

# 盐+碱协同对多孔碳电极材料电化学性能的影响

朱万兵<sup>1</sup>, 郭金梅<sup>2</sup>, 张海玲<sup>1</sup>, 文锡量<sup>1</sup>, 程俊霞<sup>1\*</sup>, 朱亚明<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 青岛市旅游规划建筑设计研究院有限公司, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 超级电容器作为一类新兴的能量存储转换器件, 因其充放电速度快、寿命长和安全环保的特点而受到推崇。其中, 用于超级电容器的电极材料一直是人们的研究重点, 综合原料来源、价格和制备工艺等因素, 多孔碳电极材料成为首选。盐模板法和 KOH 化学活化法都是制备多孔碳电极常用的方法, 前者产物的孔结构以介孔为主, 但操作复杂; 后者活化产物比表面积大, 可以精确控制多孔碳电极的孔径分布和孔体积, 但该方法活化后的多孔碳多以微孔为主。若将两者结合, 形成优势互补, 协同构建合理的碳材料结构, 有助于提升多孔碳电极的电化学性能。以锂电负极行业的固废——针状焦的生焦粉为原料, 利用模板和化学活化相结合的方法制备电极材料, 探索盐(KCl)和碱(KOH)的添加比例对碳电极材料电化学性能的影响。研究表明, 两种方法相结合制备得到的多孔碳样品的碳结构以表面缺陷较多的无定型碳为主。随着 KOH 加入量的增加, 无定型结构的碳增加, 但是加入过量的 KOH 并不能提高无定型碳的含量。三电极测试分析发现, 样品 PC-2 表现出优异的电容性能, 在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下, 质量比电容达到  $266.9\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 在  $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的高电流密度下, 容量保持率高达 79.4%。该电极材料的内阻仅为  $0.67\ \Omega$ , 并且双电层电容性能有极短的响应时间。当  $m(\text{生焦粉}):m(\text{KCl}):m(\text{KOH})=1:3:2$  时, KCl 和 KOH 的协同活化效果达到了最佳, 显著提高了碳电极材料电荷的传输能力, 且能有效地缩短电解质离子在材料内部的扩散路径, 表现出较快的充放电速度。

**关键词:** 超级电容器; 生焦粉; 碳电极材料; 协同效应; 电容性能; 质量比电容; 弛豫时间; 倍率性

**中图分类号:** TQ52

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2024)03-0480-07

**引文格式:** 朱万兵, 郭金梅, 张海玲, 等. 盐+碱协同对多孔碳电极材料电化学性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(3): 480-486.

ZHU Wanbing, GUO Jinmei, ZHANG Hailing, et al. Synergistic Effect of Salt+Alkali on the Electrochemical Performance of Carbon Electrode Materials[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(3): 480-486.

## 0 引言

“双碳”战略目标下, 高效的电能转换和储存新技术被认为是人类解决能源危机、实现可持续发展的有效途径之一。超级电容器(Super-Capacitor, SC)是一类新兴的能量存储转换器件<sup>[1-3]</sup>, 因其充放电速度快、寿命长和安全环保等优点而备受青睐。超级电容器的性能与其电极材料密切相关, 常用的电极材料包括多孔碳电极材料、金属氧化物电极材料、导电聚合物材料和复合电极材料等<sup>[2,4]</sup>。综合原料来源、价格和制备工艺等因素考虑, 多孔碳电极材

料具有领先的优势。模板法<sup>[5-6]</sup>和化学活化法<sup>[7-9]</sup>均为多孔碳材料的常用制备方法。盐模板法使用的盐类物质, 高温下可以形成盐溶体系, 固相的前驱体在液相中流动性增强, 扩散速率会显著提高, 这为反应提供了有利环境, 且模板法还能起到很好的骨架支撑作用, 使用该方法制备得到的多孔碳结构以介孔为主。但在实际操作中, 盐模板法对孔径尺寸的调控仍有一定难度, 导致产物比表面积的提高受到限制, 同时在脱除模板方面仍无高效手段, 通常需要强酸或强碱, 不仅对环境造成污染, 而且处理过程复

**收稿日期:** 2024-02-27

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(22208138); 辽宁省科技厅项目(2021-BS-245; 2021-MS-306); 辽宁省教育厅项目(LJKZ0309; 2020LNQN07); 辽宁科技大学优秀人才培养项目(2021YQ06); 辽宁科技大学大学生创新创业项目(2024-144)

