第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210283

硼掺杂石墨烯基介孔碳的制备及性能

郭倩妮，解玉龙，叶发萍，郭丽芳，本措吉

(青海民族大学化学化工学院，青海省应用物理化学重点实验室，西宁 810007)

摘　要：以酚醛树脂为碳前驱体，硼酸为硼源，三嵌段共聚物 F127 为软模板，氧化石墨烯为改性剂，通过溶剂挥发诱导自组装法制备了硼掺杂介孔碳(BMCs)以及硼掺杂石墨烯基介孔碳材料复合材料(BMC/GOs)。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪等研究硼掺杂及氧化石墨烯复合对介孔碳结构的影响，利用电化学工作站研究硼掺杂及氧化石墨烯复合对介孔碳性能的影响。测试结果表明，所制备的复合材料 BMC/GO-40 (氧化石墨烯悬浮液质量为 40 mg)的比表面积为 462.5 m^2/g，平均孔径为 5.52 nm。硼元素以 BC_3 键和 BCO_2/BC_2O 键的形式存在于介孔碳中。电化学测试表明，通过适量硼掺杂以及调整氧化石墨烯复合量可获得最大比电容。在电流密度为 0.5 A/g，样品 BMC/GO-40 容量达 167 F/g。

关键词：溶剂挥发诱导自组装法；介孔碳；硼掺杂；氧化石墨烯；电化学性能
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2172–08
网络出版时间：2021–09–03

Preparation and Properties of Boron Doped Graphene-Based Mesoporous Carbon

GUO Qianni, *XIE Yulong*, *YE Faping*, *GUO Lifang*, *BEN Cuoji*
(Key Laboratory of Applied Chemistry of Qinghai Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China)

Abstract: The boron-doped mesoporous carbon (BMCs) and boron-doped graphene-based mesoporous carbon (BMC/GO) were synthesized by a solvent evaporation-induced self-assembly method with block copolymer F127 as a soft template, boric acid as a boron source, phenolic resin prepolymer carbon sources and graphene-oxide (GO) as modifiers. The structures of the materials were characterized by transmission electronic microscopy, X-ray diffrication, nitrogen adsorption–desorption, and X-ray photoelectric microscopy. The electrochemical properties of samples were tested by electrochemical workstation. The structural characterization shows that the as-prepared composite material BMC/GO-40 (the mass of GO suspension is 40%) exhibits a great specific surface areas (*i.e.*, 462.5 m^2/g), and the average pore size is approximately 5 nm. The boron element mainly exists in the framework of mesoporous carbon in two forms, *i.e.*, BC_3 bonding and BCO_2/BC_2O bonding. Based on the results by electrochemical tests, the maximum specific capacitance can be obtained *via* the addition of an appropriate amount of boron doping and the adjustment of the composite amount of graphene oxide. The capacity of BMC/GO-40 sample is 167 F/g at a current density of 0.5 A/g.

Keywords: solvent evaporation-induced self-assembly method; mesoporous carbon; boron doping; graphene oxide; electrochemical performance

近年来，碳材料作为超级电容器电极材料被广泛研究，如活性炭、多孔石墨碳、碳纳米管等[1–6]。介孔碳材料由于其大的比表面积和孔容、优良的导电性及稳定性、一定范围可以调控的孔径已经成为各领域研究重点和热点，因此在能量转换、吸附、药物传递、多相催化、分子筛、储氢、电容和电极材料中广泛应用[7–10]。但由于介孔碳的低反应活性和内表面改性，实际应用得到限制，后期将官能团和杂原子(N、B、F、P 等)引入介孔碳材料以改善电极材料的性能[11]。在这些掺杂剂中，当含 3 个价电

收稿日期：2021–04–17。　修订日期：2021–05–30。
基金项目：青海省应用基础研究项目(2019-ZJ-7013)。
第一作者：郭倩妮(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：解玉龙(1978—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–04–17.　**Revised date:** 2021–05–30.
First author: GUO Qianni (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 1303412026@qq.com
Correspondent author: XIE Yulong (1978–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yulongxie2012@126.com

子的硼(抗氧化，对石墨化有利)作为电子接受者掺杂进碳晶格中，可以降低 Fermi 能级从而影响碳材料的电子流向。除此之外，当硼包含进碳结构中，由于在改性的碳表面上完成了有催化作用的氧气化学吸附，所以一系列的氧化还原反应被完成。Wang 等[12]以蔗糖和硼酸为原料制成了均相硼掺杂介孔碳; Ding 等[13]以 d-果糖为前驱体用硬模板方法合成了硼掺杂介孔碳。

目前，拥有良好导热导电性的石墨烯被当作是理想的超级电容器的电极材料，但作为电极材料的主要限制是石墨烯的团聚现象使孔隙率难以达到离子快速扩散所需的水平，不能体现其真实的比电容从而使性能无法达到预期[14–16]。为了使其优势得以利用，石墨烯基复合材料(如富勒烯、碳纳米管和炭黑等)和氧化石墨烯基复合材料被证明可以防止聚集并提高石墨烯基材料储能性能[17–20]。具有大量介孔孔道的介孔碳有利于离子快速扩散和克服石墨烯纳米片的聚集，有望实现高电容性能和好的速率循环性能[21]。因此，合成了硼掺杂的石墨烯基介孔碳复合材料，期望该复合材料能继承石墨烯优异的导电性以及介孔碳的大比表面积和优良性能等。

