比电容的形成。

从图 1a 可以看出,3 个样品的氮气吸附-脱附等温曲线中均含有滞后回环,滞后回环的存在表明各样品中均具有大量的介孔结构^[14]。从图 1b 可以看出,3 个样品的孔洞均呈有序排列,且均以介孔结构为主,同时含有少量的微孔。在电化学反应过程中,离子快速扩散过程主要受介孔结构影响,电荷储存过程主要受微孔结构影响,各样品丰富的多孔结构有利于提升材料的电化学性能^[15]。

2.2 生物质多孔碳的微观形貌

3 个样品的 SEM 图片如图 2 所示。

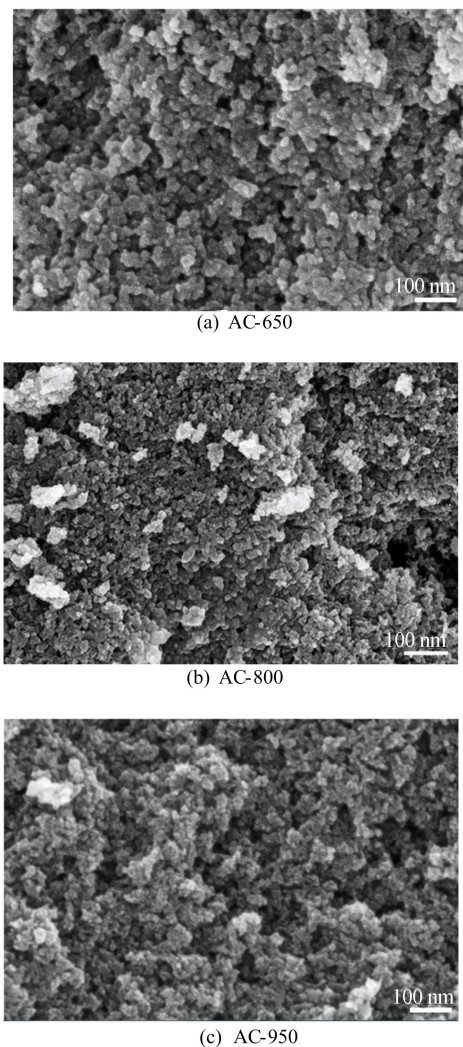


图 2 3 个样品的 SEM 图片

由图 2 可知,3 个样品均具有三维多孔结构,该结构对于电容器性能的提升可起到良好的作用。通过 SSD 法,絮状废纸中含有的纤维素部分溶解,形成三维多孔纤维骨架^[16-18],碳化后即形成具有丰富孔洞结构的三维多孔碳材料。从图 2 可以看出,样品 AC-800 具有丰富的孔洞结构,该多孔结构有利于电解液的扩散^[15]。

2.3 生物质多孔碳的 XRD 分析

3 个样品的晶体结构通过 XRD 测试表征,测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,在 24.3° 左右有 1 个明显的较宽的衍射峰,对应的是石墨的 (002) 晶面。与石墨的标准衍射峰位置 (26.6°) 相比,样品的衍射峰位置 (24.3°) 发生了明显的左移,表明通过 SSD 法制备的样品具有无定型性^[19]。

