

氨水水热改性煤基多孔炭超级电容器性能

袁超^{1,2}, 叶彦³, 杨春燕³, 田国亮^{1,2}, 李婉晴³, 秦志宏³, 杨小芹³

(1. 炼焦煤智慧评价与高效利用山西省重点实验室, 山西太原 030024; 2. 山西焦煤集团有限责任公司 炼焦煤清洁利用实验室分公司, 山西太原 030023; 3. 中国矿业大学 化工学院, 江苏徐州 221116)

摘要: 煤炭由于其高碳含量、缩合芳香结构及显著的经济性, 作为生产电容炭的前驱体具有独特优势。通过对山西炼焦煤进行溶剂萃取得到煤基重质组 (HC) 作为碳源, KOH 为活化剂制备多孔炭材料 (AHC), 再用氨水对其进行特定条件的水热改性, 得到了一种具有高倍率性能和高循环稳定性的氮掺杂多孔炭。通过 SEM、FTIR、XPS、Raman 及 N_2 吸附等表征分析, 研究了不同氨水添加量下多孔炭的微观形貌、孔结构、表面化学性质等对其电化学性能的影响。结果发现: 改性后多孔炭表面形貌和孔结构都有所改善, 当氨水添加量为 8 mL 时, 所得改性多孔炭 AHC-N8 呈现明显的蠕虫状纳米裂隙孔结构, 中孔占比增大, 且表面氮原子数分数由水热改性前的 0.66% 增至 2.83%。该多孔炭电极材料在 1 A/g 电流密度下比电容达 351.3 F/g, 倍率性能达 82%, 与未改性 AHC 的 63.5% 相比得到了极大的提升。10 A/g 下 10 000 次循环充放电后比电容保持率也由未改性 AHC 的 91.4% 增至 95.6%。AHC-N8 的高比表面积、适宜的微/介孔分布以及表面较多的吡啶氮和吡咯氮掺杂对其突出的电化学性能起到了主要的作用。

关键词: 超级电容器; 煤基多孔炭; 氨水改性; 氮掺杂; 电化学性能

中图分类号: TQ536.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)01-0105-10

Supercapacitor performance of ammonia hydrothermal modified coal based porous carbon

YUAN Chao^{1,2}, YE Yan³, YANG Chunyan³, TIAN Guoliang^{1,2}, LI Wanqing³, QIN Zhihong³, YANG Xiaoqin³

(1. Shanxi Provincial Key Laboratory of Intelligent Evaluation and Efficient Utilization of Coking Coal, Taiyuan 030024, China; 2. Coking Coal Clean Utilization Laboratory, Shanxi Coking Coal Group Co., Ltd., Taiyuan 030023, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Coal has unique advantages as a precursor for producing porous carbon electrode materials for supercapacitors due to its high carbon content, condensed aromatic structure, and significant economic benefits. By solvent extraction of coking coal from Shanxi, coal based heavy component (HC) was obtained as carbonaceous precursor, and KOH was used as an activator to prepare porous carbon materials (AHC). Then, ammonia water was used for hydrothermal modification at certain conditions to obtain a nitrogen-doped porous carbon with high rate performance and high cycling stability. The influence of different amounts of ammonia water addition on the microstructure, pore structure, surface chemical properties, and electrochemical performance of porous carbons was studied through characterization analyses such as SEM, FTIR, XPS, Raman, and N_2 adsorption. The results showed that the surface morphology and pore structure of the modified porous carbons were improved. When the ammonia addition was 8 mL, the resulting modified porous carbon AHC-N8 exhibited a distinct wormlike nano crack pore nitrogen content from 0.66% (without modification) to 2.83%. The porous carbon electrode material has a structure, with an increased proportion of mesopores and a surface specific capacitance of 351.3 F/g and a rate performance of 82% at a current density of 1 A/g, which is greatly improved compared to AHC (63.5%). After 10 000 cycles of charging and discharging at 10 A/g, the specific capacitance retention rate increased from 91.4% to 95.6%. The high specific surface area, suitable micro/mesoporous distribution, and high surface doping of pyridine nitrogen and pyrrole nitrogen contribute to the outstanding electrochemical performance of AHC-N8.

收稿日期: 2024-12-03; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.QZ24120302

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21706276)

作者简介: 袁超 (1982—), 女, 河南林州人, 工程师, 博士。E-mail: ycwork@126.com

通讯作者: 杨小芹 (1981—), 女, 江苏泰兴人, 副教授。E-mail: xiaoqinyang0530@163.com

引用格式: 袁超, 叶彦, 杨春燕, 等. 氨水水热改性煤基多孔炭超级电容器性能 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 105-114.

YUAN Chao, YE Yan, YANG Chunyan, et al. Supercapacitor performance of ammonia hydrothermal modified coal based porous carbon [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 105-114.



Key words: supercapacitor; coal-based porous carbon; ammonia modification; nitrogen doping; electrochemical performance

0 引言

双电层超级电容器是一类绿色环保、循环寿命长且功率密度高的电化学储能器件^[1-2]。研究最多且最便宜的双电层电容器电极材料是具有较高比表面积的活性炭（简称“电容炭”），其孔径分布、表面特性以及结构的无序度等是影响其比电容、倍率性能和循环稳定性等电化学性能的重要因素^[3-4]。N 原子掺杂不仅能够通过改善多孔炭表面润湿性和导电性来提高比电容，同时还能通过诱导法拉第氧化还原反应提供额外的赝电容^[5]，是提高超级电容器性能的有效方法。掺入的氮元素分为化学氮（如氨基或酰胺基等）和结构氮（如吡啶/吡咯/石墨氮和氮氧化物等），但化学氮在高温下易分解，稳定性较差，最终成功掺入碳结构单元中的多为结构氮^[6]。

常用的氮掺杂方式是原位掺杂和后处理掺杂^[7-9]。WANG 等^[10]通过对碱木质素、三聚氰胺和 KCl 共炭化，原位合成了一种高氮原子数分数（4.5%）的多孔炭，三电极体系下 0.5 A/g 时具有 245 F/g 的比电容。虽然掺氮量较高，但原位掺杂多孔炭的孔隙结构通常难以调控^[11]。与之相比，后处理法操作较为简单，且适用于对大多数炭材料进行改性^[12-13]。SYLLA 等^[14]先用花生壳制备活性炭，再用三聚氰胺进行氮掺杂，所得氮掺杂多孔炭（3.2%）在 1 A/g 时比电容达到 216 F/g，与掺氮前比提高了 30%。MOYSEOWICZ 等^[15]以氨水为氮源水热处理活性炭，所得 N 掺杂炭材料在 0.2 A/g 时比电容为 291 F/g，20 A/g 时比电容为 267 F/g，相比于未掺氮活性炭倍率性能显著提高（91.8% vs 66.8%）。

