

石墨质多孔炭的制备及其双离子电容储能机理

展长振^{1,3}, 曾晓婕², 吕瑞涛^{1,2}, 沈洋¹, 黄正宏^{1,2,*}, 康飞宇^{1,2}

(1. 清华大学 材料学院 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

2. 清华大学 材料学院 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084;

3. 北京蒙京石墨新材料科技研究院有限公司, 北京 101318)

摘 要: 作为锂离子电池和超级电容器的结合, 锂离子电容器由于兼备电池和电容器的优点而受到了广泛关注。然而因其正极双电层电容行为的储能机理, 锂离子电容器的能量特性受到了较大的限制。因此, 为了从根本上增强锂离子电容器正极材料性能, 本研究提出了双离子电容器的储能机理。以柠檬酸钾/镁/铁为原料, 合成了兼备石墨质结构与层次化多孔结构的石墨质多孔炭, 并以其为正极材料, 实现了兼具锂离子电容器正极离子吸附行为与双离子电池正极阴离子插层行为的双离子电容储能。由于石墨质多孔炭结构中石墨质结构在高电位下由阴离子插层反应贡献的额外平台容量以及对于材料导电性的增强, 石墨质多孔炭正极材料的能量特性明显超过多孔炭及人造石墨正极, 实现了从储能机理的层面的器件性能增强。

关键词: 双离子电容; 石墨质多孔炭; 锂离子电容器; 双离子电池; 柠檬酸盐

中图分类号: TQ127.1^{†1}

文献标识码: A

1 前言

近些年, 随着电动汽车的飞速发展以及便携移动电子设备的普及, 人们对于兼备长续航(高能量密度)、快速充放电(高功率密度)与长寿命(高循环稳定性)的储能器件的需求日益凸显。在这种需求之下, 将锂离子电池的元素与超级电容器的元素整合在同一器件当中的锂离子电容器应运而生, 期望其兼备锂离子电池与超级电容器的优势^[1-3], 同时具备高的能量密度、功率密度和循环稳定性。

锂离子电容器由锂离子电池一极和超级电容器一极共同构成。电池一极在充放电过程中发生法拉第反应实现储能^[2], 因此需要材料具有较高的比容量以及较低的反应电位。常用的电极材料包括石墨^[4]、无定型炭^[5]、钛酸锂^[6]、金属氧化物^[1]等锂离子电池负极材料。电容器一极在充放电过程中发生离子的表面吸附反应实现储能, 因此需要正极材料具备高的比表面积, 好的导电性以及和电解液较好的浸润性^[3, 7-8], 常见的正极材料为活性炭^[9]、石墨烯^[10]、碳纳米管^[11]等多孔炭材料。

锂离子电容器的正极材料相对于电池材料容量一般较低, 研究者们已从孔结构及表面化学

状态等多方面对多孔炭材料做出了改性^[12], 进一步增强其容量与导电性, 然而受限于正极材料双电层吸附储能的机理, 锂离子电容器的能量密度整体依旧较低, 极大地限制其广泛应用与发展。

由此, 本研究提出了结合锂离子电容器正极吸附储能与双离子电池正极阴离子插层储能的双离子电容器储能机理, 从机理层面进一步增强锂离子电容器正极材料的性能。双离子电池在充放电过程中, 石墨正极材料通过阴离子的插层与脱出反应实现储能^[13], 与锂离子电容器在器件结构、离子迁移方式、负极材料的反应机理等方面有着极高的相似度。当器件充电时, 两种器件电解液中的阳离子均在电场的作用下向负极迁移, 并最终与负极材料发生法拉第反应; 阴离子均在电场力的作用下向正极迁移。而锂离子电容器与双离子电池在内部反应过程上的差异仅在于阴离子迁移到正极材料之后。锂离子电容器中, 阴离子会吸附在多孔正极的表面, 形成物理双电层结构, 实现能量的存储; 而在双离子电池中, 阴离子会直接与正极的石墨发生法拉第反应, 嵌入到石墨层间实现储能^[14]。锂离子电容器与双离子电池正极反应机理的不同也在反应电位区间上得到体现: 锂离子电容器中依靠双电层机理储能的正极材料在较宽范围电位范围

