

氮掺杂多孔碳的制备及其电化学性能研究*

郭坤琨[†], 陈鹏, 李柱

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:利用溶剂挥发结合高温热聚合法制备了氮掺杂多孔碳(NPC)材料,并通过SEM、TEM、TG、N₂吸附-脱附、XPS等表征手段对样品的微观形貌结构和元素组成进行了分析.结果表明,氮元素掺杂明显增加材料的比表面积和孔体积,当制备的氮掺杂多孔碳材料的含氮量为4.2%(原子分数)时,它的比表面积高达422.0 m²/g高于没有氮掺杂样品的301.1 m²/g.此外,采用循环伏安、恒电流充放电和交流阻抗对NPC材料的电化学性能进行了深入研究.测试结果表明氮元素掺杂能够明显增加材料的比电容量,降低材料的内阻,极大提高碳材料的电化学性能.在0.5 A/g的电流密度下,通过氮元素掺杂使得材料的比电容从83.8 F/g提高至162.8 F/g,内阻值从1.39 Ω降低至0.47 Ω;并且所得的氮掺杂多孔碳样品具有良好的倍率性能和循环稳定性.

关键词:氮掺杂;多孔碳;电化学性能;超级电容器

中图分类号:O631

文献标志码:A

Study on Preparation and Electrochemical Performance of Nitrogen-doped Porous Carbon

GUO Kunkun[†], CHEN Peng, LI Zhu

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Nitrogen-doped porous carbon (NPC) was successfully prepared by solvent evaporation combined with high temperature thermal polymerization in the present study. The microstructure and element composition of the samples were characterized by SEM, TEM, Thermogravimetric analyzer (TG), N₂ adsorption-desorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results showed that the nitrogen content of the nitrogen-doped porous carbon was 4.2 at% and the specific surface area was as high as 422.0 m²/g higher than that of the nitrogen-free sample(301.1 m²/g), and the specific surface area and pore volume of the samples were obviously increased by nitrogen element doped. Subsequently, the obtained NPC was also characterized with cyclic voltammetry curves, constant current charge discharge curves and AC impedance spectra. The electrochemical results showed that nitrogen doped method could significantly increase the specific capacitance of the sample, reduce the internal resistance of the porous carbon, and greatly improve the electrochemical properties of the carbon material. At the current density of 0.5 A/g, the specific capacitance of N-doped porous carbon was increased from 83.8 F/g to 162.8 F/g, and the in-

* 收稿日期:2017-06-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21274038, 21674034), National Natural Science Foundation of China(21274038, 21674034)

作者简介:郭坤琨(1978-),女,湖南郴州人,湖南大学教授,博士生导师

[†] 通讯联系人, E-mail: kunkunguo@hnu.edu.cn

ternal resistance was reduced from 1.39 Ω to 0.47 Ω . Furthermore, nitrogen-doped porous carbon possessed good rate performance and cyclic stability.

Key words: nitrogen-doped; porous carbon; electrochemical performance; supercapacitors

超级电容器又叫电化学电容器,是一种新型储能元件,具有比电池更高的功率密度和比传统电容器更大的能量密度,因其具有功率密度高、充放电速率快、循环寿命长等优点成为当前的研究热点^[1]. 电极材料作为超级电容器最重要的组成部分,对超级电容器的性能有着决定性影响. 多孔碳材料由于其具有比表面积大、化学稳定性强、廉价易得等优点被广泛应用于双电层超级电容器的电极材料^[2-3]. 如活性炭材料的理论双电层电容率为 19 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 比表面积为 1 000 m^2/g 的活性炭比电容量可达近 200 F/g ^[4]. 然而, Qu 等通过不同比表面积 (1 150 ~ 2 570 m^2/g) 的活性炭作为电极材料, 结果显示测试比电容量均不超过 100 F/g ^[5]. 其主要原因是比表面积的利用率太低, 大多数孔道结构都没有形成双电层, 尤其是在孔径较小的微孔中. 此外, 电极材料的内阻值也是影响超级电容器性能的重要因素之一, 制备内阻值较小的活性炭材料电极材料也成为目前的研究重点^[6].

