

基于腐殖酸基储能材料制备的 污泥资源化利用研究

贾潇田, 李颖*, 张星楠, 李昕飞, 郭穆骞, 杨利霞
(中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051)

摘要:以污泥、污泥源腐殖酸为前驱物,通过活化处理及热还原法制备碳材料。利用 SEM、BET、Raman 和 FT-IR 对材料进行结构分析,并利用 CV、GCD 和 EIS 等研究其电化学性能。结果表明,KOH 作活化剂可以有效改善材料电化学性能,腐殖酸与 KOH 的活化比为 1:1 时材料表现出较高比表面积(174.6 m²/g)和孔容(1.074 5 cm³/g)。该材料在三电极系统中比电容达 186.7 F/g,等效内阻仅 0.488 Ω,倍率性能良好。以污泥源腐殖酸为前驱物可制得成本低廉的储能材料,为污泥中潜在资源的开发及利用提供了新途径;其良好的电化学性能拓宽了超级电容器中电极材料的应用领域。

关键词:污泥;腐殖酸;超级电容器;储能材料;电化学性能

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0108-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.021

Research on utilization of sludge through preparation of humic acid-based energy storage materials

JIA Xiao-tian, LI Ying*, ZHANG Xing-nan, LI Xin-fei, GUO Mu-qian, YANG Li-xia
(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract:Sludge and sludge-derived humic acid are used as precursors to prepare carbon material by an activation thermal reduction treatment method. The structure of the material is analyzed by means of SEM, BET, Raman and FT-IR, and the electrochemical properties are investigated by means of CV, GCD and EIS. It is shown that KOH as an activator can effectively improve the electrochemical performance of the material. The prepared carbon material exhibits higher specific surface area (1,746 m²·g⁻¹) and pore volume (1.0745 cm³·g⁻¹) when the activation ratio of humic acid and KOH is 1:1. It has a specific capacitance of 186.7 F·g⁻¹ in a three-electrode system, an equivalent internal resistance of only 0.488 Ω, and good rate performance. It is indicated that low-cost energy storage material can be prepared by using sludge-derived humic acid as the precursor, which provides a new way for the development and utilization of potential resources in sludge. The good electrochemical properties of the material broaden the application field of electrode materials in supercapacitors.

Key words:sludge; humic acid; supercapacitor; energy storage materials; electrochemical performance

随着我国城镇化进程的加快,生活污水产量增大,经污水处理厂处理后产生大量的剩余污泥(Excess sludge)。常用的填埋、焚烧、堆肥等污泥处置方式易对环境造成二次污染,因此,亟需寻找高效、绿色的处置方式,厌氧消化技术具有致病菌破坏率高、处理成本低等优势,可将污泥中残留有机物通过生化反应转化成 CH₄、CO₂ 和 H₂O^[1],是实现污泥资源化利用的重要技术路线^[2]。然而研究发现腐殖酸(Humic acid)会抑制厌氧消化水解和产甲烷过程,因此,减少腐殖酸对厌氧消化的影响至关重要^[3]。

腐殖酸含有丰富的羧基、羟基、羰基等官能团,具有离子吸附性和氧化还原性等优良特性^[4-5],是制备超级电容器电极材料的理想前驱物。目前,不

同来源的腐殖酸基储能材料已被多种新能源设备用作电极材料,均表现出优异的电化学性能^[6]。Xing 等^[7]将商用腐殖酸通过热还原处理得到具有较高比表面积(495 m²/g)和孔容(2.987 cm³/g)的石墨烯纳米片,该材料在 0.05 A/g 电流密度下经 8 000 次循环后初始电容保持率达 96.5%。马玉柱等^[8]采用风化煤基腐殖酸并通过 KOH 活化热还原处理,得到较高比表面积(2 807 cm²/g)的材料,其比电容值高达 320 F/g。由此可推测,污泥源腐殖酸也具有用于超级电容器电极材料制备的内在条件。