目前关于合成含氮电容炭的大量研究所用基体多为生物质炭、石墨烯或碳纳米管等材料^[16-18]。煤炭及其族组分由于其高碳含量、缩合芳香结构及显著的经济性，作为生产电容炭的前驱体具有独特优势^[19]。然而，以传统煤基炭材料为掺氮对象的研究较少，掺氮手段也少有用温和的水热处理法，缺少氨水水热改性对煤基电容炭电化学性能影响规律的研究。笔者以山西炼焦煤重质组为前驱体，KOH 为活化剂制备多孔炭，然后以氨水为氮源，对多孔炭进行氨水水热处理制备掺氮活性炭，探究氨水添加量对电容炭微观结构的影响，并分析微观结构与电化学性能的关系，以期为煤基电容炭的大规模制备和实际应用，实现煤炭的高附加值利用提供有益探索。

1 试验部分

1.1 重质组制备

称取 200 g 粒度小于 0.074 mm 的山西炼焦煤精煤，加入 20 L 二硫化碳/N-甲基-2 吡咯烷酮（CS₂/NMP）混合溶剂在机械搅拌下萃取 1 h，萃取液经低温冷冻离心机离心分离，得到的残渣用去离子水洗涤，然后于 80 ℃ 真空干燥 12 h，获得重质组（HC）。对煤重质组根据 GB/T 212—2008 进行工业分析，采用元素分析仪（Vario MACRO CVBE, Elementar）测定 C、H、N、S 含量，差减法计算 O 含量。工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 煤重质组的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of HC from cleaned coking coal

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf} *	N _{daf}	S _{t,d}
HC	0	9.68	23.15	76.85	89.16	4.79	1.68	1.85	2.52

注：*：差减法。

1.2 改性多孔炭制备

取 1 g HC 与 4 g KOH 混合，于振动球磨机中球磨 5 min 后将所得混合物转移至陶瓷坩埚中，并置于管式炉中在流速为 50 mL/min 的氮气气氛下高温炭化活化，升温速率 5 ℃/min，活化温度为 700 ℃，活化时间 1 h，待产物自然冷却后依次经 1 mol/L 盐酸酸洗和去离子水水洗至中性后，于 105 ℃ 下干燥 12 h，得到的活性炭以 AHC 表示。

对 AHC 用氨水进行改性处理：取 0.5 g AHC 于 35 mL 去离子水中，再分别添加 4、8、12 mL 的氨水（质量分数为 25%），搅拌混合，然后将混合物转至 100 mL 水热釜中，在烘箱内 180 ℃ 水热 9 h，自然冷却后所得产物用去离子水洗至中性，并于 105 ℃ 下干燥 12 h，得到氨水改性多孔炭，用 AHC-NX 表示（X 为氨水添加量，mL）。

1.3 多孔炭表征

采用金埃谱公司的比表面积及孔径分析仪（V-Sorb 4800TP）在 -196 ℃ 对活性炭样品进行氮气吸附脱附测试。测试前，样品在 300 ℃ 下进行 10 h 的抽真空预处理。采用 Bunauer-Emmett-Teller（BET）方法计算比表面积（S_{BET}），用非定域密度泛函理论模型（NLDFT）分析孔径分布。采用傅里叶红外光谱仪（Nicolet, NICOLET is5）分析样品的官能团

组成。采用场发射扫描电子显微镜 (Tescan, MAIA3 LMH) 观察样品的微观形貌与结构。采用拉曼光谱 (Bruker, Sentrtra) 表征样品的无序化程度。采用赛默飞公司的 X 射线光电能谱 (ESCALAB 250Xi) 分析材料的表面性质, 使用单色 Al K α X 射线源。测试结果根据 C1s 信号 (284.8 eV) 进行校正。采用 JC2000D1 型接触角测量仪评估样品表面的润湿性。将多孔炭粉末与聚四氟乙烯 (质量比为 94 : 6) 均匀混合后在 10 MP 条件下压片, 然后于压片表面滴 1 滴约 2 μ L 的去离子水, 150 ms/幅快拍连续记录水滴落到材料表面前后 10 s 内的状态, 寻找水滴刚接触材料表面时图像进行接触角测量。

1.4 电极制备及电化学性能测试

将制备的多孔炭、乙炔黑和 60% 的聚四氟乙烯乳液以 85 : 10 : 5 的质量比充分混合, 取约 2 mg 的混合物料在 5 MPa 下压成直径为 8 mm 的炭薄片, 并在相同的压力下将炭片压在直径 15 mm 的泡沫镍集流体上, 制成多孔炭电极片。

采用荷兰的 Ivium Vertex 电化学工作站对材料进行电化学性能测试。三电极系统下, 参比电极和对电极分别为饱和甘汞电极和铂电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 在 25 $^{\circ}$ C 下分别在 5 ~ 100 mV/s 扫速和 1 ~ 20 A/g 电流密度下测试单个电极材料的循环伏安 (CV) 性能和恒电流充放电 (GCD) 性能, 在 0.01 ~ 100 kHz 频率和 10 mV/s 振幅下测试电化学阻抗 (EIS) 性能。三电极体系下电极材料质量比电容 (C_m , F/g) 计算公式如下:

$$C_m = I\Delta t / (m_1\Delta V) \quad (1)$$

式中: I 为充放电的额定电流, A; Δt 为不含电压降的放电时间, s; m_1 为工作电极中活性物质的质量, g; ΔV 为不含电压降的电位差, V。

二电极条件下, 用电化学工作站测试封装好的 CR2032 纽扣电池, 用于计算能量密度 (E , Wh/kg) 与功率密度 (P , W/kg); 用 LAND 电池测试系统 (CT2001A) 分析循环稳定性。工作电极 2 个活性物质质量相近的多孔炭电极片, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 隔膜为聚四氟乙烯。二电极体系下单个电极的质量比电容 (C_{sm} , F/g)、能量密度、功率密度的计算公式如下:

$$C_{sm} = 2I\Delta t / (m_2\Delta V) \quad (2)$$

$$E = C_{sm}\Delta V^2 / (2 \times 4 \times 3.6) \quad (3)$$

$$P = 3600E / \Delta t \quad (4)$$

式中: m_2 为 2 个电极上活性物质质量和的平均值, g。

2 结果与讨论

2.1 多孔炭微观结构分析

2.1.1 形貌分析

图 1 为 AHC 和不同氨水添加量改性多孔炭的 SEM 图。可以看出未改性多孔炭表面含有大量的圆形中大孔以及堆叠的纹理痕迹, 圆形孔隙主要由 KOH 刻蚀以及活化过程中产生的 H_2 、CO 等逸出所形成^[20]。氨水水热改性后, 原炭样表面的平整结构和圆形中大孔结构被破坏, 出现了不规则深浅坑结构和纳米裂隙孔结构。