收稿日期: 2019-04-26; 修回日期: 2022-10-25

通讯作者: 黄正宏, 博士, 教授. E-mail: zhhuang@tsinghua.edu.cn

作者简介: 展长振, 博士. E-mail: zhanchangzhen@sina.com

内^[2-3],呈现出线性的恒流充放电曲线;双离子电池正极嵌入反应的电位较窄并且在较高电位^[14-15],呈现出明显的平台型恒流充放电曲线。相似的器件结构,不同的正极反应机理为实现锂离子电池与双离子电池的结合提供了可能性。

实现锂离子电池与双离子电池相结合的双离子电容储能机理,关键在于器件的正极材料。对于锂离子电池正极而言,需要电极材料具有发达的孔结构实现大量离子的吸附^[1];而对于双离子电池而言,要求正极具有较高的石墨化程度^[13,16],但晶态的石墨质炭难以造孔。

本研究采用3种柠檬酸盐为原料,通过一步热处理的方法合成了兼备层次化孔结构与局域石墨质结构的石墨质层次孔炭。由于石墨质层次孔炭中丰富的孔结构可提供大量的离子吸附位点,其作为正极材料,较宽的电位范围内,可以表现出与锂离子电池正极相同的双电层电容储能行为;而当电位上升到较高水平时,石墨质层次孔炭中的石墨质区域发挥作用,实现阴离子插层储能,贡献部分额外的平台容量。两种不同的储能机理可在电化学表征中被观察到,同时由于石墨质多孔炭结构中石墨质结构对于材料导电性的增强以及高电位下由阴离子插层反应贡献的额外平台容量,正极材料的能量密度得到了极大的增强,展现出作为高性能双离子混合电容器正极材料的潜能。

2 实验

2.1 实验原料

柠檬酸钾、柠檬酸镁、柠檬酸铁,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;人造石墨:分析纯,深圳市科晶智达科技有限公司。

2.2 样品的制备

采用常见的食品添加剂柠檬酸盐(钾/镁/铁)为原料。在热处理过程中,柠檬酸跟阴离子可作为碳源,柠檬酸钾中的钾离子可作为在高温处理过程中活化剂,因此柠檬酸钾一步热处理可通过自活化的过程得到多孔炭材料^[17];柠檬酸镁中的镁离子在热处理过程中会形成氧化镁,并作为硬模板,因此可合成与柠檬酸钾衍生多孔炭孔结构不同的多孔炭^[18],而柠檬酸铁中的铁元素在热处理过程中会成为催化石墨化催化剂,引入部分的石墨质结构^[19]。因此将柠檬酸钾、柠檬酸镁、柠

檬酸铁3种常见的柠檬酸盐混合后热处理一步得到柠檬酸盐基石墨质多孔炭,并通过调整3者的比例调控石墨质多孔炭的微观结构。

柠檬酸钾与柠檬酸镁各自热处理均可得到孔结构分布不同的多孔炭材料。为了确定柠檬酸钾与柠檬酸镁二者的比例,分别制备了柠檬酸钾与柠檬酸镁衍生多孔炭。将1g柠檬酸钾,1g柠檬酸镁分别在Ar气氛下,800℃热处理1h,得到的产物经HCl清洗去除产物中的金属阳离子,再经数次去离子水的清洗使得产物pH值接近7,烘干后得到柠檬酸钾衍生多孔炭命名为PC-K,柠檬酸镁衍生多孔炭命名为PC-Mg。将2g柠檬酸钾与0.5g柠檬酸镁充分混合,采用与上述相同方法得到柠檬酸盐基多孔炭,命名为PC-KMg;将2g柠檬酸钾、0.5g柠檬酸镁、0.5g柠檬酸铁充分混合后,采用上述相同方法得到柠檬酸盐基石墨质多孔炭,命名为Citrate-PGC。

2.3 材料的测试表征

使用扫描电子显微镜(SEM,蔡司Merlin)表征合成的炭材料的表面形貌。用透射电子显微镜(TEM, JEM2100F)观测样品的微观形貌结构、晶体结构以及孔隙结构。使用X射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance, 入射X射线为铜元素K α 线,波长0.154 06 nm)表征材料的晶体结构。N₂吸附/脱附测试(Bel Belsorp-Mini)通过测试样品在低温下N₂的等温吸附/脱附曲线来测量材料的比表面积与孔结构等信息。材料的比表面积由Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算得到,孔径分布由密度泛函理论Density Function Theory(DFT)计算得到。

