

黑茶茶梗衍生多孔碳的制备及其超级电容性能研究

陈佳音, 李庚申, 吉政宇, 张 丫, 刘 靛, 张 幸, 黄美玲, 刘 正*

湖南城市学院材料与化学工程学院, 黑茶金花湖南省重点实验室, 湖南 益阳

收稿日期: 2022年10月19日; 录用日期: 2022年11月2日; 发布日期: 2022年11月14日

摘 要

本论文以黑茶茶梗为原料, 先加入浓硫酸通过水热反应进行预炭化处理, 再以氢氧化钾为化学活化剂, 通过高温碳化, 制备出由黑茶茶梗衍生的多孔活性炭。在实验中通过改变氢氧化钾与茶梗的质量比例, 制得了三种不同的生物质衍生活性炭(DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3)。通过扫描电子显微镜、X射线衍射和拉曼光谱分析表征了样品的形貌、结构和组成。将这三种材料分别制成电极研究其对称型超级电容器性能。通过电化学性能测试表明, DTS-AC-3具有最优的电化学性能。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, DTS-AC-3的比电容达到 $105.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 可见黑茶茶梗衍生多孔碳作为超级电容器电极材料具有一定的应用潜力。

关键词

黑茶茶梗, 多孔活性炭, 对称超级电容器

Preparation of Porous Carbon Derived from Stem of Dark Tea and Its Supercapacitor Performance

Jiayin Chen, Gengshen Li, Zhengyu Ji, Ya Zhang, Liang Liu, Xing Zhang, Meiling Huang, Zheng Liu*

Hunan Provincial Key Lab of Dark Tea and Jin-hua, School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

Received: Oct. 19th, 2022; accepted: Nov. 2nd, 2022; published: Nov. 14th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 陈佳音, 李庚申, 吉政宇, 张丫, 刘靛, 张幸, 黄美玲, 刘正. 黑茶茶梗衍生多孔碳的制备及其超级电容性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(11): 1088-1097. DOI: 10.12677/ms.2022.1211121

Abstract

In this paper, dark tea stalks are used as raw materials, and concentrated sulfuric acid is added to conduct pre-carbonization treatment through hydrothermal reaction, and then potassium hydroxide is used as a chemical activator to prepare porous activated carbon derived from black tea stalks through high-temperature carbonization. In the experiment, three different biomass-derived activated carbons (DTS-AC-1, DTS-AC-2, DTS-AC-3) were prepared by changing the mass ratio of potassium hydroxide to tea stems. The morphology, structure and properties of the samples were characterized by XRD, SEM, BET and Raman analysis. The three materials were made into electrodes to study their symmetrical supercapacitor performance. The electrochemical performance test shows that DTS-AC-3 has the best electrochemical performance. At a current density of $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, the specific capacitance reached $105.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. It can be seen that the black tea stem-derived porous carbon has a certain application potential as an electrode material.

Keywords

Dark Tea Stalk, Porous Activated Carbon, Symmetrical Supercapacitor

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

化石能源的持续枯竭促使人们对太阳能、风能等可再生能源进行了深入研究[1]。然而，这些可再生能源的间歇性需要不间断电源作为支撑，于是储能器件引起了广泛关注[2]。超级电容器具有充放电速度快、功率密度高、循环稳定性好等优点，在储能领域具有巨大的应用前景，电极材料是决定超级电容器性能好坏的关键，因此电极材料已成为超级电容器研究的重点[3]。

炭材料由于具有导电性好、原料来源广、抗化学腐蚀性好、价格便宜等特点，已成为超级电容器领域研究较热门的电极材料。传统的炭材料以炭黑、石墨、多孔炭为主，多为石化下游产物，依然受能源危机和环境保护的限制，且电容性能已到极致[4] [5]。

为此，不同形态的碳材料如碳纳米管、石墨烯等已被广泛研究用于超级电容器的应用。然而，它们中的一些表现出较小的活性比表面积(SSA)或有限的孔隙率，影响其电化学性能，特别是它们的能量密度。如今，碳质电极材料如金属有机骨架衍生碳等已被开发，它们可以达很大的 SSA 和分布良好的孔隙率[6]。但是这类材料存在金属前驱体消耗高、有机螯合物成本高、工艺收率低等问题，这些因素增加了目标材料的成本，并限制了它们的大规模生产[7]。因此，有必要寻找新的合成途径，以制备用于超级电容器应用的具有均匀孔隙率的低成本多孔碳材料。为适应炭电极材料的发展需求，以资源丰富且可再生的生物质资源为前驱体的炭电极材料已成为研究热点[8] [9]。

据研究人员发现，以生物质为原料制备的多孔碳材料既具有双电层行为，又具有赝电容行为，同时还可以拓宽电压窗口，提高超级电容器的能量密度。更重要的是，自支撑结构的三维生物质石墨烯解决了添加粘合剂导致的导电性差的问题[10]。生物质衍生碳作为一种绿色、廉价、可持续和可再生的碳资源，越来越多地用于制备三维多孔石墨烯，具有广阔产业前景和巨大的经济效益[11]。生物质炭具有丰富的

