

DOI: 10.13208/j.electrochem.170341

Artical ID:1006-3471(2017)05-0548-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(5): 548-559

Http://electrochem.xmu.edu.cn

氢氧化钾活化制备超级电容器多孔碳电极材料

叶江林, 朱彦武*

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室,
能源材料化学协同创新中心, 安徽 合肥 230026)

摘要: 具有高比表面积、良好导电性的多孔碳材料在超级电容器中有着广泛的应用前景。大量的研究工作致力于通过物理或者化学手段合成并调控多孔材料的微观结构。在众多多孔碳材料的制备方式中, 氢氧化钾作为一种高效的活化剂, 常用于制备具有良好孔径分布和高比表面积多孔碳电极材料。本文主要结合作者课题组的研究工作, 着重概述利用氢氧化钾活化 sp^2 碳纳米材料制备多孔碳材料的机理过程、结构形貌的转变以及所得材料的电化学性能, 以期对发展新型的高性能基多孔碳材料的超级电容器电极材料有所帮助。

关键词: 氢氧化钾活化; 碳材料; 多孔; 超级电容器

中图分类号: O646

文献标识码: A

电化学电容器 (Electrochemical Capacitors) 又名超级电容器 (Supercapacitor), 具有高功率密度、长循环寿命以及成本相对低廉等特点^[1]。与传统介电电容器相比, 超级电容器具有更高的能量密度 (单位重量或者体积所能存储的能量), 与二次电池相比又具有更高的功率密度 (单位重量或者体积所能释放的功率)^[2-4], 因此, 被视为一种新型互补的储能器件, 在数码产品、应急电源、混合动力、电子通讯等领域有广阔的应用前景。

根据工作原理, 超级电容器可以分为双电层电容器 (Electrochemical Double Layer Capacitors, EDLCs) 和赝电容器 (Pseudocapacitance)^[5-6]。其中, 赝电容器是基于电极表面发生快速可逆的氧化还原反应来实现能量的存储与释放, 常见的赝电容材料有过渡金属氧化物 (RuO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4) 以及导电聚合物 (PANI、PPY) 等^[6-9]。由于存储过程发生可逆的氧化还原反应, 赝电容器虽然具有高的能量密度, 但功率密度和循环使用寿命有限^[10-12]。此外, 受水基电解液体系工作电压窗口的影响, 赝电容器的能量密度与功率密度进一步受到限制。与赝电容相比, 双电层电容主要依靠电解质离子在电极表面的静电吸附存储能量, 不涉及化学反应和体相的扩散, 具有较高的功率密度和长循环寿

命, 但通常能量密度较低^[1]。使用可承受较高工作电压的有机电解液和离子液体, 能进一步提高双电层电容的能量密度和功率密度^[13-14]。商用超级电容器器件的循环寿命可达 10^6 次, 同时能提供 $10^4 W \cdot kg^{-1}$ 的功率密度, 这也是超级电容器相对于其它储能器件的核心优势之一。

多孔碳材料具有质量轻、稳定性好、耐高温、耐酸碱、高比表面积以及良好的导电性等特点, 广泛应用于双电层电容器的电极材料^[15-17]。多孔碳材料主要包括传统碳材料如活性炭 (Activated Carbon, AC)、模板碳 (Templated Carbon) 以及新型碳材料如石墨烯 (Graphene)、碳纤维 (Carbon Fiber)、碳纳米管 (Carbon Nanotube) 等^[18-22]。影响电极材料比容量的参数有很多, 由电容公式 $C = \epsilon_r S/d$ 可知, 理论上电极材料的比表面积 (Specific Surface Area, SSA) 越大, 电极与电解液的界面面积也有可能越大, 具有潜在更高的比容量。但实际上, 碳材料的孔容、孔径分布、电极材料的表面特性以及导电性等因素, 都会影响多孔碳材料及器件的电容性能^[23-26]。因此, 制备兼备高比表面积、合适孔径分布以及高导电性等特点的三维多孔碳材料在电化学储能中至关重要。多孔碳材料的合成方式主要包括模版法、碳化法以及活化法等^[27]。其中, 化学活化

收稿日期: 2017-03-06, 修订日期: 2017-06-05 * 通讯作者, Tel: (86-551)63607670, E-mail: zhuyanwu@ustc.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 51322204) 资助

法是制备三维多孔碳材料的有效方式, 而氢氧化钾(KOH)作为一种高效的活化剂, 常用于高比表面积、发达孔结构以及高导电性的多孔碳材料电极的制备^[28]。另一方面, sp^2 碳纳米材料的快速发展, 为 KOH 活化提供了更多良好的碳源选择。

本文结合作者课题组的研究工作, 着重概述利用 KOH 活化制备 sp^2 杂化多孔碳材料电极的机理过程、结构形貌的转变以及材料的电化学性能。

1 KOH 活化制备多孔碳材料的机理

KOH 活化是工业上制备活性炭的一种常用手段, 该方法具有活化温度低(600~900 °C), 所得产物比表面积大(可达 3000 $m^2 \cdot g^{-1}$ 以上)和孔径分布窄等优点^[29]。常见的很多商用 AC 和 Maxsorb 等都是基于 KOH 活化的产物^[30]。KOH 活化中碳源的选择非常广泛, 例如化石类碳、生物质碳、有机聚合物等都能作为碳源, 且 KOH 活化能够有效地产生大量微孔及小尺寸介孔, 使 KOH 活化制备的多孔碳材料广泛应用于电化学储能以及氢能存储。由于活化实验参数的复杂性以及碳源的多样性, KOH 活化的机理目前还不是非常清晰。Linares-Solano 课题组^[31]发现, 在 KOH 活化无烟煤中有 CO、CO₂、H₂ 的生成。Raymundo 等报道了 KOH 和 NaOH 对多壁碳纳米管的活化机制, 通过 XRD 表征发现在 400 °C 下即有 K₂CO₃ 产生^[32]。结合实验数据及理论计算, 目前普遍的观点是在 400 °C~600 °C 之间, KOH 与碳源发生氧化还原反应, 涉及^[33]:



该过程中有微孔产生。在温度达到 600 °C 时, KOH 基本上反应完全, 而生成的 K₂CO₃ 分解产生 CO₂, CO₂ 通过物理的活化作用进一步活化碳材料:



当温度超过 700 °C 时, 钾化合物(K₂CO₃、K₂O)被碳还原产生单质态的钾蒸气^[29, 33]:



基于上述讨论, KOH 活化碳材料主要有 3 个主要过程: 1) 反应(1)、(4)、(5)所示的为化学活化过程, 碳与不同的化合物发生还原反应从而形成多孔网络结构; 2) 在高温下 H₂O 和 CO₂ 能使碳原子气化从而提高多孔材料的孔隙率, 为物理活化过程; 3) 金属钾单质能够有效地插入碳层中导致碳层的膨胀^[34], 这种膨胀是不可逆的, 不会因为钾单

质被去除而恢复到插层以前的状态。因此, KOH 活化是化学活化、物理活化以及碳层膨胀协同作用的结果。

2 KOH 活化制备多孔碳材料的结构形貌及超级电容器性能

2.1 基于石墨烯的多孔碳材料

作为一种新型的二维 sp^2 杂化碳基材料, 石墨烯及其衍生物以其较高的比表面积、优异的电学及力学性能、良好的化学稳定性以及高理论比电容量(550 F·g⁻¹), 被认为是超级电容器的理想电极材料^[35-36]。例如, Liu 等^[21]报道使用弯曲的石墨烯片作为超级电容器电极材料并获得了 85.6 Wh·kg⁻¹ 的能量密度; Wei 等^[37]将石墨烯作为赝电容的基底材料沉积 Ni(OH)₂, 得到石墨烯/Ni(OH)₂ 复合材料。作为超级电容器电极材料, 在 3000 次循环后, 其电容量仍可保持 94.3%, 体现出良好的循环稳定性。

作者研究组曾利用 KOH 活化微波剥离的氧化石墨烯(MEGO)得到三维(3D)多孔碳结构^[13, 38], 如图 1 所示。这种活性微波剥离氧化石墨烯碳材料(a-MEGO)具有发达孔结构且比表面积(SSA)高达 3100 $m^2 \cdot g^{-1}$, 同时具有很高的碳含量(C/O 比例可达到 35)。通常孔道越多, 多孔碳材料的电导率越低。但微观结构分析发现, a-MEGO 的 sp^2 杂化碳骨架结构接近 100%, 且碳层与碳层之间的有效重构与连接使其电导率接近于石墨烯片层粉末(500 S·m⁻¹)。a-MEGO 孔结构主要由 10 nm 以下的介孔和 1 nm 以下的微孔组成(图 1F)。对活化条件的进一步研究^[39]发现, 当活化温度为 800 °C 时, a-MEGO 的比表面积随着 KOH 和 MEGO 质量比的增加而增加, 当比例为 6.5 时达到最大值 3100 $m^2 \cdot g^{-1}$, 进一步增加 KOH 含量会因过度活化而生成一些不导电粉末; 另一方面, 在 KOH 和 MEGO 质量比为 6.5, 活化温度为 800 °C 的活化条件下, a-MEGO 的比表面积以及比电容值均达到最优值, 进一步增加活化温度会造成 3D 孔结构的破坏。过高的活化温度以及 KOH 活化比例会造成多孔碳材料产率的下降。这种具有发达的孔结构、较高电导率的三维碳材料可以作为超级电容器的电极材料, 图 1G 显示了 0~3.5 V 电压窗口下的循环伏安法扫描曲线, 在不同的扫速下曲线都近似近为矩形曲线, 在 5.7 A·g⁻¹ 的电流密度下, 该多孔碳材料

表现出 $166 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电容值. 而且其能量密度 (仅计算电极材料, 下同) 可达 $70 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 同时还保持着超级电容器高功率输出 ($250 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和极快的充电速率.

Gogotsi 组研究发现, 通过设计离子电解液能进一步优化 a-MEGO 的温度使用范围, 在 $-50 \text{ }^\circ\text{C} \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, a-MEGO 的电容值能始终保持在 $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上^[40]. 一般来说, KOH 活化能有效增加碳材料的比表面积, 但多孔碳材料的电容比容量与比表面积并不呈线性关系. 微孔 ($< 2 \text{ nm}$) 在形成电化学双电层过程起重要作用, 介孔 ($2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$) 有利于电解液离子在电极材料中的扩散传输.

碳材料的比表面积随着微孔孔容的增加而增加, 但对于太小孔径的孔, 水合离子以及有机离子并不能进入并浸润这些微孔, 因此, 这些微孔贡献的比表面积属于无效比表面积. Simon 等^[41]提出“可及表面”(Accessible Surface)概念, 如果定义碳材料双电层电容的均值为 $20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 根据材料的比表面积就可得出碳材料的最大比电容, 与实际电容值相比较从而得出 Accessible Surface 的比例. 据此, a-MEGO 的 Accessible Surface 仅为 $830 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 可见 a-MEGO 中 65% 的比表面积在离子电解液中属于无效比表面积. 另一方面, Chen 等^[42]提出“有效比表面积”(E-SSA) 概念, E-SSA 由碳材料中孔