2.4 器件的组装与测试

将电极材料与黏结剂偏聚氟乙烯(PVDF)和导电炭黑以75:15:10的比例均匀混合,并加入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂搅拌均匀得到浆料。将上述浆料均匀地涂敷在铝箔上,120℃真空干燥12h。上述涂有活性物质的铝箔经冲片制备为直径12mm的样品极片,每个极片上的活性物质负载约为2mg。以上述极片为正极,金属锂为负极,1 mol L⁻¹ Li-TFSI(bis(trifluoromethylsulfonyl)amine lithium salt)的BMIm-TFSI(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)溶液为电解液,组装2032型扣式电池进行电化学测试。采用Arbin-BT2000型恒流充放电仪对器件进行恒流充放电测试,采用Claix VSP-

300 型电化学工作站对器件进行循环伏安测试。

3 结果与讨论

3.1 材料的结构分析

图 1 为柠檬酸钾衍生多孔炭 PC-K 与柠檬酸镁衍生多孔炭 PC-Mg 的 SEM 照片。可以看出 PC-K 受到碱活化过程的刻蚀作用的影响, 显示出片层状的微观结构, 片径为 1 ~ 3 μm; 而 PC-Mg 显示出不定型的颗粒状结构。

图 2(a) 显示了 PC-K 与 PC-Mg 样品的 N₂ 吸附/脱附等温线。PC-K 样品显示出 I 型吸附曲线, 同时带有一个微弱的 H4 型回滞环, 较低相对压力 ($p/p_0 < 0.01$) 下吸附量的陡增来自于 PC-K 丰富的微孔结构, 微弱的 H4 回滞环来源于少量中孔的存在^[19-20], PC-K 样品的比表面积达到 1 429 m² g⁻¹; PC-Mg 样品显示出 IV 型吸附曲线, 除了低相对压力所贡献的部分微孔之外, 还分布有一定量的中孔和大孔, 因为样品的微孔比例相对较小, 其比表面积也相对较低, 为 1 000 m² g⁻¹。

PC-K 与 PC-Mg 样品的孔径分布曲线如

图 2(b) 所示, PC-K 样品的孔径主要以分布在 0.7、1 nm 附近的微孔为主, 同时伴有少量的分布在 2.2 nm 附近的中孔。PC-Mg 样品具有一定的 1.4 nm 左右的微孔, 同时伴随丰富的孔径在 3 ~ 12 nm 的中孔结构。PC-K 丰富的微孔可以提供较大的比表面积用于离子的吸附, 实现高的比电容; PC-Mg 样品丰富的中孔可以提供离子缓冲区域以及离子的快速传输通道。因此本研究中随后将原料柠檬酸钾与柠檬酸镁以 4 : 1 的比例混合, 用于一步制备具有优化层次孔结构的多孔炭材料, 即 PC-KMg; 在以上比例的原料中再混入 20% 的柠檬酸铁, 作为催化石墨化的催化剂来源, 用于合成柠檬酸盐基石墨质多孔炭, 即 Citrate-PGC。

图 3 为 PC-KMg 与 Citrate-PGC 样品的 TEM 照片。从图 3(a) 可以看出, PC-KMg 样品中没有观察到明显的晶格条纹, 证明其晶体结构主要以无定型炭为主; 而从图 3(b) 可以看出 Citrate-PGC 样品中同时观察到了无定型炭结构与石墨质结构晶格条纹^[21], 证实了原料中引入柠檬酸铁引入

