

磷酸三钾活化合成分级多孔炭及其电化学性能

刘芳芳, 张富硕, 孙 力, 牛继南

(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 多孔炭的表面性质、孔径分布及比表面积是影响其电化学性能的主要因素。为了对多孔炭孔结构及电化学性能等进行调控, 采用聚乙烯吡咯烷酮为碳源、纤维水镁石为模板、磷酸三钾为活化剂, 通过一步炭化-活化法制备了分级多孔炭(HPC), 并研究了磷酸三钾添加量对多孔炭孔径分布、比表面积及电化学性能的影响。基于 X 射线衍射、氮气吸附脱附、扫描电镜、X 射线光电子能谱、X 射线能谱仪、横流充放电、循环伏安及交流阻抗等测试, 结果表明: 磷酸三钾活化后样品 HPC/K₃ 在 0.5 A/g 电流密度下比电容可达 281.94 F/g, 远高于未活化 HPC/K₀ 的 200.31 F/g; 经过 8 000 次充放电循环后容量保持率可达 84.7%。研究表明磷酸三钾活化可以显著改善多孔炭的电化学性能, 此外, 以纤维水镁石为模板合成多孔炭, 还可以为天然矿物纤维水镁石的高附加值应用提供新思路。

关键词: 纤维水镁石; 磷酸三钾; 多孔炭; 电化学性能

中图分类号: TS131.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1631-12

网络出版时间: 2024-03-13



随着化石燃料的枯竭及其燃烧带来环境污染问题的日益严重, 迫切需要开发风能、太阳能、潮汐能等可再生清洁能源, 然而这些清洁能源在大规模利用过程中, 存在波动性和时间及空间上的间歇性等问题, 超级电容器及锂-钠电池等储能器件的出现为解决这一问题提供了突破口, 因而引起研究人员的广泛关注^[1-3]。其中, 超级电容器因其高功率密度及长循环寿命等优点成为常用的储能器件之一, 其由正极、负极、隔膜和电解液 4 部分组成, 其中电极材料是影响其性能的关键因素^[4-6]。目前纳米结构碳基材料具有发达孔结构、大比表面积、良好化学/热稳定性及环境友好等特点是常见的电极材料^[7]。根据双电层电容器的储能机理, 比表面积(SSA)、孔径分布和孔结构是影响多孔炭材料电化学性能的重要因素^[8-9]。一般来说, 高比表面积可以为电化学反应提供丰富的活性位点, 从而增加多孔炭材料的比电容^[10]。然而, 有理论表明比表面积与多孔炭材料的电容之间并不呈现线性关系, 在电荷存储过程中, 大孔(>50 nm)可以存储电解质离子并作为电解质离子库^[11]。介孔(2~50 nm)是多孔炭材料内部形成三维

离子传输通道的重要桥梁^[12], 介孔的存在有利于电解质离子在多孔炭材料孔道中的快速运移, 提高多孔炭材料的倍率性能^[13]。微孔(尺寸<2 nm)是贡献双电层电容的主要部分^[14], 但微孔对电容的影响一直存在争议。当溶剂化电解质离子的尺寸超过多孔炭材料的孔径时, 电解质离子进入孔内的能力受到限制, 不能形成双电层来储存电荷。因此, 研究人员认为直径小于水合电解质离子尺寸的孔不参与双电层的形成^[15]。只有当电解质离子的直径与电极材料的孔径相近时, 电容特性才能得到最大的发挥。因此, 兼具微孔和介孔的分级多孔结构的多孔炭电极材料的制备是保障双电层电容器电化学性能优异的关键^[16]。

此外, 纯多孔炭材料表面疏水, 增加了电解液离子与多孔炭的接触电阻, 很大程度上影响其电容特性的发挥。而通过表面改性, 在多孔炭材料表面引入官能团, 可以有效改善多孔炭材料的表面润湿性和导电性, 并形成额外的赝电容, 从而可以大幅提高多孔炭材料的电容特性。目前常用的方法是氮、硫、硼、磷等杂原子引入到多孔炭材料中, 以

收稿日期: 2023-08-14。 修订日期: 2023-10-07。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2023QN1038)。

第一作者: 刘芳芳(1995—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 牛继南(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-14. Revised date: 2023-10-07.

First author: LIU Fangfang (1995—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liuff4069@163.com

Correspondent author: NIU Jinan (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: njn0516@cumt.edu.cn

提高多孔炭材料的电化学性能^[17]。由于氮源来源广泛, 且其在元素周期表中与碳相邻, 极易进入碳基体, 而被选作一种常见的掺杂元素。氮原子的引入不仅可以改善多孔炭材料的润湿性和导电性, 而且可以提供更多的活性位点及额外的赝电容, 从而显著增强掺杂多孔炭的电化学性能^[18]。

总而言之, 非金属杂原子掺杂和活化是增强多孔炭电化学性能常用的 2 种方法, 其中化学活化是调控炭材料孔结构及比表面积的有效策略, 常见的化学活化剂包括 KOH、NaOH 等强碱, Na₂CO₃、K₂CO₃ 等碱金属化合物以及 AlCl₃、ZnCl₂、H₃PO₃ 等路易斯酸类^[11, 19], 但采用磷酸三钾(K₃PO₄)作为化学活化剂的研究较少。

磷酸三钾是一种常见的无机化合物, 在许多领域有广泛的应用, 如催化剂^[20–25]、涂层^[26–28]、改性剂^[29]、添加剂^[30–36]、分散剂^[37]、染色剂^[38]、植物营养素^[39]、萃取剂^[40–41]、掺杂剂^[42–44]和吸附剂^[45]等。研究人员将磷酸三钾应用于上述领域取得了显著进展, 而其作为一种钾盐将其用作多孔炭的化学活化剂的研究较少。因此, 本工作中采用磷酸三钾为活化剂, 聚乙烯吡咯烷酮为碳源(含氮), 采用一步炭化–活化法制备了氮掺杂分级多孔炭, 并通过 X 射线衍射、氮气吸脱附、扫描电镜、横流充放电、循环伏安及交流阻抗等测试, 研究磷酸三钾的添加量, 对多孔炭微观形貌、孔结构及电化学性能的影响, 并对活化机理进行分析。

1 实验

1.1 原材料

纤维水镁石(FB)模板由陕西天宝矿业有限公司提供; 聚乙烯吡咯烷酮为碳源(PVP, M.W. 58000)购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 盐酸(HCl, 36%)和氢氟酸(HF, 40%)为去模板剂均购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 氢氧化钾(KOH, GR)用于配置电解液购自国药集团化学试剂有限公司; 磷酸三钾(K₃PO₄·3H₂O)为活化剂购自天津市大茂化学试剂厂; 泡沫镍(厚度 1.5 mm)为集流体购自天津爱威信化工科技有限公司; 乙炔黑(99.95%)和聚四氟乙烯乳液(PTFE, 60%, 质量分数)分别为导电剂和粘结剂, 均购自赛博电化学材料网。

1.2 分级多孔炭(HPC)的合成

首先, 将 4.0 g 聚乙烯吡咯烷酮和一定量的磷酸三钾(具体数值见下文)溶解于 150 mL 去离子水中得到淡黄色溶液, 加入 4.0 g 纤维水镁石, 室温搅拌

1 h, 超声分散 2 h, 然后在 90 °C 油浴中搅拌至去离子水蒸发, 在 110 °C 烘箱中固化 10 h, 得到前驱体。将前驱体转移至瓷舟中, 放入管式炉中进行炭化, 升降温程序为 450 °C 保温 1 h, 700 °C 保温 2 h, 升降温速率为 5 °C/min, 保护气氛为氮气。温度降至室温后, 先后采用 1 mol/L 盐酸和氢氟酸清洗 24 h 去除模板, 抽滤洗涤烘干得到最终样品分级多孔炭(HPC)。当磷酸三钾的添加量为 1.35、2.70、4.05 g 和 5.40 g 时, 得到的样品分别标记为 HPC/K₁、HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄。同时以不添加磷酸三钾合成的样品 HPC/K₀ 作为对照样品。

1.3 性能与表征

采用 X 射线衍射仪(D8 Advance, BRUKER AXS)对制备样品的物相进行测试, 使用 Cu K_α(λ=0.154 nm), 扫描范围为 5°~80°, 扫描速度为 6 (°)/min。采用 SU8220 扫描电子显微镜(日立, 日本, 10 kV)对所制备材料的微观形貌进行表征。采用 ASAP2020 PLUS HD88 氮气吸附–解吸测试仪(Micrometer, 美国)对制备多孔炭材料的孔结构特征进行测试, 测试前在 120 °C 脱气 12 h, 测试温度为–196 °C。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)对多孔炭材料的元素组成及元素的成键状态进行分析, X 射线激发源为 Al K_α(hν=1 486.6 eV)。