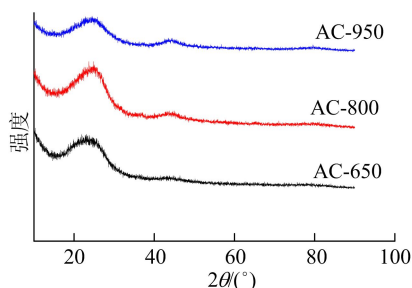


图 3 3 个样品的 XRD 谱图

2.4 生物质多孔碳的拉曼光谱分析

3 个样品的拉曼光谱图如图 4 所示。

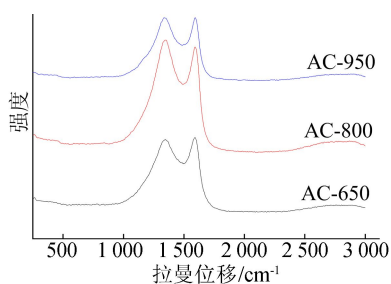


图 4 3 个样品碳的拉曼光谱图

从图 4 可以看出,各组样品的 D 峰与 G 峰分别处于 $1\ 335.4 \sim 1\ 351.3\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 590.9 \sim 1\ 594.0\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,D 峰与碳材料无序化程度、缺陷结构有关,G 峰则与碳材料的石墨化程度有关^[20]。3 个样品的 I_D/I_G 值分别为 0.98、1.06、1.00,表明随着温度升高,碳材料的缺陷含量先增加后减少。通过 SSD 法处理样品后,在 $800\ ^\circ\text{C}$ 下碳化制得的样品 AC-800 的缺陷含量最多。

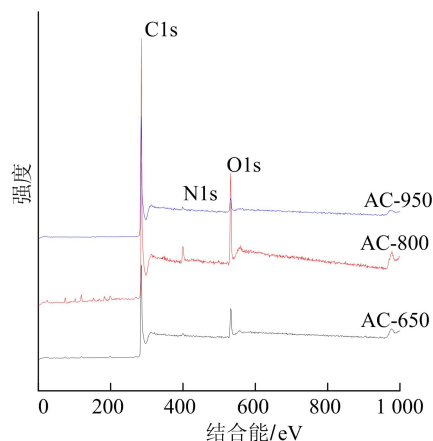
2.5 生物质多孔碳的 XPS 分析

3 个样品的 XPS 结果如图 5 所示。

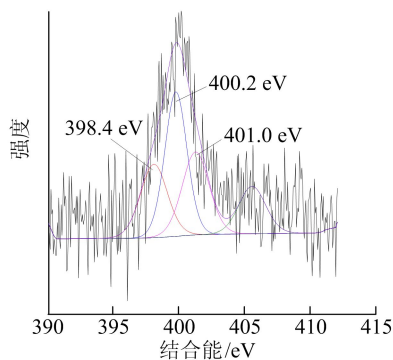
从图 5a 可以看出,3 个样品均含有 N、O 杂原子,表明多孔碳制备过程发生了原位掺杂。

XPS 分析结果表明,样品 AC-650、AC-800、AC-950 的 N 原子数比分别为 2.1%、5.1%、1.8%,样品 AC-800 的 N 原子数比明显高于其他 2 个样品。由图 5b~图 5d 可知,3 个样品的 N1s 窄谱图中,4 个峰分别对应吡啶结构氮 (398.4 eV)、吡咯结构氮 (400.2 eV)、石墨化氮 (401.0 eV)、氧化