本工作以硼酸为硼源、表面活性剂 F127 为模板、氧化石墨烯和酚醛树脂为碳前驱体，采用溶剂挥发诱导自组装法制备硼掺杂石墨烯基介孔碳复合材料(BMC/GOs)。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X 射线衍射分析、透射电镜(TEM)等分析方法对制备出的硼掺杂石墨烯基介孔碳(BMC/GO)进行结构形貌表征，采用电化学测试方法对其储能性能进行研究。

1　实验

1.1　原料

苯酚：分析纯，北京化工厂；三嵌段共聚物表面活性剂(F127)：分析纯，山东优索化工科技有限公司；甲醛、氢氧化钠(NaOH)：分析纯，天津市河东区红岩试剂厂；无水乙醇(CH_3CH_2OH)：分析纯，中天精细化工有限公司；硼酸、氢氧化钾钠(KOH)：分析纯，天津市大茂化学试剂厂。

1.2　BMCs 的制备

在不断搅拌的条件下向 40 ℃液态的 6.1 g 苯酚中依次缓慢加入 20% (质量分数) NaOH 水溶液 1.3 mL，37% (质量分数)甲醛水溶液 2.1 mL，以上混合物在 70 ℃水浴反应 1 h，将得到的酚醛树脂与 2 g F127、不同质量的硼酸(0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 g)溶解在无水乙醇溶剂中，充分搅拌得到透明溶液，以上混合溶液倒入培养皿中室温蒸发过夜得到透明薄膜，在 100 ℃烘箱中保持 8 h，氩气气氛中煅烧，850 ℃碳化 3 h，得到掺杂样品。标记为样品 BMC-*X* (*X* 的值分别对应硼酸的质量)。

1.3　BMC/GOs 的制备

由上述实验最优条件下，复合不同量的氧化石墨烯，考察其对硼掺杂介孔碳(BMC-0.5)的影响。在不断搅拌的条件下，向 40 ℃液态的 6.1 g 苯酚中依次缓慢加入 20 % NaOH 水溶液 1.3 mL，37%甲醛水溶液 2.1 mL，以上混合物在 70 ℃水浴条件下反应 1 h，将得到的酚醛树脂与 2 g F127、0.5 g 硼酸和不同质量的氧化石墨烯悬浮液(20、40、60、80 mg)溶解在无水乙醇中，充分搅拌得到透明溶液，将透明溶液倒入培养皿中室温蒸发过夜得到透明薄膜，将透明薄膜在 100 ℃烘箱中保持 8 h，氩气气氛中煅烧，850 ℃碳化 3 h，得到掺杂样品。获得的掺杂样品标记为样品 BMC/GO-*x*，*x* 的值分别对应氧化石墨烯悬浮液的质量。

1.4　物理表征

X 射线衍射仪(XRD，日本理学 Vltima IV 型 X 射线粉末衍射仪)，扫描范围(2*θ*)为 5°～85°；比表面积测定仪，在测试之前，样品在 300 ℃真空中至少脱气 6 h；扫描电子显微镜(FE-SEM，德国蔡司场发射扫描电子显微镜 SIGMA 500)，样品测试前喷金处理；高分辨率透射电子显微镜(TEM，美国 FEI Talos F200X 型透射电子显微镜)；X 射线光电子能谱仪(XPS，美国赛默飞 ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪)；电化学工作站(CHI660A 电化学工作站，北京华科普天科技有限公司)，三电极体系(其中参比电极为 Hg/HgO 电极，辅助电极为铂网，工作电极为涂有活性物质的泡沫镍)，测试电压范围为 –1 V～0 V。

