

高铁酸钾活化—硫脲气相掺杂法制备多孔炭及其电化学性能研究

郭秋杰, 姚素玲, 付元鹏, 董宪姝

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:针对高阶无烟煤化学惰性强、传统活化工能耗高、污染大等问题,研究了采用“高铁酸钾活化—硫脲气相掺杂”分步工艺制备高性能氮硫共掺杂多孔炭。通过 Box-Behnken 方法考察了活化温度、高铁酸钾与煤质量比、活化时间对制备多孔炭 CDC 的影响,继而硫脲气相掺杂氮、硫元素得到 NS-3-850 氮硫共掺杂多孔炭样品,并通过 SEM-EDS、XRD、Raman、XPS 等手段表征了其微观结构与表面化学性质,借助 CV、GCD 方法测试了其电化学性能。结果表明:该方法有效构建了以微孔为主、介孔协同的多级孔结构,并成功将含氮、硫官能团引入碳骨架;所得氮硫共掺杂多孔炭具有高比表面积($1\,393\text{ m}^2/\text{g}$)和优化的介孔比例(33.69%),其孔结构适合离子扩散,且表面官能团得到改善;NS-3-850 在 6 mol/L KOH 电解液中表现出良好的储能性能,在 0.5 A/g 电流密度下的比电容为 220 F/g 。该制备工艺为通过湿法化学手段实现惰性煤种的定向转化与功能化提供一种可行的技术路径。

关键词:无烟煤;高铁酸钾;活化;硫脲;氮硫共掺杂;多孔炭

中图分类号:TF111.3

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)03-0431-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.019

湿法冶金技术作为资源高效利用与清洁生产的关键手段,长期以来主要聚焦于金属矿物中有价元素的提取与分离。在“双碳”战略背景下,拓展湿法化学过程的应用范围,将其应用于煤炭等非传统资源的精细化加工与高附加值转化,对于推动产业低碳升级具有重要意义^[1-2]。煤炭,特别是高阶无烟煤,是一种天然富碳的固体资源,通过湿法化学途径定向转化为功能碳材料,不仅是推动煤炭资源高值化利用的有效途径,同时也为湿法冶金技术开拓了新的应用领域^[3]。针对化学惰性强、结构致密的无烟煤,常规湿法活化策略(如稀酸、碱处理)效果通常欠佳,难以高效构筑理想的孔隙结构^[4]。因此,开发一套用于无烟煤的绿色、高效湿法化学活化新体系,是实现其材料化利用的关键。

湿法化学活化体系主要包括酸碱活化和氧化活化。酸碱活化是利用强酸碱溶液去除杂质,目

前有关该体系的研究主要集中在 KOH 等碱性活化剂方面。而碱类活化剂依赖单一强碱刻蚀反应造孔,需在严苛高温、高配比条件下进行,对设备腐蚀较严重,还会产生强碱性废液和盐渣废弃物,需进一步处理,使成本增加,且 KOH 活化产物以微孔为主,易形成大孔缺陷,在高温下易坍塌。氧化活化是利用氧化剂破坏煤炭致密结构,通过“氧化刻蚀+原位 Fe 掺杂”协同作用提升材料性能,与酸碱活化相比,对温度要求不高,且对设备腐蚀性较低。该活化体系所用氧化剂有高铁酸钾(K_2FeO_4)、过氧化氢(H_2O_2)、过硫酸盐($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)^[5-6]等,相较而言, K_2FeO_4 具有更高的氧化电位(2.20 V),无需催化即可直接氧化分解煤炭,能通过“氧化刻蚀+原位 Fe 掺杂”协同效应改善碳材料的电子结构与孔隙形成,优势更明显。硫脲因能在热解过程中稳定释放氮和硫元素,并与碳骨架发生气-固反应,精确调控材料的

收稿日期:2026-01-13;修订日期:2026-02-04

基金项目:国家自然科学基金(52504303)。

第一作者简介:郭秋杰(2001—),男,硕士研究生,主要研究方向为煤基多孔炭。

通信作者简介:姚素玲(1969—),女,博士,副教授,主要研究方向为煤炭综合利用。E-mail:yaosuling@tyut.edu.cn。

掺杂程度和孔结构^[7],有助于优化碳材料的电化学性能,改善材料的结构稳定性,常用于制备高性能氮硫共掺杂多孔炭。

试验以晋城无烟煤为原料,研究了采用“高铁酸钾活化—硫脲气相掺杂改性”工艺制备多孔炭。先用高铁酸钾活化制备初级多孔炭(CDC),再以利用硫脲为掺杂剂,通过高温热解制备氮硫共掺杂多孔炭(NS-3-850)。基于 Box-Behnken 试验设计(BBD),确定了最佳工艺条件,并探讨了该工艺对制备多孔炭材料的微观结构、表面化学性质的调控规律,并分析了其作为超级电容器电极材料的电化学性能。

1 试验方法

1.1 原料与化学试剂

无烟煤:经破碎、筛分至粒径小于 0.074 mm,其初始灰分质量分数为 3.6%。为降低灰分影响,采用湿法重力分选(小浮沉法)对原料进行深度脱灰净化,其中小浮沉法使用苯和四氯化碳为有机重液,设定分选密度为 1.5 g/cm³,将 5 g 煤与 20 mL 有机重液充分混合并置于离心机中,以 3 000 r/min 速度离心 10 min,之后抽滤,得脱灰煤样。脱灰煤样灰分质量分数降至 1.92%,工业分析结果见表 1。经计算可知,碳质回收率为 80.2%。