**作者简介:** 朱万兵, 本科生, 研究方向为沥青基碳材料。E-mail: 3177671609@qq.com。

**通信作者:** 程俊霞, 博士, 副教授, 研究方向为沥青基碳材料。E-mail: cheng. anshan@163.com。

杂。化学活化法可以显著增加碳材料的比表面积,有利于增加材料的活性位点,并且通过调节化学活化剂的种类和用量,可以精确控制多孔碳电极的孔径分布和孔体积,从而优化其电化学性能。化学活化法最常见的活化剂为KOH,但在高温下受 $K^+$ 半径的影响,该法活化后的多孔碳以微孔为主。理想的多孔碳电极材料,不仅需要较高的比表面积,更需要合理的孔结构分布,以便有效地吸附更多电解液离子,以及提供便利的传输通道。因此,将两种方法相结合,是一种很好的策略。

作为锂电负极的针状焦生焦破碎后,小于可用粒度的粉体成为了一种废弃物,这种废弃物称之为生焦粉。它给锂电负极企业带来了很大的负担。党的二十大报告中指出,实施全面节约战略,推进各类资源节约集约利用,加快构建废弃物循环利用体系。针状焦是一种很理想的超级电容器负极材料的前驱体<sup>[10-13]</sup>,生焦粉具有针状焦作为碳电极的优点,且粒度小,无需破碎制样,制备多孔碳工艺步骤更简化。基于此,本文采用生焦粉为原料,利用盐+碱活化造孔的方法制备超级电容器电极材料。该方法一方面助力生焦粉废弃物的高附加值利用,响应国家号召;另一方面可拓宽超级电容器碳电极原料的来源,降低碳电极的成本,为其规模化生产奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

生焦粉来源于国内锂电负极某企业。生焦粉的灰分(质量分数,下同)为0.53%,挥发份为8.19%,水分为0.35%。

实验所用试剂:氢氧化钾(AR级纯度)、氯化钾(AR级纯度)及盐酸(AR级纯度),由国药试剂生产;去离子水(AR级纯度),自制;聚四氟乙烯(PTFE, AR级纯度),由沈阳无量科技有限公司生产;乙炔黑(AR级纯度),由百顺化学科技有限公司生产; $C_2H_5OH$ (AR级纯度),由河北陌槿生物科技有限公司生产。

### 1.2 生焦粉活性碳的制备

称取1.0 g生焦粉、3.0 g KCl和一定量的KOH放入研钵中研磨1 h。将充分研磨的混合物转移至瓷舟中,放入活化炉内,在 $N_2$ 氛围下以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,并恒温3 h。自然冷却至室温,取出产物,用适量5% HCl溶液和去离子水洗涤至pH为7。随后进行过滤。将过滤后的滤饼放入电热恒温鼓风干燥烘箱,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下干燥5 h,获得多孔碳电极材料。样品编号为PC-0.5、

PC-1、PC-2和PC-3(生焦粉:KCl:KOH的质量比分别为1:3:0.5、1:3:1、1:3:2和1:3:3)<sup>[14-15]</sup>。

### 1.3 电极片的制备

将多孔碳样品、PTFE(质量分数5%)和乙炔黑按照质量比8:1:1均匀混合,加入少量 $C_2H_5OH$ 研磨成泥浆状,涂抹于泡沫镍上,真空干燥后,在5 kPa的压力下制备成尺寸为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的泡沫镍电极片,将电极片浸泡于 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH电解液中待用<sup>[16-19]</sup>。

### 1.4 表征与测试方法

采用X射线衍射仪(Empyrean, 荷兰帕纳科锐)在条件为40 kV管电压,40 mA管电流, $10^\circ\text{--}90^\circ$ 的扫描范围以Cu靶进行XRD检测。在Raman检测仪(LabRAM HR 800, Horiba JobinYvon)使用单晶硅片,设置波长532 nm激光激发、20次重复测量硅线( $520\text{ cm}^{-1}$ ),测试样品的Raman光谱。采用比表面积分析仪(Autosorb-iQ-C)在77 K氮气气氛下进行BET测试。