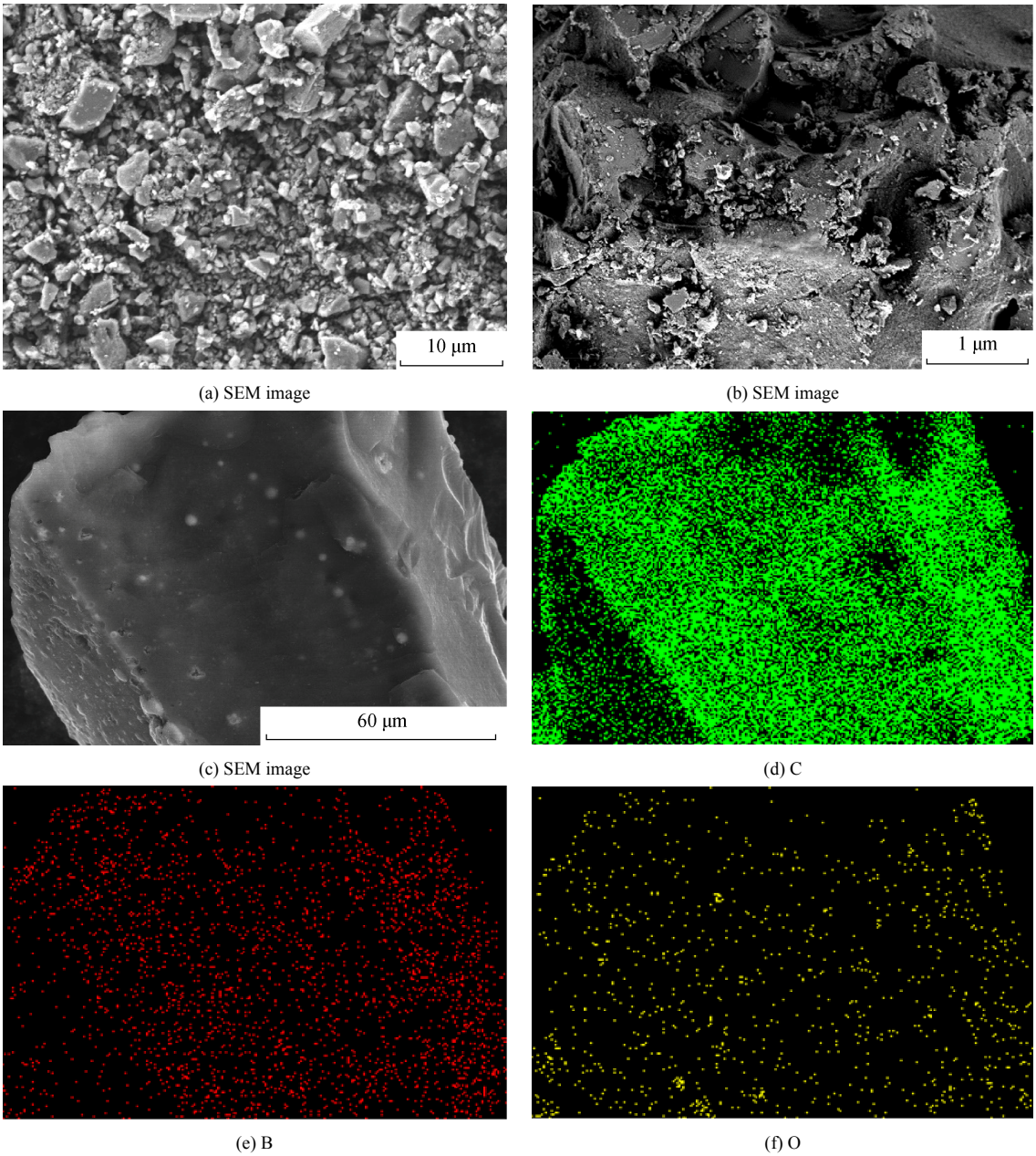
1.5　电化学性能测试

将样品(介孔碳、BMCs、BMC/GOs)、聚四氟乙烯 (PTFE)和炭黑以质量比为 8:1:1 的比例研磨均匀，将浆液涂覆在泡沫镍上，覆盖面积在 1 cm^2 左右，40 ℃干燥，然后进行压片，将其作为工作电极。采用标准的三电极体系，以 Hg/HgO 电极为参比电极，以铂网为辅助电极，以 5 mol/L 的 KOH 溶液为电解液，利用电化学工作站进行电化学测试。采用循环伏安法和计时电位法对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌与结构

由图 1 可见，样品 BMC/GO-40 呈不规则碎块状，样品表面粗糙，有利于扩散和电催化。图 1c～图 1f 为复合材料的元素分布。由图 1d～图 1f 可见，碳、硼、氧 3 种元素分布都比较均一，说明硼原子成功掺杂进介孔碳骨架中。