为了进一步扩展碳基材料的应用, 提升材料性能, 杂原子 (如 N、P、B、S 等) 被广泛引入碳基材料中^[7]. 研究表明, 氮原子掺入能够明显改善碳材料的表面浸润性, 并且产生额外的赝电容从而提高材料的比电容量^[8-9]. 目前已经有一些关于氮掺杂多孔碳材料的报道, 如 Du 等^[10] 通过化学气相沉积 (CVD) 法制备出氮掺杂多孔碳, 在碱性电解液中比电容量为 161.0 F/g , 远高于没有氮掺杂样品 (8.24 F/g); Sevilla 等^[11] 通过水热法制备出氮掺杂多孔碳/碳纳米管复合材料, 显示出比电容量为 50 ~ 60 F/g , 高于纯相碳纳米管的 20 F/g ; Kim 等^[12] 以三聚氰胺为氮源制备出氮掺杂多孔碳显示出比电容量为 161 F/g 高于无氮掺杂组份的 66 F/g .

基于以上分析, 本文通过在酚醛树脂预聚合过程中, 加入高含氮量的双氰胺做为氮源, 制备出可溶性的氮掺杂树脂基体. 采用水和乙醇混合溶剂, 通过溶剂挥发和高温热聚合制备出氮掺杂多孔碳材料, 对该材料的微观结构和元素组成进行分析, 并研究其作为超级电容器电极材料的电化学性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

双氰胺, 苯酚 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醛溶液 (质量分数 37%, 天津富起化工有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 天津致远化学试剂有限公司); 氢氧化钠, 浓盐酸 (分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司); 氢氧化钾, (分析纯, 天津恒兴化学试剂制造有限公司) 去离子水 (实验室自制).

1.2 氮掺杂树脂预聚体 (NPF) 的制备

称取 6.1 g 苯酚 (65 mmol) 加入 250 mL 的三口烧瓶中, 水浴加热至 44 $^{\circ}\text{C}$ 熔融后加入 1.3 g 质量分数 20% 的 NaOH 水溶液 (6.5 mmol), 搅拌 20 min 后再缓慢滴加 10.5 g 甲醛溶液 (37%, 130 mmol), 待滴加完成之后加入一定质量的双氰胺 (0 ~ 6 g, 30 ~ 72 mmol), 等双氰胺完全搅拌溶解之后升温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴下搅拌 0.5 h, 随后, 将反应温度升高至 85 $^{\circ}\text{C}$ 继续反应 1 h 后, 停止反应. 等混合溶液冷却到室温后用稀盐酸 (0.1 M) 调 pH 为 7 左右, 随后在 45 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中除出水分, 得淡黄色氮掺杂酚醛树脂预聚体, 记做 NPF, 备用. 图 1 为 NPF 制备的合成示意图.

1.3 氮掺杂多孔碳 (NPC) 的制备

称取 1 g 三嵌段共聚物 F127 (PEO₁₀₆ PPO₇₀ PEO₁₀₆, $M_w = 12\ 600$) 和一定量的 NPF 溶于 20 g 乙醇和 10 g 去离子水的混合溶液中, 之后转移到 100 mL 的三口烧瓶中, 搅拌 30 min 至溶液澄清后转移到表面皿中, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中挥发溶剂, 之后升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 热聚合 24 h, 使树脂固化完全. 待表面皿冷却至室温后, 刮下样品研磨成粉末. 随后将粉末样品放入管式炉中, 设置升温 and 保温程序如下: 以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 并保温 3 h, 整个碳化过程都在氩气氛围下进行. 所得的碳化样品记作 NPC- x , 其中 x 表示双氰胺的用量 ($x = 0, 2.5, 5, 6$).