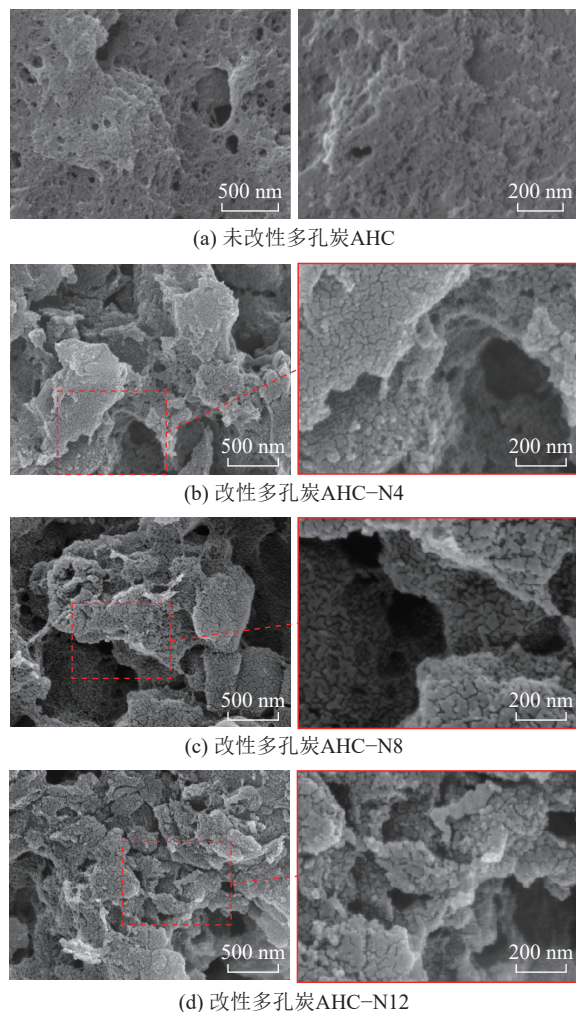


图 1 多孔炭的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of porous carbons

当氨水添加量 4 mL 时, AHC-N4 表面的深浅坑洞并不完全通透, 坑内外可以看到“孔中带孔”的嵌套孔结构, 表面的纳米裂隙孔孔宽为 5 nm 左右。随着氨水添加量的增多, AHC-N8 的蠕虫状纳米裂隙孔少量被扩宽至 10 nm 左右。弯弯曲曲的无序纳米裂隙介孔的增多和增大可以在大电流下的快速充放电下更好地起到电解质离子运输作用。

当氨水添加量为 12 mL 时, AHC-N12 的表面纳米裂隙孔仍然存在, 但破碎程度却比 AHC-N4 和 AHC-N8 要大得多, 像是很多大小碎屑堆叠在一起, 不仅遮掩了部分纳米裂隙孔, 还使得交联的三维“孔中带孔”结构也变得模糊不清, 这可能是氨水添加量增加产生较强腐蚀作用使得坑洞坍塌, 孔结构被破坏。

2.1.2 孔结构分析

图 2 为改性前后多孔炭的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。

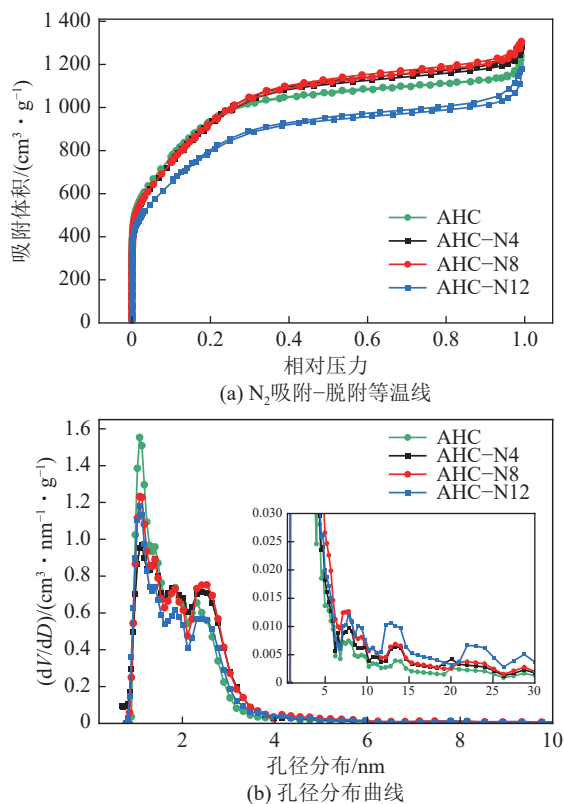


图 2 多孔炭的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of porous carbons

由图 2a 可知, 各多孔炭的吸脱附等温线类型均为 I 型和 IV 型的结合^[21]。当相对压力 P/P_0 较低时, 所有样品的 N_2 吸附量急剧增加, 此为微孔填

充所致。当相对压力 $P/P_0 > 0.4$ 后, 改性多孔炭均出现了明显的 H_4 型回滞环, 说明改性后多孔炭表面具有更多的中孔。在 P/P_0 为 0.9 ~ 1.0 处, AHC-N12 等温曲线表现出较大的氮气吸附增幅, 表明该样品的中大孔结构较多。

由图 2b 和表 2 可以看出, 与 AHC 相比, 改性后多孔炭的比表面积、孔容和微-中孔占比等都出现了不同程度的变化, 说明氨水改性对多孔炭的孔结构也有一定的影响。其中 AHC-N4 和 AHC-N8 的比表面积与改性前相比变化很小, 但中孔占比和总孔容却都有一定幅度的提升, 其中以 AHC-N8 的中孔更多。随着氨水添加量增加, AHC-N12 的中孔占比更高, 同时其比表面积和总孔容出现了大幅下降。

以上结果说明, 适量的氨水添加对多孔炭具有一定的扩孔和微-中孔转化作用, 而氨水添加量过多时, 加剧的扩孔作用会对多孔炭孔隙结构造成破坏, 使得更多微孔坍塌形成大而杂乱孔通道, 这与 SEM 图结果一致。