(a) SEM image (b) SEM image

(c) SEM image (d) C

(e) B (f) O

图 1 样品 BMC/GO-40 的 FE-SEM 照片和元素分布

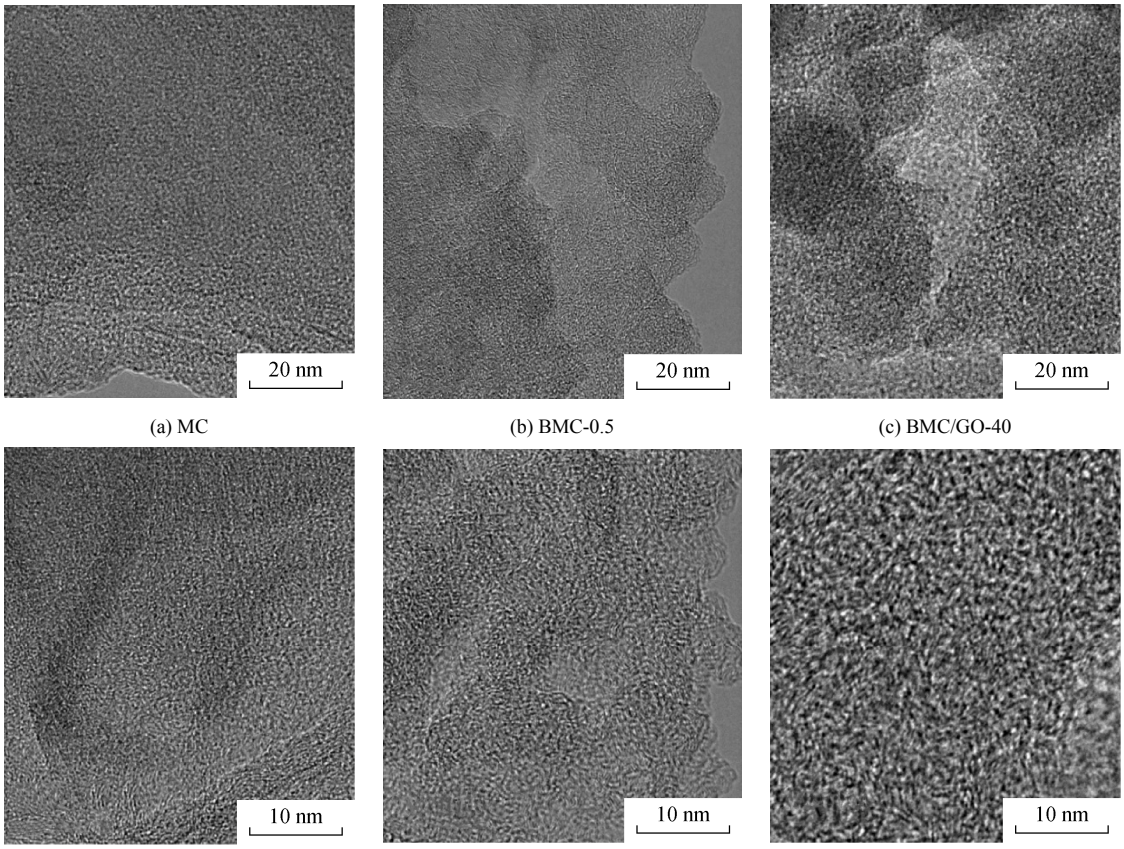
Fig. 1 FE-SEM images and element distribution of boron-doped mesoporous carbon/graphene oxide-40 (BMC/GO-40) sample

利用 TEM 分析进一步研究了介孔碳(MC)、硼掺杂介孔碳 (BMC)、硼掺杂石墨烯基介孔碳(样品 BMC/GO-40)的微微结构，结果如图 2 所示。所有样品都具有清晰的孔隙系统，由无序介孔组成。从图 2d～图 2f 可见，随着硼和氧化石墨烯的加入，样品由介孔碳的高度无序状态逐渐形成涡轮状孔隙结构，孔径和孔容有所增加，说明比表面积也随之增大，蠕虫状晶格条纹表明了其高结晶度。

2.2 物相分析

通过对 MC、BMC 和 BMC/GO 复合材料采用 X 射线衍射仪(XRD)分析。如图 3 所示，在 2θ=23°处有 1 个较宽的强特征衍射峰，代表碳的(002)晶面；在 43°的低强度特征衍射峰是碳的(100)晶面，表明这些碳基材料是非晶态结构[22]。硼可以增强碳的石

墨化，在 850 ℃碳化后 BMC 比 MC 的(002)衍射峰角度略微增大，说明 BMC 比 MC 的石墨化程度更高。随着硼和石墨烯的相继加入，样品衍射峰逐渐变宽并且强度依次变弱，表明掺杂使得碳材料晶型结构的无序度增加。当加入的氧化石墨烯悬浮液为 80 mg 时，样品 BMC/GO-80 的(100)晶面强度极低，说明石墨烯过多使结晶度降低，粒径变小。这与 TEM 照片无序程度相对应。



(a) MC　(b) BMC-0.5　(c) BMC/GO-40

(d) MC　(e) BMC-0.5　(f) BMC/GO-40

图 2　样品的 TEM 照片

Fig. 2　TEM images of samples

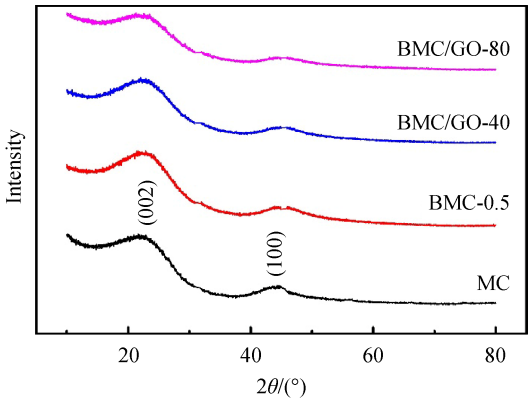
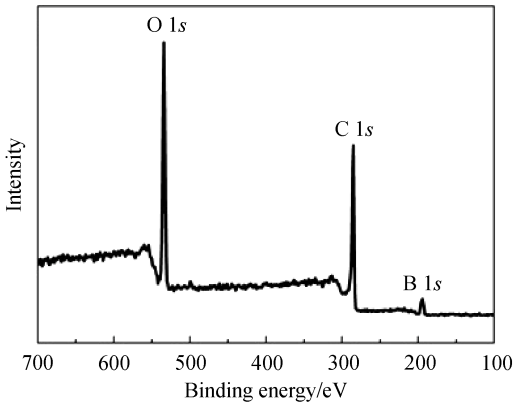


