

# 液相泡沫复合微波活化技术制备分级 多孔泡沫碳及电化学性能

Preparation of Hierarchical Porous Carbon Foam by  
Liquid Foam Composite Microwave Activation  
Technique and Electrochemical Properties

辛兆鹏,方 伟,赵 雷,何 漩,陈 辉,李薇馨,孙志敏  
(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,武汉 430081)

XIN Zhao-peng, FANG Wei, ZHAO Lei, HE Xuan,

CHEN Hui, LI Wei-xin, SUN Zhi-min

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan  
University of Science & Technology, Wuhan 430081, China)

**摘要:**以液相泡沫为软模板、水溶性酚醛树脂为碳源、异氰酸酯作为固化剂,复合微波活化技术制备出具有分级多孔结构特征的泡沫碳,对其结构和电化学性能进行分析表征。结果表明:微波活化技术可促进泡沫液膜上  $\text{H}_2\text{O}$  分子的快速逸出,于泡沫碳孔壁上形成大量纳米孔,提高比表面积,但未改变其平均孔径;活化后试样的比表面积为  $378.2\text{ m}^2/\text{g}$ ,其在  $1\text{ A/g}$  电流密度下的比电容达到  $123.7\text{ F/g}$ ,相比于未活化试样提升了约  $94\%$ ,并且由于微波活化对试样孔结构的改善而使试样的内阻减小。

**关键词:**液相泡沫;微波活化;泡沫碳;电化学性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001400

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)11-0063-08

**Abstract:** Hierarchical porous carbon foam, using liquid foam as soft template and water-soluble phenolic resin as carbon source and isocyanate as curing agent, was fabricated by microwave activation method. The structure and electrochemical properties of the carbon foam were characterized. The results show that the microwave activation technology can improve the rapid evolution of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on the liquid foam film to form a large number of nanopores on the carbon foam wall to lead to the increased specific surface area, but do not change the average pore size. The specific surface area of the activated sample is  $378.2\text{ m}^2/\text{g}$  and its specific capacitance at  $1\text{ A/g}$  current density is  $123.7\text{ F/g}$ , which is about  $94\%$  higher than that of the unactivated sample. And the internal resistance of the sample is reduced due to the improvement of the pore structure by microwave activation.

**Key words:** liquid foam; microwave activation; carbon foam; electrochemical property

超级电容器因具有功率密度高、比电容大、充放电快等优点已广泛应用于便携式电源、电动汽车以及航空航天等领域。电极材料作为超级电容器的主要工作组分,其结构、性能直接影响着电容器的使用性能。碳质材料是最早进行工业化生产并一直沿用至今的电极材料,由于具有高的比表面积、大的比电容量、良好的导电性以及优越的循环稳定性,其在超级电容器<sup>[1]</sup>、锂离子电池<sup>[2]</sup>、钠离子电池<sup>[3]</sup>等诸多电化学储能领域都表现出极大的应用前景。

目前已报道的碳质电极材料主要有活性炭<sup>[4]</sup>、碳

纳米管<sup>[5]</sup>、石墨烯<sup>[6]</sup>等。活性炭是一类具有高比表面积的电极材料,可较大程度吸附正负电荷实现大容量存储,但其差的电解液润湿性和低的导电性限制了进一步应用。碳纳米管和石墨烯是研究最热的碳质电极材料,其优势主要表现在两者特殊的微观纳米结构和优良导电性方面,但也延续了低维纳米材料普遍存在的宏观聚集态结构难控制以及分散性差的问题。泡沫碳作为一种三维网状碳质电极材料,因具有独特的分级多孔结构和优良的宏观聚集态有序性<sup>[7]</sup>,不仅可以

通过特有的微米级大孔结构提高电解液对电极材料的

润湿性,同时也规避了纳米碳电极材料存在的难分散的问题。然而由于传统硬模板和软模板法制备的局限性,其孔结构多以微米级大孔为主,比表面积相对较小。有研究指出,采用 KOH,  $H_3PO_4$ , NaOH,  $ZnCl_2$  等活化剂对其进行活化,可在泡沫碳结构中形成大量的纳米孔,大幅提高比表面<sup>[8-9]</sup>,但该方法需对活化剂进行二次去除,工艺复杂且活化剂难以除净。微波活化是一种利用电磁波作用于特定材料,通过  $H_2O$  等小分子介质的逸出在材料中形成纳米孔从而实现活化的方法<sup>[10]</sup>,该工艺简单可控、无需后期处理,且可在泡沫碳制备过程中进行原位活化,但其活化成孔所需的小分子介质的引入及存在方式是技术关键。传统的模板法在制备泡沫碳时,由于体系中存在的可与微波工艺有效响应的小分子介质含量极少,因而采用微波活化的效果不明显。液相泡沫是本征具有分级多孔特征的气液两相体系<sup>[11]</sup>,其液膜主要成分为水,可为微波活化提供大量的小分子介质,同时液相泡沫也可作为制备泡沫碳的多孔模板,在微波处理过程中,泡沫液膜中  $H_2O$  分子受热逸出,在去除模板的同时于泡沫碳孔壁上形成纳米孔实现活化。