电极材料的电化学检测在电化学工作站(Chi760e, 上海辰华)上完成,采用三电极系统:自制电极片为工作电极,铂电极为对电极,甘汞电极为参比电极。测试方法包括循环伏安测试(电压窗口 $-1\text{--}0\text{ V}$ )、恒电流充放电测试(电压窗口 $-1\text{--}0\text{ V}$ )和电化学阻抗谱(频率 $10^{-2}\text{--}10^5\text{ Hz}$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 多孔碳的收率及表征

#### 2.1.1 收率分析

图1为多孔碳的收率图,采用该方法制备的4种多孔碳样品收率分别为68.7%、69.5%、62.1%和72.5%,收率较理想。

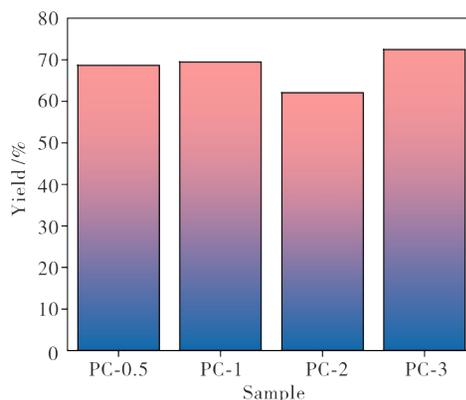


图1 多孔碳的收率

Figure 1 Yield of porous carbon

### 2.1.2 多孔碳晶体结构分析

图2为4种样品的XRD衍射图谱。晶态碳一般具有2个特征峰:26°左右的(002)峰和42°左右的(100)峰。从图2可见,4组样品的(002)峰均为较宽的“驼峰”,随着KOH质量的增加,(002)峰逐渐消失,这说明KOH对多孔碳具有很好的活化效果,活化后的多孔碳以非晶体的无定型碳结构为主<sup>[20]</sup>。

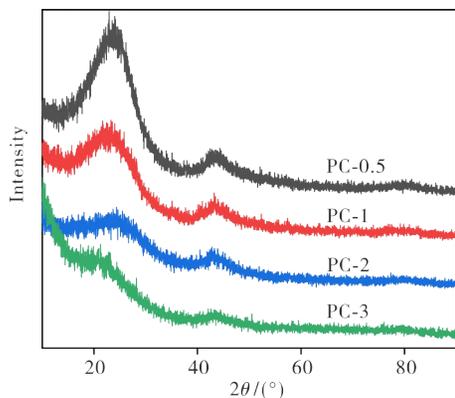


图2 样品的XRD谱图

Figure 2 XRD spectrum of the sample

图3为4种样品的多孔碳拉曼光谱图。从图3可见,多孔碳在约1330和1530  $\text{cm}^{-1}$ 处出现2个典型的碳质材料振动峰D峰和G峰。D峰代表碳微晶结构中的缺陷,G峰代表碳微晶结构中的石墨晶格。碳材料的有序度可以用D峰与G峰的强度比( $I_D/I_G$ )来表示,样品PC-0.5、PC-1、PC-2和PC-3的 $I_D/I_G$ 值分别为1.09、1.08、1.10和1.05。其中,样品PC-2的 $I_D/I_G$ 值最大,表明该材料中边缘缺陷的含量最多。由此可推断当 $m(\text{生焦粉}):m(\text{KCl}):m(\text{KOH})=1:3:2$ 时,KCl和KOH对碳表面产生的