基于此,笔者以污泥及其提纯处理后的腐殖酸作前驱物,采用 KOH 活化热还原方法制备碳材料,对所制备的电极材料进行结构测试与电化学性能表

收稿日期:2022-07-21;修回日期:2022-10-01

基金项目:山西省自然科学研究面上项目(20210302123071);国家重点研发计划项目(2018YFC1801104,2018YFC1801105)

作者简介:贾潇田(1997-),女,硕士研究生,研究方向为固体废物资源化利用,1095174461@qq.com;李颖(1984-),女,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为固体废物资源化利用,通讯联系人,liyngban@163.com。

征并分析,进而探究其作为储能材料的可行性。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

实验所用的污泥取自太原市一大型生活污水处理厂,污水处理过程中经过浓缩、带式压滤机脱水后得到剩余污泥,污泥含水率为 82%,pH 为 6.99,有机质质量分数为 56.71%,呈灰黑色,略带臭味。污泥采样后经自然风干、破碎过 20 目筛,保存备用。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 材料的制备

腐殖酸提纯:采用碱提法将污泥样品与 0.2 mol/L NaOH 溶液以固液比 1 g:50 mL 充分振荡 24 h;离心后取上清液过超滤膜(5 000 Da,0.3 MPa)浓缩至 30%左右,6 mol/L HCl 酸化至 pH=1.0,静置过夜;水洗至中性,冻干得腐殖酸样品,标记为 HA。

储能材料制备:取 HA 样品与活化剂 KOH 以质量比为 1:1、1:2、1:3 分别混合溶于水中,磁力搅拌器过夜搅拌;80℃ 下干燥并研磨后过 80 目筛,于管式炉中在 N₂ 气氛、5℃/min、800℃ 碳化 1 h,另取原污泥样品直接碳化;以上碳化后材料用 1 mol/L HCl 酸洗;水洗至中性后,80℃ 干燥至恒重,装袋备用。所得材料分别命名为 ES、HA-1、HA-2、HA-3。

电极材料制备:按照质量比 80:10:10 取上述材料、乙炔黑和 PTFE 乳液(10%),加入适量无水乙醇溶液充分混合成浆状物,均匀涂布在泡沫镍上,涂覆面积约为 1×1 cm²,在 80℃ 的烘箱中干燥至恒重,制得工作电极。

1.3 材料表征

利用扫描电子显微镜(ZEISS MERLIN Compact, 德国)、全自动比表面积及孔隙度分析仪(Autosorb-iQ, 美国)、拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, 法国)、傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS5, 美国)测定材料微观形貌及结构特征。

以制备的电极为工作电极、Pt 片为对电极、Hg/HgO 为参比电极,制得三电极系统,在电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液下进行循环伏安、交流阻抗和恒流充放电测试。使用仪器为上海辰华 CHI660E 型电化学工作站以及武汉 LAND CT2001 型蓝电电池测试系统。

2 结果与讨论

2.1 电极材料结构分析

2.1.1 SEM 分析

材料的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 中可以看

出,在 10 μm 分辨率下,ES 呈颗粒状结构,HA 各材料表现蜂窝状大孔,与 KOH 的扩孔作用有关,材料内部相互贯通的孔道结构为电解质离子的快速传输及扩散提供发达的路径,HA-3 表面的块状结构是 KOH 过量所致。在 200 μm 分辨率下,HA 各材料表面大量孔相互连接,且排列规则有序,表明有强烈的活化反应发生。相对于 HA-1,HA-2 孔壁变薄,HA-3 出现海绵状,孔道结构破碎并重叠,这是由于 KOH 在碳基表面过分刻蚀,使孔壁不断变薄,最终活化过度致孔道坍塌,这将阻碍电解质离子向材料内部渗透。