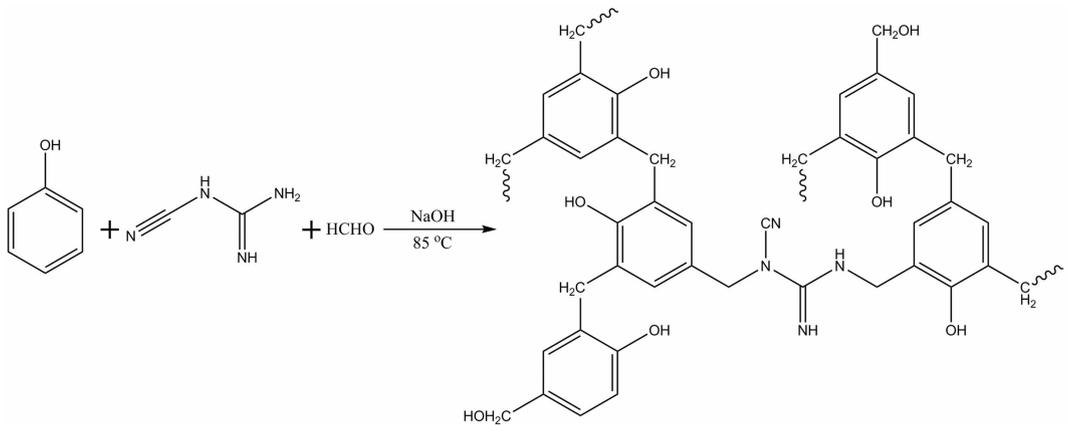


图1 氮掺杂酚醛树脂预聚体(NPF)的合成图

Fig. 1 Synthesis of nitrogen-doped phenolic resin prepolymer (NPF)

1.4 仪器与表征

采用热重分析仪(TGA 2900)分析样品的热稳定性,扫描电镜(Quanta FEG 250)和高分辨透射电子显微镜(Titan G2 60-300)分析样品的微观形貌与结构,采用X射线光电子能谱仪(ESCALAB 220I-XL)分析样品的元素组成和含量以及元素的形态,共聚焦拉曼显微镜(Alpha300R)分析样品的石墨化度,CHI 660E 电化学工作站测试样品的电化学性能。

1.5 电极制备及电化学性能测试

将制备样品(NPC- x)、乙炔黑(导电剂)以及PTFE(粘结剂)按质量比80:15:5分散在无水乙醇中并不断研磨至浆状后,均匀涂覆在不锈钢集流体(1 cm×1 cm)上,随后在100 °C真空干燥箱中干燥12 h,即可制得工作电极。饱和的甘汞电极(SCE)和铂片(Pt)电极分别为参比电极和对电极。采用三电极体系在1 M H₂SO₄电解液中测循环伏安曲线、恒电流充放电曲线和交流阻抗曲线,其中电压窗口为-0.2~0.7 V,扫描速率为5~100 mV/s,交流阻抗的测试频率范围为10 mHz~100 kHz,交流振幅为5 mV。依据充放电曲线,比电容通过公式(1)^[5]计算得到:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

式中: I 代表电流,A; Δt 代表放电时间,s; m 代表活性物质的质量,g; ΔV 代表电压窗口,V。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图2为NPC-0、NPC-2.5和NPC-5的SEM图,

以及NPC-5的TEM图。从图2(a)中可以看出,没有氮掺杂的碳材料(NPC-0)的表面平整只存在少量的孔道结构。而图2(b)中NPC-2.5则明显增加了一些孔道结构,并且表面不再显示出平整的结构。从图2可以看出,随着双氰胺用量的进一步增加,材料表面的细小孔道结构也越来越多,并且表面粗糙度也越来越大。从图2(d)的TEM图可以看出,在氮掺杂碳材料NPC-5中存在许多相互交错的无序条状孔道结构,并且该多孔碳材料整体上显示为无定形结构。我们得出,双氰胺掺杂的碳材料显示出多孔结构,并且在一定范围内随着双氰胺用量的增加,氮掺杂多孔材料的孔隙度也随之增加。

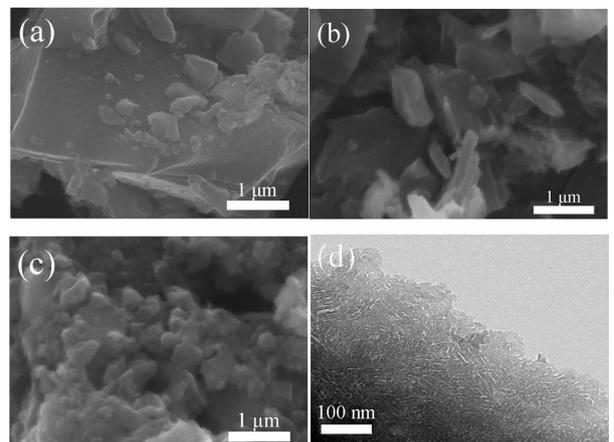


图2 NPC-0(a),NPC-2.5(b),NPC-5(c)的SEM图,以及NPC-5的TEM图(d)
Fig. 2 SEM images of NPC-0(a), NPC-2.5(b), NPC-5(c) and TEM image of NPC-5(d)