表 1 脱灰煤样的工业分析

Table 1 Proximate analysis of ash-free anthracite %			
水分	灰分	挥发分	固定碳
1.56	1.92	11.02	85.5

主要试剂:高铁酸钾(K₂FeO₄),分析纯,作为湿法氧化活化剂;氢氧化钾(KOH),分析纯;硫脲(CH₄N₂S),分析纯,作为掺杂前驱体;盐酸(HCl),分析纯,用于浸出净化;聚四氟乙烯(PTFE)乳液,作为黏结剂。所有溶液均使用去离子水配制。

1.2 试验原理

试验采用湿法化学氧化活化法。用 K₂FeO₄ 溶液体系对脱灰煤样进行湿法化学氧化活化,构建多孔炭骨架;再通过硫脲高温热解产生的气相物种进行二次掺杂,同步引入氮、硫元素。

1.3 试验方法

1.3.1 高铁酸钾活化

首先,将高铁酸钾与脱灰煤样按不同质量比混合,加入适量去离子水,控制固液质量体积比为 1 g/10 mL。在室温下持续搅拌使其混合均匀,形成稳定的固液悬浮体系。随后,将该体系转移至 80 ℃ 水浴锅中,持续搅拌,蒸发去除大部分水分,促使氧化剂与煤样颗粒充分反应。反应后的湿料置于 90 ℃ 鼓风干燥箱中干燥至恒重。最后,将干燥后样品置于管式炉中,在氮气气氛(流速 50 mL/min)下,以 5 ℃/min 的速率分别升温至不同目标温度,并在不同温度下分别保温不同时间,完成炭化与活化过程。

活化后粗产物含有大量可溶性无机盐(主要为铁、钾化合物)及残余灰分。采用湿法化学净化流程进行处理。首先用 1 mol/L HCl 溶液在室温下浸出 3 次,每次浸出 1 h,去除金属氧化物及离子;随后用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,以除去残留酸及可溶物。将净化后固体于 80 ℃ 下干燥 12 h,得初级多孔炭样品,记为 CDC。

1.3.2 硫脲气相掺杂改性

以 CDC 样品为基底,进行二次掺杂改性。将 CDC 与硫脲按质量比 1:3 混合,加入适量去离子水搅拌形成浆料,于 80 ℃ 下干燥,使硫脲均匀附着。将混合物置于管式炉中,在氮气气氛保护下,以 5 ℃/min 的速率升温至 850 ℃,保温 3 h^[8],得氮硫掺杂多孔炭样品,记为 NS-3-850。在此过程中,硫脲热分解产生的 NH₃、H₂S 等气相物种与碳骨架发生气-固反应,以实现氮、硫元素的掺杂及孔结构的二次调控。

1.3.3 材料表征与电化学性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM)与能谱仪(EDS)观察样品的形貌与元素分布;采用氮气物理吸附仪测定样品的比表面积与孔径分布;采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品的表面元素化学态;采用 X 射线衍射(XRD)与拉曼光谱(Raman)分析样品的晶体结构与缺陷程度。

电极制备与电化学测试可用于评估材料的储能应用潜力。将活性物质、乙炔黑导电剂与 PTFE 黏结剂按质量比 7:2:1 混合研磨,制成均匀稳定的浆料;之后将浆料涂覆于 1 cm×1 cm 的泡沫镍表面,待干燥后,在 10 MPa 压力下压制

30 s,制成电化学测试用电极片。在 6 mol/L KOH 电解液中,采用三电极体系(工作电极、铂片对电极、Hg/HgO 参比电极)^[9],通过电化学工作站进行循环伏安(CV)与恒电流充放电(GCD)测试。比电容由 GCD 曲线按式(1)计算。

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \tag{1}$$

式中: C_m —质量比电容,F/g; I —放电电流,A; m —电极中活性物质质量,g; Δt —扣除电压降后的放电时间,s; ΔV —扣除电压降后的放电电压差,V。

2 试验结果与讨论

2.1 高铁酸钾活化关键参数的确定

基于 Box-Behnken 试验设计进行 3 因素 3 水平响应面分析试验^[10],考察活化温度(A)、 $m(K_2FeO_4)/m(煤)$ (B)、活化时间(C)3 种因素对制备初级多孔炭(CDC)的质量比电容(C_m)的影响。BBD 试验设计及结果见表 2。回归方差分析结果见表 3。

表 2 BBD 试验设计及结果
Table 2 Box-Behnken Design (BBD) and experimental results

序号	A 活化 温度/℃	B $m(K_2FeO_4)/$ $m(煤)$	C 活化 时间/h	C_m 质量比 电容/(F·g ⁻¹)
1	800	0.5	2	66.0
2	1 000	0.5	2	104.5
3	800	2	2	76.0
4	1 000	2	2	124.3
5	800	1.25	1	69.2
6	1 000	1.25	1	113.4
7	800	1.25	3	110.6
8	1 000	1.25	3	133.4
9	900	0.5	1	93.5
10	900	2	1	78.7
11	900	0.5	3	70.2
12	900	2	3	125.7
13	900	1.25	2	176.2
14	900	1.25	2	155.7
15	900	1.25	2	169.0
16	900	1.25	2	161.5
17	900	1.25	2	169.8