1.4 电极制备及电化学性能测试

电极制备: 将制备的多孔炭材料、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液按照 8:1:1 的质量比放入研钵中, 加入适量的乙醇溶液[无水乙醇:去离子水(体积比)=1:1], 研磨至浆状。然后将浆料涂敷到泡沫镍(1 cm×2 cm)集流体上。将涂有活性物质的泡沫镍置于 110 °C 烘箱中干燥 3 h, 干燥后用手动油压机在 8 MPa 压片 5 min, 将极片置于 6 mol/L KOH 电解液中抽真空, 并浸润 24 h, 使得电解液更好地进入多孔炭孔道中, 最终得到工作电极。

电化学性能测试: 在三电极系统中, 铂电极和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极, 制备的多孔炭材料为工作电极。在 RST5200F 电化学工作站上采用循环伏安(CV) (–0.8~0 V)、横流充放电(GCD) (–0.8~0 V)和交流阻抗(EIS) (0.01~10⁵ Hz)对制备的多孔炭材料电化学性能进行测试, 电解液为 6 mol/L KOH。根据 GCD 曲线, 活性材料的单电极质量比电容(C, F/g)由式(1)计算:

$$C = I \cdot \Delta t / m \cdot \Delta U \quad (1)$$

其中: I (A)和 Δt (s)分别为放电电流和放电时间; m (g)为工作电极活性材料的质量; ΔU (V)为放电过程

中的电位窗口。

2 结果与讨论

2.1 分级多孔炭的物相

图 1 为多孔炭样品的 XRD 谱。未添加磷酸三钾的样品 HPC/K₀ 在 23° 和 44° 附近出现了 2 个馒头峰, 表明其为无定形炭的特征, 分别对应石墨的(002)和(100)晶面。随着磷酸三钾添加量的增加, HPCs 样品中除了无定形炭的馒头峰外, 还出现了氟硅酸钾(K₂SiF₆) (JCPDS 07-0217)物相, 在 19.0°、31.1°、36.7°、38.4°、44.6°、55.3°、59.0°、64.8°、68.2°、73.6° 和 77.8° 附近出现的特征衍射峰分别对应氟硅酸钾的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(531)、(620)和(622)晶面。此外, 随着磷酸三钾添加量的增加, 氟硅酸钾的特征衍射峰强度逐渐增强。氟硅酸钾的出现主要是由于在去模板过程中加入的氢氟酸(HF)与活化后剩余的磷酸三钾和模板纤维水镁石中含有的硅酸盐杂质反应生成的。

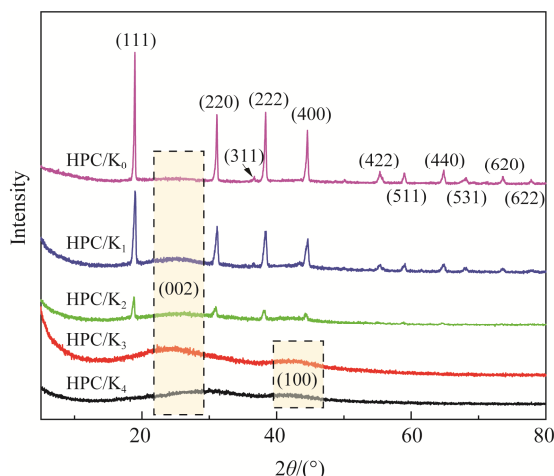


图 1 分级多孔炭的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of hierarchical porous carbon (HPC)

2.2 分级多孔炭的微观形貌

图 2 为多孔炭的 SEM 及 EDS 照片。未添加磷酸三钾的样品 HPC/K₀ 呈现一维中空碳管相互交错堆叠的三维网状结构(见图 2a), 中空结构有利于电解液离子的快速扩散; 同时三维网状结构有利于电子的快速转移。此外, 管壁存在丰富的孔隙, 这可能是由于模板水镁石受热分解时水蒸气的溢出导致的, 孔隙的存在不仅可以为电解液离子的传输提供便利的通道, 还可以提供丰富的活性位点。图 2d 为面扫元素分布图, 可以看出样品 HPC/K₀ 除了含

有碳元素外, 还存在氧元素和氮元素, 且 C、N 和 O 3 种元素的分布非常均匀。添加磷酸三钾后, 样品 HPC/K₁(见图 2b)、HPC/K₂(见图 2c)、HPC/K₃(见图 2g)和 HPC/K₄(见图 2h 和图 2i)仍然保持一维结构, 但随着磷酸三钾添加量的增加, 管壁及管与管间的孔隙呈现增多的规律, 这可能主要是由于磷酸三钾的活化作用所导致。对应的面扫元素分布图分别如图 2e、图 2f、图 2j 和图 2k 所示, 可以清晰地看出, C、N 和 O 元素分布均较为均匀。当磷酸三钾添加量较多时, 样品 HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 中除了存在一维碳管结构之外, 还出现了二维片状形貌, 结合 XRD 及 EDS 面扫结果(见图 1~图 2), 推断其为合成多孔炭 HPC 过程中生成的新物相氟硅酸钾。

2.3 分级多孔炭的孔结构

多孔炭的氮气吸脱附曲线如图 3a 所示, 相对压力 p/p_0 接近 0 时, 曲线急剧的上升, 表明 HPC 样品中含有微孔; p/p_0 在 0.5~1.0 范围内时, 吸附和脱附曲线不重合, 存在 H4 型滞回环, 说明 HPC 样品中含有大量的介孔。图 3b 为 HPC 的孔径分布曲线, 在微孔、介孔和大孔范围内均有吸附量, 说明 HPC 呈现兼具微孔、介孔和大孔的分级多孔结构, 与氮气吸脱附曲线结果一致。HPC 的分级多孔结构不仅可以为电解液离子的快速扩散提供便利的通道, 同时还可以贡献更多的活性位点, 从而显著增强多孔炭的电化学性能。结合图 3c 和表 1, 未活化的 HPC/K₀ 的比表面积 S_{BET} 和孔容 V_t 分别为 535.1 m²/g 和 1.03 cm³/g, 活化后 HPC/K₁、HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 样品的比表面积和孔容均有所提高, 分别为 549.9 m²/g 和 1.21 cm³/g、574.4 m²/g 和 1.42 cm³/g、636.7 m²/g 和 1.48 cm³/g、707.9 m²/g 和 1.65 cm³/g。比表面积和孔容的提高可以为电解液离子提供更多的吸附活性位点以及更便利的传输扩散通道, 从而增强电化学性能。不同孔径比表面积百分比如图 3d 所示, 与未活化 HPC/K₀ 相比, 活化后 HPC/K₃ 微孔含量的增高, 这可能是造成其比电容升高的一个主要因素。

2.4 分级多孔炭的元素组成

为了研究合成的分级多孔炭中的元素组成, 对样品 HPC/K₃ 进行了 XPS 测试, 如图 4 所示。从图 4a 总谱可以看出, HPC/K₃ 在结合能 101.3、284.2、399.7、531.7 eV 和 688.0 eV 处出现了特征衍射峰, 分别对应 Si 2p、C 1s、N 1s、O 1s 和 F 1s 元素。N 和 O 元素特征衍射峰的出现与 EDS 结果相一致,