为此,本工作拟以课题组前期研制的液相泡沫作为软模板、以水溶性酚醛树脂作为碳源制备泡沫碳,并在泡沫碳的干燥过程中复合微波活化技术,在去除模板的同时于泡沫碳孔壁上形成纳米孔,有效提高比表面积;此外,设计在泡沫碳制备过程中加入含有一定量 N 元素的交联剂二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),一方

面促进树脂的常温快速交联,同时在泡沫碳炭化过程中实现原位 N 掺杂。将制备的泡沫碳用作超级电容器电极材料,研究了微波活化对泡沫碳结构及电化学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

主要原料:木质素磺酸钙(工业级,湖北武汉兴银河化工科技有限公司产品);苯酚(分析纯,天津市广成化学试剂有限公司产品);甲醛溶液(体积分数为 37%~40%,工业级,上海试剂四厂昆山分厂产品);氢氧化钠(分析纯,天津博迪化工股份有限公司产品);二苯基甲烷二异氰酸酯(工业级,淄博宇田实验试剂);十二烷基磺酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);十二醇(分析纯,天津博迪化工股份有限公司产品);树脂胶(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 泡沫碳的制备

水溶性酚醛树脂和液相泡沫均根据课题组前期工作进行合成<sup>[12]</sup>。泡沫碳和微波活化泡沫碳的制备流程如图 1 所示,具体过程为:将 40g 水溶性酚醛树脂与 48mL 液相泡沫混合均匀,然后加入 18g MDI 搅拌 2~3min,再经 25℃×4h,60℃×12h 干燥处理,得到多孔树脂;将多孔树脂于还原气氛下经 800℃×3h 炭化处理得到泡沫碳(CF)。

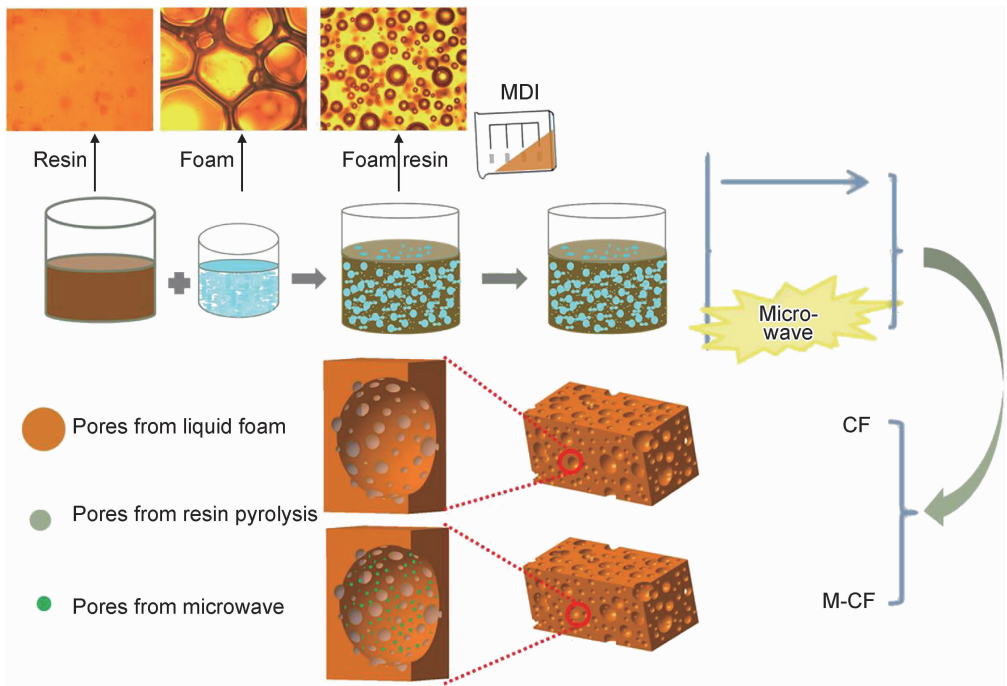


图 1 CF, M-CF 制备流程图  
Fig. 1 Fabrication diagram of CF, M-CF

微波活化泡沫碳的制备过程除干燥处理工艺外,其他均与泡沫碳一致,具体干燥处理工艺为:在加入 18g MDI 搅拌 2~3min 后,先在 25℃ 下静置 0.5h,而后在 386W 功率下微波活化 30s,得到微波活化多孔树脂;将微波活化多孔树脂于还原气氛下经 800℃×3h 炭化处理即得到微波活化泡沫碳(M-CF)。