表 3 试验结果的方差分析
Table 3 Analysis of variance for experimental results

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	23 356.57	9	2 595.17	36.69	<0.000 1	**
A	2 960.65	1	2 960.65	41.86	0.000 3	**
B	619.52	1	619.52	8.76	0.021 1	*
C	905.25	1	905.25	12.80	0.009 0	**
AB	23.52	1	23.52	0.332 5	0.582 2	
AC	114.49	1	114.49	1.62	0.243 9	
BC	1 235.52	1	1 235.52	17.47	0.004 1	**
A ²	3 675.40	1	3 675.40	51.96	0.000 2	**
B ²	8 214.69	1	8 214.69	116.13	<0.000 1	**
C ²	3 851.62	1	3 851.62	54.45	0.000 2	**
残差	495.14	7	70.73			
失拟项	242.29	3	80.76	1.28	0.395 5	不显著
纯误差	252.85	4	63.21			
总和	23 851.70	16				
方差	$R^2_{Adj} = 0.952\ 6 \quad R^2 = 0.979\ 2$					

注:*代表差异显著($P<0.05$);**代表差异极显著($P<0.01$)。

由表 3 看出:该回归模型的 P 值<0.000 1、失拟项的 P 值为0.395 5(>0.05),拟合模型的决定系数 R^2 为0.979 2,校正决定系数 R^2_{Adj} 为 0.952 6,表明该模型拟合了质量比电容的试验数据和理论值。回归方程下:

$$C_m = 166.44 + 19.24A + 8.80B + 10.64C + 2.43AB - 5.35AC + 17.58BC - 29.55A^2 -$$

$$44.17B^2 - 30.24C^2 \tag{2}$$

由 Design-Expert 软件对回归模型进行优化分析得到最优条件为:活化温度 931.5 ℃, $m(K_2FeO_4)/m(煤) = 1.36$,活化时间 2.19 h,在该条件下,预测 CDC 质量比电容值为 171.12 F/g。质量比电容直接反映了电极材料的储能能力。在其他条件相同情况下,质量比电容

较高的材料能存储更多电荷,从而提供更高的能量密度。高质量比电容的碳材料通常具有适宜的孔隙结构,比表面积和孔容都更大,能为电解液中离子提供更多的存储空间和接触点。因此,将 CDC 合成的最佳条件修正为:活化温度为 $931.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m(\text{K}_2\text{FeO}_4)/m(\text{煤})=1.3$ 、活化时间 2.0 h 。在该条件下进行 5 次平行试验,所得多孔炭的质量比电容分别为 170.5 、 172.3 、 169.8 、 171.2 、 170.2 F/g ,经计算得知,平均比电容为 $(170.8 \pm 0.98)\text{ F/g}$ (标准差 $s=0.98$),该结果与预测值基本一致。

2.2 湿法化学处理产物的表征

2.2.1 SEM-EDS 表征

原煤、CDC 及 NS-3-850 的形貌如图 1 所示, N、S、O 元素质量分数见表 4。由图 1 看出:原煤结构致密,这是由于无烟煤中高度交联的芳香族碳骨架排列紧密,分子间作用力强,导致其天然孔隙率极低,限制了后续改性反应的传质效率与活性位点暴露;经高铁酸钾湿法氧化活化后所得 CDC 表面形成了丰富孔隙,表明该溶液氧化过程有效破坏了无烟煤的致密结构;进一步经硫脲气相掺杂后所得 NS-3-850 孔道结构更为发达。由表 4 可知:掺杂后样品中 N、S 元素含量显著增加, O 含量也有所增加,说明湿法活化构建的多孔骨架为后续气-固掺杂反应提供了有效通道与活性位点,成功实现了杂原子的引入。

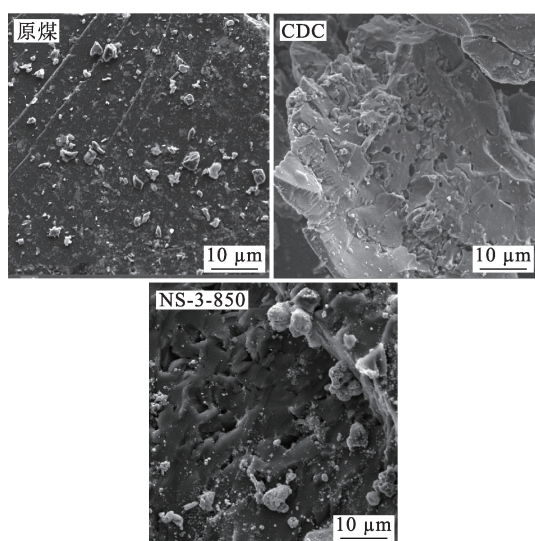


图 1 原煤、CDC 及 NS-3-850 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of raw coal, CDC and NS-3-850

表 4 原煤、CDC 及 NS-3-850 中 N、S、O 元素质量百分比
Table 4 Mass percentages of N, S and O elements in raw coal, CDC and NS-3-850