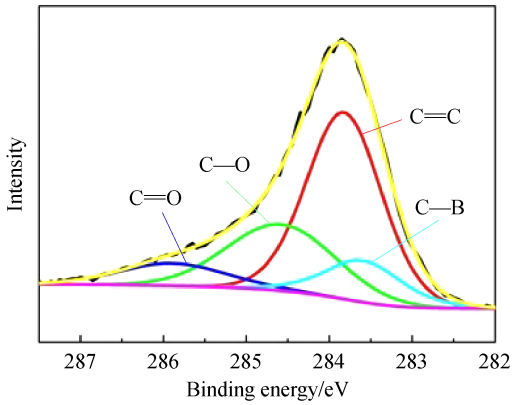
图 3　样品的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of samples

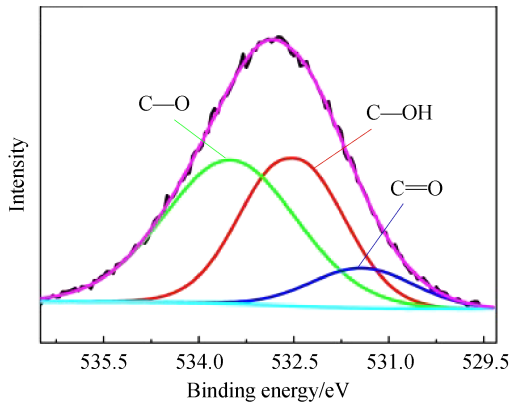
为进一步了解硼原子在碳中的存在形式，利用 X 射线光电子能谱仪对复合材料进行能谱分析。图 4a 是样品 BMC-0.5 的 XPS 全谱，包含在结合能 284.8 eV 处的 C 1*s* 峰、533 eV 处的 O 1*s* 峰和 192 eV 处的 B 1*s* 峰。C 1*s* 经过分峰拟合后得到 4 组峰，即在 283.6 eV 处的碳硼单键 C—B，283.9 eV 处的碳碳双键 C═C 的离域 π 键，284.7 eV 处的碳氧单键 C—O、286.1 eV 处的碳氧双键 C═O。为了鉴别不同的氧物种，将 O 1*s* 谱(图 4c)分为 3 个峰，分别是 C=O(531.3 eV)、C—OH(532.5 eV)和 C—O(533.5 eV)的键，在高扫描速率下，碳表面的富氧基团有利于电容的保持。图 4d 中 B 1*s* 谱由 2 个峰组成。B 1*s* 的最高结合能在 192 eV，属于 B—O—C 键合，由硼酸、苯酚和甲醛三种聚合反应生成的(—O—B—O—C—)组成。由于在边缘位的硼原子更容易和电负性大的氧原子发生键和，所以 BCO_2 和 BC_2O 的含量更高一些。结合能 189 eV 属于 B—C 键合，对应 BC_3 结构。BC_3 结构的形成有利于增加碳材料中空穴电荷载体的数目并且改变电子云的结构形成活性位点从而提高其电催化活性[23]。



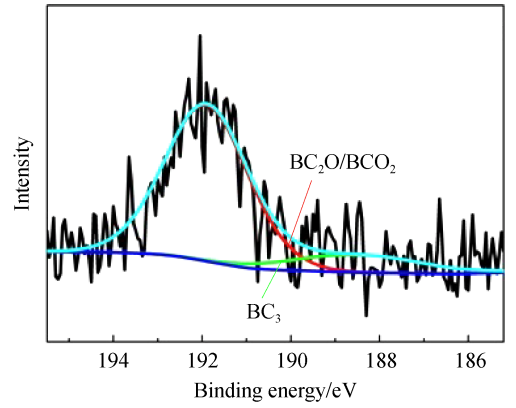
(a) Survey spectrum



(b) C 1*s*



(c) O 1*s*

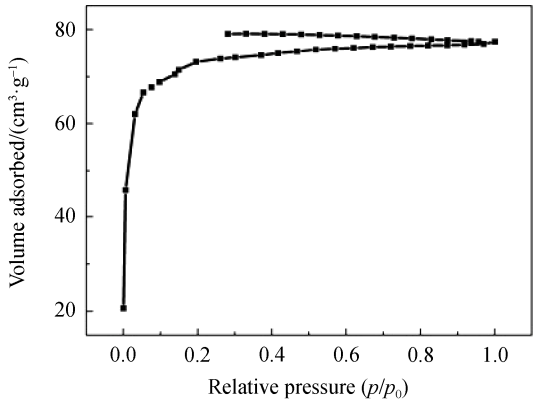


(d) B 1*s*

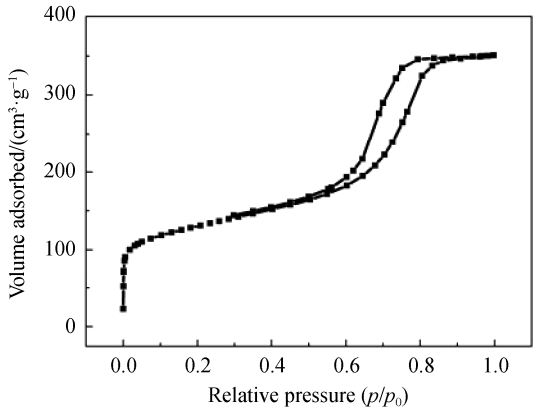
图 4 样品 BMC-0.5 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of BMC-0.5 sample