刻蚀最大。材料的缺陷越多,作为超级电容器的电极材料时,可以提供更多的活性位点,有利于电子存储<sup>[21]</sup>。

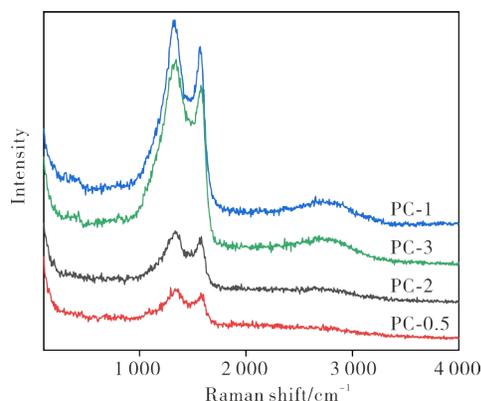
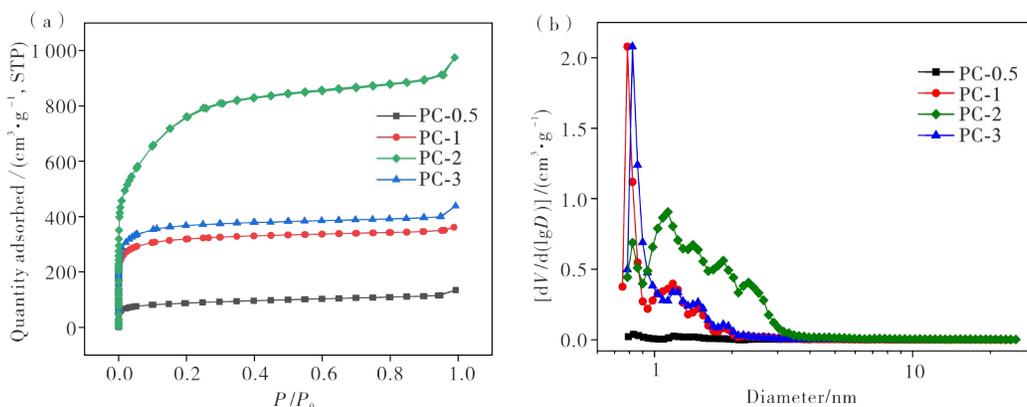


图3 样品的拉曼谱图

Figure 3 Raman spectrum of the sample

### 2.1.3 多孔碳孔结构分析

多孔碳的孔结构信息可以通过氮气吸脱附实验证实。图4(a)为77 K下氮气的吸脱附曲线。从图4(a)可见,4种样品的吸附等温线均属于I型吸附。在较低的相对压力下吸附量迅速上升达到一定压力后吸附量几乎达到饱和,这属于典型的微孔材料吸附现象。与其他样品相比,样品PC-2在相同的压力下,具有最高的 $\text{N}_2$ 吸附量,表明该样品具有最大的孔体积。多孔碳的孔径分布采用DFT模型,具体分布如图4(b)所示。从图4(b)可见,多孔碳样品具有的明显特征:样品PC-0.5、PC-1和PC-3的最可几孔径均出现在 $<1 \text{ nm}$ 的微孔区,而样品PC-2的孔径分布则集中在大于1 nm的区域,呈现出宽分布的状态,即样品PC-2中存在丰富的小介孔。



(a)— $\text{N}_2$ 吸脱附曲线;(b)—孔径分布图。

(a)— $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms;(b)—pore size distribution.

图4 4种样品的 $\text{N}_2$ 吸脱附曲线及孔径分布图

Figure 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of 4 samples

具体孔结构信息见表1所示。从表1中可以看出,样品PC-2的平均孔径达到了2.08 nm,在所有样品中属于最大值,这个结果与图4(b)的趋势一致。同时样品PC-2的比表面积高达 $1\,454.19\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,且微孔占比在四种样品中最小。较大的比表面

积及较高的介孔率都为该材料作为超级电容器的电极材料时表现出优异的电化学性能提供了可能:比表面积越大,材料与电解液的接触面积增加,有利于增加电解液离子的吸附位点;较多的介孔含量,为电解液离子传输提供了顺畅的通道。

表1 样品的孔结构参数  
Table 1 Pore characteristics of samples

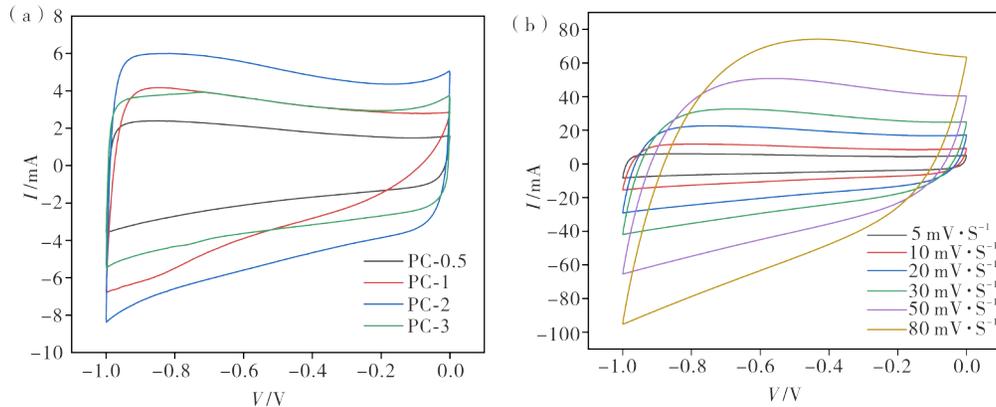
样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$	微孔体积/ $(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$	微孔占比/%	平均孔径/nm
PC-0.5	322.67	0.21	0.18	87.73	1.29
PC-1	1\,234.96	0.56	0.49	87.68	1.81
PC-2	1\,454.19	1.58	1.28	80.83	2.08
PC-3	1\,411.27	0.68	0.56	82.45	1.92