样品	N	S	O
CDC	0.76	0.01	3.81
NS-3-850	3.44	2.20	4.55

2.2.2 XRD 与 Raman 表征

原煤、CDC 及 NS-3-850 的 XRD 与 Raman 图谱如图 2、3 所示。对比图 2 中 $2\theta \approx 26^{\circ}$ 附近的衍射峰可知,经 K_2FeO_4 活化后 CDC 的(002)衍射峰相较于原煤更为尖锐,表明氧化-炭化过程促进了碳层一定程度的有序堆叠, K_2FeO_4 的选择性氧化刻蚀去除了原煤中部分无定形碳与杂质,同时促进了剩余碳骨架的定向堆叠,碳层有序度的提升有利于增强材料的导电性与结构稳定性,为电化学性能的优化提供了结构支撑^[11];经硫脲气相掺杂改性后, NS-3-850 的(002)衍射峰位略微向低角度移动,层间距(d_{002})增大,降低了离子在碳层间的传输阻力,尤其适用于超级电容器电化学体系中电解液离子的快速迁移,这是由于半径较大的硫原子掺入碳晶格所引起的晶格膨胀所致。

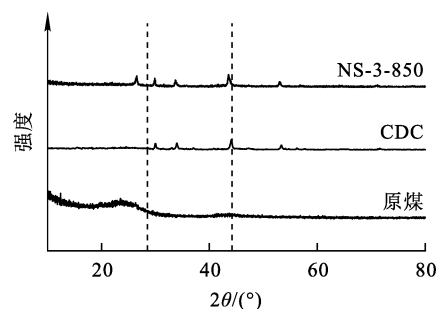


图 2 原煤、CDC 及 NS-3-850 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of raw coal, CDC and NS-3-850

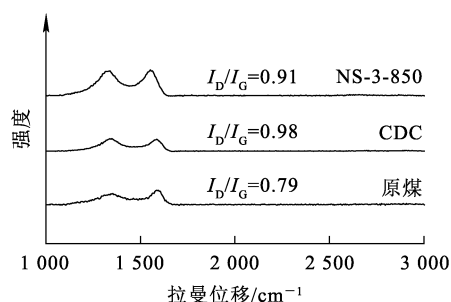


图 3 原煤、CDC 及 NS-3-850 的 Raman 图谱

Fig. 3 Raman patterns of raw coal, CDC and NS-3-850

由图 3 可知:湿法活化引入了结构缺陷,CDC 的 $I_D/I_G^{[12]}$ 比值升至 0.98,表明氧化过程中芳香环开环、C—C 键断裂,碳骨架中产生了大量结构缺陷(如边缘位点、空位缺陷),这些缺陷既是后续气相掺杂的活性位点,也是材料表面反应活性的重要来源;而 NS-3-850 的 I_D/I_G 比值降至 0.91,在引入杂原子的同时,伴随碳骨架重排,使石墨化程度有所恢复,这种“缺陷引入-缺陷修复”的动态平衡对材料性能至关重要,因为适度的缺陷密度可保证充足的活性位点,而一定的石墨化程度则能保障材料的导电性,避免因缺陷过多导致电子传输受阻,实现反应活性与导电性的优化平衡,此过程与湿法冶金中常见的“浸出一沉淀”或“腐蚀—重构”现象有内在相似性。

2.2.3 氮气吸附-脱附等温线及孔径分布分析

CDC 及 NS-3-850 的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布如图 4 所示,孔结构参数见表 5。由图 4 可知,CDC 及 NS-3-850 均呈现以微孔为主的 I 型等温线特征^[13],并含有一定比例的介孔(2~50 nm)。由表 5 可知,相较于 CDC,NS-3-850 的比表面积(S_{BET})由 1 362 m^2/g 增至 1 393 m^2/g ,且介孔体积及总孔体积均有所提高,介孔比例小幅提升至 33.69%。这表明硫脲热解产生的气相物种(如 H_2S 、 NH_3)在掺杂的同时,对前期湿法活化形成的孔道产生了进一步的化学刻蚀与扩孔作用,优化了孔隙结构,多级孔结构可同时满足“微孔提供高比表面积与活性位点”和“介孔缓解传质阻力”的双重需求。

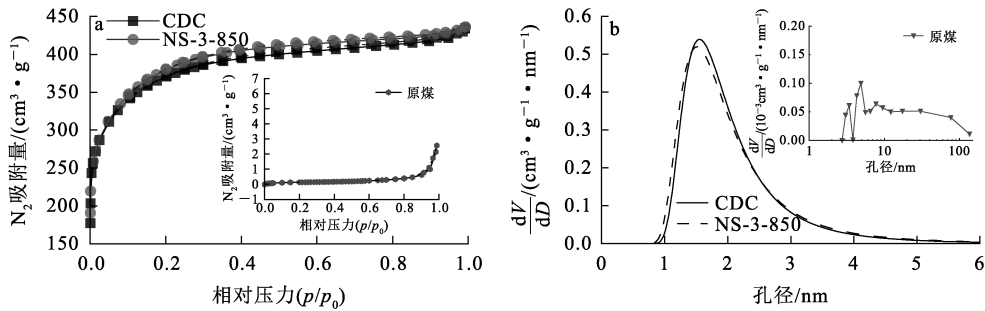


图 4 原煤、CDC 及 NS-3-850 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of raw coal, CDC and NS-3-850

表 5 CDC 及 NS-3-850 的孔结构参数

Table 5 Pore structure parameters of CDC and NS-3-850

样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{total}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$D_{ave}/$ nm	<2 nm		2~50 nm		>50 nm	
				$V_{mic}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	占比/%	$V_{mec}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	占比/%	$V_{mac}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	占比/%
CDC	1 362	0.835 0	1.97	0.55	65.95	0.28	33.45	0.005 0	0.60
NS-3-850	1 393	0.875 7	1.93	0.57	65.67	0.30	33.69	0.005 7	0.65