2.2 热稳定性分析

图3为没有氮掺杂的树脂(NPF-0)和氮掺杂的树脂(NPC-5)的热重曲线。从图中可以看出,从室

温到 300 °C 左右, NPF-0 树脂和 NPF-5 树脂发生脱水缩合并且交联度增加, 该阶段 NPF-0 树脂和 NPF-5 树脂的质量损失均为 10% 左右; 而 300 °C 到 600 °C 左右为树脂的分解温度范围, 该阶段 NPF-5 树脂的质量损失约为 40%, NPF-0 树脂的质量损失为 20% 左右, 此阶段为树脂质量损失的主要阶段; 从 600 °C 到 1 000 °C 为高温热解碳过程, NPF-0 树脂和 NPF-5 树脂的质量略微减少. 从图 3 中可以得出 NPF-0 树脂和 NPF-5 树脂的质量保留率分别为 62.6% 和 46.8%. 对比 NPF-0 树脂和 NPF-5 树脂的热重分析曲线可以看出, 双氰胺掺入酚醛树脂骨架后会影响到树脂的热稳定性, 主要由于高温下含氮组分的分解引起. NPF-0 树脂和 NPF-5 树脂的质量损失主要在 300 °C 到 600 °C 的温度范围内, 600 °C 以后质量趋于稳定, 表明样品碳化完全. 因此设置煅烧温度为 600 °C, 并采用 1 °C/min 较低的升温速率, 减少升温过快造成样品的微观结构被破坏.

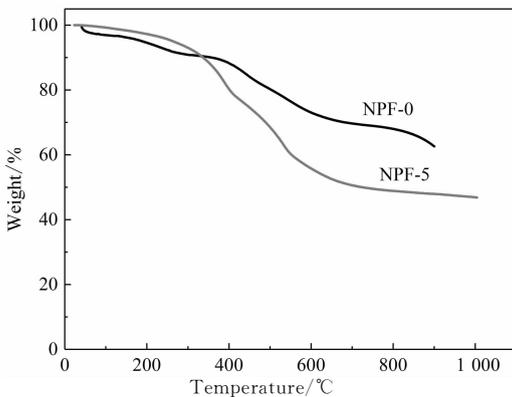


图 3 NPF-0 和 NPF-5 的热重曲线

Fig. 3 The TG curves of NPF-0 and NPF-5

2.3 N₂ 吸附/脱附等温线分析

图 4 为 NPC-0, NPC-2.5 和 NPC-5 的氮气吸附/脱附等温线. 从图中可以看出, 在相对压力 $P/P_0 < 0.1$ 时, 样品 NPC- x 的吸附体积急剧增加, 这表明样品中存在大量的微孔^[13]. 并且样品 NPC- x 的氮气吸附/脱附等温线均显示为 I 型和 IV 型的结合, 这表明经过氮掺杂之后样品中存在的是微孔和介孔^[14]. 此外, 随着掺氮量的增加样品吸附量随之增大, 这表明氮掺杂有利于增加碳材料的比表面积.

表 1 列出了由氮气吸附/脱附等温线推导的不同材料的比表面积、孔体积和孔径. 从表中可以看出, 经过氮元素掺杂后, 样品的比表面积和孔体积明显增加, NPC-5 的比表面积和孔体积高达 422.0

m^2/g 和 $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$, 高于没有氮掺杂样品 (NPC-0) 的 $301.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$. 该结果充分证明了氮掺杂有利于增加碳材料的比表面积. 这主要是由于氮元素拥有比碳元素更高的电负性和反应活性, 在高温碳化过程中更容易分解产生孔道结构. 此外, 样品 NPC-5 的孔径也高于 NPC-0 和 NPC-2.5, 说明氮掺杂对扩充孔径有促进作用.