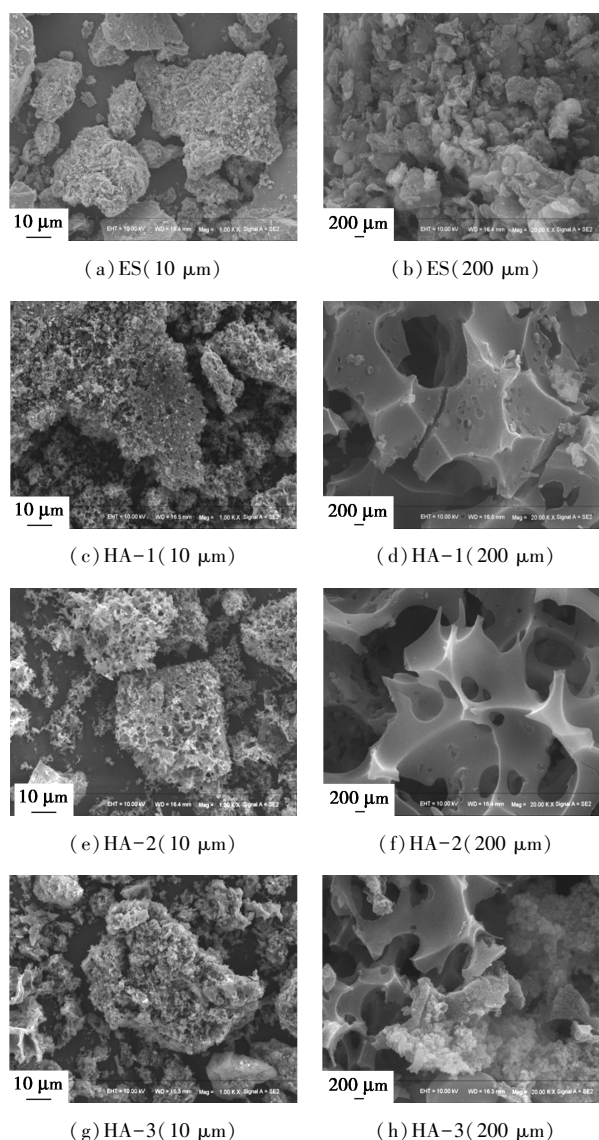
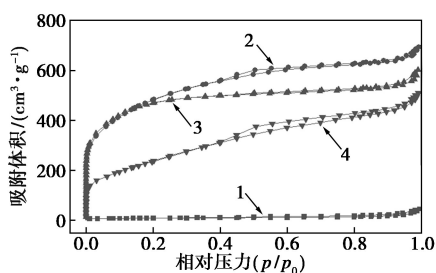


图 1 ES、HA-1、HA-2、HA-3 的 SEM 图

2.1.2 N₂ 吸/脱附等温线

材料的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 2 所示,材料比表面积和孔体积数据如表 1 所示。由图 2 中可以看出,HA 材料的 N₂ 吸附量远高于 ES。由表 1 中可

以看出,HA 的比表面积和孔体积明显提高,表明活化处理对材料孔结构的形成有一定作用。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)吸附等温线分类法,材料均呈IV型吸附等温线^[9]。在 $p/p_0 \leq 0.1$ 时,各材料的 N_2 吸附量随相对压力增加而迅速增加,表明存在大量微孔结构^[10],HA-3 的 N_2 吸附增量相对较小,是由于 KOH 对材料过分刻蚀致孔道坍塌,微孔结构被破坏^[7];当 $p/p_0 > 0.1$ 后,各材料 N_2 吸附量随着相对压力增加而增加,且 p/p_0 为 0.4~0.9 时,出现了 H4 型滞后回线,说明存在介孔结构^[11]。电极材料的分级多孔结构对电容性能有直接影响,微孔提供大比表面积以增强电荷存储能力,介孔提供多通道以供电解液快速渗透,大孔则作为离子缓冲层^[11-12]。由表 1 中还可以看出,HA-2 微孔孔容最高,但考虑到其介孔缺乏,会导致材料吸附过程受阻,限制电解液离子进入微孔^[13],而 HA-1 较大的比表面积和总孔容,更有利于电解质离子的渗透。