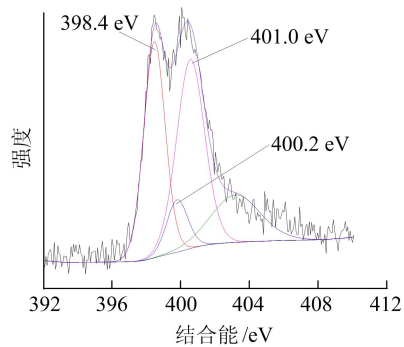
类氮^[21]。



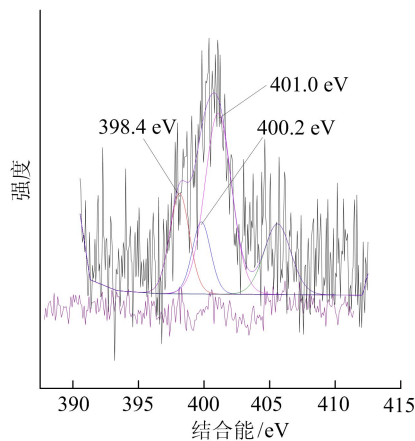
(a) 生物质多孔碳的 XPS 全谱



(b) 样品 AC-650 的 N1s 分析



(c) 样品 AC-800 的 N1s 分析



(d) 样品 AC-950 的 N1s 分析

图 5 3 个样品的 XPS 图谱

吡啶结构氮与吡咯结构氮有利于促进赝电容的产生,而石墨化氮有利于材料导电率的提高^[22]。

XPS 分析结果表明,相比于样品 AC-650、AC-950、AC-800 的吡啶结构氮、石墨化氮 N 原子数比最高,分别为 1.77%、2.04%。

2.6 电化学性能测试

2.6.1 GCD 测试

首先在 1 mol/L H_2SO_4 电解液中,对多孔碳电极进行电化学性能测试;然后为了进一步提升碳基超级电容器的电化学性能,选取 AC-800 电极为工作电极,在 1 mol/L H_2SO_4 电解液中添加 15 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,为了与 1 mol/L H_2SO_4 电解液中的 AC-800 电极相区别,将该电解液中的工作电极标记为 AC-800-15。AC-650、AC-800、AC-950、AC-800-15 的 GCD 曲线及比电容随电流密度变化曲线如图 6 所示。

由图 6a 可知:在电流密度为 1 A/g 时,AC-800 电极的比电容为 271 F/g;当电流密度增加至 10 A/g 时,其比电容为 221 F/g,即电容保持率为 81.5%。

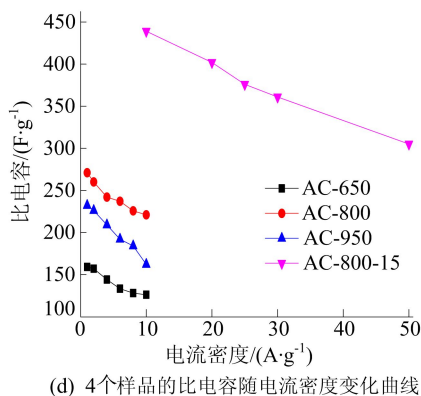
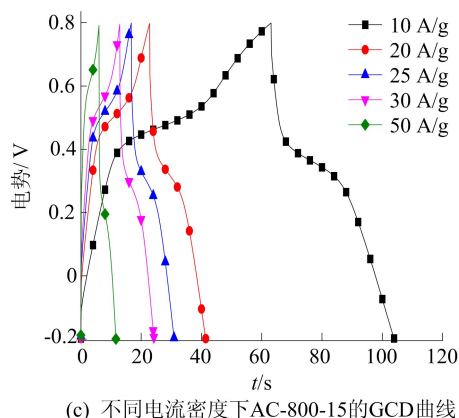
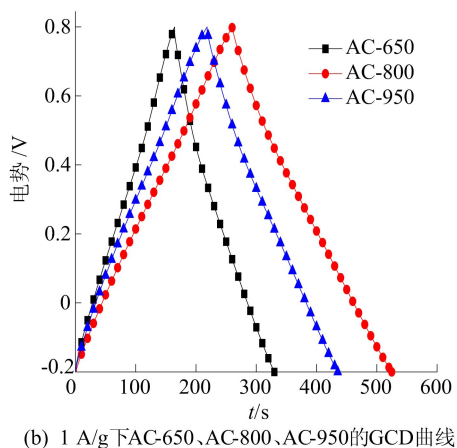
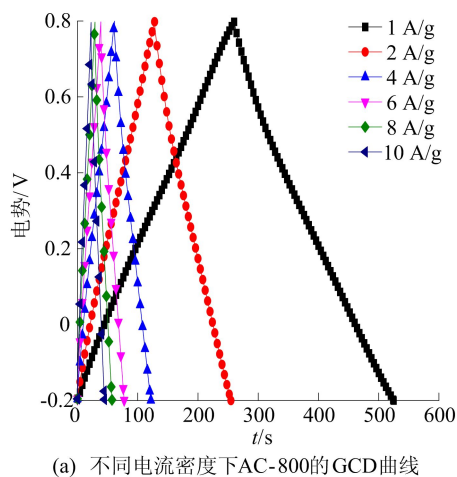