电化学活性位点和快速离子转移通道,然而,在设计和制备同时具有优异电容和倍率性能的生物衍生碳方面仍面临巨大挑战。因此,开发一种高效、简单的方法来制备具有多孔结构的生物炭电极材料具有重要意义。

益阳安化作为中国黑茶之乡,黑茶文化源远流长,黑茶茶梗作为一种生物质原材料,引起了我们的关注。首先,茶梗中丰富的维管束是黑茶养分和香气的主要输导组织,将其转换为生物质碳材料将是电解液传输的优良通道;其次,茶梗中的氨基酸含量比芽叶多得多,特别是其中的茶氨酸,嫩梗的含量比芽叶高 1~3 倍,高氨基酸含量将为生物质碳提供丰富的氮源;另外,茶梗中含有大量的茶多糖、木质素和纤维素,高温碳化的残碳量较高,易保持原有结构。最后,由于其来源广泛、绿色可再生且成本较低,非常符合我国绿色环保的可持续发展理念。因此,本研究以黑茶茶梗为原料,通过浓硫酸预炭化,氢氧化钾活化碳化等步骤,制备了不同活化比例的黑茶茶梗衍生生物质碳 DTS-AC-1 (C: KOH = 1: 0)、DTS-AC-2 (C: KOH = 1: 1)和 DTS-AC-3 (C: KOH = 1: 2),并将这些碳材料制备成电极后进行了超级电容性能测试,通过电化学测试表明 DTS-AC-3 具有最优的电化学性能,在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 DTS-AC-3 的比电容达到 $105.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2. 实验内容

2.1. 实验材料

主要实验试剂如表 1 所示。

Table 1. Main experimental reagents

表 1. 主要实验试剂

试剂名称	浓度(纯度)	生产商
茶梗	-	安化黑茶
氢氧化钾	分析纯	恒兴化学试剂制造有限公司
聚偏氟乙烯	99%	广东烛光科技有限公司
乙炔炭黑	电池级	太原市迎泽区有限公司
浓硫酸	98%	株洲市星空化玻有限公司
氯化镍	分析纯	天津风船有限公司

2.2. 实验仪器与设备

主要实验仪器如表 2 所示。

Table 2. Main experimental instruments

表 2. 主要实验仪器

设备名称	型号	生产商
循环水式多用真空泵	SHZ-D (III)	河南省予华仪器有限公司
实验室超纯水机	YL-100BU (V5)	上海三申医疗器械有限公司
数控超声波清洗器	KQ-300DE	昆山市超声仪器有限公司
扫描电镜(SEM)	NanoSEM200	FEI
泡沫镍	$0.5 \text{ nm} \times 200 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$	赛博电化学材料

Continued

手动冲膜机	JK-CPJ-CR20	深圳市晶科诺尔自动化科技
电动封口机	JK-FKJ-20	深圳科晶技术有限公司
电池壳	CR2025	深圳市科晶智达有限公司
高温管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器有限公司
X-射线衍射仪	XD-6	北京普析通用责任有限公司

2.3. 实验过程

2.3.1. 水热反应预处理

将黑茶茶梗裁切为 1~2 cm 小段取适量转移至反应釜中,向反应釜中加入 0.1 M 的 NiCl_2 溶液 60 mL,再加入 4 mL 浓硫酸。将反应釜组装好,放入烘箱升温至 160°C 后保持 10 h,自然冷却至室温,取出反应釜内的产品并洗涤抽滤至滤液为无色透明,转移至烘箱中以 80°C 烘干后研磨并转移至密封袋备用(命名为 DTS)。

2.3.2. 活化处理

(一) 空白组的制备

- 1) 称量 0.5 g DTS 放入离心管中,再加入 10 mL 去离子水,将离心管盖紧放入超声机超声 10 min。
- 2) 超声完成后转移至镍舟中放入烘箱中以 100°C 烘干。
- 3) 将烘干后的材料转入管式炉中,通入氩气设置流速为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,设置程序以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率从室温升温至 900°C 后保持 2 h,自然冷却至 30°C。取出用去离子水洗涤、抽滤至滤液为无色透明,再放入 100°C 烘箱里干燥,将干燥后的活性炭材料命名为 DTS-AC-1 称重后装入密封袋备用。

(二) DTS: KOH = 1: 1 生物质衍生活性炭的制备

- 1) 称量 0.5 g DTS 放入离心管中,称取 0.5 g KOH 放入离心管,再加入 10 mL 去离子水,将离心管盖紧放入超声机超声 10 min。
- 2) 超声完成后转移至镍舟中放入烘箱中以 100°C 烘干。
- 3) 将烘干后的材料转入管式炉中,通入氩气设置流速为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,设置程序以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率从室温升温至 900°C 后保持 2 h,自然冷却至 30°C。取出用去离子水洗涤、抽滤至滤液为无色透明,再放入 100°C 烘箱里干燥,将干燥后的活性炭材料命名为 DTS-AC-2。