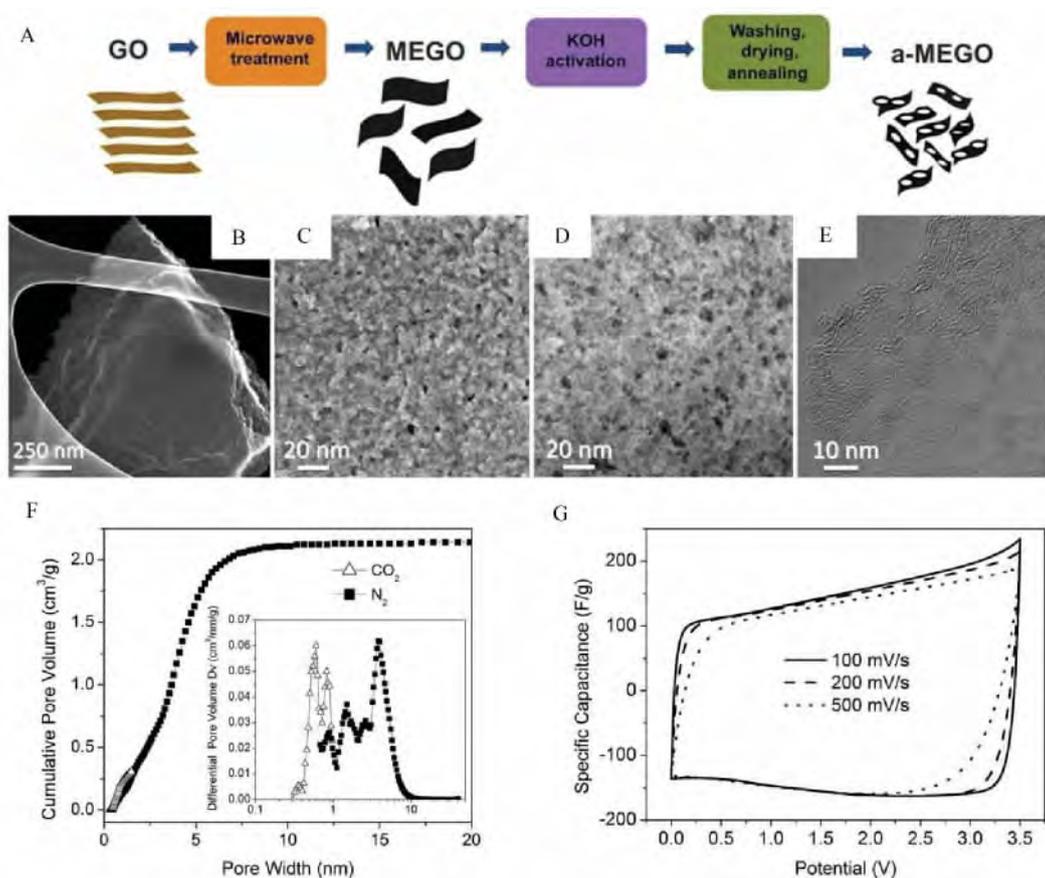


图 1 KOH 活化 MEGO 制备三维多孔碳材料. KOH 活化制备 a-MEGO 过程示意图(A), 低分辨(B)、高分辨(C)SEM 照片以及 ADF-STEM 表征照片(D), 表明 a-MEGO 多孔结构特点; E. a-MEGO 高分辨球差电镜表征; F. a-MEGO 累积孔体积以及孔径分布图; G. a-MEGO 的循环伏安曲线^[13]

Fig. 1 KOH activated preparations of 3D porous carbon materials

A. Schematic showing the microwave exfoliation/reduction of GO and the following chemical activation of MEGO with KOH.; B-D. SEM images and ADF-STEM image of a 3D a-MEGO piece demonstrating the porous morphologies at low-magnification (B) and high-resolution (C, D). E. High-resolution phase contrast electron micrograph of the thin edge of an a-MEGO chunk; F. Cumulative pore volume and (the inset) pore-size distribution curves; G. Cyclic voltammetric curves at different scan rates^[13]

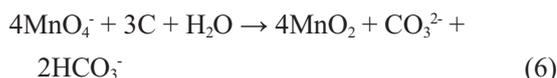
径大于电解液离子尺寸算出. 因此, 对于 KOH 活化制备多孔碳材料而言, 调控 KOH 的比例、活化时间以及温度, 从而调控碳材料的有效比表面积及孔径, 对材料的双电层电容会产生较大影响.

因较大的孔隙率, 大部分的多孔碳材料具有相对低的密度 ($\leq 0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 多孔碳材料的体积比电容性能普遍不高. 例如, 典型商用活性碳的密度大约为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 体积比电容为 $50 \sim 80 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[16, 43]. 而 a-MEGO 的密度为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 体积比容量和比能量分别仅为 $60 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $23 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对低的体积比容量不利于多孔碳材料在商业电容中的应用^[44]. 采用简单的机械压实 (10 t 或者 25 t 压力), 即可以极大提高 a-MEGO 的体积比性能^[45]. 压实的 a-MEGO 能保持原有的 a-MEGO 微孔结构, 25 t 压力下密度能达 $0.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在有机体系的体积比电容为 $110 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$, 体积比能量密度为 $48 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$.

对 MEGO 活化过程的进一步研究表明, KOH 活化包括低温下 KOH 在石墨烯片层上的刻蚀造孔, 以及更高的温度下破碎片层之间的连接和重构这两个主要阶段 (图 2 所示)^[46]. KOH 和 MEGO 的反应从 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上即开始进行; 在较低温度下 ($450 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$), 碳与 KOH 发生氧化还原反应并开始刻蚀石墨烯片层, 在石墨烯片层上产生纳米尺寸的孔洞或者缺陷, 此时 MEGO 的层状结构大部分仍得以保留, 这样得到的活化石墨烯具有更加清晰的面内孔结构; 当活化温度进一步升高 ($> 550 \text{ }^\circ\text{C}$), KOH 和碳之间剧烈反应产生的孔洞或碳碎片相互连接和组装, 逐渐过渡形成三维孔道结构. 当活化的优化条件达到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 片层状石墨烯已经被完全重构成为三维多孔碳材料 (a-MEGO). 基于对该过程的理解, 通过控制较低的温度处理 MEGO, 在片层中引入大量孔洞的同时, 仍保持其片层状形貌从而获得了低温活化的

石墨烯材料 (LTAG). LTAG 具有大量片层面内的孔洞, 可以进一步提高离子吸附位点数目. 此外, 孔洞的存在和片层形貌的保持可以进一步提高 LTAG 电子传导和离子扩散效率, 同时避免了碳层重构导致多孔碳材料密度较低的缺点. 作为超级电容器电极材料, 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 扫速下, LTAG 质量比电容为 $265 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 体积比电容能达到 $185 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$; 当扫描速率增加到 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电容值为 $223 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($156 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$). 以上结果有利于进一步理解 KOH 活化处理碳材料的机理和过程, 并为利用化学活化技术制备新型多孔碳材料提供了思路.

a-MEGO 的三维多孔结构可以作为复合电极材料的导电骨架. 一方面其高电导率的碳骨架有助于电解液离子的传递和电荷的快速迁移, 从而有效克服金属氧化物较差的导电性及导电高分子较大的内阻和结构不稳定等缺陷^[9, 48]; 另一方面其较高的比表面积可以实现法拉第电极材料较高的负载量, 从而可极大地提高复合材料的电化学性能. 研究表明, 在中性条件下 KMnO_4 与 C 可发生下述反应^[49]:



Zhao 与作者^[47]将廉价金属氧化物 MnO_2 作为赖电容介质, 利用碳和高锰酸钾的氧化还原反应, 在 a-MEGO 结构中均匀沉积 MnO_2 颗粒 (图 3). 通过控制反应时间调节沉积的含量, 有效防止 MnO_2 堵塞孔道导致复合材料的比表面积大幅度下降, 同时也防止了过厚氧化层覆盖石墨烯表面导致复合材料的电导率下降. 从图 3B、C 的 TEM 照片中可见, MnO_2 纳米颗粒 (圆圈标出) 在基底中分布均匀, 粒径大小约为 $2 \sim 3 \text{ nm}$, 没有出现较大的团聚, 且没有改变 a-MEGO 的三维结构. 将 a-MEGO/ MnO_2 复合材料作为超级电容器的电极材料, 其质量比