## 2.2 电容器电化学性能表征

### 2.2.1 循环伏安曲线分析

图5(a)为4种样品在扫描速率 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的循环伏安曲线。所有样品均呈现出良好的类矩形形状,表明材料均具有优异的电化学可逆性。当扫描速率相同时,样品PC-2所得到的CV曲线组成的面

积最大。而循环伏安曲线的面积大小代表着该材料比电容的大小,可以推测样品PC-2作为超级电容器电极时可贡献最大的双电层电容。图5(b)为样品PC-2在不同扫描速率下的循环伏安曲线。随着扫描速率的逐渐增大,循环伏安曲线面积也随之增大,样品相应的比电容也随之增大。但在高扫描速率下,曲线的类矩形形状略有变化。



(a)—4种样品在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的CV曲线;(b)—样品PC-2在不同扫描速率下的CV曲线。

(a)—CV curves of 4 samples at  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  scanning rate;(b)—CV curves of sample PC-2 at different scanning rates.

图5 样品的CV曲线图

Figure 5 CV curves of samples

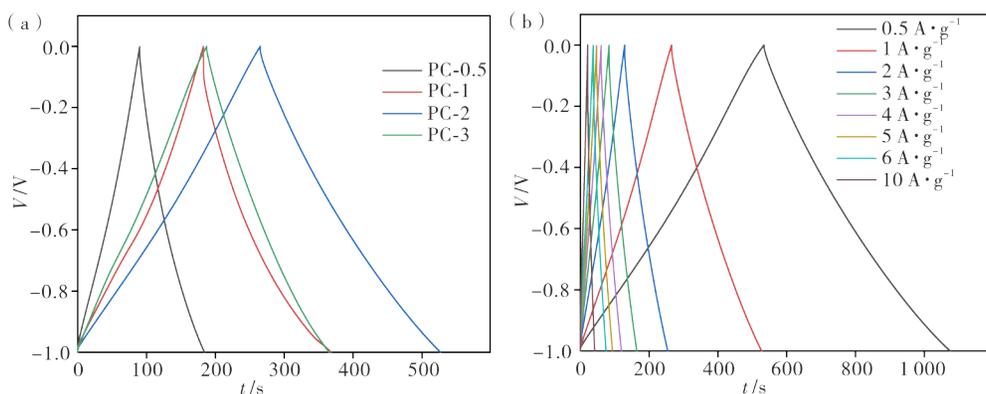
### 2.2.2 恒流充放电分析

图6(a)为4种样品在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的恒电流充放电曲线。所有曲线呈现出光滑的对称三角形形状,说明该多孔碳电极具有最好的电容特性和倍率性能。其中,样品PC-2的充放电时间最长。样品PC-2在不同电流密度下的充放电曲线如图6(b)所示。增大电流密度,样品PC-2依然保持了良好的对称三角形曲线,进一步证明了该材料优异的双电层电容性能。根据式(1)可计算样品在不同电流密度下的

质量比电容(见图7):

$$C = It/mV \quad (1)$$

其中: $I$ 为电流(A), $t$ 为放电时间(s), $m$ 为电极材料的质量(g), $V$ 为电压窗口(V)。样品PC-2在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量达 $266.9\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ,当电流密度达到 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比容量仍然可达 $212.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ,容量保持率79.4%。由此可见,样品PC-2在4种样品中不仅具有最高的质量比电容,且容量保持率非常可观。



(a)—4种样品在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下的 GCD 曲线; (b)—样品 PC-2 在不同电流密度下的 GCD 曲线。

(a)—GCD curves of 4 samples at  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (b)—GCD curves of sample PC-2 at different current densities.