注: S_{BET} —比表面积; V_{total} —总孔体积; D_{ave} —平均孔径; V_{mic} —微孔体积(孔径<2 nm 的孔隙体积); V_{mec} —介孔体积(孔径 2~50 nm 的孔隙体积); V_{mac} —大孔体积(孔径>50 nm 的孔隙体积)。

2.2.4 XPS 表征

CDC 及 NS-3-850 的 XPS 表征结果如图 5 所示。在 C 1s 图谱(图 5(b))中,CDC 在 284.6、285.7、287.2 和 289.1 eV 处的峰分别归属为 C—C/C—H、C—O/C—N、C=O 及 COOH 基团^[14]。与之相比,NS-3-850 的 C 1s 图谱(图 5(c))中,在 286.6 eV 处出现了 1 个新峰,可归属于 C—S 键,同时 C—O/C—N 峰强度有所增强,表明硫、氮元素成功掺杂进入碳骨架。在 CDC 的

N 1s 图谱(图 5(d))中拟合为 4 个峰,分别位于 397.5 eV(吡啶氮, N-6)、399.9 eV(吡咯氮, N-5)、401.8 eV(石墨氮, N-Q)及 402.6 eV(氧化氮)^[15],占比分别为 62.0%、30.6%、2.4% 和 5.0%。NS-3-850 样品中吡咯氮和氧化氮信号较为突出,吡咯氮峰强度最高,而石墨氮信号相对较弱,其中吡啶氮(N-6)占比 9.2%、吡咯氮(N-5)占比 81.4%、石墨氮(N-Q)占比 2.1%、氧化氮占比 7.3%(图 5(e)),说明其表面氮构型以具有较高

电化学活性的吡咯氮(N-5)形式存在。S 2*p* 图谱(图 5(f))的分峰结果显示,NS-3-850 中硫元素主要存在于 ~ 163.8 eV(S 2*p*_{3/2})、 ~ 165.0 eV(S 2*p*_{1/2})和 ~ 168.7 eV(C—SO_x—C)等位置。其中,S 2*p*_{3/2}和 S 2*p*_{1/2}归属为 C—S 类官能团,占比为 51.4%,而 ~ 168.7 eV 处峰则对应于含氧硫物种(C—SO_x—C)^[16],占比为 48.6%。这表明硫以共价形式键合至碳骨架,并伴随部分氧化态硫结构的生成,二者均可通过参与氧化还原反应,

提升电极材料的赝电容性能。吡咯氮(N-5)具有较高的电化学活性,其占比的显著提升(从 30.6%增至 81.4%)为材料提供了丰富的赝电容活性位点;C—S 键的引入可调控碳材料的电荷分布,降低电荷转移阻力,而含氧硫物种可增强材料亲水性,促进电解液浸润;石墨氮(N-Q)占比虽有所下降,但仍能保证材料的导电性。结合电化学测试结果判断,吡咯氮与 C—S 键的协同作用是样品比电容提升的关键因素。