(三) DTS: KOH = 1: 2 生物质衍生活性炭的制备

制备步骤同上, DTS 与 KOH 的质量比为 1: 2, 所得产物命名为 DTS-AC-3。

2.3.3. 对称型超级电容器的制备与测试

1) 电极片的制备

将活性物质、粘结剂与导电炭黑按 8: 1: 1 的质量比配制成浆料涂覆在直径为 15 cm 的泡沫镍上,真空 120°C 干燥 8 h 制成超级电容器电极片。

2) 超级电容器的组装

取活性物质质量一致的两片电极片组装成纽扣电池型对称超级电容器。

3) 电化学性能测试

将组装的三组电容器分别用电化学工作站 CHI760E 测试其循环伏安曲线,充放电曲线和电化学阻抗谱。

3. 实验结果与分析

3.1. 生物质活性炭的表征及分析

3.1.1. SEM 分析

图 1 分别展示了 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料的扫描电镜图,由图 1(a1)可知,DTS-AC-1 表面存在明显沟壑结构,颗粒有大有小,无固定形状,分布不均匀;图 1(a2)是 DTS-AC-1 的局部放大图,可以看到材料呈蜂窝海绵状,可见黑茶茶梗本身具有非常好的孔隙结构。由图 1(b1)和图 1(b2)可以看出,DTS-AC-2 的活性炭像是由颗粒堆砌出的材料,表面粗糙,原有的蜂窝海绵状结构消失,应该是在 KOH 活化过程中原来的大孔结构有部分坍塌,但孔洞有所增加。由图 1(c1)可知当 DTS-AC-3 与 DTS-AC-2 时相比,其颗粒变的更小,应该是 KOH 含量提高,活化作用增强,导致材料破碎成更小的颗粒,由图 1(c2)可知,材料孔隙十分丰富,表面粗糙且布满沟壑。

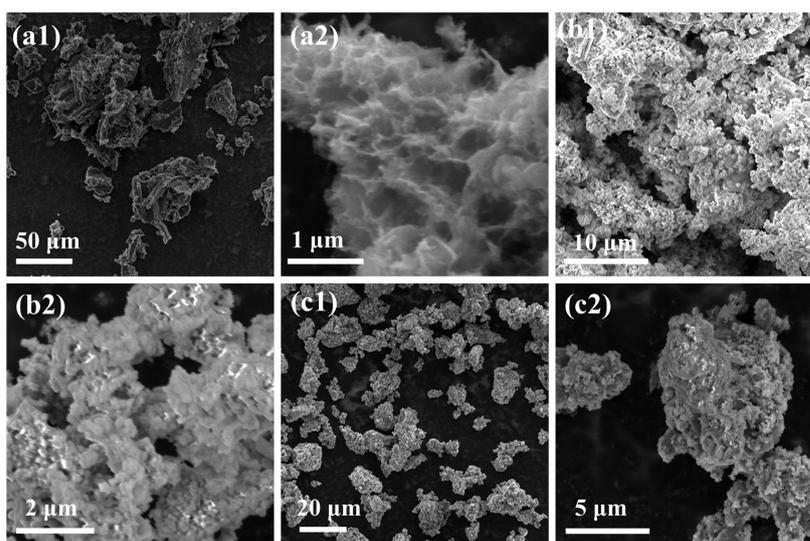


Figure 1. (a1) and (a2), (b1) and (b2), (c1) and (c2) are scanning electron micrographs of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3, respectively

图 1. (a1)和(a2)、(b1)和(b2)、(c1)和(c2)分别为 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 的扫描电镜图

3.1.2. XRD 分析

图 2 中,展示了 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料的 XRD 图谱。三种材料在约 24° 和 44° 都观察到了宽峰,其位置与无定型碳的 PDF#46-0945 标准卡片相近,说明茶梗经过热处理之后都转变成了碳。在 DTS-AC-2 中, 20° 和 33° 处存在尖锐的鬼峰,可能是里面存在杂质所致。经 KOH 活化后的活性炭的峰与空白组相比稍有不同,特别是 DTS-AC-2,这说明活化过程中 KOH 明显改变了活性炭的结构。