1.3 表征及测试

采用荧光显微镜(BX51)分析液相泡沫的微观结构;通过显微图像分析预处理系统计算泡沫的孔径分布;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova 400 Nano SEM)分析 CF, M-CF 试样的显微结构;采用氮气等温吸脱附仪分析试样的比表面积和孔径;采用 X 射线光电子能谱(VGMulti lab 2000, Thermo Electron Corporation)分析试样的元素组成及化学键状态。

采用电化学工作站(CHI 660E China, Shanghai)通过三电极体系测试 CF, M-CF 试样的电化学性能。其工作电极的制备过程为:分别称取一定质量的试样、炭黑和 6% (质量分数)的聚四氟乙烯分散液(质量比为 8:1:1),混合均匀,涂敷在经稀盐酸、丙酮、无水

乙醇清洗干净的泡沫镍上,而后在 60℃ 下真空干燥 12h,再在 10MPa 压力下压片处理即得到工作电极 CF 和 M-CF 试样。实验选择氯化银电极作为参比电极,铂片电极作为对电极,6mol/L KOH 溶液作为电解液。循环伏安法(CV)测试的扫描速率为 2,5,10,20,50mV/s,电压范围是-1~0V;采用计时电位法进行恒电流充放电测试,电流密度为 0.2,0.5,1,2,5,10,20A/g,电位范围为-1~0V;在开路电压下进行电化学阻抗图谱(EIS)测试,初始电位为开路电位,频率范围是 0.01Hz~100kHz,交流电振幅为 5mV,记录电位在-1~0V 的阻抗-电位曲线。

2 结果与分析

2.1 液相泡沫的微观结构及尺寸分布

图 2 为液相泡沫的荧光显微照片及其尺寸分布曲线<sup>[13]</sup>,通过图 2(a)可以看到液相泡沫是由气-液两相组成的一种双层液膜结构。结合图 2(b)可以看出,液相泡沫的主要尺寸分布在 20~100μm 之间。

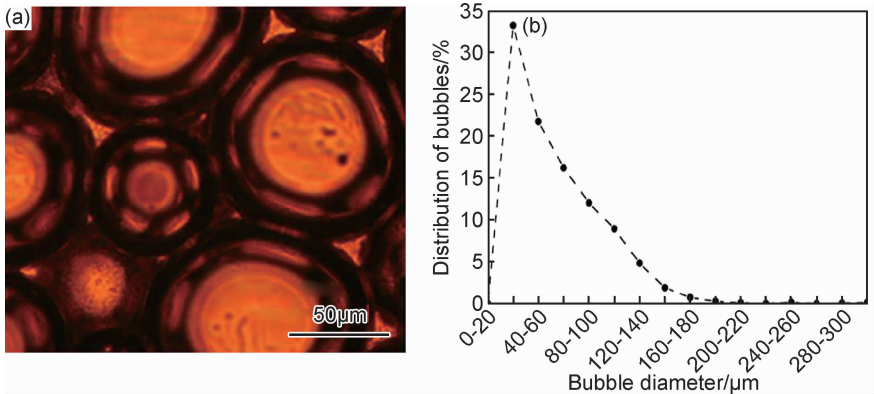


图 2 液相泡沫荧光显微照片(a)和液相泡沫尺寸分布曲线(b)  
Fig. 2 Fluorescence microscope graph of liquid foams (a) and distribution of liquid foam sizes(b)

2.2 泡沫碳的结构表征

表 1 列出了 CF 以及 M-CF 试样的比表面积、平均孔径和孔容。可以看出,微波活化对泡沫碳的比表面积、孔径、孔容都有一定影响。未经活化的 CF 试样的比表面积仅为 207.8m<sup>2</sup>/g,活化后由于纳米孔的形成,M-CF 试样的比表面积相比于 CF 提升了 82%;同时试样的平均孔容也有大幅提升。图 3 为 CF, M-CF 试样的孔径分布曲线和氮气等温吸脱附曲线。从图中可以看出,两种泡沫碳试样的等温吸脱附曲线均属于 I 型曲线<sup>[14]</sup>,其纳米孔以微孔和介孔为主。从图 3(a)还可以看出,M-CF 试样的介孔数量相比于 CF 试样有较大程度提高,说明微波活化可以有助于泡沫碳中介孔的形成,这主要与两种试样中纳米孔的成孔机制有

关。通过对泡沫碳制备过程分析可知,试样中纳米孔的成孔机制有两方面,其一是泡沫液膜上水分子蒸发形成,其二是树脂炭化过程中 H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub> 等小分子逸出形成。对于 CF 试样,其微孔和介孔的形成主要是基于后者(树脂炭化过程中小分子的逸出);而对