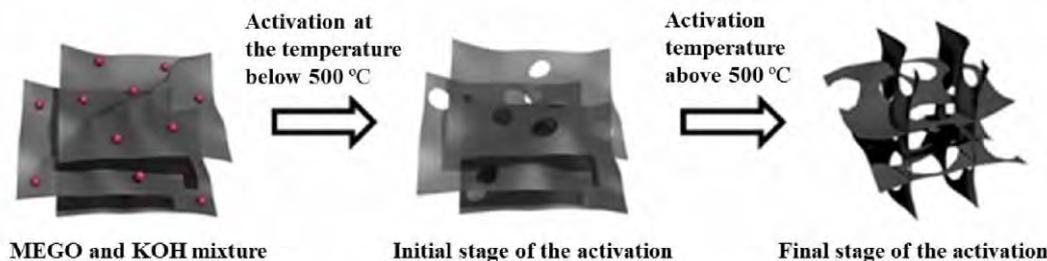


图 2 KOH 活化过程中准二维 MEGO 片层结构向三维多孔结构转变示意图^[46]

Fig. 2 Schematic describing the transition of quasi-2D MEGO to 3D porous structure during KOH activation^[46]

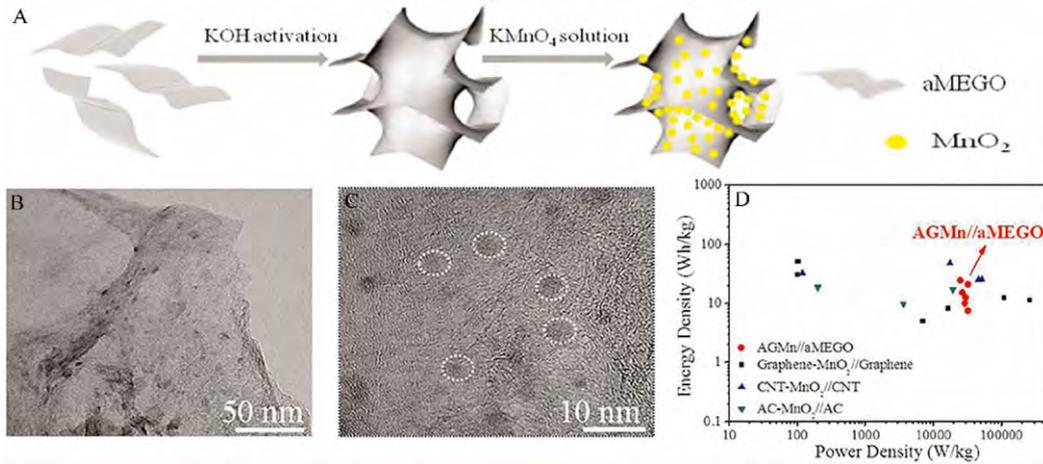


图 3 a-MEGO/MnO₂ 复合材料合成示意图(A)、TEM 表征(B、C)以及复合材料的 Ragone 图(D)^[47]

Fig. 3 A. Schematic representation for the synthesis of MnO₂/a-MEGO composite; B-C. TEM images of the composite; D. Ragone plot of the asymmetric supercapacitors made from the composite and a-MEGO^[47]

电容为 $256 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 体积比电容高达 $640 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 当扫描速率增加到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时电容值为 $187 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 经 1000 个周期的循环测试后, 复合材料的电容可以保持 87.7%, 与其他报道的碳与 MnO₂ 的复合材料的性能相比, 该复合材料在获得较高的电容值得同时具有较好的循环稳定性^[50-51].

在 KOH 活化前期设计碳材料前驱物的孔结构也能够获得独特的多孔碳材料. 分级多孔碳材料由于其独特的孔结构, 在超级电容器电极材料的研究中也备受关注^[53-54]. 作者课题组^[52]利用聚氨酯海绵作为模板, 同时吸附氧化石墨烯(GO)以及 KOH 作为活化前驱体. 石墨烯片层无法进入海绵微孔而覆盖于海绵骨架表面, KOH 则能够在海绵微孔内部吸附富集, 从而在对前驱体进行 KOH 活化处理时实现了“自内而外”的活化过程, 最终得到了一种具有碳骨架表面完整而内部多孔的三维多孔碳材料 (aPG-10)(图 4). aPG-10 的比表面积能达 $2582 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径主要分布于 $0.48 \sim 4 \text{ nm}$, 而没有使用聚氨酯海绵作为模板的 GO 在相同的活化条件下的比表面积仅为 $1165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径主要分布于 $0.9 \sim 12 \text{ nm}$. 此结果说明在 KOH 活化处理中, 海绵模版能有效防止 GO 的团聚, 使 KOH 更加充分的与碳反应并优化孔结构. 但 KOH 的比例对产率影响较大, aPG-10 的产率仅为 15%左右, 当 KOH 比例增加到 20 时(aPG-20), aPG-20 的产率不到 5%. 在这种三维结构中, 大孔可提高离子扩散能力, 骨架表面的石墨烯片层可提供良好的电子

电导, 而充沛的微孔又可以实现离子的高性能存储. 该材料展现出了优异的双电层吸附行为, 有机电解液中比电容最高为 $207 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 4D), 有效比表面积可达 40%左右, 体积比容量为 $149 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 水基电解液中最高达 $401 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 因其具有实用化的电极密度($0.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 质量能量密度和体积能量密度分别可达 $89 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $64 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$.

自支撑的碳薄膜材料在电容器的组装过程中无需添加粘结剂(例如聚四氟乙烯), 可简化生产工艺并最大限度地利用电极材料的储能性能. 石墨烯作为一种单原子厚度的二维材料, 若将其二维片层定向组装排列, 则可能得到具有高强度、高韧性且自支撑的有序多孔碳薄膜. Zhang 与作者^[55]以 GO 为前驱体, 通过选择合适的 KOH 用量, 制备了一系列 KOH/GO 的薄膜, 然后在高温下活化从而得到自支撑的多孔石墨烯薄膜电极(aG-O). aG-O 薄膜的孔径主要为分布在 1 nm 左右的微孔和 3.6 nm 左右的介孔, 比表面积高达 $2400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 进一步表明, 适量 KOH 活化可以在不破坏石墨烯膜原有层状骨架结构的同时, 会在片层上产生大量微孔和介孔, 有助于电荷的迁移与电解质离子的传递. 值得关注的是, aG-O 薄膜的电导率高达 $5880 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 远高于石墨烯粉末材料^[38, 56-57]; 另一方面, aG-O 薄膜的电导率与 KOH 活化的程度息息相关, 当 KOH 比例较高时($m_{\text{KOH}}:m_{\text{GO}} = 16:1$), KOH 的过度活化会造成多孔膜缺陷及不连续性的增加, 从而造成 aG-O 薄膜电导率的下降. 将 aG-O 应