1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

图 2 材料的 N_2 吸附-脱附等温线

表 1 材料比表面积和孔体积数据

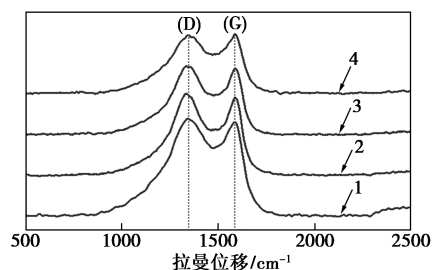
样品	$S_{BET}^{①}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_t^{②}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{mic}^{③}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{mes}^{④}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$(V_{mes}/V_t)/$ %
ES	34	0.0715	0.0069	0.0646	90.35
HA-1	1746	1.0745	0.1091	0.9654	89.85
HA-2	1736	0.9318	0.2786	0.6532	70.10
HA-3	881	0.7890	0.0400	0.7490	94.93

注:①比表面积由 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算;②总孔容在 $p/p_0 = 0.99$ 时通过单点法计算;③微孔孔容采用 t 图法计算;④介孔孔容: $V_t - V_{mic} \approx V_{mes}$ 。

2.1.3 Raman 光谱分析

材料的 Raman 光谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近出现 2 个特征峰,分别是无序缺陷结构的 D 峰与石墨化结构的 G 峰,分别对应材料内碳环或碳链中 sp^2 和 sp^3 类杂化的伸缩振动^[14]。HA-1 的 D 峰最高,表明其

具有更多缺陷无序结构,该结构一定程度上可以促进材料比表面积的增加,有利于电解质离子转移^[15]。通常用 D 峰与 G 峰的强度比代表材料的石墨化程度,材料 ES、HA-1、HA-2、HA-3 的 I_D/I_G 分别为 1.037、1.046、1.034、0.973,可见 HA-1 石墨化程度最低^[16]。相较于 HA-1,HA-2 与 HA-3 的 I_D/I_G 比值降低是由于活化过度导致材料内部原子重排,形成更有序的石墨化结构,阻碍了电解质离子的渗透。

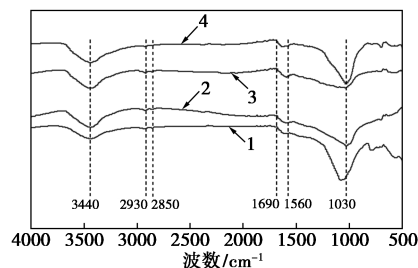


1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

图 3 材料的 Raman 光谱图

2.1.4 FT-IR 光谱

材料的 FT-IR 光谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在 3440 cm^{-1} 附近的宽峰是酚、醇羟基以及部分氢键缔合的 O—H 伸缩振动^[8],HA 的 O—H 基团减弱,是碳化过程中 H_2O 分子活化与蒸发所致^[17]。位于 2930 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 的弱双肩峰与脂肪的 $-CH_2$ 不对称振动以及 $-CH_2$ 对称振动吸收有关, $1560\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ 是脂肪族 $-CH_3$ 振动^[18-19],与 ES、HA-3 相比,HA-1、HA-2 吸收峰更强,表明其具有更高的脂肪度,HA-3 弱双肩峰处振动几乎消失,是由于活化导致脂肪族侧链断裂,芳环发生缩聚反应。 1690 cm^{-1} 附近是羧基和羰基的 C=O 伸缩振动, 1030 cm^{-1} 附近是醚、酚的 C—O 的伸缩振动^[20],HA-3 在该处吸收峰最弱,是活化过度所致,含氧官能团分解。HA-1 与 HA-2 的含氧官能团更丰富,可为活化提供许多反应位点^[8],提高活性炭