图 6 4 个样品的 GCD 曲线及比电容随电流密度变化曲线

由图 6b 可知:在 1 A/g 的电流密度下,AC-650 电极与 AC-950 电极的比电容分别为 159、232 F/g,低于 AC-800 电极的比电容,这是由于样品 AC-800 具有高比表面积、合适的孔径结构及较高的 N 原子数比,使 AC-800 电极表现出优异的电化学性能;3 个样品的 GCD 曲线形状均为理想的等腰三角形,说明各碳基超级电容器在电化学测试中具有双电层电容的特征。

由图 6c 可知,在不同电流密度(10~50 A/g)下,与 AC-800 电极的 GCD 曲线相比,AC-800-15 电极的 GCD 曲线呈现出明显的充/放电平台,这是由于 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 发生了氧化还原反应,产生了赝电容。充电过程中, Fe^{2+} 在正极发生氧化反应,失去 1 个电子生成 Fe^{3+} ;而 Fe^{3+} 在负极得到 1 个电子,发生还原反应生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 被多孔碳吸附,形成 $Fe_{(ads),x}^{2+}C_y$ 络合物,从而形成可以存储电荷的紧密的双电层^[23-24]。该碳基超级电容器中,法拉第赝电容的产生主要来源于 2 个方面:① Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 间的电化学反应;② 多孔碳对 NH_4^+ 、 H^+ 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 等离子较强的电吸附^[25]。由积分面积可计算出 AC-800-15 电极在 10 A/g 时的比电容为 439 F/g,远远大于 AC-800 电极在 10 A/g 下的比电容

221 F/g。电流密度为 50 A/g 时,AC-800-15 电极的比电容为 305 F/g,电容保持率为 69.5%。从图 6d 可以看出,各多孔碳电极的比电容随着电流密度增大而减小,且 AC-800 电极的比电容总是大于 AC-650 电极和 AC-950 电极。

生物质多孔碳样品的电阻率测试结果表明,样品 AC-650、AC-800、AC-950 的电导率值分别为 26.27、38.12、41.89 S/m,远高于商业活性炭 YP50(9 S/m)^[26] 和 RP20(5 S/m)^[27]。从样品 AC-650、AC-800、AC-950 的电导率值可以看出,随着热解温度升高,生物质多孔碳样品的电导率不断提高,导电性不断增强^[28]。本文以废纸为原材料,通过 SSD 法,最优工艺下制备出的多孔碳 (AC-800) 具有适宜的孔径结构、较高的比表面积与电导率,因此与其他生物质碳材料相比,其具有更强的电荷存储能力。不同生物质衍生的多孔碳的比电容对比见表 2 所列。

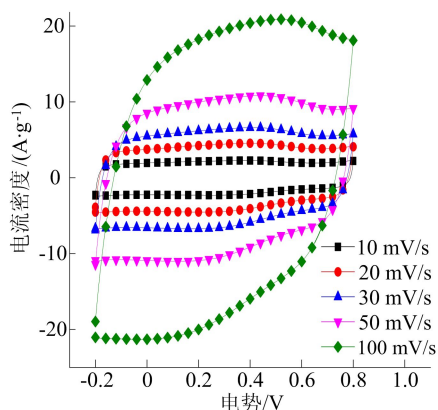
表 2 不同生物质衍生的多孔碳的比电容对比

原材料	电解液	比电容/ (F · g ⁻¹)	备注
松果	H ₂ SO ₄	185	文献[29]
木屑	H ₂ SO ₄	200	文献[30]
果核	H ₂ SO ₄	165	文献[31]
稻壳	H ₂ SO ₄	230	文献[32]
废纸	H ₂ SO ₄	271	本文
	H ₂ SO ₄ +六水合硫酸亚铁铵	439*	