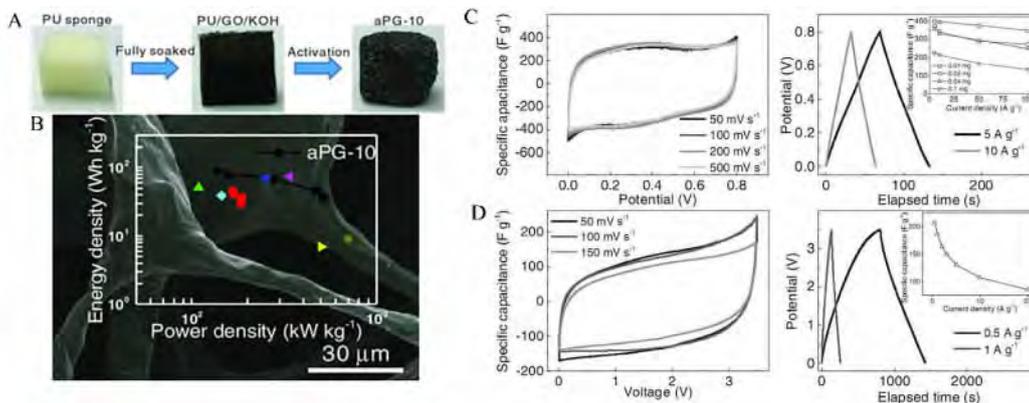


图 4 A. 海绵模板法合成分级多孔碳材料 (aPG-10) 示意图; B. aPG-10 典型的 SEM 照片, 插图为其 Ragone 图^[52]; C. $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 aPG-10 的循环伏安曲线和恒流充放电曲线; D. $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BMIM PF}_6/\text{AN}$ 中 aPG-10 的循环伏安曲线和恒流充放电曲线。

Fig. 4 A. Schematic showing the preparation of aPG-10 by KOH activation; B. Typical SEM image and Ragone plot (the inset) of aPG-10^[52]. C-D. Cyclic voltammeteric curves and galvanostatic charge/discharge curves in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (C) and $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BMIM PF}_6/\text{AN}$ (D), respectively.

用于超级电容器自支撑的电极材料, aG-O 表现出典型的双电层电容行为, 质量比电容高达 $408 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在保持较高的能量密度 ($26 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的同时, 其功率密度高达 $500 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由于高比表面积和大量的反应活性位点, 掺氮多孔碳材料在电化学储能如超级电容器及锂离子电池中得到了广泛的关注和研究^[58]。氮元素掺杂可以提高碳材料在电解液中的浸润性, 而法拉第赝电容的产生可进一步提高材料的电化学性能^[59]。此外, 碳材料中空位等拓扑缺陷的引入也有利于电荷离子的吸附^[60]。活化制备合成 a-MEGO 的过程比较简单, 因此可以较好地实现实验参数的调控。Zhang 等^[61]在活化过程中通入氨气, 获得氮掺杂的活性微波剥离氧化石墨烯 (N-a-MEGO)。实验发现, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化条件下所制备的 N-a-MEGO 样品与 a-MEGO 在结构上非常类似, 且具有大量的多孔结构以及较高的比表面积, 说明氮掺杂过程对 a-MEGO 的碳骨架结构没有造成较大的破坏。N-a-MEGO 中 N 原子主要以吡啶氮 (N6) 和吡咯氮 (N5) 形式存在。N-a-MEGO 在水基电解液体系中质量比电容高达 $420 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 SSA 面积比电容可达 $22 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 微量 N 原子的掺杂在改变 a-MEGO 电子结构的情况下, 能够明显提高 a-MEGO 的电容性能和其比表面积的利用率。Ji 等^[60]进一步研究了单层石墨烯及 N 原子掺杂石墨烯 (NG) 的电容性能。实验发现, NG 的

量子电容随着 N 原子掺杂浓度的增加而增加, N 原子的引入既可以提高石墨烯的载流子浓度, 又能够增加其电子结构的无序度, 从而有利于石墨烯材料量子电容的增加。

2.2 基于富勒烯的多孔碳材料

富勒烯具有明确且均一的尺寸和结构, 也可作为活化碳源使用。基于前期工作基础, 作者研究组通过 KOH 活化富勒烯 (C_{60}), 得到了具有良好导电性并兼具高比表面积的多孔碳 (图 5 所示)^[62]。相比于石墨烯材料, 球状的富勒烯分子具有更高的反应活性。通过对活化过程进一步优化, 并在活化过程中通入氨气, 分别可制备出活性富勒烯多孔碳 (aC_{60}) 以及掺氮多孔碳 (N-aC_{60}), 其产率为 $30\% \sim 50\%$ 。由于富勒烯本身兼具五元环和六元环碳结构, 最后制备出的掺氮多孔碳中氮的主要存在形式为 N6 和 N5, 且以 N5 为主要成分。从 SEM 和 TEM 照片可以看出, aC_{60} 分级多孔海绵状的结构特征。 aC_{60} 的比表面积可达 $1457 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.895 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而含氮量为 7.8% 的 N-aC_{60} 的比表面积为 $1274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $1.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。不同特性的材料可应用于不同的储能领域, 比如 aC_{60} 在有机电解液中比电容可达 $118 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 5E)。Zheng 等^[63]也报道了利用 KOH 活化一维 C_{70} 纳米棒制备多孔碳, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中, 最大电容值能达 $362 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (三电极测试结果), 说明活化富勒烯材料是一种性能较好的双电层电容器电极材料。另一

方面, N-aC₆₀ 在锂离子电池中展现出优异的性能. 该材料作为锂离子电池负极材料(图 5F), 在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下其可逆容量达到了 1900 mAh·g⁻¹, 在 2 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 800 周后依然保持了 600 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 材料的高比表

面积和大量拓扑缺陷使其体现出优良倍率性能和循环稳定性. 理论计算结果表明, 相对于石墨烯平面结构, N-aC₆₀ 中五元环造成的曲率结构对锂离子的吸附能力更大. 同时, 不同的氮掺杂形式对性能也有重要的影响, N5 较大地增加了对锂离子的吸