表 1 CF 及 M-CF 的比表面积,平均孔径和平均孔容			
Table 1 Specific surface area, average pore size, average pore volume of CF and M-CF			
Sample	Specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Average pore size/nm	Average pore volume/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
CF	207.8	2.256	0.026
M-CF	378.2	2.224	0.046

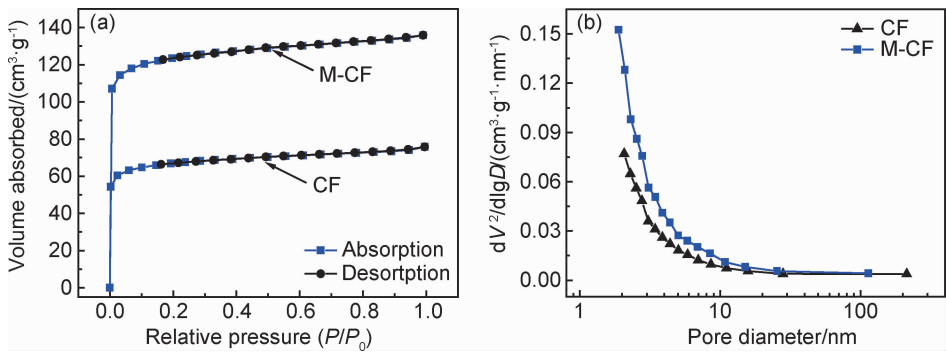


图 3 CF 及 M-CF 的孔径分布曲线和氮气吸脱附曲线 (a)孔径分布曲线;(b)氮气吸脱附曲线  
Fig. 3 Pore size distribution curves and nitrogen adsorption and desorption curves of CF and M-CF  
(a)pore size distribution curve;(b)nitrogen adsorption and desorption curve

于 M-CF 试样,其纳米孔的形成则是两者的协同效应,由于在树脂干燥过程中采取了微波活化处理,泡沫液膜上的水分子快速逸出,形成一定量纳米孔,同时在炭化过程中,试样中小分子逸出也会产生一部分纳米孔。

图 4 为 CF,M-CF 试样的显微结构照片。从图 4 (a),(b)可以看出,CF 试样中主要含有两种微米级孔,一种形貌较为规则、尺寸在 10~20 $\mu\text{m}$  分布,另一种则是尺寸分布在 200~500 $\mu\text{m}$  的不规则的大孔。结合图 2 中泡沫的显微结构和尺寸分布可知,泡沫原有的孔在 CF 试样中有一定程度的演变,其主要归因于 CF 试样长时间的干燥处理(经 25 $^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$ ,60 $^{\circ}\text{C} \times 12\text{h}$  干燥处理)使得体系中泡沫发生歧化和溶并现象,泡沫的歧

化使泡沫中原有的大孔变大、小孔变小<sup>[11]</sup>,其中小孔变小的过程便形成了图 4(b)所示的 10~20 $\mu\text{m}$  的孔,而泡沫歧化中大孔变大和泡沫的溶并现象均可使泡沫不断变大并最终发生坍塌,进而得到图 4(a)中所示的 200~500 $\mu\text{m}$  的大孔。对 M-CF 试样的显微结构进行观察,可以发现,试样中微米级孔的尺寸在 10~500 $\mu\text{m}$  分布,较好的保存了泡沫原有的孔结构,仅有少量的泡沫发生了歧化和溶并现象,且不规则孔的含量极少,说明在 M-CF 试样中泡沫的歧化和溶并没有产生明显的坍塌,这主要是因为微波活化工艺可使泡沫碳快速干燥(微波活化时间仅为 30s),从而减少了泡沫结构的演变。综合分析试样的显微结构(图 4)和试样的孔径分布曲线和氮气等温吸脱附曲线(图3)可