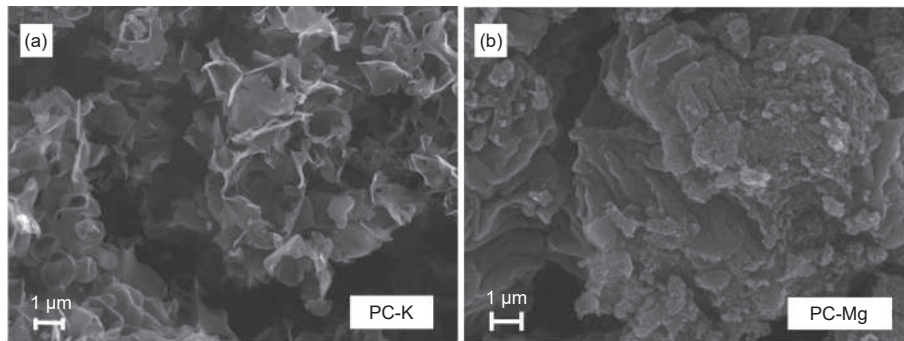


图 1 (a) PC-K 与 (b) PC-Mg 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) PC-K and (b) PC-Mg

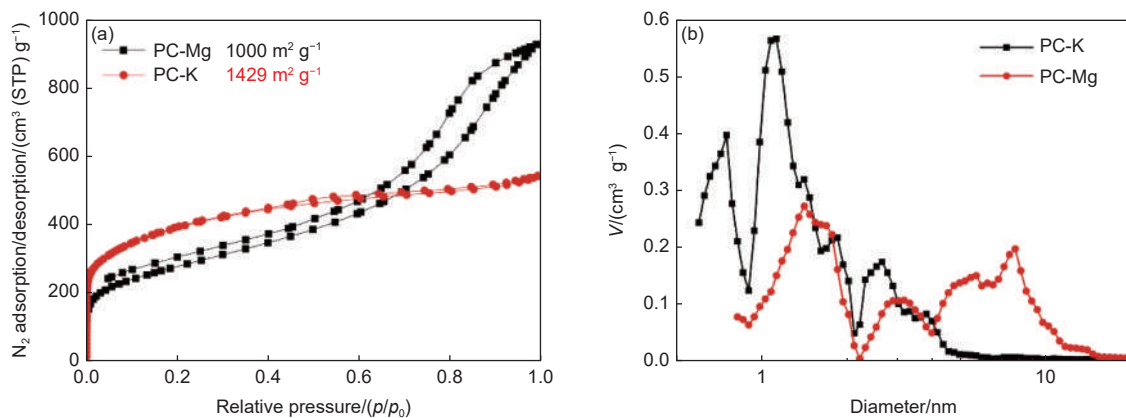


图 2 PC-K 与 PC-Mg 样品的 (a) 氮气吸附/脱附等温线及 (b) 对应的孔径分布

Fig. 2 (a) N₂ adsorption/desorption isotherms and (b) the corresponding pore-size distributions of PC-K and PC-Mg

的局部催化石墨化效果。

Citrate-PGC 样品的区域石墨质结构可通过 X 射线衍射的结果进行进一步验证, PC-KMg 与 Citrate-PGC 的 X 射线衍射图谱见图 4。如图 4(a) 所示, PC-KMg 样品在 43° 附近有一个“馒头”峰, 对应的无定型炭(100)晶面的无序碳层的反射峰^[22], 验证了其无定型炭的晶体结构。在低角度范围图谱有较高的隆起, 主要由于材料中大量的微孔所致^[18, 22]。Citrate-PGC 的 X 射线衍射图谱在 PC-KMg 的基础之上, 额外出现了 26.4° 与 43.7° 的两个尖锐峰, 对应的是高度结晶的石墨质结构的(002)晶面与(100)晶面衍射结果^[23-24], 证实了 Citrate-PGC 中含有部分石墨晶态结构。

对 PC-KMg 与 Citrate-PGC 进行了氮气吸附/脱附测试, 用于表征其孔结构, 得到的吸附/脱附等温线见图 5。由于催化石墨化过程是对炭材料晶体结构的一个有序化进程, 而通过化学活化对炭材料造孔是一个无序化过程, 因此催化石墨化过程对于炭材料的化学活化造孔过程有一定的抑制作用^[25], 因此柠檬酸铁的引入引起了最终样品吸附量的下降, 比表面积从 PC-KMg 的 $1\ 308$

下降为 $404\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ 。Citrate-PGC 样品的孔径分布图见图 6, 样品的比表面积出现下降, 但 Citrate-PGC 样品展现出了优异的层次化的孔结构, 孔结构主要由分布在 0.66 与 $1.39\ \text{nm}$ 附近的微孔及 2.82 和 $3.89\ \text{nm}$ 附近的中孔, 层次化的孔结构有利于其作为锂离子电容器正极材料的电容性能。