1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

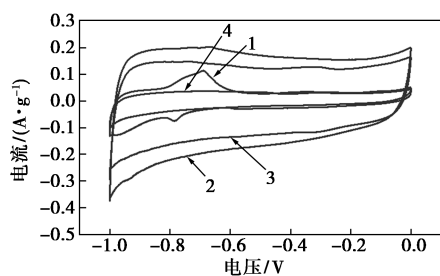
图 4 材料的 FT-IR 图

表面湿润性,较强的亲水性提高了材料比表面积利用率^[21]。

2.2 电极材料电化学表征

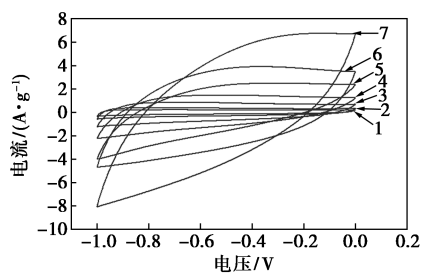
2.2.1 循环伏安测试

材料的 CV 曲线如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,ES 曲线上的氧化还原峰表明 ES 存在赝电容,而 HA 各曲线均形似矩形,其优异的电容特性得以体现^[22]。HA-3 偏离矩形形状,是因为电荷在电极表面传输和扩散较慢。HA 各曲线均具有中心对称性,说明电极材料有良好的电化学可逆性以及稳定的电容过程^[23]。一般来说, CV 曲线积分矩形面积的大小与材料比电容值有关,积分面积越大,比电容值越高^[24]。HA-1 具有更大的比电容是材料较大的比表面积、良好的孔隙结构以及较多的含氧官能团协同作用的结果。从图 5(b)中可以看出,随着扫描速率增大,曲线形状略微变化,表现出良好的倍率性能^[9,25]。



1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

(a) 扫描速率为 1 mV/s 时电极材料的 CV 曲线



1—1 mV/s;2—2 mV/s;3—3 mV/s;4—4 mV/s;5—5 mV/s;
6—6 mV/s;7—7 mV/s

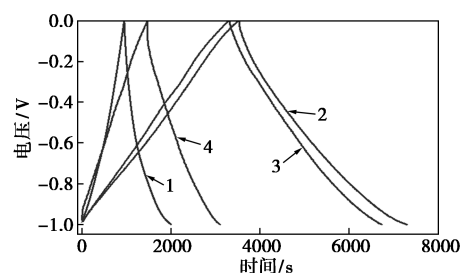
(b) 不同扫描速率下 HA-1 电极材料的 CV 曲线

图 5 电极材料的 CV 曲线

2.2.2 恒流充放电测试

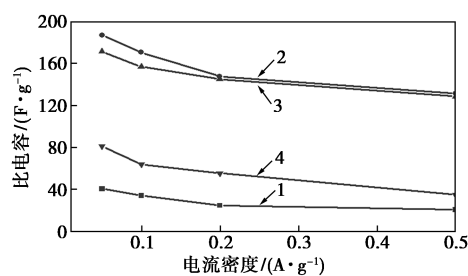
各电极材料的 GCD 曲线如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,各曲线均呈类等腰三角形,说明电容器充放电可逆性好,是典型的双电层电容特性^[26]。HA-1 充放电时间最长,其电容量最大,随着活化比例的升高,材料充放电时间变短致电容量减少,这与材料比表面积变小有关。此外,各材料在

放电初期均存在微小电压降过程,这是电解液离子对所吸附离子的排斥作用造成的^[15]。由图 6(b)可知,相比于 ES,HA 各材料的比电容大幅提高,其中 HA-1 的比电容最高,为 186.7 F/g,而 HA-3 的比电容大幅下降,不足 HA-1 的 1/2,可知 HA-1 的性能最佳。由图 6(c)可见,电流密度与放电时间成反比,是因为电流密度越小,电解液离子越容易扩散入孔径更小的微孔,产生的双电层电容增加,充放电时间变长^[27]。由 HA-1 电流密度从 0.05 A/g 增加到 0.5 A/g 的比电容值,计算可得电容保有率为 67%,说明该材料倍率性能良好。