2.1.3 FTIR 和 Raman 光谱分析

改性前后多孔炭的红外和拉曼光谱如图 3 所示。由图 3a 可以看出, 改性后多孔炭的羧基 $C=O$ 双键峰 (1705 cm^{-1}) 峰强明显减弱, 在氨水添加量为 8 mL 和 12 mL 时也观察不到明显的醚、酯等 $C-O$ 伸缩振动峰 (1080 cm^{-1} 和 1042 cm^{-1}), 说明氨水水热改性会减少酸性官能团的含量, 这可能是因为氨水中的碱性基团与多孔炭中的酸性基团在加热高压的条件下发生中和反应所导致。除此之外, 改性前羰基 $C=O$ 双键伸缩振动峰 (1622 cm^{-1}) 和 $C-N$ 峰 (1387 cm^{-1}) 并不明显, 随着氨水添加量的增加两处峰强度逐渐增强, 说明氨水改性可增加多孔炭中羰基和含氮官能团的含量。

图 3b 中 D 峰 (1343 cm^{-1} 处) 和 G 峰 (1583 cm^{-1} 处) 的强度比 (I_D/I_G) 可以反映多孔炭的无序化程度和石墨化程度之比^[22], I_D/I_G 越大, 表明多孔炭无序化程度越高而石墨化程度降低。无序度高的多孔炭可以产生更高的比电容^[4], 同时高度的无定形碳

表 2 多孔炭的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of porous carbons

样品	^a $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	^b $V_t/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	^c $V_{\text{mic}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	^d $V_{\text{mes}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	^e D_{ap}/nm	$(V_{\text{mic}}/V_t)/\%$	$(V_{\text{mes}}/V_t)/\%$
AHC	3 438	1.92	1.43	0.39	2.23	74.4	20.23
AHC-N4	3 418	1.98	1.45	0.41	2.32	73.29	20.51
AHC-N8	3 428	2.02	1.42	0.46	2.36	70.2	22.87
AHC-N12	2 941	1.83	1.20	0.49	2.48	65.86	27.07

注: a: 通过 BET 模型计算; b: 在 $P/P_0=0.99$ 时计算得到; c: 通过 T-plot 模型计算; d: 通过 BJH 模型计算; e: $D_{\text{ap}}=4V_t/S_{\text{BET}}$ 。

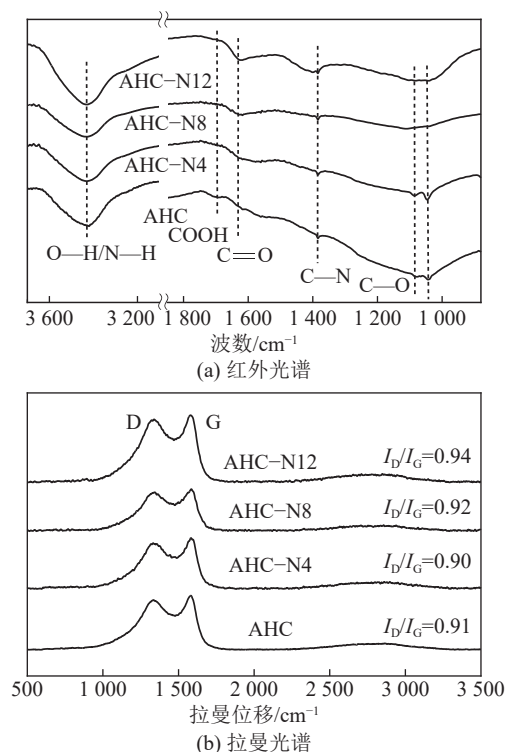


图3 多孔炭的FTIR和Raman谱图

Fig. 3 FTIR and Raman spectra of porous carbons

可以提高材料表面的亲水性和润湿性。计算可知AHC、AHC-N4、AHC-N8和AHC-N12的 I_D/I_G 值分别为0.91、0.90、0.92以及0.94,说明氨水添加量较低时,AHC-N4的石墨化程度略有升高,缺陷程度有所下降,这可能是由于氨水的水热作用促进了多孔炭的芳香化。随着氨水添加量的逐渐增多,改性活性炭样品的 I_D/I_G 值逐渐升高,说明氨水添加量增加会导致多孔炭产生更多的结构缺陷和紊乱,这可能是由于氨水的腐蚀以及N掺杂量的逐渐增加导致^[23-24]。

2.1.4 XPS分析

改性前后多孔炭的表面元素组成见表3。与AHC相比,3种改性活性炭的N含量显著增加,并随着氨水添加量的增加而增加,AHC-N8和AHC-N12的N原子数分数分别为2.65%和3.26%。为了进一

步研究多孔炭表面化学键状态,分别对高分辨C1s、O1s和N1s谱进行分峰拟合,如图4所示。由图4a可以看出改性后3种多孔炭表面具有5种含碳特征峰,分别位于284.76~284.78 eV(C—C)、285.64~285.73 eV(C—N)、286.35~286.71 eV(C—O)、288.19~288.40 eV(C=O)、和290.91~291.22 eV(芳香环中的 $\pi-\pi^*$)处^[25]。与未改性活性炭相比,C—N峰的出现表明多孔炭表面N原子的成功掺杂。改性前AHC在结合能为289.50 eV处的分峰对应为羧基(O=C—O)的特征峰^[26],改性后此分峰消失表明羧基的含量极低。

图4b O1s分峰拟合谱图中,除去表面吸附的H₂O(536.00~536.44 eV)和O₂(538.40~538.70 eV)之外,改性前后多孔炭表面均包含3种特征峰,分别对应为醛酮或酰胺中的羰基氧(C=O)(531.52~531.81 eV)、羟基或醚类基团中的氧(C—O—H/C—O—C)(532.88~533.11 eV)以及羧基或酯类基团中碳氧单键的氧(O=C—O)(534.07~534.50 eV)^[27]。可以看出氨水改性后活性炭表面的羰基和羟基含量增加,而羧基或酯类物质的含量降低,这与红外分析的结果是一致的。

由图4c可知,改性前多孔炭N 1s谱图可分为2个峰,分别为结合能400.13 eV的吡咯氮(N-5)和401.71 eV的石墨氮(N-Q)。改性后多孔炭表面增加至5个含氮特征峰,分别为结合能在398.82~399.00 eV的吡啶氮(N-6)、400.16~400.21 eV的吡咯氮(N-5)、401.62~401.75 eV的石墨氮(N-Q)、403.00~403.52 eV的氮氧化物(N-O)以及405.16~405.50 eV的吸附N₂^[28]。