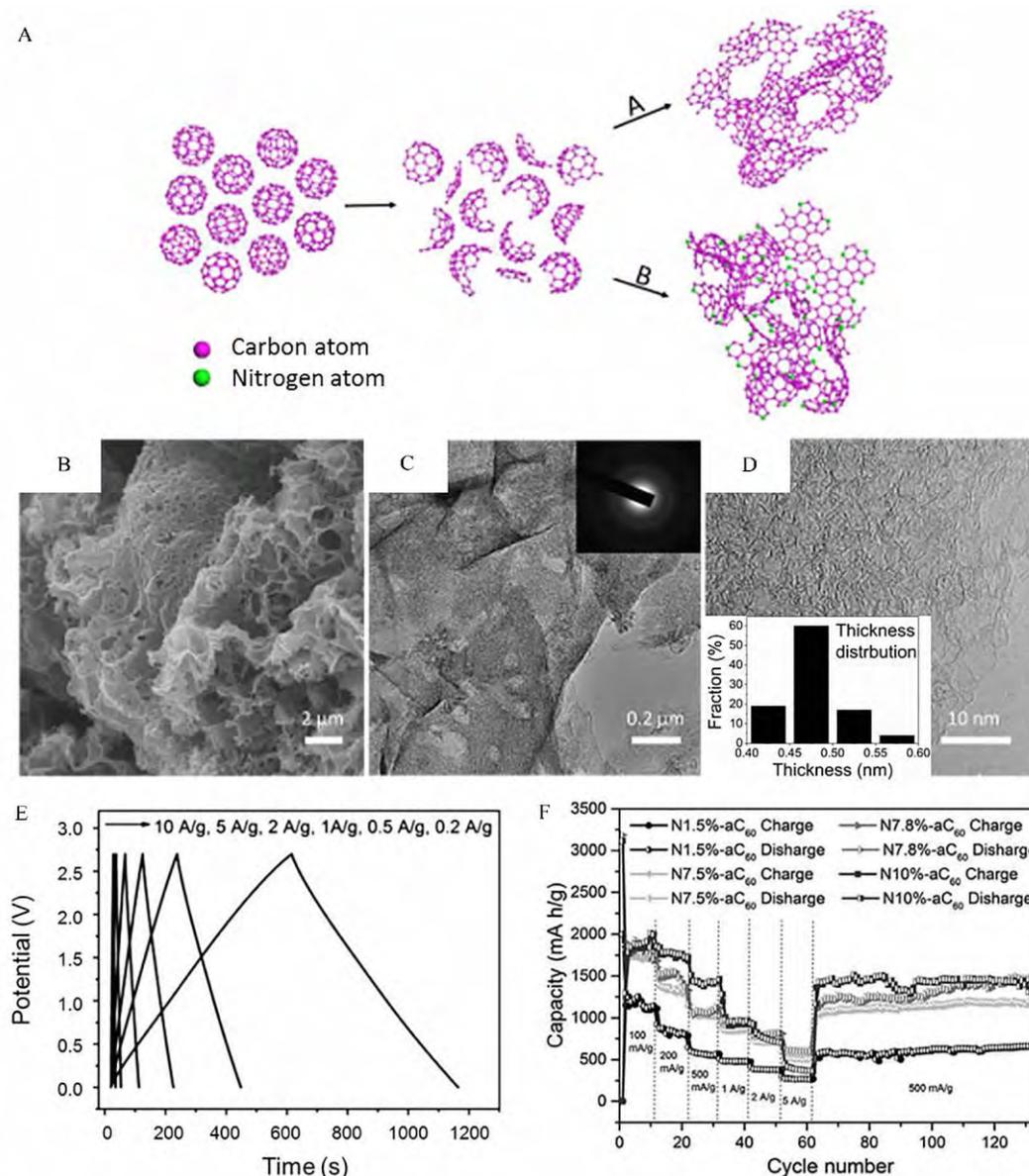


图 5 A. KOH 活化 C₆₀ 分子制备多孔碳材料示意图. 路径 A 为氩气气氛下活化成 aC₆₀, 路径 B 为氨气气氛下合成 N-aC₆₀; B. aC₆₀ 的 SEM 照片; C. aC₆₀ 典型的 TEM 照片, 插图为电子衍射图; D. aC₆₀ 高分辨的 TEM 照片, 插图显示层间距的分布图; E. 有机电解液 BMIM BF₄/AN 中 aC₆₀ 的恒流充放电曲线; F. 含氮量为 7.8% 的 N7.8%-aC₆₀ 的锂离子电池倍率性能图^[62]

Fig. 5 A. Schematic illustration for KOH activation of C₆₀ molecules. Route A indicates the normal activation performed in an Ar flow, while Route B the N-doping with NH₃ flow in the activation; B. Typical SEM image; C. TEM image of aC₆₀ with an electron diffraction pattern in the inset, and TEM image of aC₆₀ at a higher magnification with the inset showing the distribution of the interlayer spacings (D); E. Galvanostatic charge/discharge curves of aC₆₀ in a BMIM BF₄/AN electrolyte; F. Rate performances of lithium-ion battery of N7.8%-aC₆₀ electrodes^[62]

附能力. 原位掺杂活化方式不仅高效地制备了一种新型的具有优异储能性能的掺氮多孔碳材料, 同时也为电催化等领域提供了一种可控掺氮碳材料体系.

另一方面, 作者研究组^[64]发现, 当使用比较高比例的 KOH ($m_{\text{KOH}}:m_{\text{C}_{60}} = 30:1$) 以及较短的活化时间 (6~8 min) 处理富勒烯时, 剧烈快速的活化过程可以打破富勒烯分子, 但破裂的碳片层不会发生重构, 从而得到碳量子点 (CQDs), 其产率为 15%. 所得碳量子点的尺寸分布中心在 7~8 nm (图 6), 平均高度为 1.14 nm, 稍大于氧化石墨烯的典型高度. 活化 C_{60} 碳量子点在高温下退火能自组装成层状结构 (图 6B-C). 进一步分析可得, CQDs-800 的比表面积为 $857.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.733 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而且含有大量的微孔. CQDs-800 的比表面积和孔径分布可以作为一种合适的超级电容器电极材料, 且自组装的碳量子点材料拥有实用化的电极密度 (最高为 $1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). 在水基电解液中, CQDs-800 的质量比电容和体积比电容分别是 $106 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $114.7 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火的碳量子点电极体积比电容能达 $157.4 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下循环 4000 周后, 体积比容量仍有 $142.7 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2.3 基于碳纳米管的多孔碳材料

碳纳米管 (CNTs) 因具有独特的一维中空结构、良好的导电性以及机械稳定性, 被认为是超级电容器理想的电极材料之一^[65-66], 但 CNTs 的比表面积通常低于 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 因而相应的具有较低的比电容值. KOH 活化能够有效地在 CNTs 中造孔从而