3.1.3. 拉曼分析

图 3 中,可以看到 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三个样品的拉曼光谱。通过拉曼光谱可深入了解三个样品碳结构的变化。如图所示将位于 $1340.3\sim 1348.5\text{ cm}^{-1}$ 和 $1588.3\sim 1592.2\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别标记为 D 峰和 G 峰。通过 Origin 软件对拉曼光谱进行峰拟合,在 1343 cm^{-1} 处的信号(D 峰)可归属于 C-C 键和 C=C 键,表示碳缺陷。在 1588 cm^{-1} 处的信号(G 峰)可归属于 sp^2 碳的面内伸缩振动模式。DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 在 1343 cm^{-1} 和 1588 cm^{-1} 处的拉曼谱带强度明显增大,表明样品 DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 比 DTS-AC-1 含有更高比例的无定形碳。最后,DTS-AC-1、DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 的 D 和 G 峰面积

比分别是 2.67、1.59 和 1.3，这表明样品随着 KOH 比例的增加，样品中的石墨化碳含量也随之增加，这可能与预处理时加入的 NiCl_2 有关，随着 KOH 增多，更多的 Ni^{2+} 被保留下来，在热处理时，Ni 作为催化剂使生物质碳石墨化程度增加。

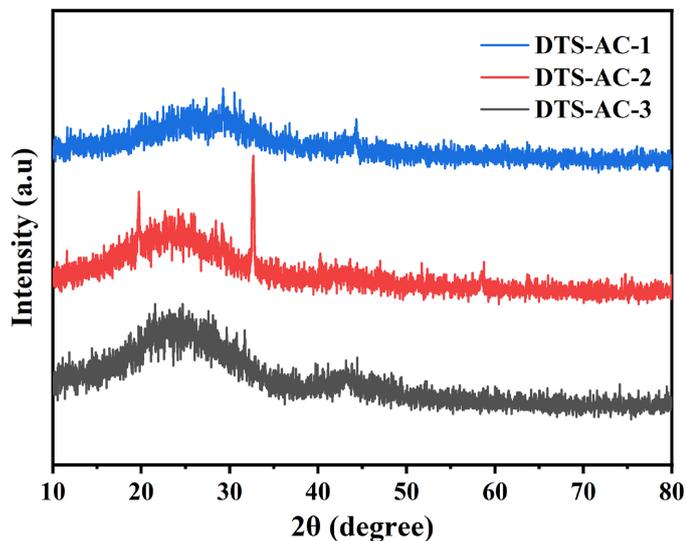


Figure 2. XRD spectrum of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3
图 2. DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 的 XRD 图谱

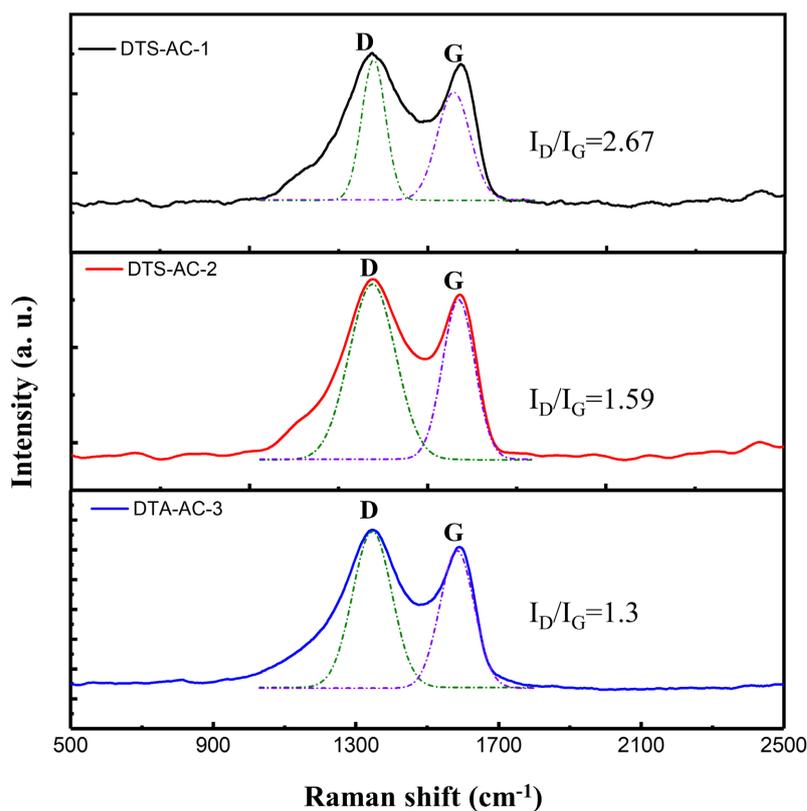


Figure 3. Raman spectra of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3
图 3. DTS-AC-1、DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 的拉曼光谱图