通过计算N1s分峰后各基团的峰面积,得到不同结构氮的相对丰度,列于表3中。随着氨水添加量的增加,N-5相对丰度逐渐减少,N-6出现先减少后增多的趋势,N-Q和N-O相对丰度逐渐增多,说明多孔炭表面氮结构受氨水添加量影响很大,氨水量较多时有利于N-Q和N-O的形成,而氨水量较少时有利于N-5和N-6的形成。研究表

表3 多孔炭表面元素组成及不同结构氮相对丰度

Table 3 Surface elemental composition and relative abundance of different types of nitrogen in porous carbons

样品	$x(\text{C})/\%$	$x(\text{O})/\%$	$x(\text{S})/\%$	$x(\text{N})/\%$	不同结构氮的相对丰度/%				
					N-6	N-5	N-Q	N-O	N ₂
AHC	91.02	8.03	0.29	0.66	—	66.48	33.52	—	—
AHC-N4	88.85	8.35	0.14	2.65	16.42	56.5	14.74	6.62	5.72
AHC-N8	90.54	6.46	0.17	2.83	15.97	52.38	16.83	8.62	6.2
AHC-N12	84.14	12.46	0.14	3.26	21.23	46.19	20.63	8.99	2.96

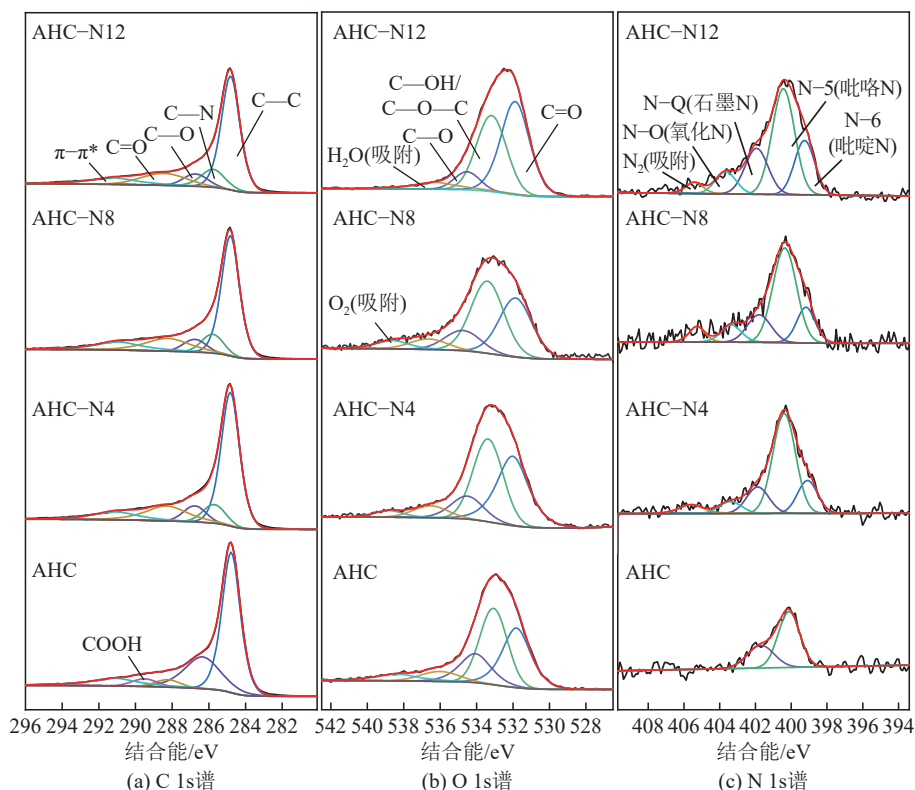


图 4 多孔炭的 XPS 高分辨谱图

Fig. 4 XPS high-resolution spectra of porous carbons

明, N-5 和 N-6 可增加电解质/电极界面储存的总电荷量和表面润湿性, 并可产生额外的赝电容, 从而提高材料的比电容^[29-30]。N-Q 和 N-O 可以通过增加电子转移速率提高电极材料的导电性。

2.1.5 接触角分析

改性前后多孔炭的水接触角测试结果如图 5 所示。随着氨水添加量的增加, 多孔炭的接触角逐渐减小, 由 AHC 的 98.64° 降低到 AHC-N12 的 85.10°, 说明水热掺氮对于材料亲水性的提高有明显的积极效果。由前面的 FTIR 和 XPS 表征可知, 氨水水热改性增加了多孔炭表面的 C=O、N-5 和 N-6 等含氧和含氮极性官能团, 提高了与水的结合能力, 改善了多孔炭对水的润湿性。

2.2 多孔炭电化学性能分析

在三电极体系, 6 mol/L 的 KOH 电解液中测试了改性前后多孔炭的电化学性能。如图 6a 所示, 改性前后多孔炭的 CV 曲线均呈现类矩形, 说明其主要由双电层电容控制^[31]。AHC-N4 和 AHC-N8 的 CV 曲线在 -0.9 ~ -0.6 V 电压区间内略微隆起, 表现出较明显的赝电容特征^[32]。

图 6b 中改性前后多孔炭的 GCD 曲线为对称的等腰三角形, 具有典型的双电层电容特性^[31], 同时因赝电容的存在曲线有小幅弯曲变形。通过放电曲线根据式 (1) 计算出在 1 A/g 的电流密度下, 各多

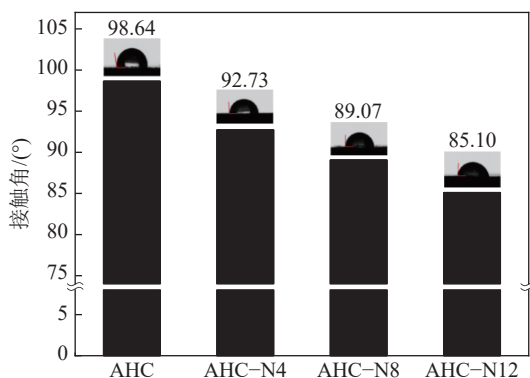


图 5 多孔炭的水接触角

Fig. 5 Water contact angle of porous carbons

孔炭的比电容分别为 351.3 F/g (AHC-N8) > 347.2 F/g (AHC-N4) > 327 F/g (AHC) > 268.8 F/g (AHC-N12)。可以看出, AHC-N4 和 AHC-N8 有效的氮掺杂以及合理的孔结构分布使其电化学性能得到良好的提升, 其中 AHC-N8 的比电容最高, 是因为在形成纳米裂隙介孔以及掺杂了一定氮原子的基础上, AHC-N8 具有较大的中孔孔容和较高的无序度, 对于电荷的储存和离子传输过程更为有利。然而当氨水添加量过多时, AHC-N12 的比表面积和孔容大幅度降低, 使材料的电化学性能降低。