3.2 电化学性能

为了探究正极材料的电化学性能以及双离子储能机理, 将正极材料与金属锂组装为半电池进行电化学表征。图 7(a) 为人造石墨(AG)、多孔炭(PC-KMg)与柠檬酸盐基石墨质多孔炭(Citrate-PGC)作为正极材料在 $1.0 \sim 5.0\ \text{V}$ (vs. Li/Li^+) 电位区间下, 在 $0.1\ \text{A}\ \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的恒流充放电曲线。可以观察到 AG 样品展现出了典型的双离子电池的平台型恒流充放电曲线, 在充电过程中, 曲线在 $4.5 \sim 5.0\ \text{V}$ 出现平台, 对应阴离子嵌入到石墨层间; 放电时在 $4.0 \sim 4.5\ \text{V}$ 出现平台, 对应阴离子从石墨层间脱出^[13-14], 在非平台电压范围几乎没有贡献容量。PC-KMg 样品在较宽电压范围内均展现出接近线性的充放电曲线, 表现出纯电容行为的储能机理。对比 PC-

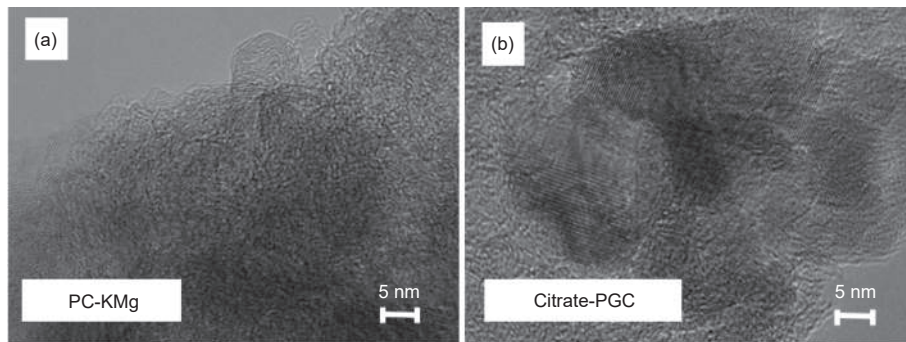


图3 (a) PC-KMg 与(b) Citrate-PGC 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of (a) PC-KMg and (b) Citrate-PGC

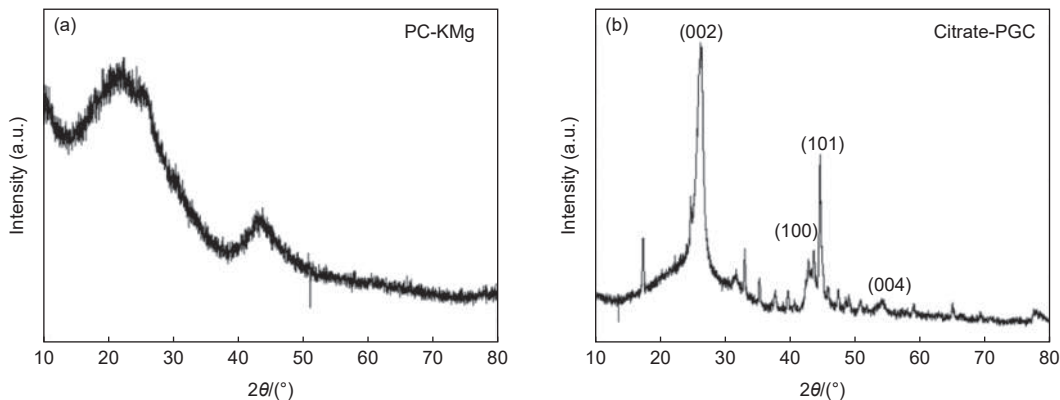


图4 (a) PC-KMg 与(b) Citrate-PGC 的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of (a) as-prepared PC-KMg and (b) Citrate-PGC