3.2. 电化学性能分析

3.2.1. 循环伏安测试

图 4(a)~(c)分别为不同扫描速率下 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 材料的循环伏安曲线；图 4(d)为三种材料不同扫速下的比电容点线图。从图 4(a)~(c)可以看出，DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料在不同扫描速率下，均未出现氧化还原峰，并且三种材料制备的电容器 CV 曲线形状接近四边形，表现为明显的双电层电容特性，但三种材料在阳极扫描时均存在轻微的极化反应。通过图 4(d)对比三种多孔碳材料的比电容，能够观察出在不同的扫描速率下，三种材料的比电容均为 DTS-AC-3 大于 DTS-AC-2，DTS-AC-2 大于 DTS-AC-1。对图 4(d)中进行倍率性能计算，当扫速增大 2 倍时，DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料的容量保持率分别为 95.92%、97.44%、95.72%；当扫速增大至 10 倍，三种材料的容量保持率分别达到 85.66%、92.11%、88.58%，说明三种材料在低扫速下和高扫速下，容量保持率均很高，其中 DTS-AC-2 电容保持率最高。

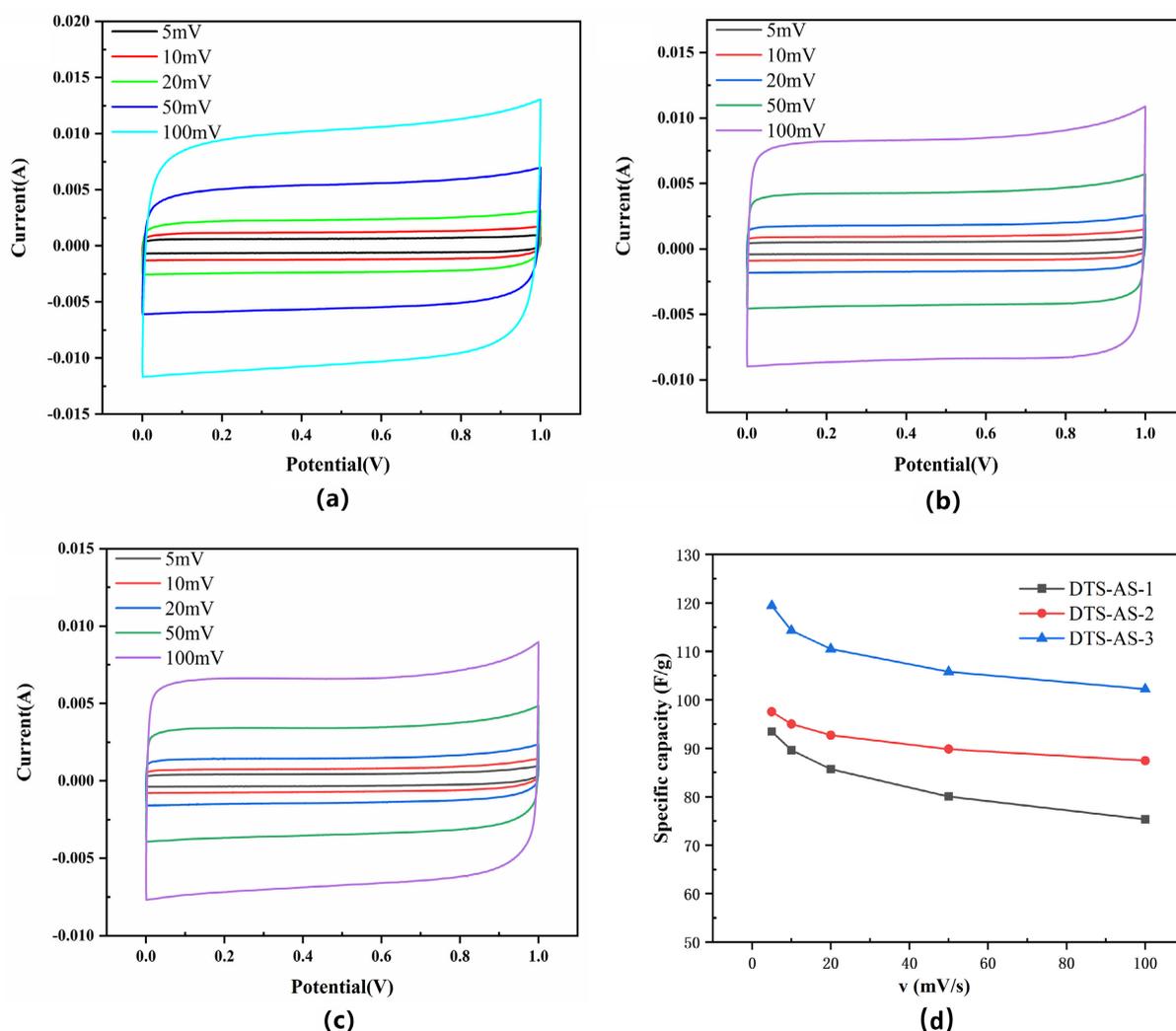


Figure 4. (a), (b) and (c) show the CV curves of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3 electrodes measured at different scanning rates; (d) Specific capacitances of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3 at different scanning speeds