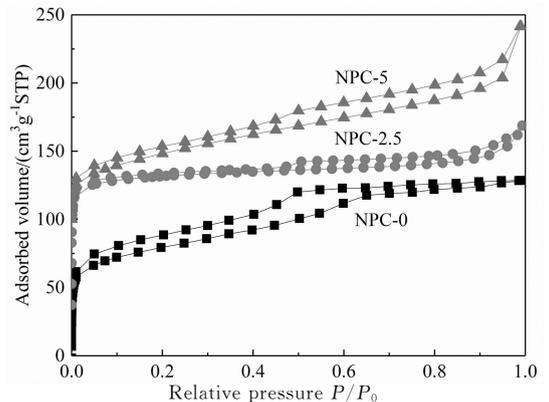


图 4 NPC-0, NPC-2.5 和 NPC-5 的氮气吸附-脱附等温线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of NPC-0, NPC-2.5 and NPC-5

表 1 NPC-0, NPC-2.5 和 NPC-5 的结构特性
Tab. 1 Textural properties of NPC-0, NPC-2.5 and NPC-5

Sample	S_{BET} / $(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	V_{tot} / $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	D/nm
NPC-0	301.1	0.26	1.52, 2.83
NPC-2.5	386.0	0.20	1.52, 2.82
NPC-5	422.0	0.29	1.52, 3.82

2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

图 5 为氮掺杂多孔碳 NPC-5 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 的 N_{1s} 光谱图. 从图中可以看出, 材料中氮元素主要以吡啶型氮 (Pyridinic-N) 和吡咯型氮 (Pyrrolic-N) 两种形态存在^[5]. 表 2 列出了由 XPS 图谱分析得出的 NPC-0 和 NPC-5 的碳、氧元素以及吡啶型氮和吡咯型氮的含量. 由表 2 可以看出, 样品 NPC-5 的含氮量为 4.2%, 其中吡啶型氮和吡咯型氮所占的比例分别为 61% 和 39%. 根据先前文献报道^[15], 吡啶型氮和吡咯型氮在酸性电解液下具有赝电容活性, 能够发生氧化还原反应产生额外的赝电容.

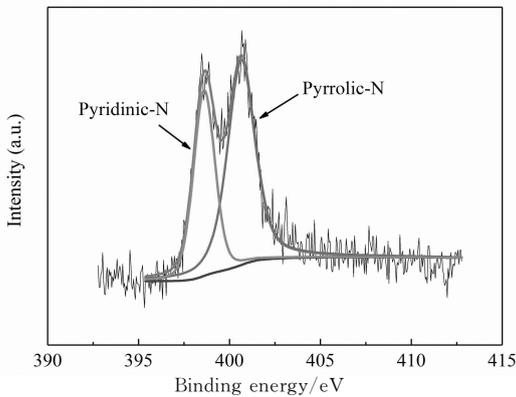
图5 NPC-5的XPS测试的 N_{1s} 光谱图Fig. 5 XPS spectra of NPC-5 of N_{1s} spectrum

表2 NPC-5的元素组成及含量

Tab. 2 Chemical composition and content of NPC-5

Sample	Carbon content / %	Oxygen content / %	Pyridinic -N / %	Pyrrolic -N / %
NPC-0	86.5	13.5	—	—
NPC-5	86.2	9.6	1.6	2.6

2.5 共聚焦拉曼显微镜(Raman)分析

拉曼光谱被广泛用于碳材料的性质分析. 图6是NPC-5材料的拉曼光谱图,在谱图上位于 1337 cm^{-1} 处和 1576 cm^{-1} 处附近出现了两个明显碳的特征带,分别代表碳材料中无定形态的D带和石墨化状态的G带,显示了NPC-5材料中的碳具有部分石墨化程度. 研究表明,对于具有石墨化程度的碳材料来说,由于石墨层具有大量的共轭表面,容易与同样具有共轭表面的介质产生相互作用,从而对这些介质具有很好的吸附作用,基于上述分析并考虑到其具有较大的比表面积,可以推断,NPC-5材料很有可能对氮化物具有较好的吸附功能,有助于改善NPC-5材料的氮掺杂效果,提高电极材料的电化学性能.