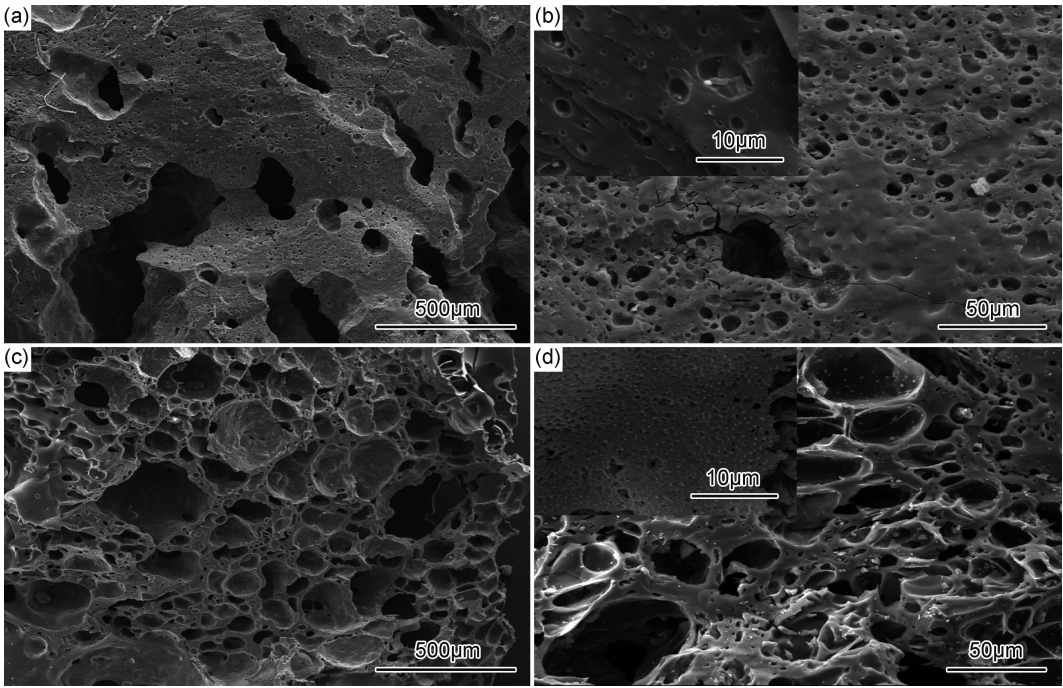


图 4 试样的显微结构照片 (a),(b)CF 试样;(c),(d)M-CF 试样  
Fig. 4 Microstructure photographs of the sample (a),(b)CF;(c),(d) M-CF

以看出,两种泡沫碳试样中均含有微米级大孔、介孔和微孔,说明制备的泡沫碳具有分级多孔的结构特征。从 CF,M-CF 试样的高分辨照片(图 4(b),(d))还可以看出,经微波活化后,M-CF 试样中大孔孔壁上形成了更多的纳米孔,进一步说明了微波活化可以促进泡沫碳中纳米孔的形成。

为了研究所制备泡沫碳的表面元素组成及化学键状态,选择比表面积更大、孔结构保存良好的 M-CF 试样为研究对象,对其进行 XPS 分析,结果如图 5 所示。

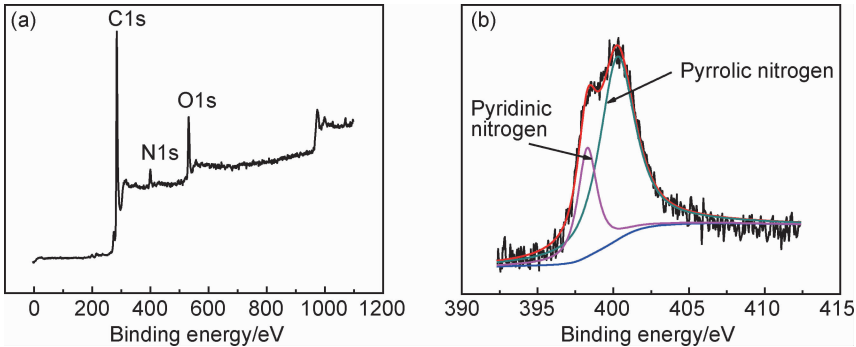


图 5 微波活化泡沫碳 XPS 谱图(a)和 N1s 图谱(b)  
Fig. 5 XPS spectra (a) and N1s spectra (b) of M-CF

2.3 电化学性能

图 6 为 CF,M-CF 试样的循环伏安(CV)曲线。由图 6(a)可以看出,在 10mV/s 的扫描速率下,曲线均呈近矩形形状,表明制备的泡沫碳主要表现为双电层电容特性。通过观察两种试样闭合曲线的面积可以

可以看出,M-CF 试样在 284.6eV 和 532.1eV 出现明显的 C1s 和 O1s 的峰,这是树脂炭化形成的碳质材料所特有的峰。此外,从图中还可以清晰地看出,由于交联剂二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的引入,试样在 399.8eV 处出现明显的 N1s 的峰,对其进行分峰处理(图 5(b)),发现在 398.3eV 和 400.3eV 处出现两个明显的峰,分别对应吡啶氮和吡咯氮<sup>[15]</sup>,说明 MDI 的引入在试样中形成了 N—C 键,实现了 M-CF 的原位氮掺杂,有望在一定程度上提高材料的电化学性能<sup>[16]</sup>。

发现,经过微波活化后的 M-CF 试样获得了更高的比电容量,根据式(1)计算出 CF 及 M-CF 在 10mV/s 下的比电容分别为 59.7F/g 和 118.2F/g。图 5(b)示出了 M-CF 试样在不同扫描速率下的 CV 曲线,可以看出随着扫描速率增大,曲线无明显形变,说明 M-CF 具