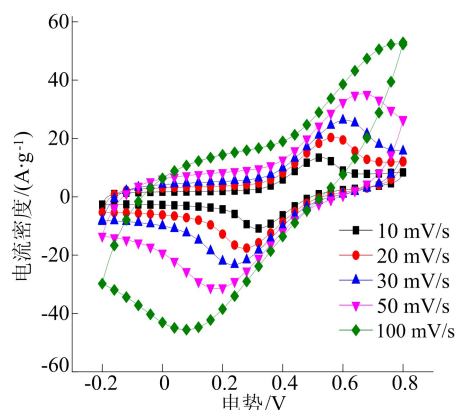
注: * 表示该结果是在 10 A/g 条件下。

2.6.2 CV 测试

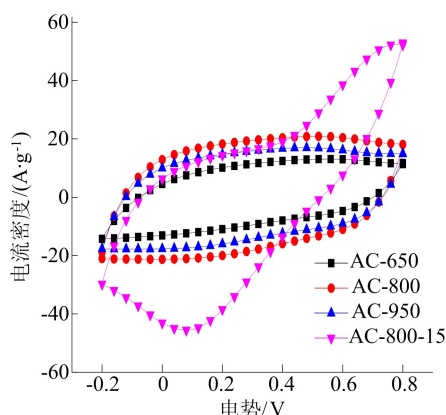
AC-650、AC-800、AC-950、AC-800-15 的 CV 曲线如图 7 所示。



(a) 不同扫速下 AC-800 的 CV 曲线



(b) 不同扫速下 AC-800-15 的 CV 曲线



(c) 100 mV/s 下 4 个样品的 CV 曲线

图 7 AC-650、AC-800、AC-950、AC-800-15 的 CV 曲线

由图 7a 可知,在 10~100 mV/s 扫描速度下,AC-800 电极的 CV 曲线积分面积随着扫描速度增加而增大。

从图 7b 可以看出,AC-800-15 电极在 10~100 mV/s 扫描速度下, CV 曲线在 0.5 V 左右出现氧化峰,在 0.3 V 左右出现还原峰,表明体系中发生可逆的氧化还原反应。

从图 7c 可以看出,在 100 mV/s 下,AC-800-15 电极的 CV 曲线面积显著大于其他多孔碳电极,表明 AC-800-15 电极的比电容最大。

2.6.3 循环稳定性测试

在电流密度为 10 A/g 时,对 AC-800 电极、AC-800-15 电极进行循环稳定性测试,测试结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出,AC-800 电极、AC-800-15 电极的电容保持率均随着循环数增加而减小。

循环数为 1 000 时,AC-800 电极的比电容为 199.6 F/g,电容保持率为 90.3%。AC-800-15 电极经过 1 000 次循环后,比电容为 413.4 F/g,电容保持率为 94.2%。

上述循环稳定性测试结果表明,AC-800 电

极、AC-800-15 电极均具有优异的循环稳定性。

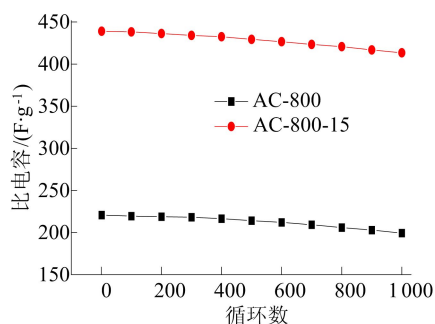


图 8 AC-800、AC-800-15 的循环效率曲线

3 结 论

(1) 在优化条件下制备的生物物质多孔碳具有较高的比表面积($1\ 276.3\ \text{m}^2/\text{g}$)和较高的孔容($2.01\ \text{cm}^3/\text{g}$)。电化学性能测试表明,基于最优工艺下多孔碳制备的碳基超级电容器具有良好的电化学性能。在电流密度为 $1\ \text{A/g}$ 时,碳基超级电容器的比电容为 $271\ \text{F/g}$;在电流密度为 $10\ \text{A/g}$ 时,碳基超级电容器的比电容为 $221\ \text{F/g}$,即电容保持率为 81.5% ,在电流密度为 $10\ \text{A/g}$ 下经过 $1\ 000$ 次循环后,其比电容仅下降 9.7% 。