图 6c 为改性前后多孔炭在 1 ~ 20 A/g 的比电容。随着电流密度增加, 各样品的比电容出现不同

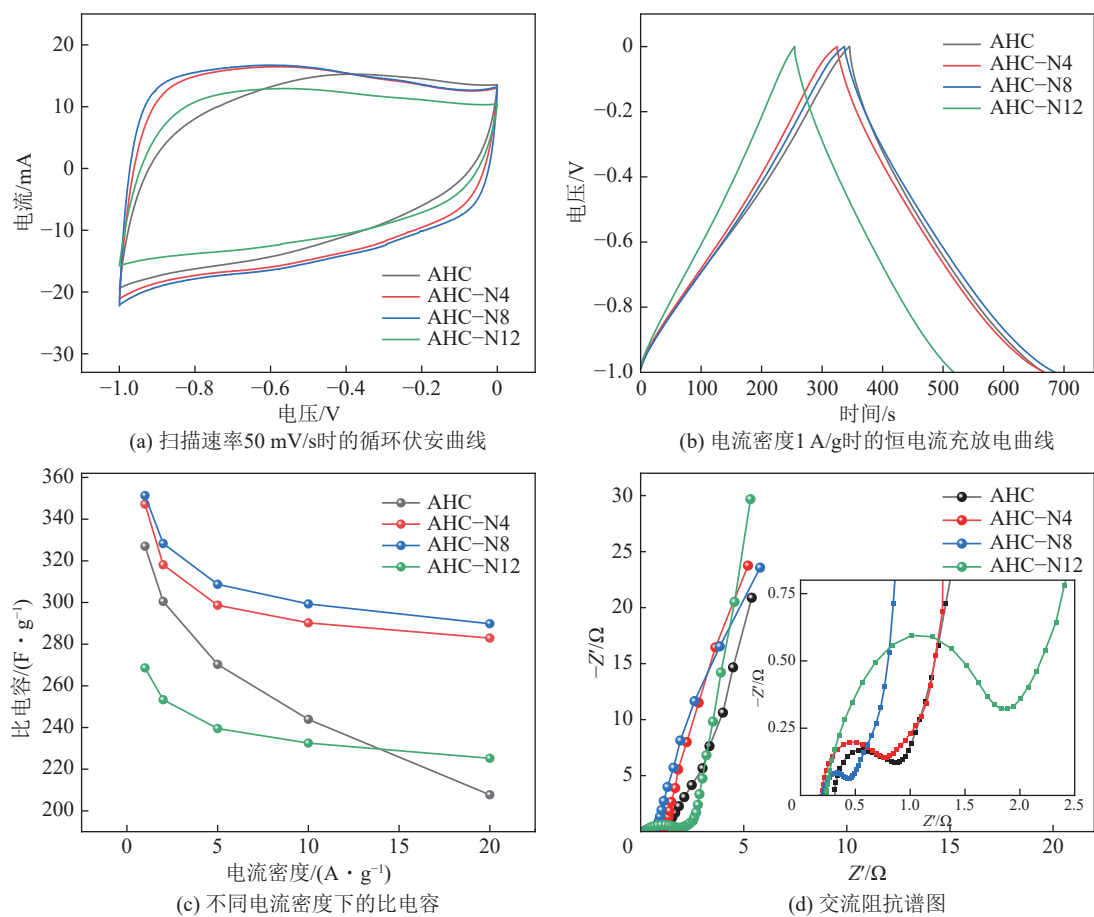


图6 多孔炭在三电极体系的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of porous carbons in a three-electrode system

程度的下降,展现出不同的倍率性能。其中,AHC的比电容下降幅度最大,电容保有率仅为63.5%(AHC);AHC-N8在各电流密度下的比电容均为最高,在20 A/g时比电容达289.8 F/g,电容保有率为82%;AHC-N12尽管在低电流密度下比电容小于其他3个样品,在20 A/g时比电容反超AHC,显示出较高的电容保有率(84%)。可以看出,氨水改性能很好地改善多孔炭的倍率性能,这是因为改性后多孔炭的纳米裂隙孔发育更好,中孔占比逐渐增大,使得电解液离子在多孔炭电极材料中的扩散阻力减小,促进了大电流密度下电解液离子在电极材料中的快速传递。

图6d交流阻抗Nyquist图中高频区的半圆直径与电荷转移电阻(R_{ct})成正比^[33],半圆曲线与X-轴的交点代表等效串联内阻 R_{Es} (由电极的本征电阻、电极与集流体间的接触电阻以及电极与电解质间的界面电阻组成)。可以明显看出3种掺氮多孔炭的 R_{Es} 降低,说明将氮原子掺入到碳基体中,可在多孔炭电极表面产生丰富的电化学活性位点,为离子动力学提供电极和电解质之间良好的界面接触。此外,AHC-N8的 R_{ct} 也显著降低,进一步说

明了AHC-N8具有更为合理有序的微中孔孔结构分布和导电网络结构,使得电极上的电荷转移速度更快;而AHC-N12的电荷转移电阻最大,可能是因为过多的氮掺杂使石墨化程度变低,导电性能降低。

低频区的直线表示电解质离子的扩散电阻^[34],直线斜率越大,材料越接近理想的电容性能。可以看出,改性后样品的直线斜率较改性前增加,说明改性后多孔炭具有较小的离子扩散电阻,这与其其中孔比例增多有关。其中,AHC-N12孔结构中用于电解质离子运输的大中孔占比最多,其电解质离子扩散电阻最低,对应的低频区的直线斜率最大,但因其总体上比表面积及微孔较少的限制,电化学性能并不理想。

为进一步探究AHC-N8的电化学性能,将其组装成对称超级电容器进行两电极电化学测试,并与未改性AHC进行对比。图7a可以看出,在电流密度1 A/g时,AHC-N8组成的对称电容器功率密度为462.6 W/kg,相应能量密度为7.6 Wh/kg,与AHC(相同条件下功率密度为437.0 W/kg,能量密度为4.7 Wh/kg)相比有大幅度的提高。图7b中,AHC-N8和AHC在10 A/g电流密度下循环充放电