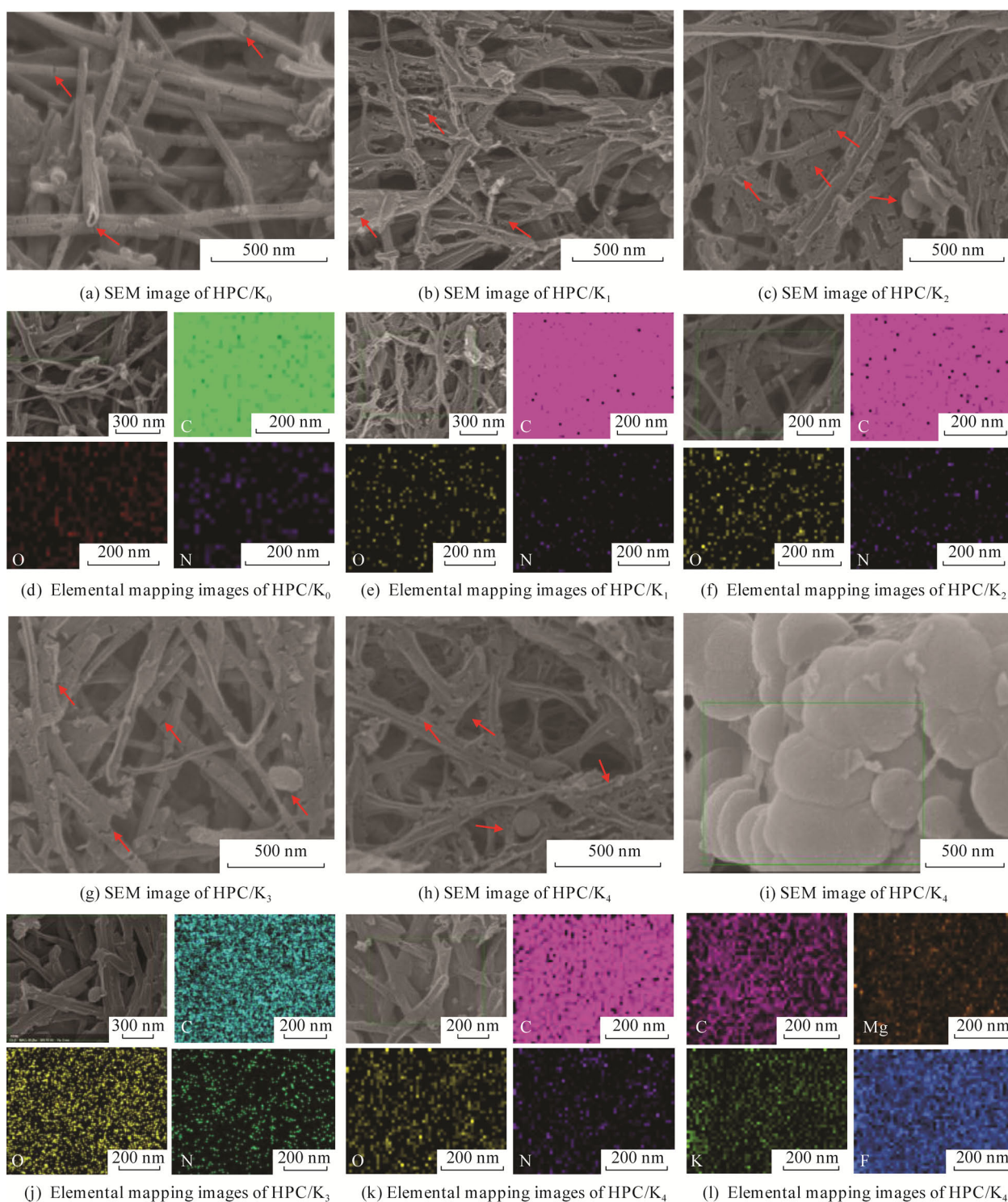


图2 分级多孔炭的SEM照片

Fig. 2 SEM images of hierarchical porous carbon

表明 HPC/K₃ 样品中 N 和 O 元素的成功掺杂, 其来自于炭化过程中碳源(聚乙烯吡咯烷酮)的热解。图 4b 为 N 1s 的高分辨谱, 可以看出, HPC/K₃ 样品的 N 1s 可以分峰拟合成吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)、石墨型氮(N-Q)和氮氧化物(N-X) 4 个峰, 分别位于 397.3、398.5、399.6 eV 和 403.1 eV。石墨型氮摩尔含量最

高为 52.1%, 其次为吡咯氮为 29.3%, 吡啶氮和氮氧化物含量较少, 分别为 11.5%和 7.1% (见图 4c)。如图 4d 所示, 吡啶氮和吡咯氮位于碳骨架的边缘, 与碳原子分别形成六元环和五元环, 不仅可以提供更多的活性位点, 还可以贡献额外的赝电容; 石墨型氮位于碳骨架内部, 与 3 个碳原子相连, 其可以

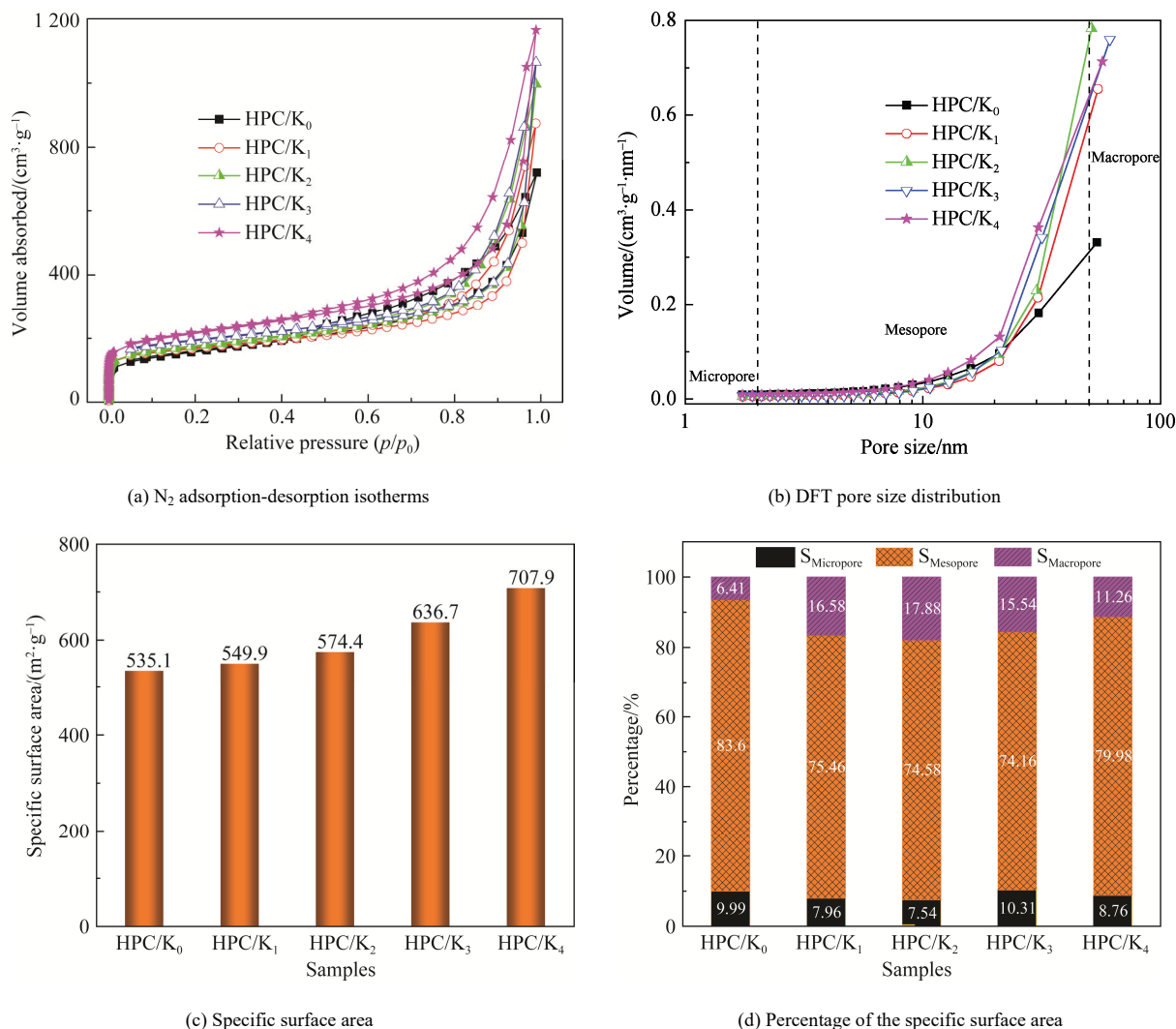


图 3 分级多孔炭的孔结构特征
Fig. 3 Pore structures of hierarchical porous carbon

表 1 分级多孔炭的孔结构参数

Sample No.	D_{ap}/nm	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$
HPC/K ₀	5.7	535.1	1.03
HPC/K ₁	4.9	549.9	1.21
HPC/K ₂	5.4	574.4	1.42
HPC/K ₃	4.8	636.7	1.48
HPC/K ₄	5.8	707.9	1.65

D_{ap} is aperture. S_{BET} is specific surface area. V_t is pore volume.