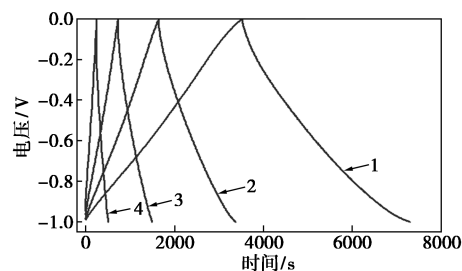
1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

(a) 材料在电流密度 0.05 A/g 下 GCD 曲线



1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

(b) 材料比电容随电流密度变化的折线图



1—0.05 A/g;2—0.1 A/g;3—0.2 A/g;4—0.5 A/g

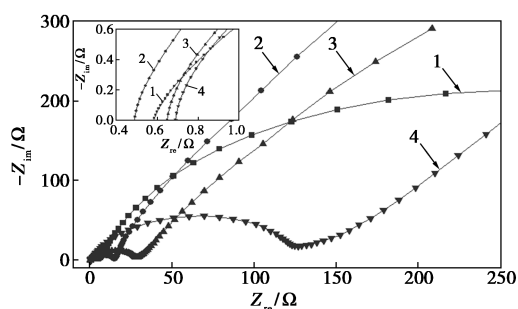
(c) HA-1 材料在不同电流密度下 GCD 曲线

图 6 材料的 GCD 曲线

2.2.3 交流阻抗测试

各材料的 Nyquist 曲线如图 7 所示。高频区半圆弧的半径大小与电荷转移电阻(R_{ct})有关^[28]。由图 7 中可以看出,HA-1 的半圆弧半径最小,说明其电荷转移电阻小,促使电荷在电解液离子与电极材料表面迅速转移^[29];HA-3 的半圆弧半径最大,这

是由于过度活化致其孔结构坍塌,活性位点较少,不利于电荷转移。半圆弧与实部的交点表示超级电容器的等效串联电阻(R_s),用以表示电极材料的导电性。由图 7 中插图可以看出,ES、HA-1、HA-2、HA-3 的等效串联电阻分别为 0.584、0.488、0.647、0.689 Ω ,表明 HA-1 的导电性最好。低频区直线斜率大小对应电解液离子迁移的 Warburg 阻抗(Z_w),可直接反映材料电容性能。HA-1 的斜率最高,表明其电容最大,其离子迁移与扩散更接近理想的双电层电容性扩散^[30]。由此可见,HA-1 材料具有最优的双电层电容特性。



1—ES;2—HA-1;3—HA-2;4—HA-3

图 7 材料的 EIS 曲线

2.3 不同材料储能特性对比

不同来源 KOH 活化热还原法制得电极材料的储能特性如表 2 所示。与不同材料的电容性能相比,污泥源腐殖酸基储能材料可作为超级电容器的电极材料。

表 2 不同来源 KOH 活化热还原法制备电极材料性能比较

前驱物	制备方法	电流密度/电容性能	参考文献
污泥源腐殖酸	800℃ 碳化	0.5 A/g, 131.2 F/g	本研究
煤炭源无灰煤	700℃ 碳化	0.01 A/g, 43.1 F/g	[9]
柚子皮	800℃ 碳化	0.5 A/g, 125 F/g	[24]
石油焦	800℃ 碳化	0.25 A/g, 128 F/g	[31]
竹	800℃ 碳化	5 mV/s, 143 F/g	[32]
太西无烟煤	800℃ 碳化	0.5 A/g, 122.3 F/g	[33]
稻壳	750℃ 碳化	1 A/g, 108.4 F/g	[34]