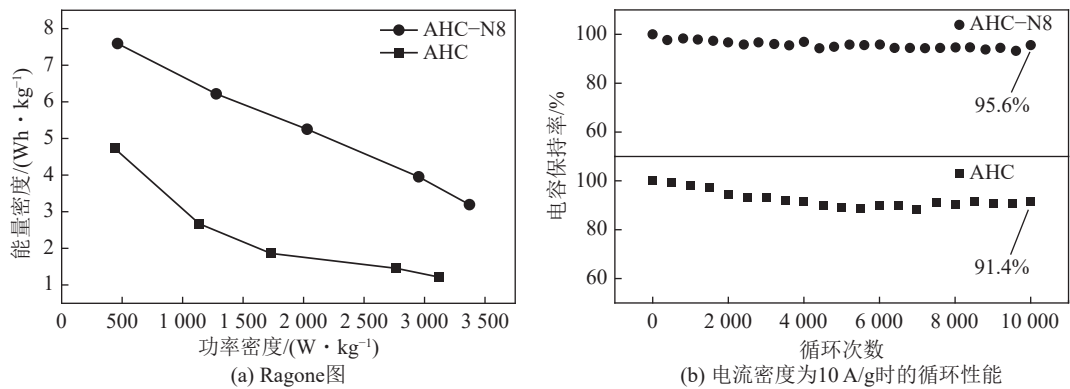


图 7 多孔炭在二电极体系的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of porous carbons in a two-electrode system

10 000 次后，电容保持率分别为 95.6% 和 91.4%，证明氨水改性后多孔炭的循环稳定性也得到了明显的提升。

表 4 为 AHC-N8 与文献报道的氮原子掺杂炭材

料的电化学性能对比，结果显示了本文中的炭材料与其他生物质基/煤基多孔炭在比电容、倍率性能和循环性能方面的优越性，说明氨水氮掺杂改性煤基电容炭具有潜在的应用前景。

表 4 与已报道氮原子掺杂炭材料的电化学性能对比

Table 4 Comparison of the electrochemical properties with reported nitrogen-doped carbon materials

多孔炭材料	^a 比电容/(F·g ⁻¹)	^a 倍率性能/%	循环性能/%
Nahor种子壳基尿素掺氮 ^[18]	210(1 A/g)	80.3 (1~5 A/g)	<80 ^a (2 A/g循环1 000次)
马勃孢子基氮硫自掺杂 ^[22]	285(0.5 A/g)	57.7 (0.5~10 A/g)	88.8 ^b (5 A/g循环5 000次)
椴木废渣基氨水掺氮 ^[35]	223.5(0.5 A/g)	71.71 (0.5~5 A/g)	93 ^a (5 A/g时循环5 000次)
甘蔗渣基聚丙烯酰胺掺氮 ^[36]	241(0.5 A/g)	66.8 (0.5~10 A/g)	93.9 ^b (5 A/g循环5 000次)
煤基g-C ₃ N ₄ 掺氮 ^[37]	302.0(1 A/g)	81.0 (1~20 A/g)	88 ^b (5 A/g循环10 000次)
煤基三聚氰胺掺氮 ^[38]	313.0(1 A/g)	68.4 (1~20 A/g)	93.7 ^b (10 A/g循环10 000次)
煤基氨水掺氮 (本文)	351.3(1 A/g)	82.0 (1~20 A/g)	95.6 ^b (10 A/g循环10 000次)

注：^a表示三电极测试，^b表示二电极测试，电化学测试所用电解液均为KOH。

3 结 论

1) 以山西炼焦煤重质组为碳源，通过 KOH 活化以及氨水水热法改性，成功制备出氮掺杂多孔炭。氨水添加量对多孔炭的表面化学及孔结构影响很大，随着氨水添加量的增加，掺入的表面氮含量由初始的 0.66% 增加至 3.26%，且出现明显的纳米裂隙介孔结构，中孔占比由初始的 20.23% 增加至 27.07%，BET 比表面积先增加后减少。

2) 与其他掺杂和未掺杂多孔炭电极相比，AHC-N8 表现出更好的电化学性能。在三电极条件下 AHC-N8 的比电容在 1 A/g 电流密度下可达 351.3 F/g，20 A/g 时可达 289.8 F/g，与未改性 AHC 相比，倍率性能由 63.5% 提高至 82%。将其组装成对称超级电容器，在 1 A/g 电流密度下功率密度和能量密度

别达到 462.6 W/kg 和 7.6 Wh/kg，10 A/g 下循环充放电 10 000 次后比电容保持率为 95.6%，显示出优异的循环稳定性。

3) AHC-N8 突出的电化学性能，是因为其高比表面积 (3 428 m²/g) 和丰富的微孔占比 (70.20%) 为电解质离子提供了大量的有效储存位点，同时合适的中孔占比 (22.87%) 及其表面较高的氮元素掺杂 (2.83%) 减小了电解质离子在电极材料内部的快速运输和扩散的阻力。本研究证明氨水水热改性煤基多孔炭用于超级电容器电极材料具有潜在应用价值。

参考文献 (References) :

[1] 李振, 尚颖泽, 朱张磊, 等. 煤基碳材料的制备与电化学储能应用 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(5): 99-117.