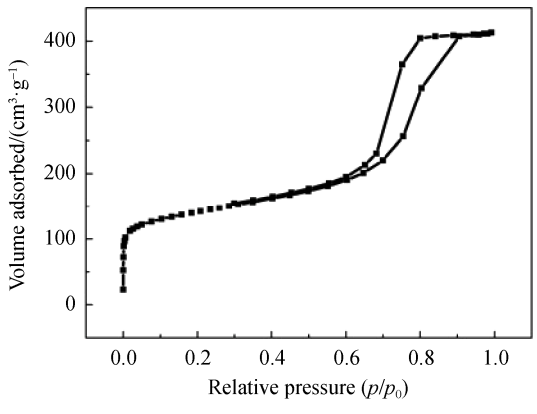
图 5 为样品 MC 和样品 BMC-0.5 以及样品 BMC/GO-40 的氮气吸脱附曲线。根据 IUPAC 分类方法，样品的氮气吸附等温线均为Ⅳ型吸附/脱附等温线，毛细管冷凝明显，说明样品 MC、样品 BMC-0.5 和样品 BMC/GO-40 都是介孔材料。图 5a 中介孔碳的等温线属于介孔滞回环中的 H4 型狭缝孔，当介孔的孔径接近微孔(d<2 nm)时将出现这种情况，介孔碳平均孔径为 2.11 nm。表 1 是样品 MC、样品 BMC 和样品 BMC/GO-40 的比表面积、孔体积和孔径数据。纯介孔碳的比表面积 225.63 m^2/g，



(a) MC



(b) BMC-0.5



(c) BMC/GO-40

图 5 样品的氮气吸附–脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption and desorption curves of samples

表 1　样品的比表面积、孔径参数

Table 1　Specific surface area and pore size parameters of samples

Sample	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total micropore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
MC	225.63	0.12	2.11
BMC	431.50	0.54	5.03
BMC/GO-40	462.50	0.64	5.52

加入适量的硼酸具有修饰扩散的作用，使得样品 BMC-0.5 的比表面积明显增加(431.5 m^2/g)。此外，由于氧化石墨烯嵌入在硼掺杂介孔碳基体中，因此样品 BMC/GO-40 具有更大的表面积(462.5 m^2/g)和孔体积(0.64 cm^3/g)。另外，样品的孔径也逐渐扩大，从 2.11 nm 增加到 5.52 nm。由此说明添加适量的 GO 不会大面积团聚从而降低介孔碳的比表面积。

2.3　电化学测试

为探究样品 MC、样品 BMCs 和 BMC/GOs 复合材料中硼酸和氧化石墨烯的不同比例对电化学性质的影响，在 5 mol/L KOH 电解液中采用三电极体系对其进行循环伏安测试和恒电流充放电测试，图 6 为不同样品的循环伏安(CV)曲线和恒电流充放