图 4. (a)、(b)、(c)分别为在不同扫描速率下测得的 DTS-AC-1、DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 电极的 CV 曲线；(d) DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 在不同扫速下的比电容

3.2.2. 恒电流充放电测试

图 5(a)~(c)分别为在不同电流密度下, DTS-AC-1 电极、DTS-AC-2 电极以及 DTS-AC-3 电极的恒电流充放电曲线图。由图可知三个电池样品的恒流充放电曲线的形状都是先以一定的速率下降又以几乎相同的速率上升, 表明电容器具有非常好的可逆性。在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下, DTS-AC-1 电池样品的充放电曲线呈现出标准的倒三角形形状, 而 DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 曲线在充电的最后阶段速率都得到出现了相应的放缓现象, 这表明经过 KOH 处理后的多孔炭出现了更多的微孔, 在充电过程中, 微孔中的电荷传递阻力大于介孔和大孔, 因此出现了充电放缓现象。通过充放电曲线计算可知, 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 的质量比电容分别为 $82.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $86.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $105.7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中, DTS-AC-3 的比电容在三者中最高。

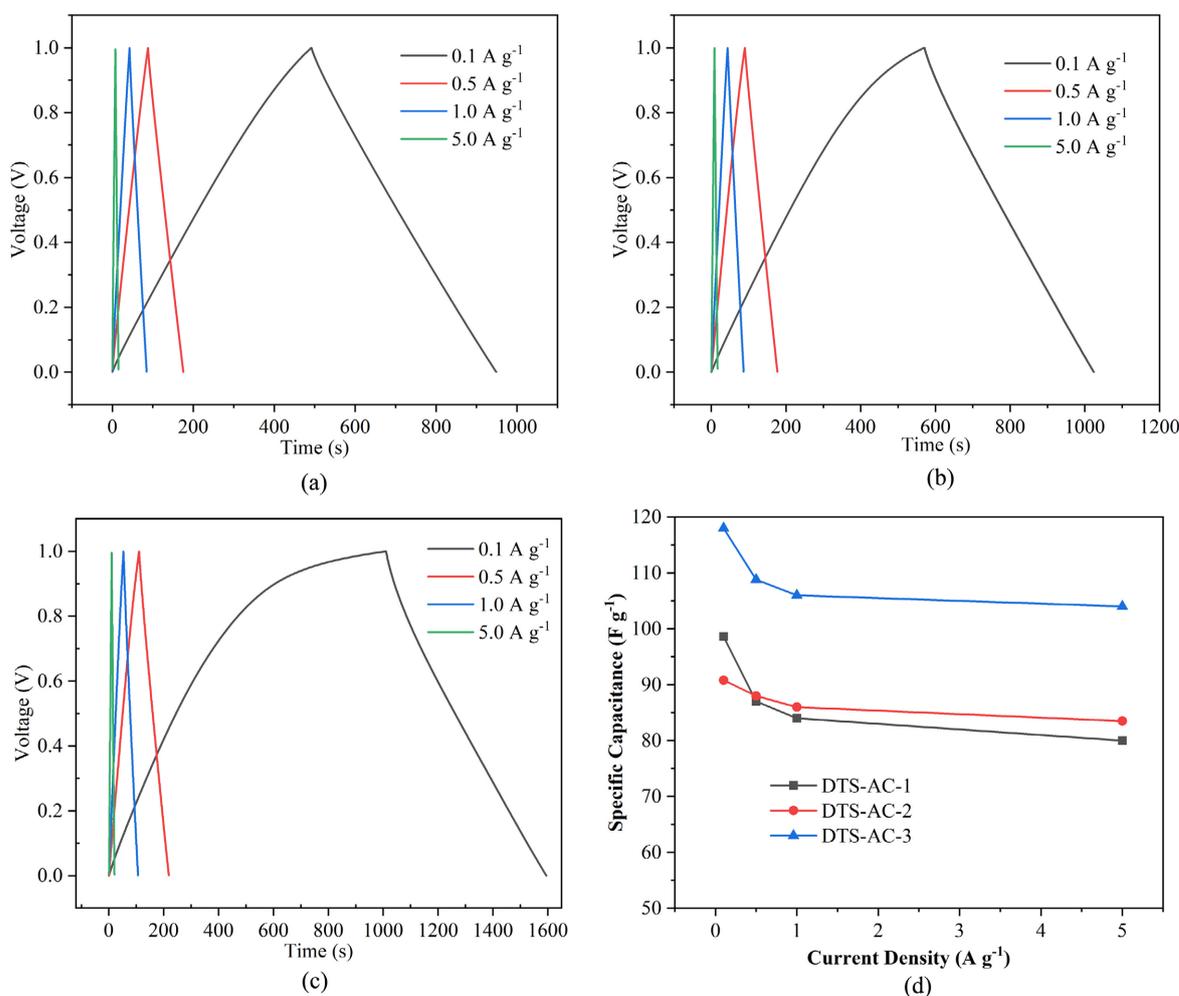


Figure 5. (a), (b) and (c) are the CP curves of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3 obtained under different current densities, respectively; (d) Specific capacitance at different current densities