KMg 与 Citrate-PGC 的充放电曲线可以发现, 放电过程中, 在 1.0 ~ 4.0 V 的电位区间, 二者放电曲线几乎平行, 说明了 PC-KMg 和 Citrate-PGC 样品的电容行为储能性能几乎相同, Citrate-PGC 作为正极材料的电容行为所储存的能量未受到影响。而在 4.0 ~ 5.0 V 的电压区间, Citrate-PGC 展现出的放电容量明显高于 PC-KMg。这主要有两点原因: (1) 材料中石墨质结构具有更好的导电性, 在材料内部形成了优异的导电网络, 减小了体系的内阻, 从而降低了电压降, 增强了高电压区间的容量; (2) 如图 7(a) 所示, 在高电位区间, 材料中的局域石墨质结构发生了阴离子插层反应, 从而贡献了一定的阴离子嵌入/脱嵌带来的额外平台容量。

为了进一步探究 Citrate-PGC 正极的储能机理, 对 PC-KMg 和 Citrate-PGC 样品进行了循环伏安测试, 两个样品的循环伏安曲线如图 7(b) 所示。PC-KMg 显示出类矩形的循环伏安曲线, 验证了其纯电容储能行为。Citrate-PGC 在 PC-

KMg 曲线的基础上在 4.5 ~ 5.0 V 以及 4.0 ~ 4.5 V 出现了一对额外的氧化还原峰, 对应阴离子在高电位与石墨质多孔炭中局域的石墨质结构发生了嵌入和脱出反应, 与图 7(a) 中的充放电曲线结果一致, 验证了 Citrate-PGC 实现了结合锂离子电容器正极与双离子电池正极的双离子电容储能机理。

根据储能器件贡献的能量密度公式^[1]:

$$E = \int(UQ)/m \tag{1}$$

可知, 器件能量密度由器件的电压窗口 U 以及储存的电量 Q 共同决定, 由于双离子电容储能机理不仅对正极材料的比容量产生了增强, 同时还改变了充放电曲线的形状, 因此很难单独用材料的比容量衡量正极材料性能的增强。为了更为直观地对比并衡量双离子电容储能机理对于正极材料性能的增强作用, 测试了 Citrate-PGC、PC-KMg 以及 AG 样品的单电极能量密度(基于正极活性物质质量)。图 8 为 3 种材料的 0.1 A g⁻¹ 电