- LI Zhen, SHANG Yinze, ZHU Zhanglei, et al. Preparation and electrochemical energy storage application of coal-based carbon material[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(5): 99–117.
- [2] DONG D, XIAO Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144441.
- [3] 孔庆强, 黄显虹, 王振兵, 等. 超级电容器用活性炭国产化关键化学与化工问题 [J]. *化工进展*, 2021, 40(9): 5088–5096.
KONG Qingqiang, HUANG Xianhong, WANG Zhenbing, et al. Key chemistry and chemical engineering issues in the localization of active carbon for supercapacitor[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(9): 5088–5096.
- [4] LIU X Y, LYU D X, MERLET C, et al. Structural disorder determines capacitance in nanoporous carbons[J]. *Science*, 2024, 384(6693): 321–325.
- [5] LI K, NAN D H, LI Z Y, et al. Preparation and optimization of nitrogen-doped porous carbon derived from bio-oil distillation residue for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 57: 106219.
- [6] WAN Z H, SUN Y Q, TSANG D C W, et al. Customised fabrication of nitrogen-doped biochar for environmental and energy applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126136.
- [7] JIANG Q, CAI Y Q, SANG X M, et al. Nitrogen-doped carbon materials As supercapacitor electrodes: A mini review[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(12): 10542–10559.
- [8] XU Z F, CHEN J L, ZHANG X, et al. Template-free preparation of nitrogen-doped activated carbon with porous architecture for high-performance supercapacitors[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 276: 280–291.
- [9] DJANDJA O S, DESSIE W, HUANG Z, et al. Activated nitrogen-doped porous carbon from organic solid waste to energy storage materials: Pore structure forming and N-doping paths from recent methods[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 98: 113181.
- [10] WANG S, FENG J F, PAN H. Facile preparation of nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from lignin with KCl for supercapacitors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129622.
- [11] 杨勇, 王言, 蓝国钧, 等. 氮掺杂多孔炭材料的制备及在多相催化中的应用 [J]. *化学通报*, 2016, 79(10): 905–913.
YANG Yong, WANG Yan, LAN Guojun, et al. Preparation of nitrogen doped porous carbon materials and their application in heterogeneous catalysis[J]. *Chemistry*, 2016, 79(10): 905–913.
- [12] 王幼琪, 蒋文武, 沈培智. 水热法制备掺氮活性炭及其电化学性能研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42(11): 150–154.
WANG Youqi, JIANG Wenwu, SHEN Peizhi. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped activated carbon and study on its electrochemical properties[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(11): 150–154.
- [13] CHEN J L, LIN Y T, LIU J L, et al. Outstanding supercapacitor performance of nitrogen-doped activated carbon derived from shaddock peel[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 39: 102640.
- [14] SYLLA N F, NDIAYE N M, NGOM B D, et al. Ex-situ nitrogen-doped porous carbons as electrode materials for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 332–345.
- [15] MOYSEOWICZ A, GONZÁLEZ Z, MELENDI-ESPINA S, et al. Hydrothermal nitrogen doping of anthracene oil-derived activated carbons for wide voltage asymmetric capacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60: 106704.
- [16] RASHIDI N A, YUSUP S. Recent methodological trends in nitrogen-functionalized activated carbon production towards the gravimetric capacitance: A mini review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101757.
- [17] RAJ C J, RAJESH M, MANIKANDAN R, et al. High electrochemical capacitor performance of oxygen and nitrogen enriched activated carbon derived from the pyrolysis and activation of squid gladius chitin[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 386: 66–76.
- [18] ZIMIK M, SARMAH S, KAKATI B K, et al. Pyrolytic conversion of *Mesua ferrea* testa to nitrogen-doped porous carbon for supercapacitor applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 180: 113017.
- [19] WANG X, QIN Z H, YANG X Q, et al. Self-template synthesis of hierarchical porous carbon for supercapacitors based on bituminous coal[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(2): 2116–2125.
- [20] 邢宝林, 谌伦建, 张传祥, 等. KOH 活化法制备褐煤基活性炭的活化机理研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2014, 43(6): 1038–1045.
XING Baolin, CHEN Lunjian, ZHANG Chuanxiang, et al. Activation mechanism of lignite-based activated carbon prepared by KOH activation[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2014, 43(6): 1038–1045.
- [21] GOPALAKRISHNAN A, RAJU T D, BADHULIKA S. Green synthesis of nitrogen, sulfur-co-doped worm-like hierarchical porous carbon derived from ginger for outstanding supercapacitor performance[J]. *Carbon*, 2020, 168: 209–219.
- [22] SHANG M G, ZHANG J, LIU X C, et al. N, S self-doped hollow-sphere porous carbon derived from puffball spores for high performance supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148697.
- [23] 刘慧平, 杨懿, 李云鹏, 等. 掺杂时间对水热法制备氮掺杂还原氧化石墨烯的影响研究 [J]. *武汉理工大学学报*, 2024, 46(2): 13–20, 27.
LIU Huiping, YANG Yi, LI Yunpeng, et al. Hydrothermal preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its properties as a function of doping time[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2024, 46(2): 13–20, 27.
- [24] YANG X X, ZHENG X C, YAN Z H, et al. Construction and preparation of nitrogen-doped porous carbon material based on waste biomass for lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(33): 17267–17281.
- [25] WANG Y H, LIU R N, TIAN Y D, et al. Heteroatoms-doped hierarchical porous carbon derived from chitin for flexible all-solid-state symmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123263.
- [26] DAS B, KUNDU R, CHAKRAVARTY S. Preparation and characterization of graphene oxide from coal[J]. *Materials Chemistry and*

- Physics, 2022, 290: 126597.
- [27] FU F B, YANG D J, ZHANG W L, et al. Green self-assembly synthesis of porous lignin-derived carbon quasi-nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123721.
- [28] SHI M X, HONG X Y, LIU C, et al. Green double organic salt activation strategy for one-step synthesis of N-doped 3D hierarchical porous carbon for capacitive deionization[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139764.
- [29] LIANG X D, LIU R N, WU X L. Biomass waste derived functionalized hierarchical porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitances for supercapacitors[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 310: 110659.
- [30] ZHAO F, SONG F X, CHEN Q L. Nitrogen/sulfur codoped FCC-slurry-based porous carbon materials in symmetric supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2021, 561: 150063.
- [31] SHANG Z, AN X Y, ZHANG H, et al. Houttuynia-derived nitrogen-doped hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitor[J]. Carbon, 2020, 161: 62–70.
- [32] COSTENTIN C, PORTER T R, SAVÉANT J M. How do pseudocapacitors store energy? theoretical analysis and experimental illustration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 8649–8658.
- [33] XIN X P, KANG H Q, FENG J G, et al. A novel Sol-gel strategy for N, P dual-doped mesoporous carbon with high specific capacitance and energy density for advanced supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124710.
- [34] BI H H, HE X J, ZHANG H F, et al. N, P Co-doped hierarchical porous carbon from rapeseed cake with enhanced supercapacitance[J]. Renewable Energy, 2021, 170: 188–196.
- [35] 程存喜, 刘琴, 杨凤娟. 氮掺杂分级孔炭的特性调控及对超级电容器电化学性能的影响 [J]. 微纳电子技术, 2022, 59(7): 636–643.
- CHENG Cunxi, LIU Qin, YANG Fengjuan. Characteristic regulation of nitrogen-doped hierarchical-structured porous carbon and influence on electrochemical performance of supercapacitors[J]. Micronanoelectronic Technology, 2022, 59(7): 636–643.
- [36] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154116.
- [37] CAI L M, ZHANG Y Z, MA R, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from coal for high-performance supercapacitor[J]. Molecules, 2023, 28(9): 3660.
- [38] DONG D, ZHANG Y S, XIAO Y, et al. High performance aqueous supercapacitor based on nitrogen-doped coal-based activated carbon electrode materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 580: 77–87.