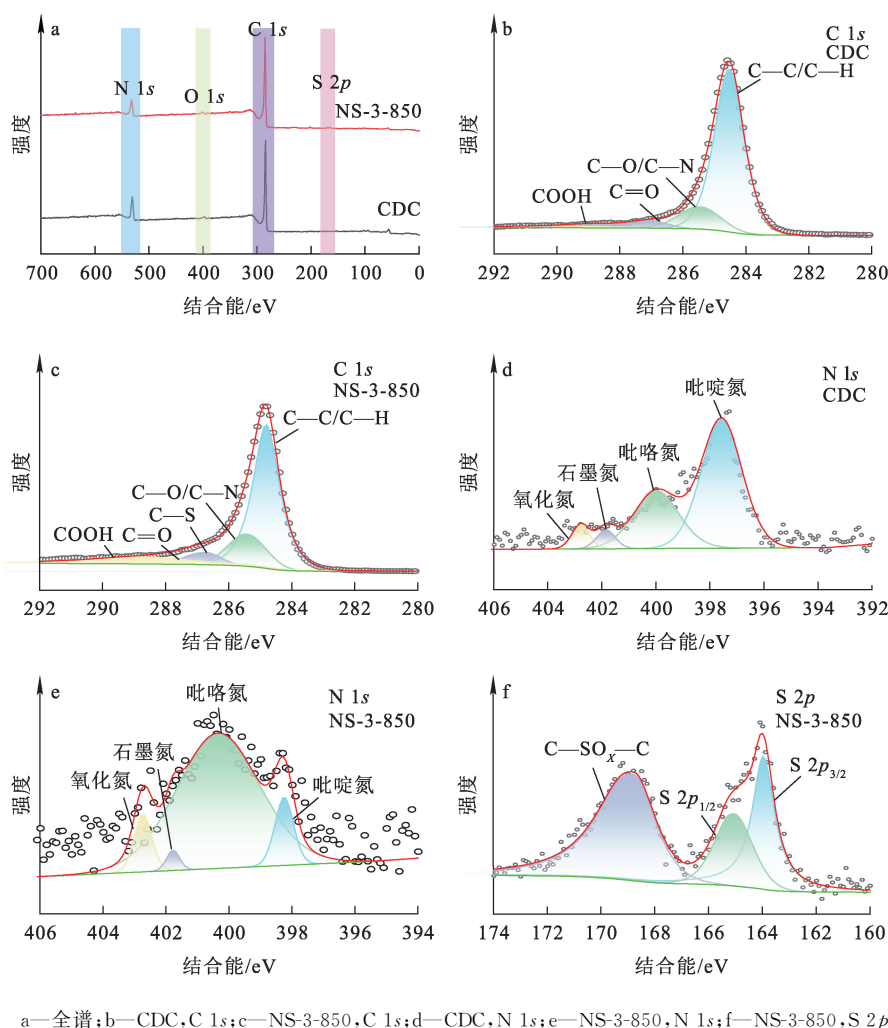


图 5 CDC 和 NS-3-850 的 XPS 表征结果

Fig. 5 XPS spectra of CDC and NS-3-850

2.2.5 接触角测试分析

原煤、CDC 及 NS-3-850 的接触角测试结果如图 6 所示。可知,掺杂后 NS-3-850 的亲水性得到了极大改善:原煤接触角为 115.06° ,表现为典型的疏水性;经活化得到的 CDC 材料接触角为 101.09° ,虽略有降低但仍为疏水性;

而经氮硫共掺杂改性后的 NS-3-850 接触角大幅降至 22.15° ,呈现出优异的亲水性,这直接归因于表面极性含氮、含硫官能团的增加,即气相掺杂引入的大量极性官能团(—NH—、—S—、—SO_x—)与湿法活化残留的含氧官能团协同作用,增强了材料表面与水分子的氢键相

互作用,降低了固液界面张力,良好的亲水性有利于电解液充分浸润电极材料,提升离子传输效率。

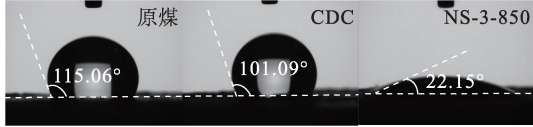


图 6 原煤、CDC 及 NS-3-850 的接触角测试结果
Fig. 6 Contact angle measurement results of raw coal, CDC and NS-3-850

2.3 湿法处理过程的协同反应机制分析

基于以上表征分析结果,探讨了“高铁酸钾活化—硫脲气相掺杂改性”过程的协同反应机制,结果如图 7 所示。可知,协同反应机制分为 2 步:第 1 步, K_2FeO_4 在溶液相中与无烟煤颗粒发生非均相氧化反应,使无烟煤颗粒的芳香结构遭到破坏,生成 CO 、 CO_2 及含氧官能团,进而在炭化过程中形成以微孔为主的多孔骨架(CDC);第 2 步,硫脲在高温下分解,产生的 H_2S 、 NH_3 等活性气相物种与多孔炭 CDC 发生气-固反应,此过程不仅将 N、S 原子以共价键形式锚定在碳骨架上,其释放的热量及可能的腐蚀性气氛也对 CDC 的孔壁产生了二次刻蚀,略微增加了介孔比例,优化了孔隙网络。整个工艺本质上是湿法化学氧化与气

相化学改性的有序结合,前者构建了初始运输通道与反应界面,后者实现了功能化修饰与结构精调。

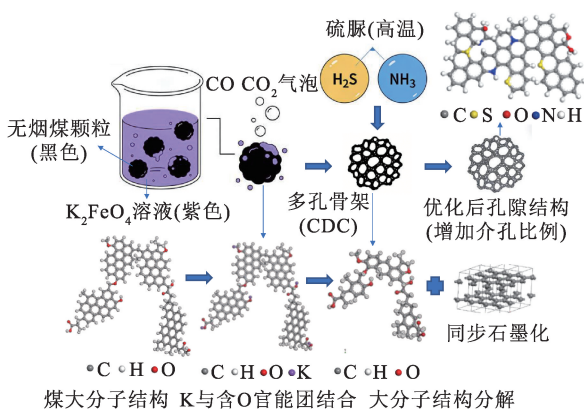


图 7 “高铁酸钾活化—硫脲气相掺杂改性”过程的协同反应机制

Fig. 7 Synergistic reaction mechanism of ‘potassium ferrate activation—thiourea gas-phase doping modification’ process

2.4 NS-3-850 产物的电化学性能

为验证湿法转化产物的潜在应用价值,试验采用循环伏安(CV)与恒电流充放电(GCD)方法对原煤、CDC 及 NS-3-850 进行电化学测试,结果如图 8、9 所示。

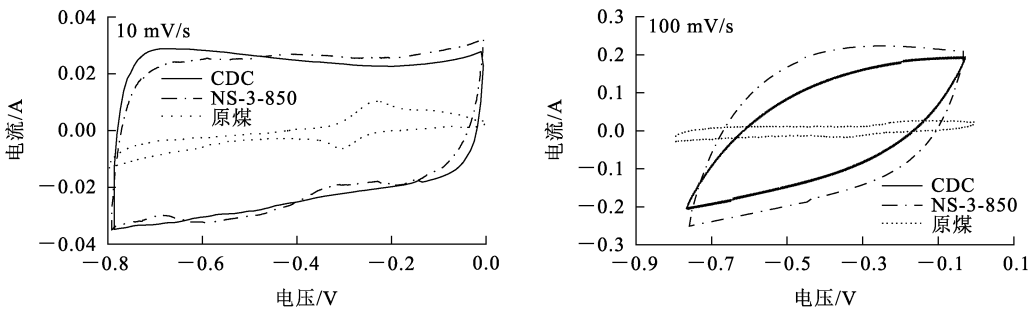


图 8 原煤、CDC 及 NS-3-850 在不同电压下的 CV 曲线
Fig. 8 CV curves of raw coal, CDC and NS-3-850 at different voltages