图 5. (a)、(b)、(c)分别为在不同电流密度下所得的 DTS-AC-1、DTS-AC-2 和 DTS-AC-3 的 CP 曲线; (d) 不同电流密度下的比电容

3.2.3. 交流阻抗测试

图 6(a)和图 6(b)分别为 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料在电化学性能测试前后的阻抗谱图; (c)、(d)分别为(a)、(b)中低频区的局部放大图。从图中可以看出, 在高频区, 进行电化学性能测试之

前, DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料的欧姆阻抗分别为 0.37Ω 、 0.39Ω 、 0.38Ω , 进行完电化学性能测试之后, 三种材料的欧姆阻抗分别为 0.36Ω 、 0.38Ω 、 0.37Ω , 说明这三种材料都具有很好的电化学稳定性。低频区 DTS-AC-2、DTS-AC-3 的曲线几乎垂直实轴表明了近乎理想的电容行为, 这与 CV 曲线结果一致。在低频区, 通过将低频垂直部分曲线切线外推至实轴, 可以获得电极的等效串联电阻 (ESR), 由图可知无论是测试前还是测试后 DTS-AC-3 的等效串联电阻最小。

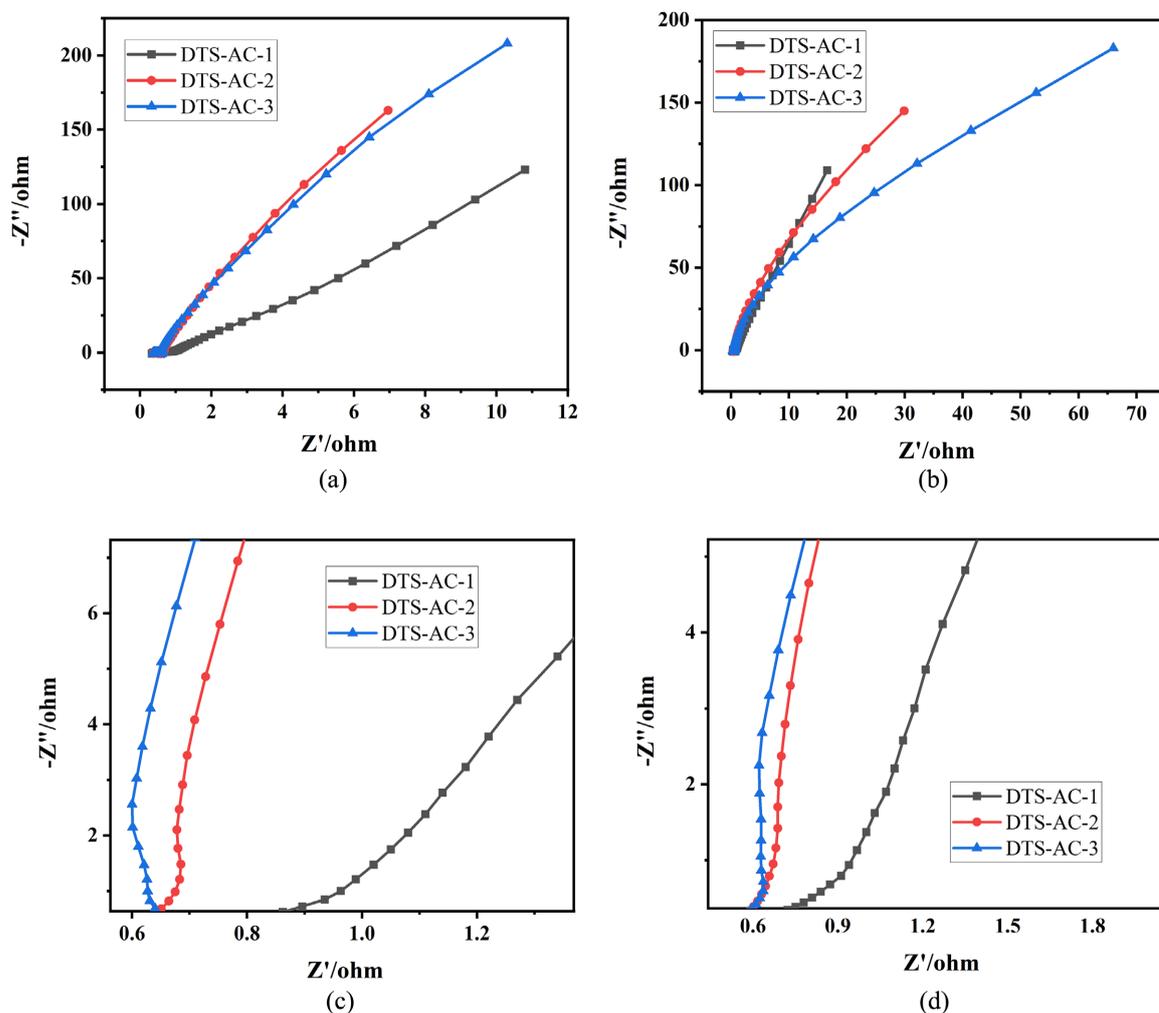


Figure 6. (a) and (b) are the EIS curves of DTS-AC-1, DTS-AC-2 and DTS-AC-3 before and after the test; (c) and (d) are the enlarged low frequency area of (a) and (b), respectively