图 6 样品的恒电流充放电曲线

Figure 6 GCD curves of samples

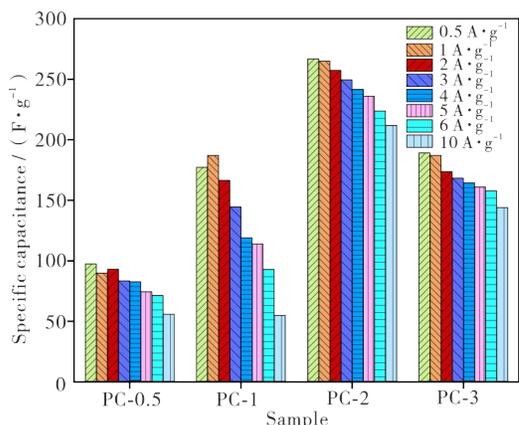


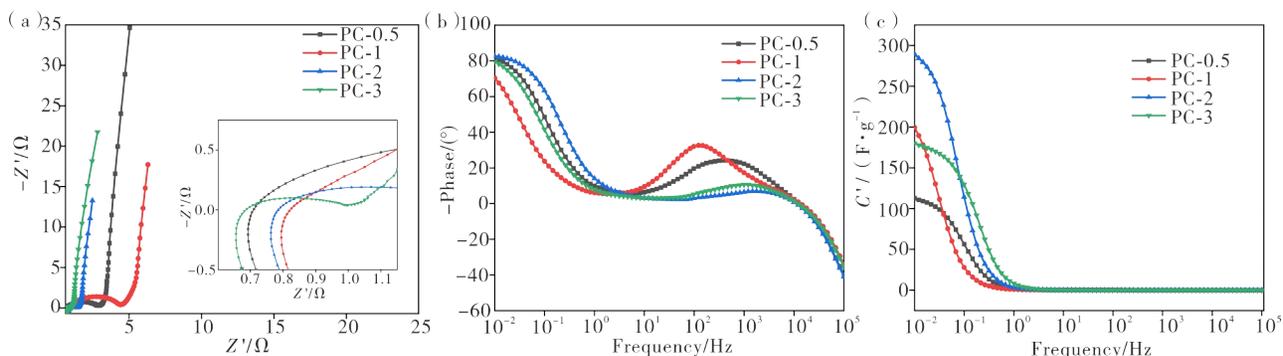
图 7 4 种样品在不同电流密度下的质量比电容

Figure 7 Mass ratio capacitance of 4 samples at different densities

### 2.2.3 交流阻抗分析

电化学阻抗谱(EIS)是确定电极材料内阻、等

效串联电阻的有效方法。样品在  $100 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$  频率范围内的 Nyquist 曲线如图 8(a) 所示。曲线与  $x$  轴处的截距代表器件的内阻,包括电极材料内阻、电解液电阻和活性物质与集流体的界面接触电阻<sup>[22]</sup>。由图 8(a) 可见,样品 PC-0.5、PC-1、PC-2 和 PC-3 的内阻分别为  $0.71$ 、 $0.82$ 、 $0.67$  和  $0.78 \Omega$ , 样品 PC-2 多孔碳电极材料内阻最小,该多孔碳电极材料性能最优。图 8(b) 为 4 种样品的相角-频率响应 Bode 图,在相角为  $45^\circ$  时,可以得到 4 种样品曲线对应的频率,分别为  $0.11$ 、 $0.09$ 、 $0.21$  和  $0.03 \text{ Hz}$ 。弛豫时间  $\tau_0$  与对应的频率  $f$  成反比,弛豫时间可用来表示材料的可逆放电的速度<sup>[23]</sup>。根据  $\tau_0 = 1/f$  可知,四种样品对应的弛豫时间分别为  $9.1$ 、 $11.1$ 、 $4.8$  和  $33.3 \text{ s}$ , 样品 PC-2 对应的弛豫时间最短,表示该电极材料充放电的速度最快。当  $m(\text{生焦粉}):m(\text{KCl}):m(\text{KOH})=1:3:2$  时, KCl 和 KOH 协同活化效果达



(a)—Nyquist 曲线图; (b)—相角-频率响应 Bode 图; (c)—实部电容-频率响应曲线图。

(a)—Nyquist curves; (b)—phase angle-frequency response Bode plots; (c)—real capacitance-frequency response curves.

图 8 4 种样品的 Nyquist 曲线图、相角-频率响应 Bode 图及实部电容-频率响应曲线图

Figure 8 Nyquist curves, phase angle-frequency response Bode plots and real capacitance-frequency response curves of 4 samples.