提高碳纳米管材料的孔隙率. Xu 等^[67]报道了 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下利用 KOH 活化 CNTs (a-CNTs), 所得 a-CNTs 长度变短, 表面粗糙, 比表面积及孔容都有了较大的提高, 但活化没有完全破坏 CNTs 的管状形貌. 同时, a-CNTs 的电导率随着所用 KOH 比例的增加而降低, 当 KOH/CNT 的比例为 5:1 时, a-CNTs 的电导率下降了 30%, 说明 KOH 的活化程度与 a-CNTs 的电导率之间呈负相关效应. 活化后的 CNTs 的电容性能提高到 $54 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Yu 课题组^[68]发现经 KOH 活化后, CNTs 中石墨碳层的有序度降低, 比表面积及孔容分别由活化前的 $194.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $510.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 并在有机体系测得的电容达 $50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 较未活化的 CNTs 高出 1 倍. 作者课题组^[69]在使用 KOH 活化单壁碳纳米管 (SWCNTs) 时发现, 活化过程伴随着氢气、一氧化碳、碳氢化合物、二氧化碳以及水的顺序生成, 同时活化 SWCNTs 具有直径依赖性. 经 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化 2 h 后, a-SWCNTs-900 仍保留较好的管状结构, 产率可达 40%, 比表面积可达 $810.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $1.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 并在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下电容值为 $41.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. CNTs 的优良性能常被用作高性能复合电极材料的基底, 通过 KOH 活化方式能进一步提高复合材料的储能性能. Kumar 等^[70]利用 KOH 活化聚丙烯腈 / 碳纳米管 (PAN-CNTs) 制备了活性炭 / 碳纳米管 (AC-CNTs) 复合材料, 比表面积高达 $2266 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的电容值达 $250 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些报道也为 KOH 活化制备新型复合材料提供了新思路.

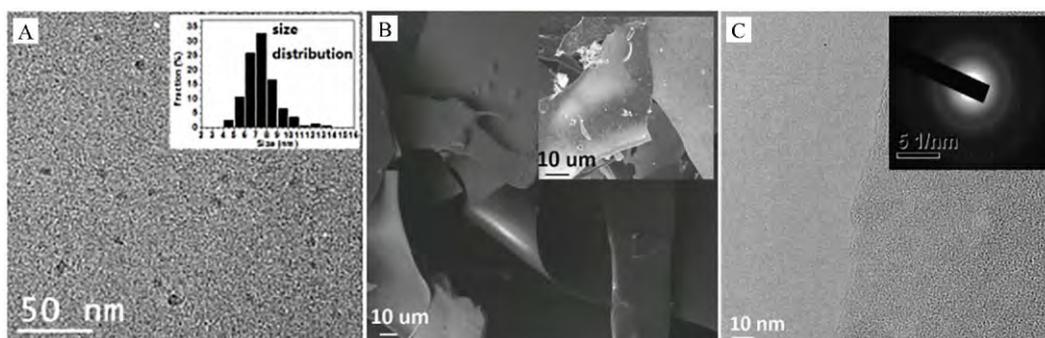


图 6 A. CQDs 的 TEM 表征 (插图: 碳量子点的尺寸分布图); B. 活化 C_{60} 碳量子点自组装结构压碎后的 SEM 照片 (插图: $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 SEM 照片 (CQDs-800)); C. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 CQDs 的 TEM 照片 (插图: 电子衍射显示自组装膜为多晶膜)^[64]

Fig. 6 A. TEM image of CQDs with the inset showing size distribution; B. SEM image of CQDs with the inset presenting SEM image of CQDs upon annealing at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (CQDs-800); C. TEM image of CQDs-800 with an electron diffraction pattern in the inset^[64]

3 总结及展望

具有高电导率、化学性能稳定、结构丰富等特点的多孔碳材料是超级电容器电极的理想材料。目前利用含碳前驱体已经开发了许多超级电容器电极材料,但目前研究结果仍不能满足性能更高的需求。利用 KOH 活化方式开发出廉价、高性能的碳电极材料,是超级电容器领域的重点方向。首先,KOH 活化制备多孔碳的过程机理不是很明确,合成得到的碳材料表现出较难明确的物理化学形态及微观结构,同时微观结构和相应的电容性能之间的关系不够清晰。因此,需要进一步的研究提高对 KOH 活化合成制备的可控性。其次,KOH 活化制备的多孔碳材料通常具有低密度的特点,极大限制了其在商业器件中使用。将活化所得三维多孔碳材料作为基底,通过沉积赝电容物质形成复合材料是一种有效的方法,但目前的研究结果尚不能达到超级电容器稳定运行和长循环寿命的需要。最后,KOH 活化制备的多孔碳一般为无定型碳材料,而以 Schwarzite 结构为代表的三维周期多孔碳材料具有优异的电学等特性,在气体分子和离子的分离、吸附、运输等应用上展现出出色的应用前景。周期性碳材料具有更加可控的微观结构,有助于更深地理解材料微观结构与相应性能之间的关系。因此通过选择合适的碳源,结合 KOH 活化方法制备出有应用前景的周期性多孔碳材料也将具有重要意义。

参考文献(References):

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [2] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [3] Zhang Y, Feng, H, Wu, X B, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(11): 4889-4899.
- [4] Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management[J]. *Science Magazine*, 2008, 321(5889): 651-652.
- [5] Pandolfó A G, Hollenkamp, A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 11-27.
- [6] Fernández J A, Arulepp M, Leis J, et al. EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(24): 7111-7116.
- [7] Fan L Z, Maier J. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(6): 937-940.
- [8] Hou Y, Cheng Y W, Hobson T, et al. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2727-2733.
- [9] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, et al. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(2): 413-418.
- [10] Nagarajan N, Humadi H, Zhitomirsky I. Cathodic electrodeposition of MnO_x films for electrochemical supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(15): 3039-3045.
- [11] Xu Y, Tao Y, Zheng X Y, et al. A metal-free supercapacitor electrode material with a record high volumetric capacitance over 800 F·cm⁻³[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(48): 8082-8087.
- [12] Jiang J, Li Y Y, Liu J P, et al. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(38): 5166-5180.
- [13] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037): 1537-1541.
- [14] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. *Science*, 2006, 313(5794): 1760-1763.
- [15] Yang Z B, Ren J, Zhang Z T, et al. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 5159-5223.
- [16] Simon P, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 46(5): 1094-1103.
- [17] Titirici M, White R J, Brun N, et al. Sustainable carbon materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 250-290.
- [18] Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors[J]. *Carbon*, 2001, 39(6): 937-950.
- [19] Smalley R E, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, et al. Carbon nanotubes; synthesis, structure, properties, and applications[M]. Berlin: Springer, 2001.
- [20] Zhai Y P, Dou Y Q, Zhao D Y, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(42): 4828-4850.