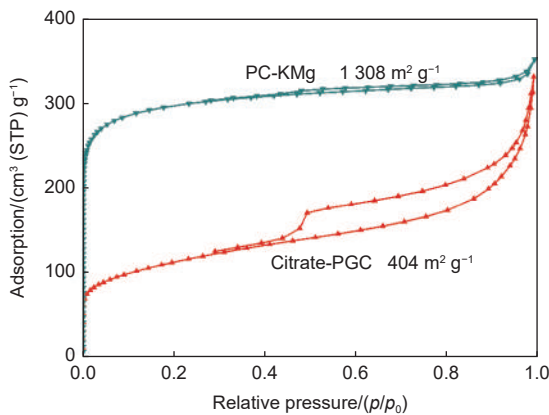


图 5 PC-KMg 与 Citrate-PGC 的氮气吸附/脱附等温线

Fig. 5 N₂ adsorption/desorption isotherms of PC-KMg and Citrate-PGC

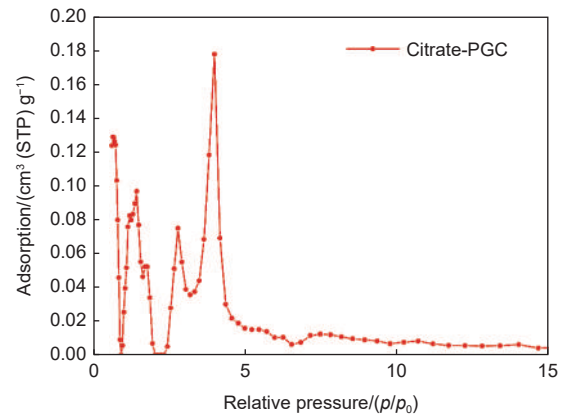


图 6 Citrate-PGC 样品的孔径分布

Fig. 6 Pore-size distributions of Citrate-PGC

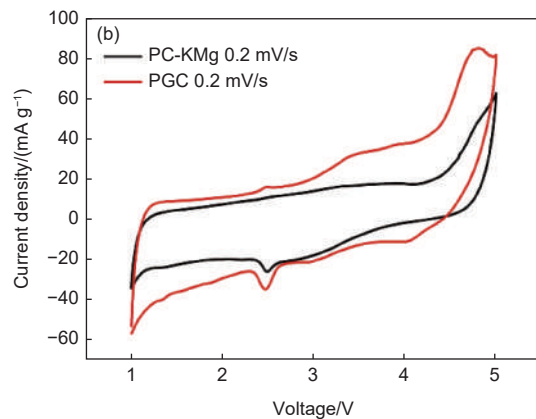
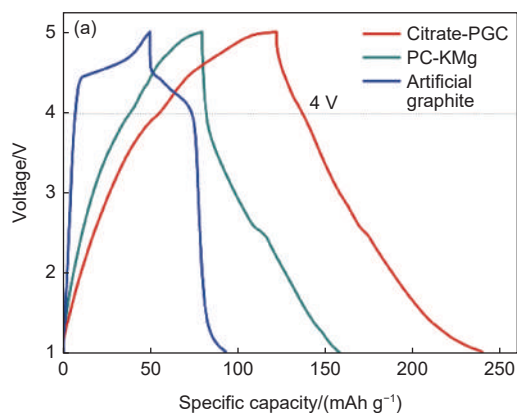


图 7 正极材料的(a)恒流充放电曲线及(b)循环伏安曲线

Fig. 7 (a) Galvanostatic charge/discharge and (b) cyclic voltammetry curves of the positive electrode materials

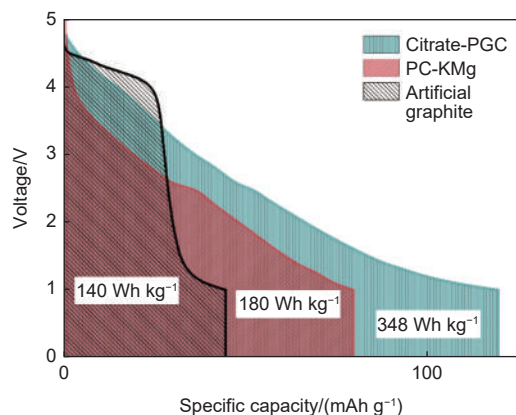


图8 正极材料的恒流放电曲线及能量特性

Fig. 8 Galvanostatic discharge curves and energy performance of the positive electrode materials

流密度下的恒流放电曲线,根据公式(1)可知阴影部分面积即为正极材料贡献的能量密度,可以观察到,由于石墨质多孔炭中阴离子插层反应贡献的额外容量,Citrate-PGC相对于PC-KMg,放电比容量从79提升到了120 mAh g⁻¹,同时额外的容量来自于阴离子插层所贡献的高电压区间平台容量,因此极大地增强了正极材料所输出的能量密度。Citrate-PGC正极材料表现出了348 Wh kg⁻¹的能量密度,明显高于PC-KMg多孔炭正极表现出的180 Wh kg⁻¹以及AG人造石墨正极表现出的140 Wh kg⁻¹,证实了柠檬酸盐基石墨质多孔炭所展现出的双离子电容储能机理对于正极材料性能突出的增强作用。

4 结论

锂离子电容器与双离子电池在器件结构、离子迁移方式、负极材料的反应机理等方面有着极高的相似度,仅在正极材料的储能机理上存在差异。因此,本研究提出了结合锂离子电容器正极吸附储能与双离子电池正极阴离子插层储能的双离子电容储能机理,并以柠檬酸盐为原料合成兼备石墨质结构与层次化多孔结构的石墨质多孔炭为正极材料,实现了该双离子电容储能机理。由于石墨质多孔炭材料中石墨质结构对于材料导电性的增强以及高电位下由阴离子插层反应贡献的额外平台容量,柠檬酸盐基石墨质多孔炭正极材料的电化学性能相对于多孔炭正极材料和石墨正极材料都得到了极大的增强,展现出作为高性能双离子混合电容器正极材料的潜能。

致谢

感谢国家自然科学基金(52202040, 52172047),内蒙古自治区科技兴蒙合作引导项目(2021CG0014)资助。

Date availability statement

The data supporting the findings of this study are openly available in Science Data Bank at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00125.00010> or <https://resolve.pid21.cn/31253.11.sciencedb.j00125.00010>.