到了最佳,得到的多孔碳结构适宜的介孔含量更有助于提高电荷的传输能力,且能有效地缩短电解质离子在材料内部的扩散路径,表现出较快的充放电速度。图8(c)为样品实部电容-频率响应曲线,实部电容 $C'$ ,作为频率的函数,被定义为器件可传递的有效电容。随着频率的增加,实部电容在快速减小,最后趋于稳定,在低频区展现电容行为,高频区展现电阻行为。从图8(c)可见,样品PC-2在低频区的容量特性较优,这与循环伏安和恒电流充放电的分析一致。在0.01 Hz时PC-2达到了最高的比容量,这说明样品PC-2在低频区,电极材料的较大的平均孔径更有利于电解质渗透到孔隙内部,较高的比表面积保证了电解液能接触到更多的电极表面用来储存能量,有助于提高电容值。

### 3 结论

(1)以锂电负极的固废—生焦粉为碳源,KCl和KOH为活化剂,制备了高收率的多孔碳电极材料,材料的晶体结构以无定型碳为主。当 $m(\text{生焦粉}):m(\text{KCl}):m(\text{KOH})=1:3:2$ 时,所制备的样品PC-2表面缺陷最多,比表面高达 $1\,454.19\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $2.08\text{ nm}$ 。

(2)循环伏安测试研究发现,在相同的扫描速率下,样品PC-2组成的类矩形曲线面积最大,代表该材料具有较好的双电层特性和比容量。

(3)恒电流充放电曲线呈现等腰三角形的形状,展现出了良好的倍率性,样品PC-2在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的质量比电容为 $266.9\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ,当电流密度升高至 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,质量比电容仍可达 $212.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(4)交流阻抗分析结果表明,PC-2具有最小的内阻( $0.67\ \Omega$ ),双电层响应时间即弛豫时间仅为 $4.8\text{ s}$ 。这说明当盐和碱的质量比为 $3:2$ 时,两者协同作用,使多孔碳的结构能有效地缩短电解质离子在材料内部的扩散路径。

### 参考文献:

[1] 王磊,王泓博,李大鹏.碳基双电层超级电容器电极材料的研究进展[J].电池工业,2023,27(3):156-162.  
[2] 苗芳,李金灵,拓震宇,等.沥青基超级电容器电极材料的研究进展[J].化工技术与开发,2023,52(Z1):35-44.  
[3] IYER M, RAJANGAM I. Biomass-derived porous carbon and colour-tunable graphene quantum dots for high-performance supercapacitor and selective probe for metal ion detection[J]. International Journal of Energy Research, 2022,46(8):10833-10843.  
[4] 曹祎珊.超级电容器的挑战对策及发展[J].水利技术监督,2023(6):210-216.

[5] JIANG X, WU X, Xie Y, et al. Additive engineering enables ionic-liquid electrolyte-based supercapacitors to deliver simultaneously high energy and power density[J]. ACS Sustainable Chemistry&Engineering, 2023,11(14):5685-5695  
[6] WANG Y Y, LU C S, CAO X F, et al. Porous carbon spheres derived from hemicelluloses for supercapacitor application[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022,23(13):7101-7114.  
[7] 焦帅,杨磊,武婷婷,等.混合盐模板法制备超级电容器用氮掺杂分级多孔碳纳米片[J].化工学报,2021,72(5):2869-2877.  
[8] 邢晓晔,刘中良,陈稳稳,等.模板法制备多孔碳修饰微生物燃料电池阳极的研究[J].化学与生物工程,2020,37(3):19-24.  
[9] 李枢相,高源,夏晶,等.KOH活化中间相碳微球及其在超级电容器中电化学性能的研究[J].碳素技术,2023,42(3):48-52.  
[10] 辛冉冉,缪杭锦,姜伟,等.氮掺杂高比表面多孔碳的一步化学活化法制备及其超电容性能[J].无机化学学报,2019,35(10):1781-1790.  
[11] LIU D, LIU Y L, DING Y G, et al. Preparation of N/O co-doped porous carbon by a one-step activation method for supercapacitor electrode materials[J]. RSC Advances, 2022,12(32):20866-20875.  
[12] CHENG J, LU Z, ZHAO X, et al. Green needle coke-derived porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2021,494, 229770.  
[13] CHENG J, LU Z, ZHAO X, et al. Electrochemical performance of porous carbons derived from needle coke with different textures for supercapacitor electrode materials[J]. Carbon Letters, 2020, 31(1):1-9.  
[14] 王学文,张伟,陈通.一维磷酸铋纳米纤维的制备及其电化学性能研究[J].材料研究与应用,2021,15(4):393-398.  
[15] 段维振,张海燕,张尚尚.二维碳化钛/多孔碳纤维的制备及性能研究[J].材料研究与应用,2022,16(2):269-274.  
[16] 徐晓倩,程俊霞,朱亚明,等.针状焦基电容器碳质电极材料的制备及电化学性能研究[J].化工学报,2020,71(6):2830-2839.  
[17] GOGOTSI Y, GULDI D, MCCREERY R, et al. Carbon electrodes for energy storage: General discussion[J]. Faraday Discussions, 2014, 172:239-260.  
[18] 赵吉晓,王雯,焦志锋,等.油茶果皮基碳材料的制备及其在超级电容器中的应用研究[J].现代化工,2024,44(2):118-124.  
[19] 车晓刚,靳皎,张艺潇,等.煤基富氧多孔炭纳米片的