3 结论

(1) 污泥源腐殖酸比污泥样品具有更好的电化性能。与 HA 较大的比表面积、发达的孔结构和较多的含氧官能团有关。

(2) 调整 HA 与 KOH 的活化比可以调节电极材料的性能。HA-1 比表面积最高,孔结构更发达,拥

有良好的倍率特性,电流密度为 0.05 A/g 时比电容最高为 186.7 F/g。

(3) 考虑到其良好的电容性能和丰富的来源,HA 可作为制备高性能超级电容器的一种新型生物质原料,制备具有良好形貌和多孔结构的电极材料。

参考文献

- [1] Liu H B, Wang L, Zhang X D, *et al.* A viable approach for commercial VFAs production from sludge: Liquid fermentation in anaerobic dynamic membrane reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 365(11): 912-920.
- [2] 戴晓虎. 我国污泥处理处置现状及发展趋势 [J]. *科学*, 2020, 72(6): 30-33.
- [3] Fernandes T V, Lier J V, Zeeman G. Humic acid-like and fulvic acid-like inhibition on the hydrolysis of cellulose and tributyrin [J]. *Bioenergy Research*, 2015, 8(2): 821-831.
- [4] Zhang X, He B L, Zhao Y Y, *et al.* A porous ceramic membrane tailored high-temperature supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 379: 60-67.
- [5] Yang Y J, Wang B, Guo X J, *et al.* Investigating adsorption performance of heavy metals onto humic acid from sludge using Fourier-transform infrared combined with two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(10): 9846-9850.
- [6] Zhao P Y, Yu B J, Sun S, *et al.* High-performance anode of sodium ion battery from polyacrylonitrile/humic acid composite electrospun carbon fibers [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 348-356.
- [7] Yin J, Zhang D Y, Zhao J Q, *et al.* Meso- and micro-porous composite carbons derived from humic acid for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136: 504-512.
- [8] 马玉柱. 腐殖酸基球形多孔碳的制备及其电化学性能的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [9] Zhao X Y, Huang S S, Cao J P, *et al.* Hyper coal-derived porous carbons with alkaline hydroxides and carbonate activation for electric double-layer capacitors [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 125: 251-257.
- [10] 刘迎宾, 黄光许, 李媛媛, 等. 煤系腐植酸基层次孔炭的制备及电化学性能 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(1): 148-153.
- [11] Huang G X, Geng Q H, Kang W W, *et al.* Hierarchical porous carbon with optimized mesopore structure and nitrogen doping for supercapacitor electrodes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288: 109576.
- [12] Divya M L, Natarajan S, Lee Y S, *et al.* Biomass-derived carbon: A value-added journey towards constructing high-energy supercapacitors in an asymmetric fashion [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12: 4353-4382.
- [13] Yu Z, Meng X, Liu N W, *et al.* A novel disposal approach of deactivated resin catalyst for methyl tert-butyl ether synthesis; Preparation of low-cost activated carbons with remarkable performance on dibenzothiophene adsorption [J]. *Fuel*, 2017, 207(1): 47-55.
- [14] Zhou Y, Ma R G, Candelaria S L, *et al.* Phosphorus/sulfur Co-doped