(2) 在电解液中加入氧化还原添加剂 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后,在 $10\ \text{A/g}$ 的电流密度下,碳基超级电容器的比电容为 $439\ \text{F/g}$,电容器的电化学性能得到显著提升。电流密度为 $50\ \text{A/g}$ 时,碳基超级电容器的比电容为 $305\ \text{F/g}$,电容保持率为 69.5% 。在电流密度 $10\ \text{A/g}$ 下经过 $1\ 000$ 次循环后,其电容保持率为 94.2% ,表明该碳基超级电容器具有优异的循环稳定性。

[参 考 文 献]

- [1] GAN S Y, ZHONG L J, GAO L F. Electrochemically driven surface-confined acid/base reaction for an ultrafast H^+ supercapacitor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 1490-1493.
- [2] 唐琼,李合琴,张静,等.多孔碳碳化温度对锂硫电池性能的影响[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2017,40(4): 466-469,485.
- [3] 周玉,李凯楠,胡书春,等.反应温度对水热合成法制备 MnO_2 的晶型、形貌及超级电容性能的影响研究[J].化工新型材料,2020(7):175-180.
- [4] 芮保珍,施鹰,谢建军,等.真空浸渍法制备生物物质炭/石墨烯复合电极及其充放电性能研究[J].现代化工,2019, 39(12):145-149.
- [5] 张涛,孙友谊,刘亚青.静电纺丝法制备壳聚糖/聚乙烯醇基复合碳纳米纤维及其电化学性能[J].材料导报,2019, 33(增刊2):516-520.
- [6] NISHINO T, ARIMOTO N. All-cellulose composite prepared by selective dissolving of fiber surface[J]. Biomacromolecules, 2007, 8: 2712-2716.
- [7] 吕昂,张俐娜.纤维素溶剂研究进展[J].高分子学报, 2007(10):937-944.
- [8] SEN S, LOSEY B P, GORDON E E, et al. Ionic liquid character of zinc chloride hydrates define solvent characteristics that afford the solubility of cellulose[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(6): 1134-1141.
- [9] LIU Y, SHI Z J, GAO Y F, et al. Biomass-swelling assisted synthesis of hierarchical porous carbon fibers for supercapacitor electrodes [J]. Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 28283-28290.
- [10] 王永芳,左宋林.含磷活性炭作为双电层电容器电极材料的电化学性能[J].物理化学学报,2016,32(2):481-492.
- [11] YU H J, FAN L Q, WU J H, et al. Redox-active alkaline electrolyte for carbon-based supercapacitor with pseudocapacitive performance and excellent cyclability[J]. RSC Advances, 2012, 2: 6736-6740.
- [12] SENTHILKUMAR S T, KALAI SELVAN R, LEE Y S, et al. Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 1086-1095.
- [13] LI Q, LI K X, SUN G H, et al. A new kind of redox electrolyte electrochemical capacitor system[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(12): 1445-1450.
- [14] 马培勇,王田,武晋州,等.响应面法优化制备塑料锯末活性炭[J].过程工程学报,2019,19(2):377-386.
- [15] HU W, XU D, SUN X N, et al. Template synthesis of nitrogen-doped carbon nanosheets for high-performance supercapacitors improved by redox additives[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 8630-8640.
- [16] ZHANG J M, MOUSAVI Z, SOYKEABKAEW N, et al. All-aramid composites by partial fiber dissolution[J]. Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 919-926.
- [17] ZHANG J M, MOUSAVI Z, SOYKEABKAEW N, et al. Effects of surface-dissolution process multivariables on the morphology, mechanical properties, and crystallization of all-aramid composites [J]. Polymer Composite, 2018, 39: 3307-3316.
- [18] ZHANG J M, PEIJS T. All-aramid composites by partial fiber dissolution in mixed solvents[J]. Polymer Composite, 2018, 39: 3013-3021.
- [19] LI Z Q, LU C J, XIA Z P, et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon[J]. Carbon, 2007, 45: 1686-1695.
- [20] TUINSTRAL F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite [J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53: 1126-1130.
- [21] ZHOU J, LI W, ZHANG Z S, et al. Carbon dioxide adsorption performance of N-doped zeolite Y templated carbons