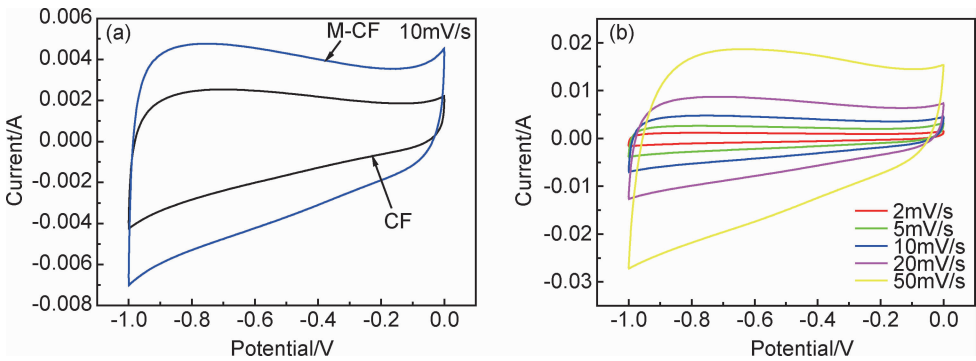


图 6 10mV/s 下 CF,M-CF 循环伏安曲线(a) 和不同扫描速率下 M-CF 循环伏安曲线(b)  
Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of CF,M-CF at 10mV/s (a) and M-CF CV curves at different scan rates(b)

有良好的稳定性和可逆性。

$$C_s = \frac{1}{2\Delta V} \int_{V_{initial}}^{V_{final}} \frac{|i|}{\frac{dV}{dt}} dV \tag{1}$$

式中: $C_s$  为比电容; $\Delta V$  为循环曲线电压窗口; $i$  为循环电流; $dV/dt$  为扫描速率; $V_{initial}$  为循环起始电位; $V_{final}$  为循环最大电位。

图 7 为 CF,M-CF 试样的恒流充放电曲线。从图 7(a)可以看出,两种试样在 1A/g 下的充放电曲线都表现为类等腰三角形,一方面表明制备的泡沫碳表现为双电层电容特性(与 CV 曲线结果一致),同时说明试样均具有良好的库仑效率。根据式(2)<sup>[17-18]</sup> 计算出 1A/g 下 M-CF 的比电容为 123.7F/g,相比于 CF (63.7F/g)提高了约 94%,进一步说明微波活化在泡

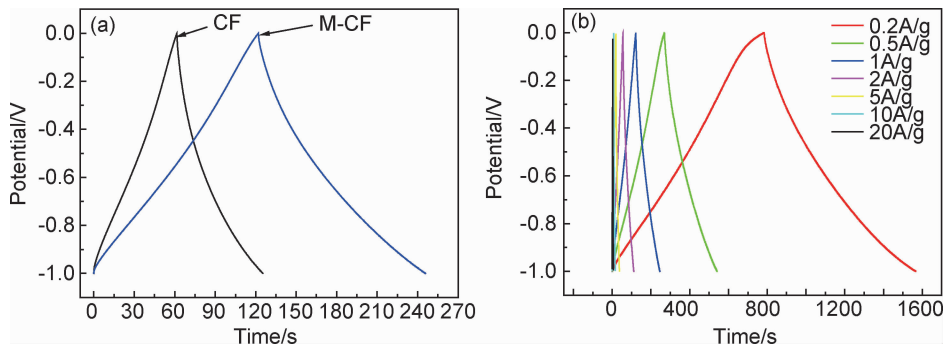


图 7 1 A/g 下 CF,M-CF 恒流充放电曲线(a)和不同电流密度下 M-CF 恒流充放电曲线(b)

Fig. 7 Galvanostatic charge-discharge curves of CF,M-CF at 1A/g (a) and M-CF CV curves at different current densities(b)

沫碳孔壁上形成的纳米孔有助于材料比电容的提高。图 7(b)示出了不同电流密度下 M-CF 试样的恒电流充放电曲线,可以看出,随着电流密度变化曲线未发生明显变形。根据式(2)分别计算出 CF 及 M-CF 试样在不同电流密度下的比电容,结果列于图 8。从图中可以看出,试样 M-CF 在 20A/g 下的比电容仍保持在 60F/g,其在 0.2~20A/g 区间内的速率性能为 38.36%;而 CF 试样在 20A/g 下的比电容仍保持在 24F/g,速率性能为 26.52%。