图 6. (a)、(b)分别为测试前后 DTS-AC-1、DTS-AC-2、DTS-AC-3 三种材料的 EIS 曲线; (c)、(d)分别为(a)、(b)的低频区放大图

4. 结论

本研究以黑茶茶梗为原料, 在 160°C 下加入浓硫酸与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ 通过水热反应对其预炭化, 再分别用不同比例的活化剂 KOH 在 900°C 下采用化学活化法得到介孔活性炭 DTS-AC-1、DTS-AC-2 和 DTS-AC-3, 随着所加活化剂 KOH 含量的增加, 活性炭的孔隙结构更丰富, 更有利于电解液的浸润和电荷的运输与吸附; 通过 CV 和 CP 曲线可以得到的比电容、倍率性能和充放电效率经过活化的比未活化的活性炭性能都要好。随着 KOH 活化剂含量提高, 材料比电容也随之增加, 但是当活化剂提高到一定程度,

产量随之减少,无实际应用价值,因此本论文只研究两种比例的材料性能。总体来说,以黑茶茶梗为原料制得的生物质衍生碳材料具有较好的电化学电容性能,在生物质废物利用、超级电容器碳材料开发等方面具有良好的应用前景。

基金项目

论文作者感谢湖南省大学生创新创业计划训练项目(S201911527035)和湖南省自然科学基金(2020JJ5021)项目的支持。

参考文献

- [1] Gui, Q., Ba, D., Li, L., *et al.* (2022) *Recent Advances in Materials and Device Technologies for Aqueous Hybrid Supercapacitors*. *Science China Materials*, **65**, 10-31. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1733-1>
- [2] Yan, J., Zhu, D., Lv, Y., *et al.* (2020) Water-in-Salt Electrolyte Ion-Matched N/O Codoped Porous Carbons for High-Performance Supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 579-582. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.05.035>
- [3] Wei, H., Wang, H., Li, A., *et al.* (2020) Advanced Porous Hierarchical Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes toward High Performance Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **820**, Article ID: 153111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153111>
- [4] Khan, A., Senthil, R.A., Pan, J., *et al.* (2020) A New Biomass Derived Rod-Like Porous Carbon from Tea-Waste as Inexpensive and Sustainable Energy Material for Advanced Supercapacitor Application. *Electrochimica Acta*, **335**, Article ID: 135588. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135588>
- [5] Zhang, J., Xue, J., Li, P., *et al.* (2018) Preparation of Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon and Study of Its Supercapacitive Performance. *Electrochimica Acta*, **284**, 328-335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.102>
- [6] Gang, X., Krishnamoorthy, M., Jiang, W., *et al.* (2021) A Novel In-Situ Preparation of N-Rich Spherical Porous Carbon as Greatly Enhanced Material for High-Performance Supercapacitors. *Carbon*, **171**, 62-71. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.004>
- [7] Galimzyanov, R.R., Stakhanova, S.V., Krechetov, I.S., *et al.* (2021) Electrolyte Mixture Based on Acetonitrile and Ethyl Acetate for a Wide Temperature Range Performance of the Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **495**, Article ID: 229442. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229442>
- [8] Wang, Y., Qu, Q., Gao, S., *et al.* (2019) Biomass Derived Carbon as Binder-Free Electrode Materials for Supercapacitors. *Carbon*, **155**, 706-726. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.018>
- [9] Bi, Z., Kong, Q., Cao, Y., *et al.* (2019) Biomass-Derived Porous Carbon Materials with Different Dimensions for Supercapacitor Electrodes: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 16028-16045. <https://doi.org/10.1039/C9TA04436A>
- [10] Xiong, C., Zou, Y., Peng, Z., *et al.* (2019) Synthesis of Morphology-Tunable Electroactive Biomass/Graphene Composites Using Metal Ions for Supercapacitors. *Nanoscale*, **11**, 7304-7316. <https://doi.org/10.1039/C9NR00659A>
- [11] Wang, H., Yan, T., Shen J., *et al.* (2020) Efficient Removal of Metal Ions by Capacitive Deionization with Straw Waste Derived Graphitic Porous Carbon Nanosheets. *Environmental Science-Nano*, **7**, 317-326. <https://doi.org/10.1039/C9EN01233H>