由图 8 可知:在 10 mV/s 的低扫描速率下, CDC 和 NS-3-850 电极的 CV 曲线均呈现近似矩形的双电层特征;NS-3-850 因具有较大的比表面积和较强的氮硫共掺杂效应,其 CV 曲线面积最大,表明其比电容最高,此外,在 $-0.4 \sim -0.6$ V

电位区间内出现了明显的氧化还原峰,证实杂原子掺杂贡献了显著的赝电容^[17];在 100 mV/s 高扫速下,NS-3-850 仍保持最大 CV 闭合面积,表明其高倍率下具有优异的电荷存储与释放能力。

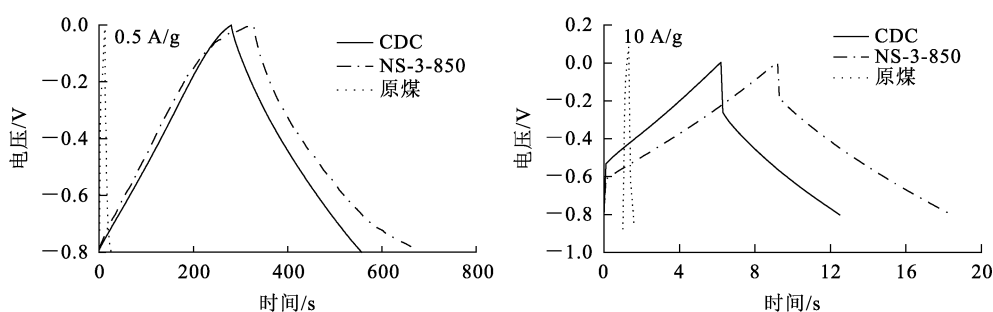


图9 原煤、CDC及NS-3-850在不同电流密度下的GCD曲线

Fig. 9 GCD curves of raw coal, CDC and NS-3-850 at different current densities

由图9可知:当电流密度为0.5 A/g时,掺杂了N、S原子的NS-3-850的放电时间比未掺杂原子的CDC的放电时间更长,且NS-3-850的质量比电容为220 F/g,明显高于CDC的质量比电容(172 F/g);当电流密度增至10 A/g时,CDC和NS-3-850在放电起始阶段均出现欧姆压降,但NS-3-850仍能保持较规则的三角形GCD曲线,表明其具有较低的内阻与出色的倍率性能,这主要归因于其丰富的介孔结构和良好的电极润湿性。

初步电化学测试结果表明,得益于优化的多级孔结构和N、S共掺杂带来的良好润湿性与赝电容贡献,NS-3-850在6 mol/L KOH电解液中表现出较佳的电荷存储能力。

3 结论

以晋城无烟煤为原料,通过Box-Behnken试验设计优化高铁酸钾活化工序先制得初级多孔炭(CDC),再结合硫脲气相掺杂,成功制备出氮硫共掺杂多孔炭(NS-3-850)。NS-3-850具有微孔主导、介孔协同的多级孔结构,使氮、硫官能团有效接枝于碳骨架,具有1 393 m²/g的高比表面积和33.69%的优化介孔比例,离子扩散特性与表面化学环境均得到有效改善。经电化学测试证实,其在碱性电解液中表现出良好储能性能,在0.5 A/g电流密度下比电容达220 F/g。

NS-3-850多孔炭具备作为超级电容器电极材料的基本性能,能为新能源领域储能器件实现低成本、高性能化提供新型材料选择,同时也可为推动煤炭资源从粗放利用向高值化转化提供一定理论依据。此外,该制备工艺具

有环保、安全且成本较低的特点,能为煤炭的高值化利用开辟一条新的技术路径。但本研究电化学性能测试场景较为单一,未考察不同电解液体系、宽电流密度范围下的循环稳定性,材料实际应用适配性仍有待做全面验证;另外,也未开展工艺规模化放大研究,规模化生产中的设备适配、参数优化、成本控制等关键问题尚未解决,与工业化应用尚存在一定差距,还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 苏现波,赵伟仲,周艺璇,等.化石能源生物工程的内涵与外延[J].煤炭学报,2026,51(3):1789-1811.
SU Xianbo, ZHAO Weizhong, ZHOU Yixuan, et al. Intension and extension of fossil energy bioengineering[J]. Journal of China Coal Society, 2026, 51(3): 1789-1811.
- [2] 张辰,马晓敏,樊玉萍,等. OP/TX表面活性剂对煤泥加压脱水效果及滤饼结构的影响[J].煤炭科学技术, 2023, 51(6): 275-285.
ZHANG Chen, MA Xiaomin, FAN Yuping, et al. Effect of OP/TX emulsifiers on the effectiveness of pressurised dewatering of coal slurry and the structure of the filter cake [J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 275-285.
- [3] ZHAO C, GE L, MAI L, et al. Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(16): 11622-11642.
- [4] DONG D, XIAO Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144441.
- [5] 李神勇,秦身钧,门长全,等.煤基纳米功能材料的制备与应用研究进展[J].煤炭学报, 2025, 50(7): 3552-3565.
LI Shenyong, QIN Shenjun, MEN Changquan, et al. Advances in preparation and application of coal-based functional nanomaterials [J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(7): 3552-3565.