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \tag{2}$$

式中: $\Delta t$  为放电时间; $I$  为放电电流; $m$  为活性物质质量。

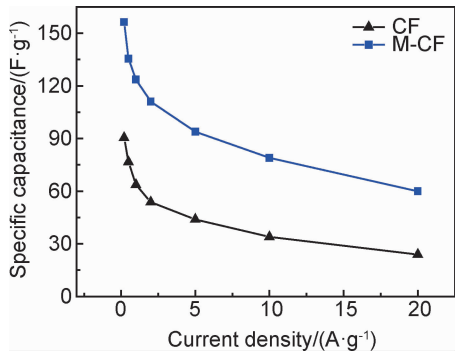


图 8 M-CF 在不同电流密度下比电容

Fig. 8 Specific capacitance of M-CF under different current densities

将微波活化泡沫碳与目前报道<sup>[19-23]</sup>的活性炭电极及泡沫碳电极进行比较,结果如表 2 所示。可以发现,相比于活性炭材料,本工作中所制备的泡沫碳比表面积较小,但比较其质量比电容可发现,尽管活性炭的比表面积是泡沫碳的 4~6 倍,但其比电容则与微波活化泡沫碳(M-CF)相差不大,主要是由于微波活化泡沫碳具有较多的微米级大孔可提高电解液对电极的润湿性。将微波活化泡沫碳与文献<sup>[22-23]</sup>报道的泡沫碳相比较则可发现,微波活化泡沫碳的比表面积较文献

报道的泡沫碳均有不同程度提高,且比电容提高了近 3 倍,说明本工作设计的微波活化技术有助于优化泡沫碳电极的电化学性能。

表 2 微波活化泡沫碳与文献中活性炭及泡沫碳性能对比

Table 2 Comparison of microwave activated carbon foam with activated carbon and carbon foam in the literature

Material	Specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Specific capacitance/(F · g <sup>-1</sup> )
This paper(M-CF)	378.2	127.3 (1A/g)
Activated carbon 1 <sup>[19]</sup>	2107	135.0 (0.05A/g)
Activated carbon 2 <sup>[20]</sup>	1662	127.0 (1A/g)
Activated carbon 3 <sup>[21]</sup>	1549	179.0 (0.5A/g)
Carbon foam 2 <sup>[22]</sup>	97.9	49.6 (1A/g)
Carbon foam 3 <sup>[23]</sup>	345.4	≈40

图 9 为 M-CF 与 CF 交流阻抗测试图谱,插图为高频测试结果。由高频测试结果可以看出 CF,M-CF 试样与横轴交点相差不大,说明两组试样的本征内阻相近。从图中还可以看出,两组试样在高频区均出现明显的半圆弧段,且半径小于文献<sup>[4,24-25]</sup>所报道的石墨烯、碳纳米管电极,即 CF,M-CF 试样具有比石墨烯、碳纳米管更小的电解液-电极界面转移电阻,表明泡沫碳的分级多孔结构有利于改善材料与电解液的润

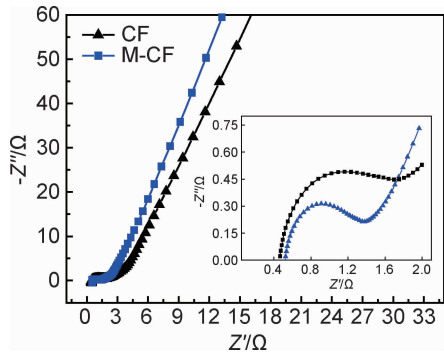


图 9 M-CF 与 CF 交流阻抗测试图谱

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra of M-CF

湿性,减少电荷在界面间的传输阻力。此外,比较两组试样的半圆弧半径可以发现,M-CF 试样具有比 CF 试样更小的界面转移电阻,这是因为 M-CF 试样更好地保存了泡沫的微米级孔结构(图 4)。两组试样在低频区的斜率则说明 M-CF 具有较小的扩散电阻。

### 3 结论

(1)以液相泡沫为软模板,复合微波活化技术制备出本征具有分级多孔结构特征的泡沫碳。

(2)微波活化技术可在泡沫碳的孔壁上形成更多的纳米孔,大幅提高比表面积至  $378.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ,相比于未使用微波活化技术制备的泡沫碳,比表面积提升了 45%。

(3)微波活化技术大幅提高了样品的比表面积使其电化学性能也有显著提升,经微波活化后的泡沫碳试样在  $1 \text{ A/g}$  电流密度下获得了  $123.7 \text{ F/g}$  的比电容,比未活化试样提升了约 94%。