改善炭材料的导电性;氮氧化物位于边缘,可以显著改善炭材料的润湿性,降低电解液离子在孔道内部的扩散阻力,并提高炭材料的表面利用率。因此,炭材料中氮原子的引入可以显著增强电化学性能。

2.5 多孔炭的电化学性能

为了评估磷酸三钾活化对多孔炭电化学性能的影响,在三电极体系中对 HPCs 样品进行了电化学性能测试。为了排除氟硅酸钾物相对 HPCs 样品电

化学性能可能产生的影响,对氟硅酸钾进行了电化学性能测试,如图 5 所示。CV 曲线(见图 5a)积分面积很小,定性说明其比电容较低,根据其横流充放电曲线(见图 5b)计算得到的具体比电容数值,进一步印证其具有低比电容,在 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 A/g 和 20.0 A/g 电流密度下,比电容分别为 4.63、3.68、1.60、1.30、1.20 F/g 和 0.40 F/g (见图 5c)。交流阻抗曲线如图 5d 所示,由一条直线构成。

图 6a~图 6e 为各样品在不同扫描速率下(5~200 mV/s)的循环伏安曲线。可以看出,随着扫描速率的增加,各个样品的循环伏安曲线均未发生变形,仍呈现准矩形形状,表明磷酸三钾活化前后的多孔炭均表现出良好的双电层电容行为和充放电可逆性。不同样品在 100 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线对比如图 6f 所示,当磷酸三钾添加量为 4.05 g 时,样品 HPC/K₃ 循环伏安曲线的积分面积最大,

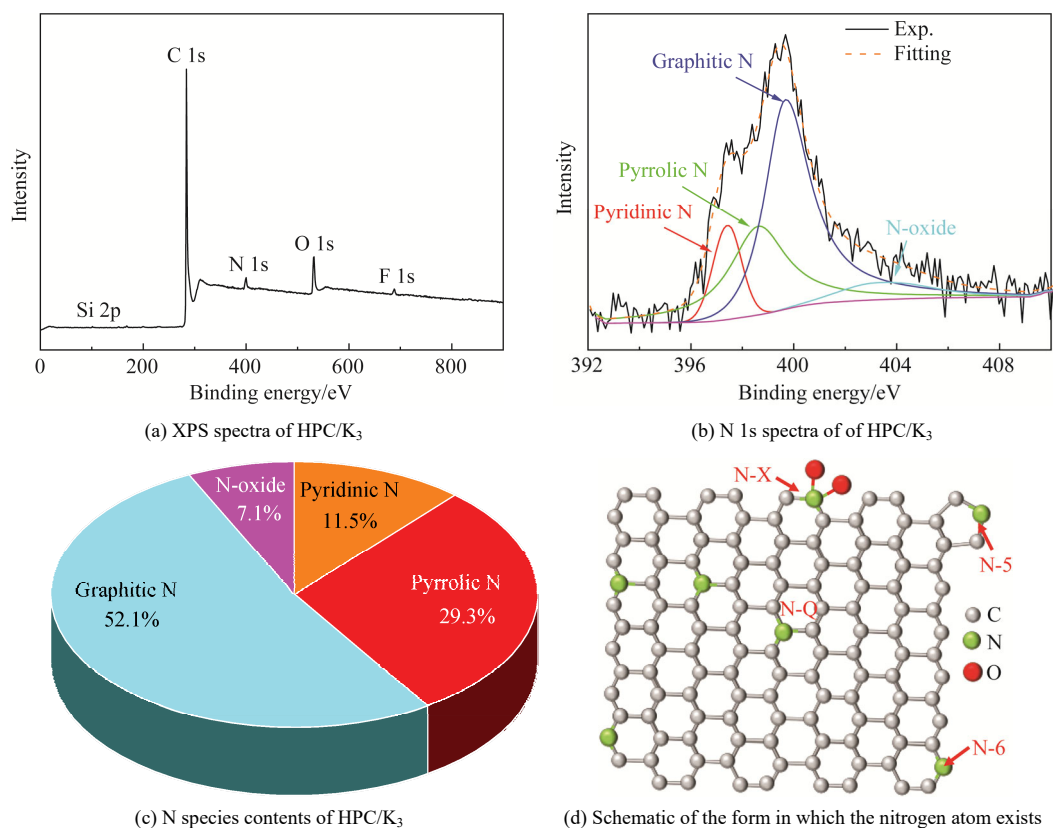
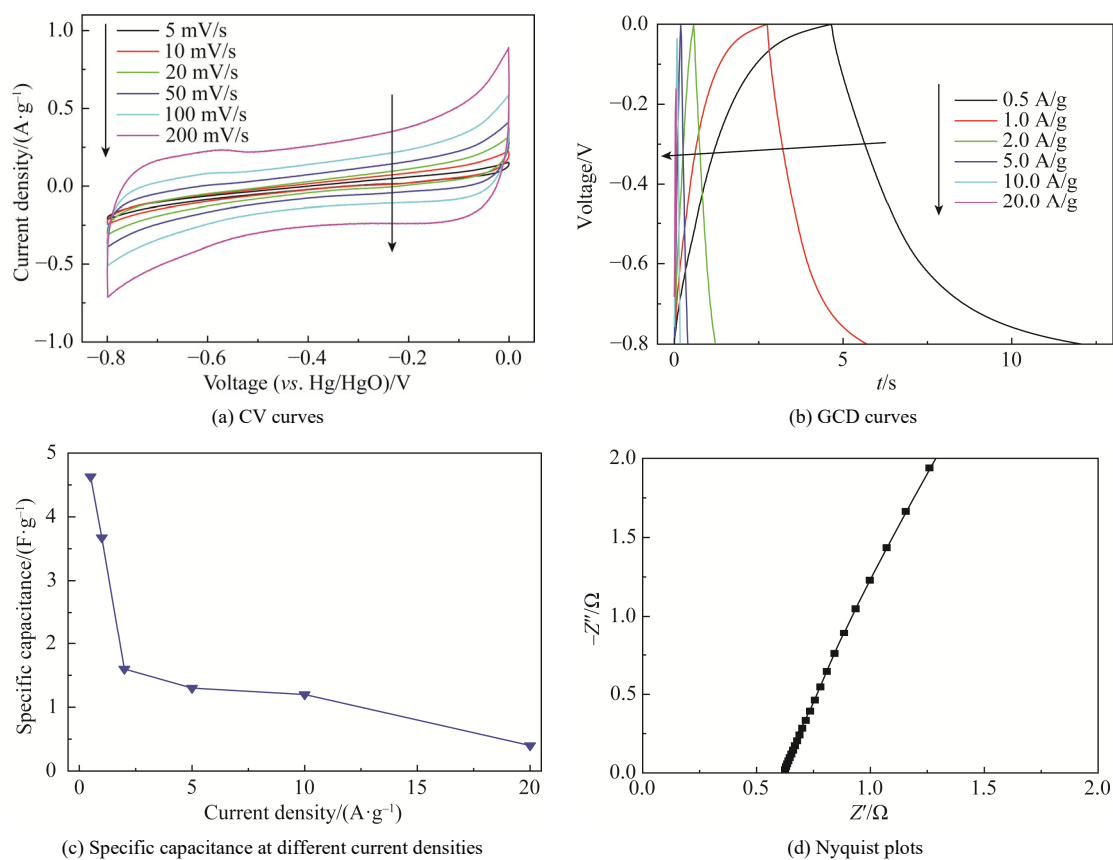
图4 分级多孔炭(HPC/K₃)的XPSFig. 4 XPS spectra of hierarchical porous carbon (HPC/K₃)