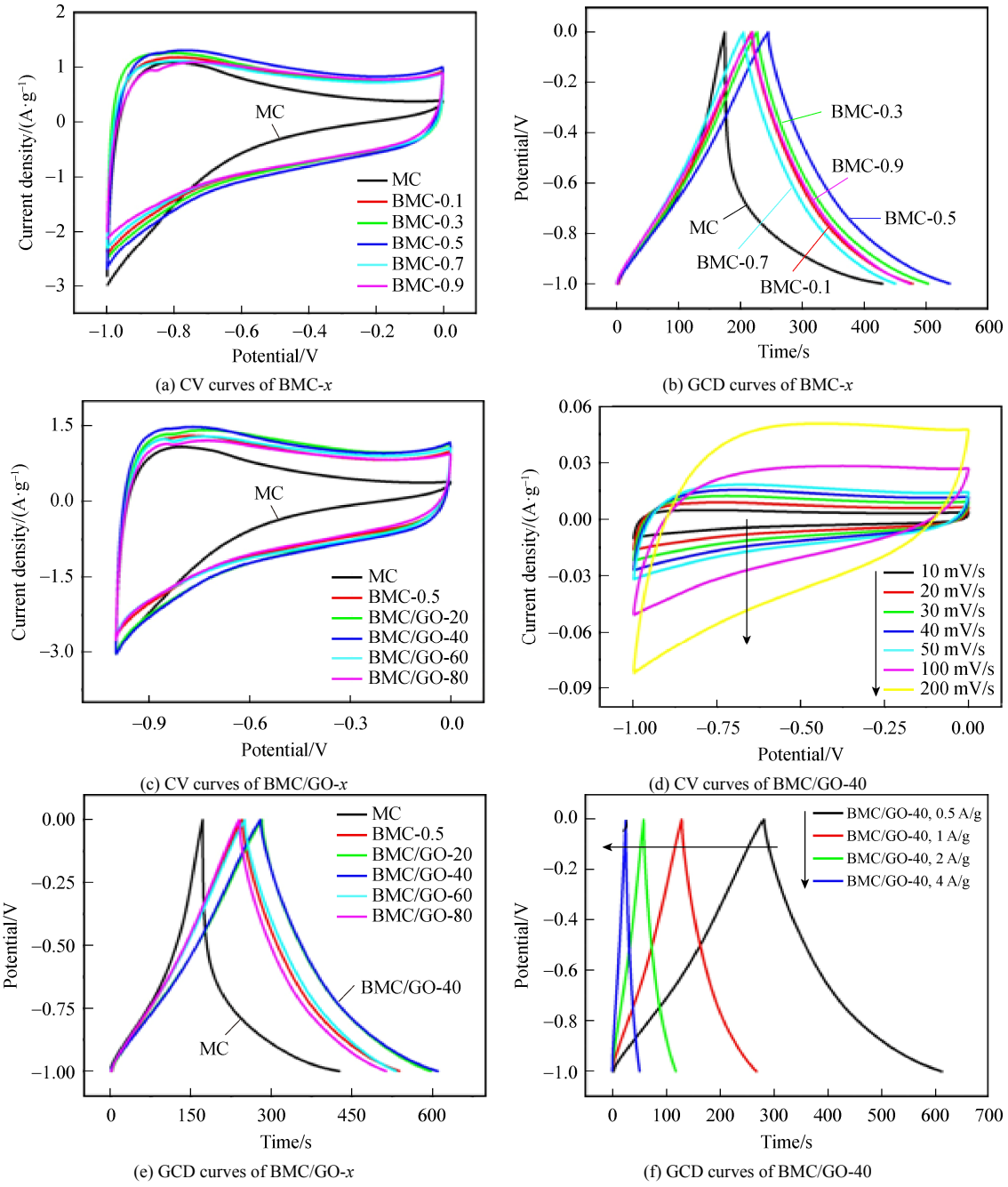


图 6　样品的 CV (10 mV/s)曲线和 GCD 曲线

Fig. 6　Cyclic voltammetry (CV) curves (10 mV/s) and galvanostatic charge–discharge (GCD) curves of samples

电(GCD)曲线。在图 6a 中相同扫描速率下硼掺杂介孔碳(样品 BMC-0.5)的循环伏安曲线相比样品 MC 和样品 BMC-0.1/0.3/0.7/0.9 具有更大电流响应，且在相同电流密度下具有更长时间的放电过程(图 6b)，因而样品 BMC-0.5 具有较优的电化学性能，比电容值为 145 F/g，高于样品 MC(125 F/g)、样品 BMC-0.1 (130 F/g)、样品 BMC-0.3(135 F/g)、样品 BMC-0.7 (120 F/g)和样品 BMC -0.9(110 F/g)。图 6c 和图 6e 是硼酸质量相同(0.5 g)、氧化石墨烯质量不同的条件下合成的硼掺杂石墨烯基介孔碳的电化学性能。从图 6c 可见，在相同扫速(10 mV/s)下，不同样品的 CV 均为准矩形，电极呈现双电层电容行为且样品 BMC/GO-40 的积分面积最大，因此，硼掺杂石墨烯基介孔碳的电化学响应大于介孔碳和硼掺杂介孔碳。图 6d 表明，在不同扫描速率下，随着扫描速率的增加，样品 BMC/GO-40 的 CV 面积不断增加，即使在 100 mV/s 的高速扫描速率下，也能保持良好的电化学性能。图 6e 为样品 MC、样品 BMC-0.5 和样品 BMC/GOs 电极在 0.5 A/g 的 GCD 曲线。所有的 GCD 曲线几乎都是等腰三角形，说明材料具有典型的电容行为和良好的电化学可逆性。相同的扫描速率下样品 BMC/GO-40 比样品 BMC/GO-20/60/80 具有更长的放电时间，样品 BMC/GO-40 的电容约为 167 F/g，高于样品 MC (125 F/g)、样品 BMC-0.5(145 F/g)、样品 BMC/GO-20 (156 F/g)、样品 BMC/GO-60 (140 F/g)和样品 BMC/GO-80 (138 F/g)。为了研究样品 BMC/GO-40 电极在高电流密度的电容保持率，对比了在 0.5、1.0、2.0 A/g 和 4.0 A/g 的比电容变化，如图 6f 所示，得到了基于样品 BMC/GO-40 的超电容 GCD 曲线。随着电流密度不断增大，样品 BMC/GO-40 电极的比电容慢慢变小，这可能是由于在高电流密度下电解液离子无法快速可逆地进入活性材料的内部。