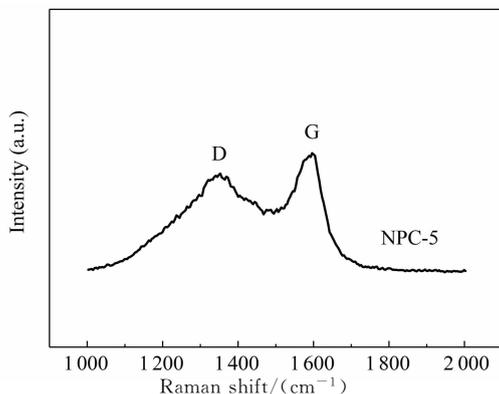
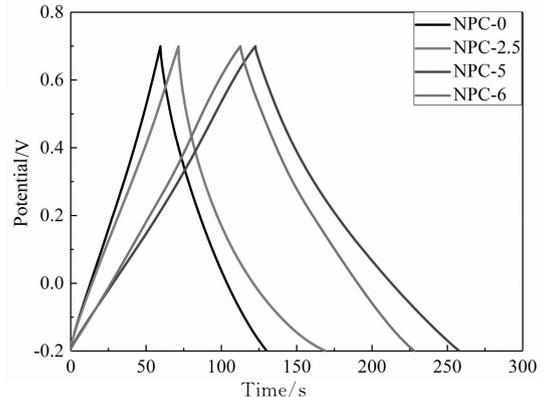


图6 NPC-5的Raman测试图

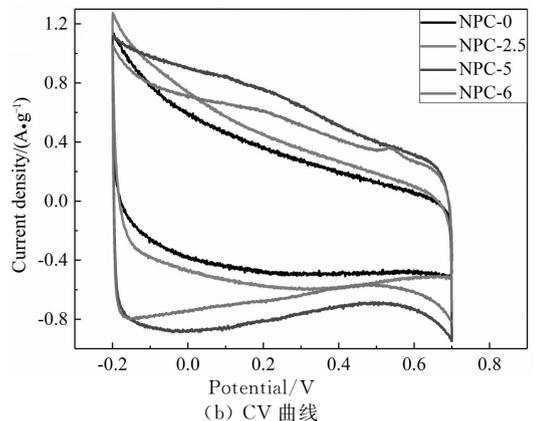
Fig. 6 Raman spectra of NPC-5

2.6 电化学性能分析

图7为NPC- x 的首次恒电流充放电曲线和循环伏安(CV)曲线图. 如图7(a)所示,氮掺杂样品NPC- x 的充放电曲线显示出良好的线性和对称三角形,表明典型的双电层电容特性^[16]. 从图7(b)中可以看出,所有样品整体上显示出矩形形状,意味着样品中主要为双电层电容,而氮掺杂样品在电压窗口 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ 之间存在明显的氧化还原峰,暗示着赝电容的存在;且NPC-5的CV曲线面积明显大于NPC-0,意味着更大的比电容量,这主要是由于氮掺杂能够产生额外的赝电容,同时改善碳材料的表面浸润性,增加材料的比表面积利用率,从而极大地增加材料的比电容量^[17]. 这些结果与恒电流充放电曲线的分析结果保持一致. 通过以上分析可以得出,氮掺杂能够显著提升碳材料的比电容量.



(a) 首次充放电曲线



(b) CV曲线

图7 NPC- x 首次充放电曲线和在 5 mV/s 扫描速率下的CV曲线Fig. 7 The first charge-discharge curves of NPC- x at a current density of 1.0 A/g and CV curves at a scan rate of 5 mV/s

通过公式(1)计算出样品NPC-0和NPC-5在不同电流密度下的比电容量,得倍率性能图,如图8所示. 在 0.5 A/g 电流密度下,NPC-5的比电容量高达 162.8 F/g ,明显高于NPC-0的 83.8 F/g ;且

在 10 A/g 电流密度下, NPC-5 的比电容量仍保留有 121.1 F/g, 这表明氮掺杂样品 NPC-5 具有良好的倍率性能. 这主要归功于, 氮元素掺杂增大了材料的孔径, 使得即使在大电流密度下电解液离子进出也比较容易.