图5 氟硅酸钾的电化学性能测试曲线

Fig. 5 Electrochemical performance test curves for K₂SiF₆

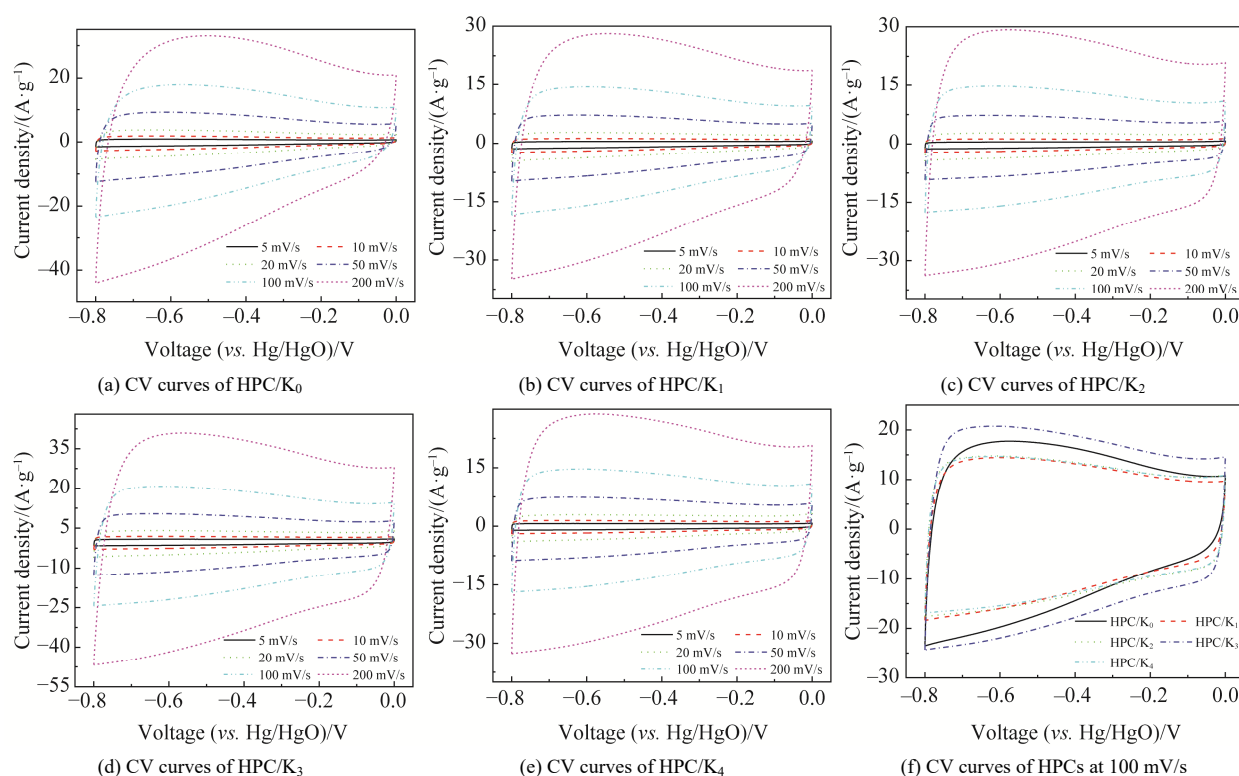


图 6 分级多孔炭的循环伏安曲线

Fig. 6 Capacitor voltage (CV) curves of hierarchical porous carbon

定性地说其表现出最大的质量比电容, 因此, 磷酸三钾活化可以增强多孔炭的电化学性能。各个样品在不同电流密度下(0.5~20.0 A/g)的横流充放电曲线(GCD)如图 7a~图 7e 所示, 曲线均表现出良好的对称性和线性, 呈现等腰三角形, 表明其优异的双电层电容行为和充放电可逆性。图 7f 为样品在 1 A/g 电流密度下的横流充放电曲线, 样品 HPC/K₃ 放电时间最长, 大于未加磷酸三钾以及其他磷酸三钾添加量的样品, 说明 HPC/K₃ 具有最大的比电容, 与循环伏安曲线表现出的结果一致。

依据横流充放电曲线, 根据式(1)计算得到的比电容如图 8a 所示。在 0.5 A/g 电流密度下, HPC/K₀、HPC/K₁、HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 的比电容分别为 200.31、252.88、248.56、281.94 F/g 和 147.13 F/g, 随着磷酸三钾的增加, 样品 HPCs 的比电容呈现先增加后减小的规律, 这可能主要是由于磷酸三钾添加量较少时, 随着磷酸三钾添加量的增加, 在多孔炭碳骨架中不断进行刻蚀, 形成大量的微孔甚至介孔, 而当磷酸三钾过量时, 刻蚀过渡使孔道结构坍塌, 微孔相互连通形成介孔甚至大孔, 从而导致比电容的下降。当磷酸三钾添加量为 4.05 g 时, 样品 HPC/K₃ 在各个电流密度下表现出最大的比电容, 说明适宜的磷酸三钾添加量可以提高多孔炭的电化学性能。表 2 详细对比了 HPCs 样品与之前报道的活

性炭的物理化学及电化学性能特征。从表 2 可知, 制备的活性炭 HPC/K₃ 比电容相对较高, 高于 C-1^[46]、NHPC2^[47]、Co@NC-700^[48]、ZBPC-800-1.5^[49]、莒莒叶衍生多孔碳^[50]及 NDHPC-2 的比电容^[51]。这可能是由于 HPC/K₃ 呈现中空管状结构及较高的微孔率共同贡献的, 其不仅可以为电解液离子的扩散传输提供便利的通道, 同时中空管内外壁可以为电解液离子提供更多的活性位点, 从而显著增强多孔炭的电化学性能。另一方面, 可能由于 HPC/K₃ 样品相对较低的比表面积(636.7 m²/g), 其比电容略低于 CS-AC-3^[52]和 N-HPC-2^[53]。此外磷酸三钾的添加会显著提高 HPCs 的比电容, 这可能主要是由于磷酸三钾活化会使多孔炭的微孔含量及比表面积增加导致的; 此外, 磷酸三钾的添加量也对多孔炭的孔结构及电化学性能存在显著影响, 当磷酸三钾添加量较少时, 活化刻蚀不充分, 当磷酸三钾添加量较多时, 会造成活化刻蚀过渡, 使得部分孔隙坍塌连通, 从而进一步影响多孔炭的电化学性能, 因此, 采用如磷酸三钾等化学活化剂对多孔炭进行活化时需要控制适宜的添加量。

为了评估各样品的循环稳定性, 在 20 A/g 下进行了 8 000 次充放电测试(见图 8b), HPC/K₀、HPC/K₁、HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 的容量保持率分别为 81.7%、81.8%、81.3%、84.7%和 83.2%, 均在 80%

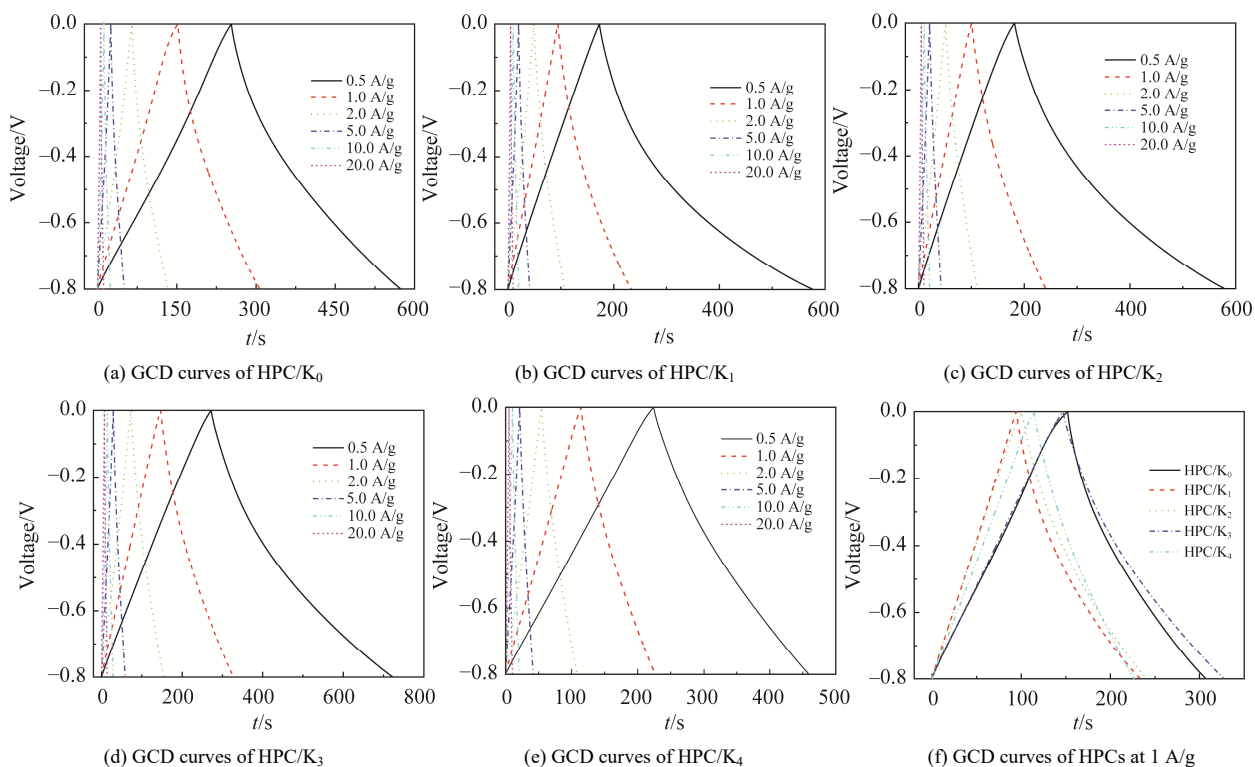
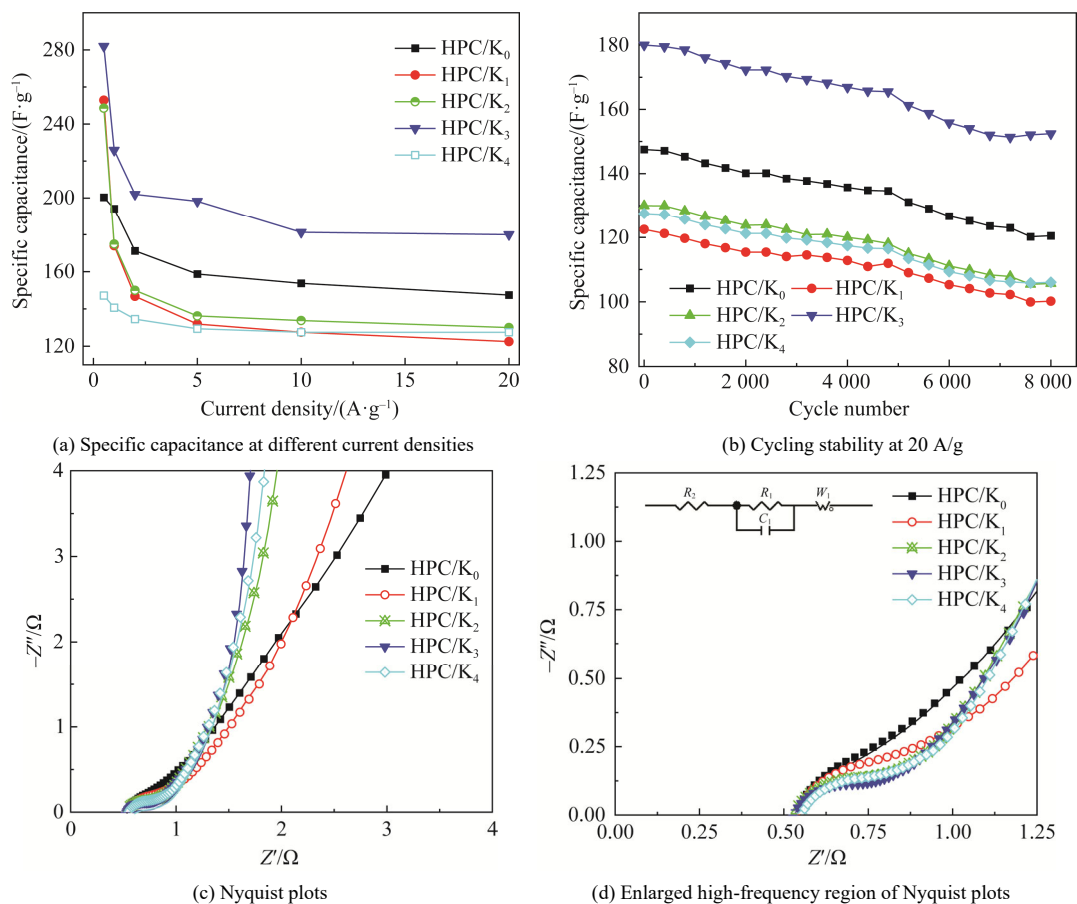