- [J]. RSC Advances, 2012, 2: 161-167.
- [22] YANK B, YU C X, YU Q N, et al. N-doped carbon xerogels as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution [J]. RSC Advances, 2015, 5: 7182-7191.
- [23] CONWAY B E, BIRSS V, WOJTOWICZ J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 1997, 66: 1-14.
- [24] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 等. 多孔炭的纳米结构及其解析 [J]. 化学进展, 2001, 13(1): 10-18.
- [25] FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. Carbon, 2001, 39: 937-950.
- [26] LU Y H, ZHANG S L, YIN J M, et al. Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors [J]. Carbon, 2017, 124: 64-71.
- [27] ZHANG L, ZHANG F, YANG X, et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1408.
- [28] KENNEDY L J, VIJAYA J J, SEKARAN G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91: 471-476.
- [29] RAJESH M, MANIKANDAN R, PARK S, et al. Pinecone biomass-derived activated carbon: the potential electrode material for the development of symmetric and asymmetric supercapacitors [J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44: 8591-8605.
- [30] SEVILLA M, DIEZ N, FERRERO G A, et al. Sustainable supercapacitor electrodes produced by the activation of biomass with sodium thiosulfate [J]. Energy Storage Materials, 2019, 18: 356-365.
- [31] HUANG C C, PUZUY A M, SUN T, et al. Capacitive behaviours of phosphorus-rich carbons derived [J]. Electrochimica Acta, 2014, 137: 219-227.
- [32] LEBEDEVA M V, YELETSKY P M, AYUPOV A B, et al. Micro-mesoporous carbons from rice husk as active materials for supercapacitors [J]. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2015, 4: 20.

(责任编辑 张淑艳)

(上接第 161 页)

- [2] BOUZAKIS K D, LILI E, MICHAELIDIS N, et al. Manufacturing of cylindrical gears by generating cutting processes: a critical synthesis of analysis methods [J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2008, 57(2): 676-696.
- [3] TIAN X Q, HAN J, XIA L. A new electronic gearbox for gear hobbing machines [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2016, 230(5): 923-933.
- [4] 史勇, 王生泽. 斜齿非圆齿轮滚齿加工过程仿真研究 [J]. 机械设计, 2015, 32(4): 19-25.
- [5] 王亚洲, 胡赤兵, 邬再新, 等. 非圆齿轮齿距误差分析研究 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(6): 7-10.
- [6] TIAN X Q, WU Y, HAN J, et al. Online estimate and compensation of the gear machining error based on electronic gearbox cross-coupling controller [J]. Forschungim Ingenieurwesen, 2019, 83(3): 691-705.
- [7] TIAN X Q, HAN J, XIA L. Precision control and compensation of helical gear hobbing via electronic gearbox cross-coupling controller [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2015, 16(4): 797-805.
- [8] 庄磊. 电子齿轮箱关键控制技术及其应用研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2001.
- [9] 高婷, 韩江, 李大柱, 等. 椭圆族齿轮精度标准建立与偏差测量模型研究 [J]. 机械传动, 2015, 39(9): 11-14.
- [10] 吴路路, 韩江, 田晓青, 等. 无偏差最小二乘法伺服控制系统参数辨识 [J]. 中国机械工程, 2016, 27(1): 109-113.
- [11] ERKORKMAZ K, ALTINTAS Y. High speed CNC system design. Part II: modeling and identification of feed drives [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2001, 41(10): 1487-1509.

(责任编辑 胡亚敏)