### 参考文献

- [1] 李雪芹,常琳,赵慎龙,等.基于碳材料的超级电容器电极材料的研究[J].物理化学学报,2017,33(1):130-148.  
LI X Q, CHANG L, ZHAO S L, et al. Research on carbon-based electrode materials for supercapacitors[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2017, 33(1):130-148.
- [2] 邓凌峰,覃昱焜,彭辉艳,等.高温还原 GO 制备  $\text{LiFePO}_4$ /石墨烯复合正极材料及表征[J].材料工程,2018,46(2):9-15.  
DENG L F, QIN Y K, PENG H Y, et al. Preparation and characterization of  $\text{LiFePO}_4$ /graphene composite cathode materials by high temperature reduction GO[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(2):9-15.
- [3] SUN J, LEE H W, PASTA M, et al. A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(11):980-985.
- [4] CHEN Z, LIU K, LIU S, et al. Porous active carbon layer modified graphene for high-performance supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2017, 237(20):102-108.
- [5] 邓凌峰,彭辉艳,覃昱焜,等.碳纳米管与石墨烯协同改性天然石墨及其电化学性能[J].材料工程,2017,45(4):121-127.  
DENG L F, PENG H Y, QIN Y K, et al. Combination carbon nanotubes with graphene modified natural graphite and its electrochemical performance[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(4):121-127.
- [6] 南文争,燕绍九,彭思侃,等.磷酸铁锂/石墨烯复合材料的合成及电化学性能[J].材料工程,2018,46(4):43-50.  
NAN W Z, YAN S J, PENG S K, et al. Synthesis and performance of  $\text{LiFePO}_4$ -C/graphene composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(4):43-50.
- [7] BRUN N, PEABAHARAN S, SURCIN C, et al. Design of hierarchical porous carbonaceous foams from a dual-template approach and their use as electrochemical capacitor and Li ion battery negative electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1):1408-1421.
- [8] CHANG J L, GAO Z Y, WANG X R, et al. Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 157:290-298.
- [9] ZHAO Z H, HAO S M, HAO P, et al. Lignosulphonate-cellulose derived porous activated carbon for supercapacitor electrode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(29):15049-15056.
- [10] ZHONG Z Y, YANG Q, LI X M, et al. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption[J]. Industrial Crops & Products, 2012, 37(1):178-185.
- [11] DOLLET B, BEN SALEM I, CANTAT I, et al. Response of a two-dimensional liquid foam to air injection: swelling rate, fingering and fracture[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2013, 714(1):258-282.
- [12] WANG F C, ZHAO L, FANG W, et al. Preparation of organic/inorganic composite phenolic resin and application in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C refractories[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13(1):133-139.
- [13] DU X, ZHAO L, CHEN H, et al. Synthesis and properties of multilayered films foams[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2013, 436(35):599-603.
- [14] HE D P, NIU J, DOU M L, 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.
- [15] 刘京,宋平,阮明波,等.氮掺杂的碳材料中石墨化氮和吡啶氮对氧还原反应的催化特性[J].催化学报,2016,37(7):1119-1126.  
LIU J, SONG P, RUAN M B, et al. Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen doped on carbon black for oxygen reduction reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(7):1119-1126.
- [16] CHEN L F, LU Y, LE Y U, et al. Designed formation of hollow particle-based nitrogen-doped carbon nanofibers for high-performance supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10:1777-1783.
- [17] WANG J, SHEN L, NIE P, et al. N-doped carbon foam based three-dimensional electrode architectures and asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6):2853-2860.
- [18] WANG L, YU J, DONG X T, et al. Three-dimensional macroporous carbon/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -doped porous carbon nanorods for high-performance supercapacitor[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3):1531-1537.
- [19] 耿焜,宋燕,钟明,等.酚醛基活性炭布的制备及电化学性能研究[J].材料工程,2011(10):1-4.  
GENG Y, SONG Y, ZHONG M, et al. Investigation of preparation and electrochemical performance of phenolic resin based activated carbon cloth[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(10):1-4.

[20] 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.  
WANG Y F,ZUO S L,Electrochemical properties of phosphorus-containing activated carbon electrodes on electrical double-layer capacitors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32 (2), 481-492.

[21] 王力,张传祥,张亚飞,等. 丝瓜络基活性炭电极材料的制备及其电化学性能表征[J]. 化工新型材料,2015 (8):57-59.  
WANG L,ZHANG C X,ZHANG Y F,et al. Promising activated carbons derived from loofah and application in high performance supercapacitors electrodes[J]. New Chemical Materials, 2015 (8):57-59.

[22] LV Y,GAN L,LIU M,et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Power Sources,2012,209:152-157.

[23] HE S,HOU H,CHEN W. 3D porous and ultralight carbon hybrid nanostructure fabricated from carbon foam covered by monolayer of nitrogen-doped carbon nanotubes for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 678-

686.

[24] CHEN Y L,DU L H,YANG P H,et al. Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole [J]. Journal of Power Sources,2015,287:68-74.

[25] LU L H,LI W F,ZHOU L H,et al. Impact of size on energy storage performance of graphene based supercapacitor electrode [J]. Electrochimica Acta,2016,219:463-469.

**基金项目:**湖北省自然科学基金(2017CFB291);湖北省科技支撑计划(研发与示范类)(2015BCA253);国家自然科学基金(61604110);湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2017014)

**收稿日期:**2017-11-15;**修订日期:**2018-05-29

**通讯作者:**方伟(1988—),男,实验师,博士研究生,从事光电化学及电化学等方面的研究,联系地址:湖北省武汉市青山区和平大道 947 号武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室(430081),E-mail: fangwei@wust.edu.cn

(本文责编:解 宏)