图 7 分级多孔炭的横流充放电曲线

Fig. 7 Galvanostatic charge/discharge (GCD) curves of hierarchical porous carbon



R_1 is charge-transfer resistance. R_2 is equivalent series resistance. W_1 is Warburg impedance. C_1 is double-layer capacitance.

图 8 分级多孔炭的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performance of hierarchical porous carbon

表 2 本工作制备的和之前文献报导的活性炭的电化学性能对比

Table 2 Comparison of electrochemical performance in this work with previous papers

Electrode material	Electrolyte	Heteroatom doping type	Activator	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	C _s /(F·g ⁻¹)	Reference
HPC/K ₀	6 mol/L KOH	N, O		535.1	200.31 at 0.5 A/g	This work
HPC/K ₁	6 mol/L KOH	N, O	K ₃ PO ₄	549.9	252.88 at 0.5 A/g	This work
HPC/K ₂	6 mol/L KOH	N, O	K ₃ PO ₄	574.4	248.56 at 0.5 A/g	This work
HPC/K ₃	6 mol/L KOH	N, O	K ₃ PO ₄	636.7	281.94 at 0.5 A/g	This work
HPC/K ₄	6 mol/L KOH	N, O	K ₃ PO ₄	707.9	147.13 at 0.5 A/g	This work
C-1	6 mol/L KOH	O	KOH	648.6	175 at 1 A/g	[46]
NHPC2	6 mol/L KOH		KOH		210.74 at 0.3 A/g	[47]
Co@NC-700		N, O			114.2 at 1 A/g	[48]
ZBPC-800-1:5	6 mol/L KOH	O	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	1 592	201 at 1 A/g	[49]
Lettuce leaves derived porous carbon	2 mol/L KOH		KOH		196.5 at 0.5 A/g	[50]
NDHPC-2	2 mol/L KOH	N	KOH	1 975.2	185.4 at 0.2 A/g	[51]
CS-AC-3	6 mol/L KOH		KOH	3 229	272 at 1 A/g	[52]
N-HPC-2	6 mol/L KOH	N, O	NH ₄ Cl	1 160	282 at 1 A/g	[53]

以上, 说明磷酸三钾活化前后的多孔炭均表现出优异的循环稳定性, 其活化虽然会刻蚀孔道实现对孔道结构的调控, 但是并不会破坏长时间充放电循环后的结构稳定性。图 8c 为磷酸三钾活化前后 HPC/K₀、HPC/K₁、HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 5 个样品的 Nyquist 曲线, 图 8d 为高频区放大图, 内插图等效电路模拟图。曲线均由高频区半圆和中低频区的直线组成, 半圆直径大小代表电荷转移电阻的大小(等效电路模拟图中的 R_1), 从高频区放大图(见图 8d)中可以看出, 磷酸三钾活化前后样品的半圆直径非常接近, 表明各样品具有相近的电荷转移电阻, 且均较小; 直线斜率代表 Warburg 阻抗(等效电路模拟图中的 W_1), 斜率越大, 电阻则越小。

HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 斜率明显大于 HPC/K₀ 和 HPC/K₁ 的, 说明磷酸三钾的添加, Warburg 阻抗会减小, 这可能是由于磷酸三钾活化后产生更多的孔道造成的; 曲线与 x 轴的截距代表等效串联电阻(等效电路模拟图中的 R_2), 等效串联电阻代表电解液离子在电解液内及电极材料孔道内的扩散电阻、电极和电解液间的界面电阻的总和。HPC/K₀、HPC/K₁、HPC/K₂、HPC/K₃ 和 HPC/K₄ 5 个样品的等效串联电阻分别为 0.538、0.544、0.536、0.534 Ω 和 0.554 Ω , 均非常小, 表明样品均具有良好的导电性。

图 9 为电极不同负载量对电化学性能的影响。在同一电流密度下, 随着负载量的增加, HPCs 的比电容基本呈现下降的规律。此外, 在小电流密度

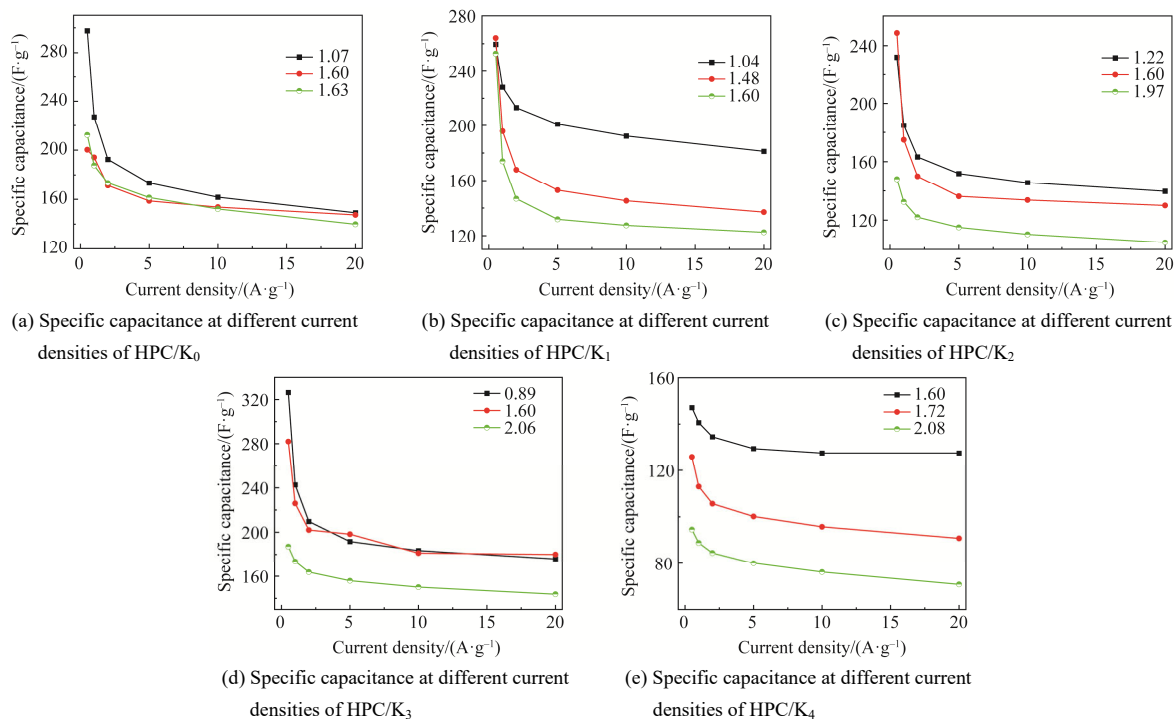


图 9 不同负载量分级多孔炭电极在不同电流密下的比电容

Fig. 9 Specific capacitance of hierarchical porous carbon electrodes with different loadings at different current densities