- 制备及其超级电容器性能[J]. 新型炭材料(中英文), 2023, 38(6): 1050-1058.
- [20] 范青杰, 宋岩, 赖仕全, 等. 煤系针状焦原料在成焦过程中的XRD结构分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(6): 1979-1984.
- [21] 周华, 王丽, 崔伟娜, 等. N/S共掺杂多孔炭材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. 炭素技术, 2023, 42(6): 55-58+66.
- [22] LIU P, WU D, GAO Y, et al. Reduced graphene oxide-coated mulberry-shaped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles composite as high performance electrode material for supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 89-96.
- [23] 岳晓明, 刘天龙, 赵子涵, 等. 沥青基多孔炭材料的制备及其双电层储能性能研究[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(1): 101-109.

## Synergistic Effect of Salt+Alkali on the Electrochemical Performance of Carbon Electrode Materials

ZHU Wanbing<sup>1</sup>, GUO Jinmei<sup>2</sup>, ZHANG Hailing<sup>1</sup>, WEN Xiliang<sup>1</sup>, CHENG Junxia<sup>1\*</sup>, ZHU Yaming<sup>1</sup>  
(1. Chemical Engineering College, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. Qingdao Tourism Planning & Architecture Designing Institute Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

**Abstract:** As a new type of energy storage and conversion device, supercapacitors are highly praised for their fast charging and discharging speed, long service life, safety and environmental protection. Among them, electrode materials for supercapacitors have always been the focus of research. Considering the factors such as raw material source, price and preparation process, porous carbon electrode materials have become the first choice. Salt template method and KOH chemical activation method are common methods for preparing porous carbon electrodes. The former has complex operation, but the pore structure of the product is mainly mesoporous. The latter activation product has a large specific surface area, which can accurately control the pore size distribution and pore volume of the porous carbon electrode, but the porous carbon activated by this method is mainly micropores. If the two are combined to form complementary advantages and jointly construct a reasonable carbon material structure, it will help to improve the electrochemical performance of porous carbon electrodes. The electrode materials were prepared by a combination of template and chemical activation using the raw coke powder of needle coke, a solid waste in the lithium battery anode industry, as raw material. The effects of the addition ratio of salt (KCl) and alkali (KOH) on the electrochemical properties of carbon electrode materials were investigated. The results show that the carbon structure of the porous carbon samples prepared by the combination of the two methods is mainly amorphous carbon with more surface defects, and the amorphous carbon increases with the increase of KOH addition, but the addition of excessive KOH does not increase the content of amorphous carbon. In the three-electrode test analysis, it was found that the sample PC-2 showed excellent capacitance performance, and the mass specific capacitance reached 266.9 A·g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A·g<sup>-1</sup>. At a high current density of 10 A·g<sup>-1</sup>, the capacity retention rate is as high as 79.4%. The internal resistance of the electrode material is only 0.67 Ω, and the electric double layer capacitance performance has a very short response time. Therefore, when the mass ratio of raw material, KCl and KOH is 1:3:2, the synergistic activation effect of KCl and KOH is the best, which greatly improves the charge transport capacity of carbon electrode materials, and can effectively shorten the diffusion path of electrolyte ions in the material, showing a faster charge and discharge rate.

**Keywords:** supercapacitor; coke powder; carbon electrode material; synergistic effect; capacitance performance; mass specific capacitance; relaxation time; rateability

(学术编辑:李艳辉)