- [6] 张静,宋利先,彭宇华,等.浅谈高锰酸盐预氧化净水技术发展历程与研究进展[J].环境科学学报,2023,43(12):1-10.
ZHANG Jing, SONG Lixian, PENG Yuhua, et al. Development and research progress of permanganate pre-oxidation in water purification [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(12): 1-10.
- [7] 游黎玮,胡亮.氨基改性纤维素的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J].化工新型材料,2024,52(10):207-213.
YOU Liwei, HU Liang. Preparation of amino-modified cellulose and its adsorption properties for Cu^{2+} [J]. New Chemical Materials, 2024, 52(10): 207-213.
- [8] LI Y, WANG G, WEI T, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors[J]. Nano Energy, 2016, 19: 165-175.
- [9] 吕美玉.基于超级电容器用钴系化合物的制备与性能研究[D].长沙:中南大学,2014.
- [10] 吕喜聪,唐文涛,梁柱俊,等.基于响应曲面法的铜电解废液脱杂工艺参数优化研究[J].湿法冶金,2025,44(5):681-691.
LYU Xicong, TANG Wentao, LIANG Zhujun, et al. Optimization of process parameters for impurity removal of copper electrolysis waste liquid based on response surface methodology [J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(5): 681-691.
- [11] WU D, WANG Z, DUAN X, et al. Microstructure modification strategies of coal-derived carbon materials for electrochemical energy storage applications[J]. Rare Metals, 2025, 44(2): 695-720.
- [12] 张哈阳,胡宪伟,康红光,等.粉煤灰酸浸液中 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的离子结构研究[J].湿法冶金, 2025, 44(4): 440-447.
ZHANG Hanyang, HU Xianwei, KANG Hongguang, et al. Ionic structure of $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system in acid leaching solution of fly ash [J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(4): 440-447.
- [13] QU X, KANG W, LAI C, et al. A simple route to produce highly efficient porous carbons recycled from tea waste for high-performance symmetric supercapacitor electrodes[J]. Molecules, 2022, 27(3): 27030791.
- [14] QI J, LIU W, HUANG T, et al. Structural evolution and performance enhancement of coal-based metal-free N, P-doped porous carbon electrocatalysts for pH-universal oxygen reduction [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 280: 119077.
- [15] JIN X, YUAN W, FENG L, et al. N, S, P-tridoped coal-derived hierarchically porous carbon aerogel for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2024, 128(16): 6581-6589.
- [16] DONG D, XIAO Y, XING J. Facile wet mechanochemistry coupled K_2FeO_4 activation to prepare functional coal-derived hierarchical porous carbon for supercapacitors[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 428: 139474.
- [17] WEN Y, CHI L, WENELSKA K, et al. Eucalyptus derived heteroatom-doped hierarchical porous carbons as electrode materials in supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 14631.

Preparation of Porous Carbon by Potassium Ferrate Activation—Thiourea Gas Phase Doping Mechod and Its Electrochemical Properties

GUO Qiujie, YAO Suling, FU Yuanpeng, DONG Xianshu

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Aiming at the problems of high chemical inertness of high-rank anthracite, high energy consumption and high pollution of traditional activation process, a two-step process of potassium ferrate activation—thiourea gas phase doping was used to prepare high-performance nitrogen and sulfur co-doped porous carbon. The effects of activation temperature, mass ratio of potassium ferrate to coal and activation time on the preparation of porous carbon CDC were investigated by Box-Behnken method. Then, nitrogen and sulfur were doped into thiourea gas phase to obtain NS-3-850. The microstructure and surface chemical properties were characterized by SEM-EDS, XRD, Raman and XPS. The electrochemical properties were tested by CV and GCD methods. The results show that the method effectively constructs a hierarchical pore structure dominated by micropores and coordinated by mesopores, and successfully introduces nitrogen-and sulfur-containing functional groups into the carbon skeleton. The obtained nitrogen and sulfur co-doped porous carbon has a high specific surface area ($1\,393\text{ m}^2/\text{g}$) and an optimized mesoporous ratio (33.69%). The pore structure is suitable for ion diffusion and the surface functional groups are improved. NS-3-850 exhibits good energy storage

performance in 6 mol/L KOH electrolyte, and the specific capacitance is 220 F/g at current density of 0.5 A/g. The preparation process provides a feasible technical path for the directional conversion and functionalization of inert coal by wet chemical means.

Key words: anthracite; potassium ferrate; activation; thiourea; nitrogen and sulfur co-doping; porous carbon

欢迎订阅 2026 年《湿法冶金》

《湿法冶金》(双月刊)创刊于 1982 年,全国中文核心期刊,由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办,主要内容涉及有色金属、稀有金属、稀散金属、稀土金属、贵金属的选矿及湿法冶金工艺,相关材料(萃取剂、离子交换树脂、吸附剂、絮凝剂等)的合成工艺,冶金过程自动控制系统,设备及仪器仪表的研发技术,分析测试方法,三废治理、二次资源综合回收流程,是一本湿法冶金技术综合性刊物,可供相关科研、设计、生产人员及高校师生参阅。

《湿法冶金》国内统一连续出版物号 CN 11-3012/TF,国际标准连续出版物号 ISSN 1009-2617,广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号,由《湿法冶金》编辑部编辑出版。2026 年定价 15.00 元/期,全年 90.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(汇款备注:《湿法冶金》订刊费)

联系电话:010-51674124,51675321

电子邮箱:shifayejin@cnmstc.com

投稿网址:https://sfyj.cbpt.cnki.net

广告联系:13911227093(陈先生)