下,不同负载量的同一样品,比电容存在较大的差异;在大电流密度下,比电容则相差较小。

3 结论

以纤维水镁石为模板、聚乙烯吡咯烷酮为碳源、磷酸三钾为化学活化剂,采用一步炭化-活化法合成了高性能原位氮掺杂分级多孔炭电极材料,结论如下:

1) 利用纤维水镁石作为模板和造孔剂,制备得到继承模板形貌的一维中空结构多孔炭电极材料,并采用磷酸三钾进行化学活化。活化后 HPC/K₃ 样品比表面积和微孔含量分别为 636.7 m²/g 和 10.31%,高于未活化 HPC/K₀ 样品的 535.1 m²/g 和 9.99%。

2) 所合成的磷酸三钾活化后的 HPC/K₁、HPC/K₂ 和 HPC/K₃ 样品在 0.5 A/g 电流密度下的比电容分别为 252.9、248.6 F/g 和 282.0 F/g,高于未活化样品 HPC/K₀ 的 200.3 F/g;而 HPC/K₄ 样品的比电容为 147.1 F/g,低于 HPC/K₀ 的 200.3 F/g。此外,磷酸三钾活化前后的 5 个样品经过 8 000 次充放电循环后的容量保持率均保持在 80%以上,表现出良好的循环稳定性和结构稳定性。

3) 磷酸三钾活化可以实现对多孔炭孔结构的调控,并能够显著改善多孔炭的电化学性能,同时这种以纤维水镁石为模板制备的高性能分级多孔炭电极材料在超级电容器应用中具有巨大的应用潜力,同时为中国优势矿产资源纤维水镁石的高附加值利用提供了新思路。

参考文献:

- [1] SONG S J, MA F W, WU G, et al. Facile self-templating large scale preparation of biomass-derived 3D hierarchical porous carbon for advanced supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(35): 18154–18162.
- [2] PU X, LIU M M, LI L X, et al. Wearable textile-based In-plane microsupercapacitors[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(24): 1601254.
- [3] GUO L C, HU P, WEI H. Development of supercapacitor hybrid electric vehicle[J]. *J Energy Storage*, 2023, 65: 107269.
- [4] MAHFOZ W, DAS H T, SHAH S S, et al. Designing high-performing symmetric supercapacitor by engineering polyaniline on steel mesh surface via electrodeposition[J]. *Chem Asian J*, 2023, 18(4): e202201223.
- [5] HUANG X Y, YANG Y, ZHAO J L, et al. Formation of hierarchical core-shell hollow Co₃S₄@NiCo₂S₄ nanocages with enhanced performance for supercapacitor[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 947: 169413.
- [6] CHEN Y Y, REN H L, RONG D, et al. Stretchable all-in-one supercapacitor enabled by poly(ethylene glycol)-based hydrogel electrolyte with low-temperature tolerance[J]. *Polymer*, 2023, 270: 125796.
- [7] FENG Y, LI G, WU X L. Potassium gluconate-assisted synthesis of biomass derived porous carbon for high-performance supercapacitor[J]. *J Porous Mater*, 2023, 30(6): 2113–2120.
- [8] POURJAVADI A, ABDOLMALEKI H, DOROUDIAN M, et al. Novel synthesis route for preparation of porous nitrogen-doped carbons from lignocellulosic wastes for high performance supercapacitors[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 154116.
- [9] BALAMURUGAN J, KARTHIKEYAN G, THANH T D, et al. Facile synthesis of vanadium nitride/nitrogen-doped graphene composite as stable high performance anode materials for supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2016, 308: 149–157.
- [10] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(11): 845–854.
- [11] YIN J, ZHANG W L, ALHEBSHI N A, et al. Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications[J]. *Small Methods*, 2020, 4(3): 1900853.
- [12] WU M B, AI P P, TAN M H, et al. Synthesis of starch-derived mesoporous carbon for electric double layer capacitor[J]. *Chem Eng J*, 2014, 245: 166–172.
- [13] ZHOU J, WANG H, YANG W, et al. Sustainable nitrogen-rich hierarchical porous carbon nest for supercapacitor application[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 198: 364–374.
- [14] QIU D P, GUAN J Y, LI M, et al. Kinetics enhanced nitrogen-doped hierarchical porous hollow carbon spheres boosting advanced potassium-ion hybrid capacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(32): 1903496.
- [15] ZHANG C Z, MAHMOOD N, YIN H, et al. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(35): 4932–4937.
- [16] KONDRAT S, PÉREZ C R, PRESSER V, et al. Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(4): 6474–6479.
- [17] LEI W, GUO J P, WU Z X, et al. Highly nitrogen and sulfur dual-doped carbon microspheres for supercapacitors[J]. *Sci Bull*, 2017, 62(14): 1011–1017.
- [18] LIU C, HOU Y, LI Y M, et al. Heteroatom-doped porous carbon microspheres derived from ionic liquid-lignin solution for high performance supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 614: 566–573.
- [19] SEVILLA M, MOKAYA R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(4): 1250–1280.
- [20] CHOI Y S, KIM H, SHIN S H, et al. K₃PO₄-catalyzed carboxylation of amines to 1, 3-disubstituted ureas: A mechanistic consideration[J]. *Appl Catal B Environ*, 2014, 144: 317–324.
- [21] LU Q, ZHANG Z B, YANG X C, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K₃PO₄ to produce phenolic compounds: Analytical Py-GC/MS study[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, 104: 139–145.
- [22] WATCHARAKITTI J, NIMNUAN J, KRUSONG K, et al. Insight into the molecular weight of hydrophobic starch laurate-based adhesives for paper[J]. *Polymers*, 2023, 15(7): 1754.
- [23] SU X F, WEI Y G, MA N N, et al. Theoretical insight into oxidation of anilines to azobenzenes catalyzed by hexamolybdate: Outer-sphere electron and proton transfer[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(8): 4124–4131.