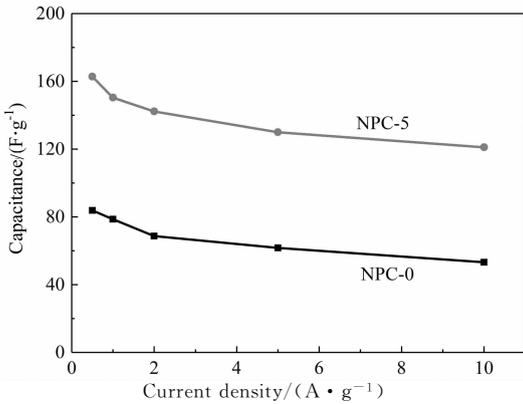


图 8 NPC-0 和 NPC-5 的倍率性能曲线
Fig. 8 The rate capability of NPC-0 and NPC-5

图 9 为 NPC-*x* 在测试频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz 的交流阻抗曲线, 下方为对应的等效电路图. 所有曲线均在高频区表现出半圆形, 紧接着在中频区有一个 45° 斜线即 Warburg 阻抗 (表示离子从电解质到电极表面由扩散和转移引起的阻抗, Z_w), 在低频区则显示出良好的线性. 根据等效电路, 通过复数非线性最小二乘法 (CNLS)^[18] 拟合分析测得的电化学阻抗谱, 拟合结果如表 3 所示. 在非常高的频率下, 曲线实部的截距 (Z') 表示活性材料与集电器界面处的电阻 (R_e). 由于这些电极位于相同的电解液, 所有样品的 R_e 值接近于 2.8 Ω. 高频区的半圆对应于由法拉第反应引起的电荷转移电阻 (R_{ct}) 和材料表面上的双层电容 (C_{dl})^[19], R_{ct} 值越小意味着材料的内阻越低. NPC-5 的 R_{ct} 约为 0.47 Ω, 远低于 NPC-0 的 1.39 Ω, 且所有样品中 NPC-5 的 C_{dl} 值最大; 意味着氮掺杂有利于降低碳材料的内阻值, 并提升材料的电容特性.

图 10 为 NPC-0 和 NPC-5 在 10 A/g 电流密度下的循环性能曲线. 从图中可以看出, NPC-5 在前几百次循环测试中电容量略微有所下降, 之后电容量几乎保持不变; 而 NPC-0 在循环测试中比电容量呈现缓慢下降的趋势. 经过 5 000 次循环之后, NPC-5 的比电容量保留率为 93.7%, 而 NPC-0 的保留率只有 86.0%. 这主要是由于碳基材料中主要为双电层电容, 且碳材料具有良好的化学稳定性, 在循环测试过程中能够保持结构稳定; 此外, 氮元素加入

有利于增加碳材料的表面浸润性, 从而使得 NPC-5 具有出色的循环稳定性.

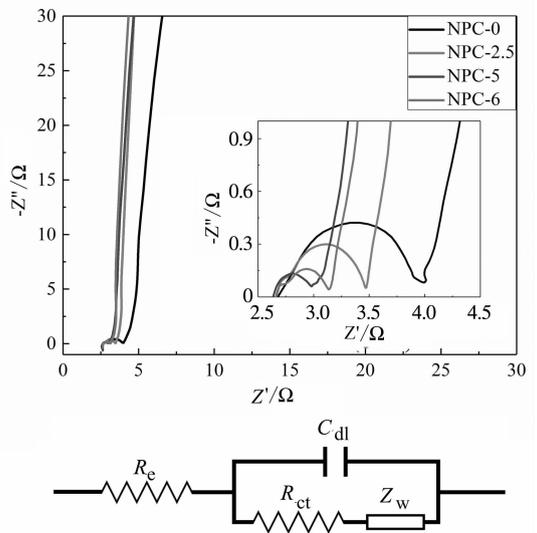


图 9 NPC-*x* 的交流阻抗曲线和等效电路图
Fig. 9 Nyquist plots of NPC-*x* and the equivalent circuit

表 3 CNLS 模拟交流阻抗图谱得出的 R_e , C_{dl} , R_{ct} 和 Z_w
Tab. 3 The calculated values of R_e , C_{dl} , R_{ct} and Z_w through CNLS fitting of the tested impedance spectra

Sample	R_e/Ω	C_{dl}/F	R_{ct}/Ω	Z_w/Ω
NPC-0	2.872	7.072×10^{-5}	1.393	0.014 31
NPC-2.5	2.903	1.487×10^{-4}	0.816	0.252
NPC-5	2.730	8.407×10^{-4}	0.469	0.346 7
NPC-6	2.718	2.085×10^{-4}	0.502	0.221 7