- porous carbon with enhanced specific capacitance for supercapacitor and improved catalytic activity for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 314(5):39-48.
- [15] Li L J, Wang X Y, Wang S J, *et al.* Activated carbon prepared from lignite as supercapacitor electrode materials [J]. *Electroanalysis*, 2016, 28(1):243-248.
- [16] 刘云. 氮掺杂碳材料的制备及在超级电容器中的应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [17] Zhu X Q, Zhang L M, Lou G B, *et al.* Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials [J]. *Chem Eng Sci*, 2018, 181:36-45.
- [18] Qu W H, Guo Y B, Shen W Z, *et al.* Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for Supercapacitors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(28):15105-15113.
- [19] Xing B L, Yuan R F, Zhang C X, *et al.* Facile synthesis of graphene nanosheets from humic acid for supercapacitors [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 165:112-122.
- [20] Johra F T, Jung W G. Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357:1911-1914.
- [21] Zheng D F, Jia M Q, Xu B, *et al.* The simple preparation of a hierarchical porous carbon with high surface area for high performance supercapacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(2):151-155.
- [22] Nguyen Q N K, Yang W D, Chung Z J. Glacial acetic acid catalysed carbon aerogels as electrode material in the electrical double-layer capacitor [J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(10):172-175.
- [23] Fu R W, Li Z H, Liang Y R, *et al.* Hierarchical porous carbons: Design, preparation, and performance in energy storage [J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(3):171-179.
- [24] 张曼. 杂原子掺杂生物质活性炭材料的制备及其超级电容器和氧还原性能的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [25] Xu J, Zhou X Y, Chen M Z, *et al.* Preparing hierarchical porous carbon aerogels based on enzymatic hydrolysis lignin through ambient drying for supercapacitor electrodes [J]. *Microporous and mesoporous materials: The official journal of the International Zeolite Association*, 2018, 265:258-265.
- [26] Yang L, Chen S, Ding Y, *et al.* Hierarchical network architectures of carbon fiber paper supported cobalt oxide nanonet for high-capacity pseudocapacitors [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1):321-325.
- [27] Chien H C, Cheng W Y, Wang Y H, *et al.* Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(23):5038-5043.
- [28] Luo H M, Yang Y F, Chen Y Z. Structure and electrochemical performance of highly porous carbons by single-step potassium humate-carbonization for application in supercapacitors [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(1):113-121.
- [29] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* ChemInform abstract: Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *ChemInform*, 2013, 42:2987-3017.
- [30] Liu B, Liu B Y, Wang Q F, *et al.* New energy storage option: Toward ZnCo₂O₄ nanorods/nickel foam architectures for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(20):10011-10017.
- [31] 王新宇, 孙晓峰, 张治安, 等. 活化剂种类对活性炭结构及性能的影响 [J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2011, 42(4):865-870.
- [32] Ajay K M, Dinesh M N. Performance studies of bamboo based nano activated carbon electrode material for supercapacitor applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 46(10):4510-4514.
- [33] 佚名. 物理化学两步活化法制备煤基活性炭电极材料 [J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(4):889-893.
- [34] 吴翠. 改性稻壳活性炭材料对超级电容器电化学性能的影响 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016. ■

(上接第 107 页)

- [17] Lee Y K, Oyama S T. Comparison of structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and C/Al₂O₃ supported Ni₂P catalysts [J]. *Studies in Surface Science*, 2006, 159:357-360.
- [18] Xie R, Fan G, Ma Q, *et al.* Facile synthesis and enhanced catalytic performance of graphene-supported Ni nanocatalyst from a layered double hydroxide-based composite precursor [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21):7880-7889.
- [19] Rana S, Jonnalagadda S B. A facile synthesis of Cu-Ni bimetallic nanoparticle supported organo functionalized graphene oxide as a catalyst for selective hydrogenation of p-nitrophenol and cinnamaldehyde [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(5):2869-2879.
- [20] Plomp A J, Vuori H, Krause A O I, *et al.* Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 351(1):9-15.
- [21] Wu S K, Lai P C, Lin Y C. Atmospheric hydrodeoxygenation of guaiaicol over nickel phosphide catalysts: Effect of phosphorus composition [J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(5):878-889.
- [22] Vriamont C, Haynes T, Mccague-Murphy E, *et al.* Covalently and non-covalently immobilized clusters onto nanocarbons as catalysts precursors for cinnamaldehyde selective hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329:389-400.
- [23] Dai Y, Gao X, Chu X, *et al.* On the role of water in selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on PtFe catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 364:192-203.
- [24] Wang H, Bai S, Pi Y, *et al.* A strongly coupled ultrasmall Pt₃Co nanoparticle-ultrathin Co(OH)₂ nanosheet architecture enhances selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 9(1):154-159.
- [25] Lv Y, Han M, Gong W, *et al.* Fe-Co alloyed nanoparticles catalysed efficient hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(52):23521-23526.
- [26] Zhang X B, Zhang Y J, Chen F, *et al.* Efficient selective hydrogenation of cinnamaldehyde over zeolite supported cobalt catalysts in water [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, 115(1):283-292.
- [27] Xin H, Zhang W, Xiao X, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with Ni_xFe_{1-x}Al₂O_{4+ δ} composite oxides supported Pt catalysts: C=O versus C=C selectivity switch by varying the Ni/Fe molar ratios [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393:126-139. ■