- [24] XIE S Q, LI Z X, ZHANG W L. Techno-economic analysis of upgrading corn stover-based acetone, *n*-butanol, and ethanol to higher ketones and alcohols: Fuels or fine chemicals?[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2023, 11(8): 3474–3485.
- [25] ANBARASAN P, BAER Z C, SREEKUMAR S, et al. Integration of chemical catalysis with extractive fermentation to produce fuels[J]. Nature, 2012, 491(7423): 235–239.
- [26] JUNG Y C, SHIN K R, KO Y G, et al. Surface characteristics and biological response of titanium oxide layer formed via micro-arc oxidation in K_3PO_4 and Na_3PO_4 electrolytes[J]. J Alloys Compd, 2014, 586: S548–S552.
- [27] JIANG Y, LAI C Z, LIU S J, et al. Deactivation of Ce-Ti oxide catalyst by K_3PO_4 for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Aerosol Air Qual Res, 2019, 19(2): 422–430.
- [28] WANG H, PENG H Y, XIAO Z T, et al. Double-layer phosphates coated Mn-based oxide cathodes for highly stable potassium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2023, 58: 101–109.
- [29] BLANGETTI N, FREYRIA F S, CALVIELLO M C, et al. Photocatalytic degradation of paracetamol under simulated sunlight by four TiO_2 commercial powders: An insight into the performance of two sub-micrometric anatase and rutile powders and a nanometric brookite powder[J]. Catalysts, 2023, 13(2): 434.
- [30] SONG J Z, HEINONEN J, SAINIO T. Recovery of ammonium from biomass-drying condensate via ion exchange and its valorization as a fertilizer[J]. Processes, 2023, 11(3): 815.
- [31] WANG J Y, ZHANG S, TANG Y, et al. Copper-catalyzed annulation-trifluoromethyl functionalization of enynones[J]. Org Lett, 2023, 25(14): 2509–2514.
- [32] HSU P C, TSAO P N, CHOU H C, et al. Sodium glycerophosphate use in parenteral nutrition improves mineral metabolism in extremely low birth weight infants[J]. J Pediatr, 2023, 253: 63–71.e2.
- [33] FETISOVA O Y, MIKOVA N M, CHUDINA A I, et al. Kinetic study of pyrolysis of coniferous bark wood and modified fir bark wood[J]. Fire, 2023, 6(2): 59.
- [34] ØSTERGAARD M B, CAI B, PETERSEN R R, et al. Impact of pore structure on the thermal conductivity of glass foams[J]. Mater Lett, 2019, 250: 72–74.
- [35] WOOD C, HARRISON A L, POWER I M. Impacts of dissolved phosphorus and soil-mineral-fluid interactions on CO_2 removal through enhanced weathering of wollastonite in soils[J]. Appl Geochem, 2023, 148: 105511.
- [36] PIOTROWSKA D, ZNAMIEROWSKA T, SZCZYGIEL I. Phase equilibria in the $ErPO_4$ - K_3PO_4 system[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 113(1): 121–126.
- [37] SAHNOUN R D, CHARFI A, BOUAZIZ J. Effect of K_3PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 and H_3PO_4 as dispersing agents on the rheological behaviour of Kaolin suspensions[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2014, 73(3): 193–196.
- [38] LEYTON NARANJO L, ROBACKER C D. Understanding self-incompatibility and exploring the reproduction biology in Linnaeoideae-with a focus in *Abelia*-to accelerate cultivar development[J]. Sci Hortic, 2023, 309: 111698.
- [39] BAHAMONDE H A, PIMENTEL C, LARA L A, et al. Foliar application of potassium salts to olive, with focus on accompanying anions[J]. Plants, 2023, 12(3): 472.
- [40] SAS O G, DOMÍNGUEZ Á, GONZÁLEZ B. Cleaning phenolic compounds present in water using salting-out effect with DCA-based ionic liquids[J]. Appl Sci, 2023, 13(3): 2009.
- [41] DENG Y, BEADHAM I, YANG T Y, et al. Recovery of palladium using 1-cyanopropyl-3-methylimidazolium chloride based aqueous biphasic system combined with electrodeposition[J]. Mater Chem Phys, 2023, 297: 127387.
- [42] ZHU F, CAO W S, SONG W H, et al. Biomass-derived carbon prepared through a quadruple-functional-salt approach for application in K-ion capacitors[J]. Chem Eng J, 2022, 449: 137561.
- [43] LIU M Y, CAO W S, SONG W H, et al. Potassium oxysalt-assistant strategy towards heteroatom-doped porous carbon electrodes for high-performance Na-ion capacitors[J]. J Power Sources, 2022, 541: 231688.
- [44] XI Y B, YANG D J, QIU X Q, et al. Renewable lignin-based carbon with a remarkable electrochemical performance from potassium compound activation[J]. Ind Crops Prod, 2018, 124: 747–754.
- [45] WANG Q, DUAN C J, XU C Y, et al. Efficient removal of Cd(II) by phosphate-modified biochars derived from apple tree branches: Processes, mechanisms, and application[J]. Sci Total Environ, 2022, 819: 152876.
- [46] ZHANG Y R, WANG R Q, CHEN W P, et al. Microstructure and electrochemical properties of porous carbon derived from biomass[J]. Int J Electrochem Sci, 2023, 18(7): 100190.
- [47] 潘昊鑫, 张永, 张新雨, 等. 纤维素衍生多孔碳的制备及电容性能[J]. 高师理科学刊, 2023, 43(5): 54–58.
- PAN Haoxin, ZHANG Yong, ZHANG Xinyu, et al. J Sci Teach Coll Univ, 2023, 43(5): 54–58.
- [48] 段昊言, 彭志凌, 张惠芳, 等. ZIF-67 衍生氮掺杂多孔碳的可控制备及其电化学性能[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(5): 1231–1237.
- DUAN Haoyan, PENG Zhiling, ZHANG Huifang, et al. Chem Res Appl, 2023, 35(5): 1231–1237.
- [49] WANG P T, ZHANG C, WU L L, et al. MOF(ZB)/potassium citrate-derived porous carbon composite and its electrochemical properties[J]. Russ J Electrochem, 2023, 59(4): 299–312.
- [50] 吴佳淇, 陈婷婷. 葛苳叶基碳材料制备及其电化学性能[J]. 高师理科学刊, 2023, 43(3): 56–59.
- WU Jiaqi, CHEN Tingting. J Sci Teach Coll Univ, 2023, 43(3): 56–59.
- [51] 肖巍, 鲜小彬, 梁果, 等. 紫菜衍生的氮掺杂分级多孔碳制备及其超级电容性能[J]. 化工进展, 2023: 1–11.
- XIAO Wei, XIAN Xiaobin, LIANG Guo. Chem Ind Eng Prog, 2023: 1–11.
- [52] 金小青, 汪秀雯, 马志虎. 高比表面积生物质多孔碳的制备及其电化学性能[J]. 化工新型材料, 2023, 51(5): 249–254.
- JIN Xiaoqing, WANG Xiuwen, MA Zhihu. New Chem Mater, 2023, 51(5): 249–254.
- [53] WU Z W, ZHANG K, MA C H, et al. Synthesis of nitrogen-doped hierarchically porous carbons with ordered mesopores from liquefied wood: Pore architecture manipulation by NH_4Cl for improved electrochemical performance[J]. J Energy Storage, 2023, 68: 107619.

Electrochemical Properties of Hierarchical Porous Carbon by Activation of Tripotassium Phosphate

LIU Fangfang, ZHANG Fushuo, SUN Li, NIU Jinan

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Introduction The surface properties, pore size distribution and specific surface area of porous carbon are the main factors affecting its electrochemical performance. To further improve the electrochemical properties of porous carbon materials, two commonly used strategies are activation and doping with non-metallic heteroatoms. In this paper, a hierarchical porous carbon (HPC) was prepared by a one-step carbonation-activation method with poly(vinylpyrrolidone) as a carbon source, fibrous brucite as a template, and tripotassium phosphate as an activator to achieve the passive regulation of the pore structure and surface properties of porous carbon. The pore structure and specific surface area of hierarchical porous carbon were modulated, and the *in-situ* doping of nitrogen atoms were achieved. In addition, the influence of tripotassium phosphate addition on the pore size distribution, specific surface area, pore structure and electrochemical properties of the porous carbon was also investigated.

Methods A certain amount of polyvinylpyrrolidone (PVP), tripotassium phosphate and fibrous brucite were mixed with deionised water under ultrasonication and stirring, obtaining a homogeneously dispersed mixture. The mixture as a precursor was sintered in a tube furnace *via* high-temperature carbonization to obtain a template/carbon composite. Afterwards, the composite was acid washed to remove the template and dried, obtaining a hierarchical porous carbon. The physical phase, pore structure, morphology and elemental composition of the hierarchical porous carbon were analysed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), specific surface area measurement (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The electrochemical properties of hierarchical porous carbon were determined by galvanostatic charge-discharge (GCD), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a three-electrode system using Hg/HgO, Pt sheet and the obtained hierarchical porous carbon as reference, counter and working electrodes, respectively. For the preparation process of the working electrode, the synthesised hierarchical porous carbon, conductive carbon black and PTFE emulsion were mixed in a mortar at a mass ratio of 8:1:1, and the mixture with an appropriate amount of ethanol solution was ground into a homogeneous slurr. The slurry was coated on the nickel foam collector, dried, and then pressed in a manual hydraulic press for 5 min to obtain the working electrode.

Results and discussion The results of XRD and EDS show that the characteristic diffraction peaks of potassium fluorosilicate appear in the synthesised hierarchical porous carbon in addition to the amorphous carbon, but their contrast capacitance hardly contributes. The hierarchical porous carbon has a one-dimensional hollow carbon tube stacked reticular structure, which is conducive to the rapid transfer of electrons. Meanwhile, the hierarchical porous carbon obtained after the activation of tripotassium phosphate contains abundant pores, which can provide a large number of active sites for the electrolyte ions and a convenient channel for the rapid diffusion and transport of ions. In addition, the microporosity and specific surface area of the activated hierarchical porous carbon increase significantly, compared with those of the unactivated porous carbon. The specific surface area and pore volume are 707.9 m²/g and 1.65 cm³/g, respectively. The large specific surface area and pore volume can lead to more active sites and diffusion channels. The results of XPS demonstrate that element N also appears in the hierarchical porous carbon, indicating that nitrogen *in-situ* doping is realised during the carbonisation process. The introduction of nitrogen improves the electrical conductivity and wettability of the carbon material, and also has active sites and pseudocapacitance. Compared with the unactivated porous carbon, the activated hierarchical porous carbon exhibits superior electrochemical properties due to its rich pore structure, suitable heteroatom doping and hierarchical porous structure.

Conclusions Nitrogen-doped hierarchical porous carbon was synthesized by a one-step carbonation-activation method with fibrous brucite as a template and tripotassium phosphate as an activator. Meanwhile, the different additions of tripotassium phosphate could achieve the regulation of the morphology, specific surface area, pore structure and electrochemical properties of the hierarchical porous carbon. The hierarchical porous carbon with an appropriate addition of tripotassium phosphate exhibited high specific surface area and superior electrochemical properties. The results showed that the specific capacitance of HPC/K₃ activated by tripotassium phosphate could reach 281.94 F/g at a current density of 0.5 A/g, which was greater than that of non-activated HPC/K₀ (*i.e.*, 200.31 F/g). The capacity retention rate after 8 000 charge-discharge cycles reached 84.7%. This study demonstrated that tripotassium phosphate activation could improve the electrochemical performance of porous carbon. In addition, this study could also provide some insights for the high value-added application of natural mineral fibrous brucite.

Keywords fibrous brucite; tripotassium phosphate; porous carbon; electrochemical