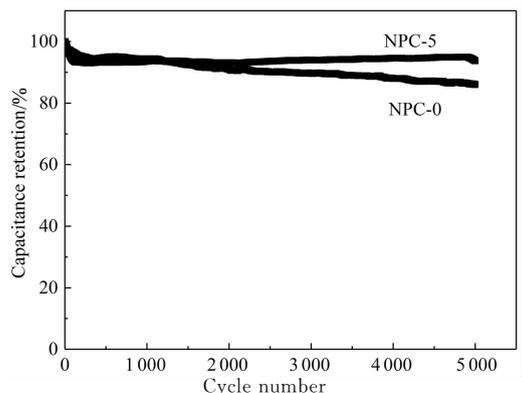


图 10 NPC-0 和 NPC-5 的循环性能曲线
Fig. 10 The cycle performance curves of NPC-0 and NPC-5

3 结 论

通过溶剂挥发结合高温热聚合的方法, 制备出

氮掺杂多孔碳材料(NPC). 通过多种表征手段分析和电化学测试发现,氮掺杂有利于增加碳材料的比表面积和孔体积,提升材料的比电容量,并降低碳材料的内阻值. 其中,NPC-5 展现出最优的电化学性能,在 0.5 A/g 电流密度下比电容量高达 162.8 F/g,远高于没有氮掺杂样品的 83.8 F/g;并且内阻值只有 0.47 Ω ,明显低于 NPC-0 的 1.39 Ω ;此外,NPC-5 具有良好的倍率性能和循环稳定性. 因此,其作为超级电容器有着十分可观的应用前景.

参考文献

- [1] MILLER J R, SIMON P. Electrochemical capacitors for energy Management[J]. *Science*, 2008, 321(5889):651-652.
- [2] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9):2520-2531.
- [3] WEN Z B, QU Q T, GAO Q, *et al.* An activated carbon with high capacitance from carbonization of a resorcinol form aldehyde resin[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(3):715-718.
- [4] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 11-27.
- [5] QU D, HANG S. Studies of activated carbons used in double layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74(1): 99-107.
- [6] 张丹丹, 罗曼, 何俊佳. 降低双电层电容器等效内阻的实验研究[J]. *高电压技术*, 2006, 32(10):59-61.
ZHANG D D, LUO M, HE J J. Experimental research on reducing equivalent internal resistance of double layer capacitor [J]. *High Voltage Technology*, 2006, 32(10):59-61. (In Chinese)
- [7] PARAKNOWITSCH J P, THOMANS A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10): 2839.
- [8] YANG X, WU D, CHEN X, *et al.* Nitrogen-enriched nano carbons with a 3-D Continuous mesopore structure from polyacrylonitrile for supercapacitor application [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(18):8581-8586.
- [9] KIM N D, KIM W, JI B J, *et al.* Electrochemical capacitor performance of N-doped mesoporous carbons prepared by amoxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1):671-675.
- [10] DU J, LI Y, FANG Y, *et al.* 3D Binder-free N-doped carbon /CNTs/FCP for high electrochemical capacitance super capacitor[J]. *ECS Transactions*, 2014, 59(1): 17-25.
- [11] SEVILLA M, YU L, ZHAO L, *et al.* Surface modification of CNTs with N-Doped carbon: an effective way of enhancing their performance in Supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(4):1049-1055.
- [12] KIM K S, PARK S J. Synthesis and high electrochemical capacitance of N-doped microporous carbon/carbon nanotubes for supercapacitor [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 673(1):58-64.
- [13] XIA K, GAO Q, JIANG J, *et al.* Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for super-capacitor electrode materials[J]. *Carbon*, 2008, 46(13): 1718-1726.
- [14] GOEL C, BHUNIA H, BAJPAI P K. Synthesis of nitrogen doped mesoporous carbons for carbon dioxide capture[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(58):46568-46582.
- [15] HULICOVA-JURCAKOVA D, SEREDYCH M, GAO Q L, *et al.* Combined effect of nitrogen-and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(3):438-447.
- [16] XIONG W, LIU M, GAN L, *et al.* A novel synthesis of mesoporous carbon microspheres for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10461-10464.
- [17] WUY P, RAHM E, HOLZE R. Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(21):3491-3507.
- [18] YAN J, FAN Z, WEI T, *et al.* Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂, composites as supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2010, 48(13):3825-3833.
- [19] WANG G J, QU Q T, WANG B, *et al.* Electrochemical intercalation of lithium ions into LiV₃O₈, in an aqueous electro lyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1):503-506.