- [21] Liu C G, Yu Z N, Neff D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4863-4868.
- [22] Barranco V, Lillo-Rodenas M A, Linares-Solano A, et al. Amorphous carbon nanofibers and their activated carbon nanofibers as supercapacitor electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(22): 10302-10307.
- [23] Largeot C, Portet C, Chmiola J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(9): 2730-2731.
- [24] Raymundo-Pinero E, Kierzek K, Machnikowski J, et al. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2498-2507.
- [25] Zhang C, Lv W, Tao Y, et al. Towards superior volumetric performance: design and preparation of novel carbon materials for energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1390-1403.
- [26] Masarapu C, Wang L P, Li X, et al. Tailoring electrode/electrolyte interfacial properties in flexible supercapacitors by applying pressure[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(5): 546-552.
- [27] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2073-2094.
- [28] Wennerberg A N, O'grady T M. Active carbon process and composition: U.S. Patent 4,082,694[P]. 1978.
- [29] Marsh H, Reinoso F R. *Activated carbon*: Elsevier; 2006.
- [30] Otowa T, Tanibata R, Itoh M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon[J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(4): 241-245.
- [31] Lozano-Castello D, Calo, J M, Cazorla-Amoros, D, et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen[J]. *Carbon*, 2007, 45(13): 2529-2536.
- [32] Raymundo-Pinero E, Azais, P, Cacciaguerra, T, et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation[J]. *Carbon*, 2005, 43(4): 786-795.
- [33] Wang J C, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23710-23725.
- [34] Romanos J, Beckner M, Rash T, et al. Nanospace engineering of KOH activated carbon[J]. *Nanotechnology*, 2011, 23(1): 015401.
- [35] Xia J L, Chen F, Li J H, et al. Measurement of the quantum capacitance of graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(8): 505-509.
- [36] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [37] Yan J, Fan Z J, Sun W, et al. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(12): 2632-2641.
- [38] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [39] Murali S, Potts J R, Stoller S, et al. Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance[J]. *Carbon*, 2012, 50(10): 3482-3485.
- [40] Tsai W Y, Lin R Y, Murali S, et al. Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from 50 to 80 C[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(3): 403-411.
- [41] Gamby J, Taberna P, Simon P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101: 109-116.
- [42] Zhang L, Zhang F, Yang X, et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1408
- [43] Gogotsi Y, Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 917-918.
- [44] Wu S L, Zhu Y W. Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices[J]. *Science China Materials*, 2017, 60(1): 25-38.
- [45] Murali S, Quarles N, Zhang L L, et al. Volumetric capacitance of compressed activated microwave-expanded graphite oxide (a-MEGO) electrodes[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(5): 764-768.
- [46] Wu S L, Chen G X, Kim N Y, et al. Creating pores on graphene platelets by low-temperature KOH activation for enhanced electrochemical performance[J]. *Small*, 2016, 12(17): 2376-2384.
- [47] Zhao X, Zhang L L, Murali S, et al. Incorporation of manganese dioxide within ultraporous activated graphene for high-performance electrochemical capacitors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5404-5412.
- [48] Nam K W, Kim K B. Manganese oxide film electrodes prepared by electrostatic spray deposition for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(1): A81-A88.

- [49] Jin X B, Zhou W Z, Zhang S W, et al. Nanoscale micro electrochemical cells on carbon nanotubes[J]. *Small*, 2007, 3(9): 1513-1517.
- [50] Lang X Y, Hirata A, Fujita T, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(4): 232-236.
- [51] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(4): 1300816.
- [52] Xu J, Tan Z Q, Zeng W C, et al. A hierarchical carbon derived from sponge-templated activation of graphene oxide for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(26): 5222-5228.
- [53] Qie L, Chen W M, Xu H H, et al. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2497-2504.
- [54] Wang D W, Li F, Liu M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(2): 373-376.
- [55] Zhang L L, Zhao X, Stoller M D, et al. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 1806-1812.
- [56] Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(29): 5983-5992.
- [57] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors[J]. *Carbon*, 2010, 48(7): 2118-2122.
- [58] Wood K N, O'Hayre R, Pylypenko S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1212-1249.
- [59] Lota G, Grzyb B, Machnikowska H, et al. Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 404(1): 53-58.
- [60] Ji H X, Zhao X, Qiao Z H, et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(2): 3317.
- [61] Zhang L L, Zhao X, Ji H X, et al. Nitrogen doping of graphene and its effect on quantum capacitance, and a new insight on the enhanced capacitance of N-doped carbon[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9618-9625.
- [62] Tan Z Q, Ni K, Chen G X, et al. Incorporating pyrrolic and pyridinic nitrogen into a porous carbon made from C₆₀ molecules to obtain superior energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(8): 1603414.
- [63] Zheng S S, Ju H, Lu X. A high-performance supercapacitor based on KOH activated 1D C₇₀ microstructures[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(22): 1500871.
- [64] Chen G X, Wu S L, Hui L W, et al. Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19028.
- [65] Lota G, Fic K, Frackowiak E. Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1592-1605.
- [66] Futaba D N, Hata K, Yamada T, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(12): 987-994.
- [67] Xu B, Wu F, Su Y F, et al. Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: Balance between porosity and conductivity[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(26): 7730-7735.
- [68] Jiang Q, Qu M Z, Zhang B L, et al. Preparation of activated carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2002, 40(14): 2743-2745.
- [69] Ye J L, Wu S L, Ni K, et al. Diameter-sensitive breakdown of single-walled carbon nanotubes upon KOH activation[J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18(14): 1929-1936.
- [70] Jagannathan S, Chae H G, Jain R, et al. Structure and electrochemical properties of activated polyacrylonitrile based carbon fibers containing carbon nanotubes[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 676-684.

Porous Carbon Materials Produced by KOH Activation for Supercapacitor Electrodes

YE Jiang-lin, ZHU Yan-wu*

(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion & Department of Materials Science and Engineering, & iChEM, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: Porous carbon materials with high specific surface area and excellent conductivity have wide applications in supercapacitor electrodes. Much effort has been made to synthesize and tailor the microstructures of porous carbon materials via various activation procedures (physical and chemical activations). In particular, the chemical activation using potassium hydroxide (KOH) as an activating reagent is promising because of the well-defined micropore size distribution and ultrahigh specific surface area up to $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ of the resulting porous carbons. Based mainly on the previous works taken by the authors and collaborators in the field, we have summarized the activation mechanism of KOH, the conversion of the carbon resources to porous carbons and the performance of the resulting porous carbons in supercapacitor electrodes. We hope that this review will be helpful to promote the development of high-performance porous carbon materials as supercapacitor electrodes.

Key words: KOH activation; carbon materials; porous; supercapacitor