3 结论

通过溶剂挥发诱导自组装过程，制备得到了一种碎块状复合材料 BMC/GO，该复合材料具有介孔结构，属于非晶态。电化学测试结果表明，适当的硼掺杂量可以提高介孔碳的性能，当硼酸含量为 0.5 g 时硼掺杂介孔碳(样品 BMC-0.5)的比电容达到 145 F/g，高于纯介孔碳(125 F/g)。而氧化石墨烯的复合量对硼掺杂介孔碳的电化学性能有很大影响，氧化石墨烯悬浮液质量为 40 mg 时合成的硼掺杂石墨烯基介孔碳 BMC/GO-40 达到最大比电容(167 F/g)，当其复合量过大时，会导致团聚现象严重使比容量降低。此外，复合材料中的介孔通道便于电解质离子快速传输从而增加活性位点的接触，而石墨烯的高导电性有利于充放电过程中电子的传输。

参考文献:

[1] 王芳平, 周凯玲, 马婧, 等. 葡萄柚皮多孔碳高性能对称性超级电容器电极材料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报. 2021, 49(3): 495–502.
WANG Fangping, ZHOU Kailing, MA Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 495–502.

[2] VOLPERTS A, DOBELE G, ZHURINSH A, et al. Wood-based activated carbons for supercapacitor electrodes with a sulfuric acid electrolyte[J]. Carbon, 2017, 3(24): 319–326.

[3] 杨芳, 刘晨, 杨绍斌,等. 用于超级电容器的煤基活性炭电极材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 163–172.
YANG Fang, LIU Chen, YANG Shaobin, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 163–172.

[4] RAN F, WU Y, JIANG M, et al. Nanocomposites based on hierarchical porous carbon fiber@vanadium nitride nanoparticles as supercapacitor electrodes[J]. Dalton T, 2018, 7(47): 2317–2314.

[5] CHEN H, WEI H, FU N, et al. Nitrogen-doped porous carbon using $ZnCl_2$ as activating agent for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. J Mater Sci, 2018, 53: 2669–2684.

[6] 牛锛, 满丽莹, 齐恩磊,等. 碳纳米管/四氧化三钴复合材料制备及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(5): 758–763.
NIU Ben, MAN Liying, QI Enlei, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(5): 758–763.

[7] 苏建敏. 硼掺杂介孔碳作为氧气还原电催化剂的研究[D]. 江苏: 苏州大学, 2016.
SU Jianmin. Boron-doped mesoporous carbon as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction(in Chinese, dissertation). Jiangsu: Soochow University, 2016.

[8] BENZIGAR M R, TALAPANENI S N, JOSEPH S, et al. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: Synthesis and applications[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47(8): 2680–2721.

[9] 刘双宇, 巩学海, 徐丽, 等. 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 312–316.
LIU Shuangyu, GONG Xuehai, XU Li, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 312–316.

[10] ZHANG M, HE L, SHI T, et al. Nanocasting and direct synthesis strategies for mesoporous carbons as supercapacitor electrodes[J]. Chemi Mater, 2018, 30(21): 7391–7412

[11] 李永, 董晓雯, 赵宏滨, 等. 硫/有序介孔碳复合材料的制备及其电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 572–576.
LI Yong, DONG Xiaowen, ZHAO Hongbin, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(4): 572–576.

[12] WANG D W, LI F, CHEN Z G, et al. Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor[J]. Chem Mater, 2008, 20(22): 7195–7200.

[13] DING S, ZHENG S, XIE M, et al. One-pot synthesis of boron-doped mesoporous carbon with boric acid as a multifunction reagent[J]. Micropor Mesopor Mater, 2011, 142(2/3): 609–613.

[14] SI Y, SAMULSKI E T. Synthesis of water soluble graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8(6): 1679–1682.

[15] LI D, MÜLLER, MARC B, GILJE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3(2): 101–105.

[16] YOO E J, KIM J, HOSONO E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano Lett, 2008, 8(8): 2277–2282.

[17] FAN Z, YAN J, ZHI L, et al. A Three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors[J]. Adv Mater, 2010, 22(33): 3723–3728.

[18] YAN J, WEI T, SHAO B, et al. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors[J]. Carbon, 2010, 48(6): 1731–1737.

[19] LU X, DOU H, GAO B, et al. A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(14): 5115–5121.

[20] LEI Z, CHRISTOV N, ZHAO X S. Intercalation of mesoporous carbon spheres between reduced graphene oxide sheets for preparing high-rate supercapacitor electrodes[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4(5): 1866–1873.

[21] HUANG C H, ZHANG Q, CHOU T C, et al. Three-dimensional hierarchically ordered porous carbons with partially graphitic nanostructures for electrochemical capacitive energy storage[J]. Chemsuschem, 2012, 5: 563–571.

[22] WU J, ZHENG X, JIN C, et al. Ternary doping of phosphorus, nitrogen, and sulfur into porous carbon for enhancing electrocatalytic oxygen reduction[J]. Carbon, 2015, 92: 327–338.

[23] SHI H, SHEN Y, HE F, et al. Recent advances of doped carbon as non-precious catalysts for oxygen reduction reaction[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(38): 15704–15716.