参考文献

- [1] Wang H, Zhu C, Chao D, et al. Nonaqueous hybrid lithium-ion and sodium-ion capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1702093.
- [2] Li B, Zheng J, Zhang H, et al. Electrode materials, electrolytes, and challenges in nonaqueous lithium-ion capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705670.
- [3] Han D, Zhang J, Weng Z, et al. Two-dimensional materials for lithium/sodium-ion capacitors[J]. *Materials Today Energy*, 2019, 11: 30-45.
- [4] Park C M, Jo Y N, Park J W, et al. Anodic performances of surface-treated natural graphite for lithium ion capacitors[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2014, 35(9): 2630-2634.
- [5] Zhang J, Liu X, Wang J, et al. Different types of pre-lithiated hard carbon as negative electrode material for lithium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 187: 134-142.
- [6] Kim H, Park K Y, Cho M Y, et al. High-performance hybrid supercapacitor based on graphene-wrapped Li₄Ti₅O₁₂ and activated carbon[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(1): 125-130.
- [7] Xu F, Xu H, Chen X, et al. Radical covalent organic frameworks: A general strategy to immobilize open-accessible polyradicals for high-performance capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(23): 6814-6818.
- [8] Liang Y, Zhang W, Wu D, et al. Interface engineering of carbon-based nanocomposites for advanced electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(14): 1800430.
- [9] Xia Q Y, Yang H, Wang M, et al. High energy and high power lithium-ion capacitors based on boron and nitrogen dual-doped 3D carbon nanofibers as both cathode and anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(22): 1701336.
- [10] 苏方远, 谢莉婧, 孙国华, 等. 石墨烯在电化学储能过程中理论研究进展[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(4): 363-377. (Su F Y, Xie L J, Sun G H, et al. Theoretical research progress on the use of graphene in different electrochemical processes[J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(4): 363-377.)
- [11] Zhao X, Johnston C, Grant P S. A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide/carbon nanotube composite anode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009,

- 19(46): 8755-8760.
- [12] Han P, Xu G, Han X, et al. Lithium ion capacitors in organic electrolyte system: Scientific problems, material development, and key technologies[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): 1801243.
- [13] Zhang X, Tang Y, Zhang F, et al. A novel aluminum-graphite dual-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(11): 1502588.
- [14] Seel J A, Dahn J R. Electrochemical intercalation of PF_6 into graphite[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(3): 892-898.
- [15] Li W H, Ning Q L, Xi X T, et al. Highly improved cycling stability of anion de-/intercalation in the graphite cathode for dual-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(4): 1804766.
- [16] Wang M, Tang Y. A review on the features and progress of dual-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19): 1703320.
- [17] Zhou Q Q, Chen X Y, Wang B. An activation-free protocol for preparing porous carbon from calcium citrate and the capacitive performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 158: 155-161.
- [18] Yu X, Zhao J, Lv R, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon nanosheets with hierarchical porosity for high performance supercapacitors and lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(36): 18400-18405.
- [19] Yu X, Deng J, Zhan C, et al. A high-power lithium-ion hybrid electrochemical capacitor based on citrate-derived electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 76-81.
- [20] Liu H, Li S, Yang H, et al. Stepwise crosslinking: A facile yet versatile conceptual strategy to nanomorphology-persistent porous organic polymers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27): 1700723.
- [21] Chang B B, Guo Y Z, Li Y C, et al. Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: Simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9565-9577.
- [22] Liang Q, Ye L, Huang Z H, et al. A honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for use in high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22): 13831-13837.
- [23] Li Z Q, Lu C J, Xia Z P, et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon[J]. *Carbon*, 2007, 45(8): 1686-1695.
- [24] 刘树和, 英哲, 王作明, 等. 天然石墨球-热解炭核壳结构的制备及电化学性能研究[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(1): 30-36. (Liu S H, Zhe Y, Wang Z M, et al. Improving the electrochemical properties of natural graphite spheres by coating with a pyrolytic carbon shell[J]. *New carbon materials*, 2008, 23(1): 30-36.)
- [25] Lei Y, Huang Z H, Yang Y, et al. Porous mesocarbon microbeads with graphitic shells: constructing a high-rate, high-capacity cathode for hybrid supercapacitor[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2477.