

## 钾铁协同活化煤基多孔炭的制备及其电化学性能

张浩然, 姚素玲, 董宪姝, 付元鹏, 樊玉萍

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**以晋城无烟煤为研究对象,并以绿色无污染的高铁酸钾( $K_2FeO_4$ )作为活化剂,其中钾基物质作为活化造孔剂,铁基物质催化石墨化,通过一次活化获得了孔隙丰富且具有一定的石墨微晶结构的电容器用煤基多孔炭。研究了较佳的活化温度与药剂用量,并通过扫描电镜、氮吸附测试、Raman光谱、XRD等手段对典型样品的理化结构进行了分析,评价了其电化学储能特性。在此基础上,尝试探究N、P元素掺杂对多孔炭的结构及电化学性能的影响。结果表明,在 $K_2FeO_4$ 一步化学活化过程中,多孔炭孔隙结构由极微孔向微孔和分级孔演变,炭微晶由无定形向石墨化结构演变;当煤与 $K_2FeO_4$ 按质量1:1,活化温度为900℃时,多孔炭的比表面积达到1 220.82 m<sup>2</sup>/g;在0.5 A/g电流密度时,其电容值为149.47 F/g,即使在10 A/g高电流密度时,仍有77.39%的比电容保持率;掺杂N、P元素后的多孔炭电化学性能也得到一定提升,比电容可达167.45 F/g,比电容保持率提升至87.98%。该多孔炭具有价格低廉、易获取、绿色环保等优势,具备潜在的工业应用价值。

**关键词:**无烟煤;煤基多孔炭;钾铁协同活化;氮磷掺杂;电极材料;超级电容器

doi:10.12476/kczhly.202403210109

中图分类号:TD985 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2025)04-0165-10

**引用格式:**张浩然,姚素玲,董宪姝,等.钾铁协同活化煤基多孔炭的制备及其电化学性能[J].矿产综合利用,2025,46(4):165-174.

ZHANG Haoran, YAO Suling, DONG Xianshu, et al. Preparation of potassium-iron co-activated coal-based porous carbon and its electrochemical performance[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 165-174.

中国是全球最大的能源生产和消费国,煤炭作为主体能源,其高质量发展至关重要,双碳目标的提出对煤炭行业转型升级与高质量发展的要求更加迫切。目前煤炭材料化成为煤炭高附加值利用的重要方向之一。超级电容器作为储能领域的重要器件,在航空、电力、汽车、可穿戴电子设备中发挥着巨大作用,其性能很大程度上取决于电极材料的优劣,而煤基多孔炭作为超级电容器用电极材料的一种廉价原料,已成为目前的研究热点<sup>[1-2]</sup>。

由煤制备多孔炭涉及两个重要问题,一是煤

种的选取,二是活化方式(药剂),目前原料的选取大多以低阶高灰煤为主,在制备多孔炭之前往往需要对低阶煤进行HF酸洗、降灰预处理等过程,使得实验具有一定的安全隐患,也有学者采用超纯煤,成本较高;活化方式大多采用传统的KOH碱活化,KOH属强碱,长期使用易对设备造成腐蚀。高铁酸钾( $K_2FeO_4$ )作为一种新兴的造孔剂,碱性相对较小,其含有的铁元素能够起到催化作用<sup>[3]</sup>,促使煤在小于1 000℃温度下就能完成部分石墨化,有助于提高多孔炭的导电性及稳定性<sup>[4-5]</sup>。

收稿日期:2024-03-21

基金项目:山西省重点研发计划(202202090301009);山西省基础研究计划项目(202103021223045)

作者简介:张浩然(1997-),男,硕士,从事煤基碳材料方面的科研工作。

通信作者:姚素玲(1969-),女,副教授,从事矿物材料方面的研究工作。

近年来,氮、磷、硫等元素对电化学性能的影响受到广泛关注,这些元素能够引起材料某些性质的改变,进而影响电化学性能。张博等<sup>[6]</sup>以木质素为原料,六对羧基苯氧基环三磷作为 N、P 掺杂药剂,制备出的氮磷掺杂多孔炭材料,在 1 A/g 电流密度下,测得比电容为 138 F/g。杨旋等<sup>[7]</sup>以木屑为原料,硫脲为硫源,磷酸三聚氰胺为氮、磷源,制备出氮磷硫三元素掺杂多孔炭材料,在电流密度为 0.5 A/g 时,比电容为 261 F/g,少量元素的掺入,是提升炭材料电化学性能的一种简便有效的方法。

本文选用灰分较低的无烟煤为原料,使用前未经任何处理,简化了工艺流程;采用  $K_2FeO_4$  为

活化剂,一步实现造孔与石墨化,探究活化温度、药剂用量对多孔炭微晶结构及电化学性能的影响,并在此基础上尝试探究 N、P 元素掺杂对煤基多孔炭的结构及电化学性能的影响,整个过程不使用任何有毒物质,符合绿色环保的理念,以低成本、工艺简单的优势,实现煤炭资源在储能领域的高效利用。

## 1 实验

### 1.1 实验原料与试剂

本文所采用的原料为晋城低灰无烟煤,其工业分析及元素分析见表 1。化学药剂  $K_2FeO_4$ 、KOH、聚磷酸铵均为分析纯。

表 1 晋城无烟煤工业分析与元素分析  
Table 1 Proximate and elemental analysis of Jincheng smokeless coal

| 工业分析/(%, ad) |      |      |       | 元素分析/(%, daf) |      |      |      |      |
|--------------|------|------|-------|---------------|------|------|------|------|
| M            | A    | V    | FC    | C             | H    | N    | St   | O    |
| 0.69         | 5.91 | 8.81 | 84.59 | 92.07         | 3.79 | 1.27 | 0.31 | 2.56 |

### 1.2 多孔炭的制备

煤样经破碎筛分后,取 0.074 mm 筛下产物,将一定量的  $K_2FeO_4$  溶于去离子水,相应质量的煤与  $K_2FeO_4$  溶液充分搅拌混合,加热至 100 ℃,使大部分水分蒸发,后将浆料转移至鼓风干燥箱,于 100 ℃ 干燥 8 h,去掉剩余水分。取适量混合物,置于刚玉瓷舟内,用管式炉在氮气气氛下加热活化 2 h,活化后的产物经酸洗水洗,60 ℃ 干燥后,得煤基多孔炭材料,用 C-X 表示(X 为活化温度),产率由式(1)计算得出:

$$\gamma = \frac{m_1}{m_2} \quad (1)$$

式中, $\gamma$ 为产率; $m_1$ 为活化前混合物的质量,g; $m_2$ 为酸洗水洗干燥后产物的质量,g。

在此基础上,以聚磷酸铵为活化剂进行二次活化,C-900 与聚磷酸铵的质量比为 1:3,于 300 ℃ 加热 2 h,后在 900 ℃ 加热 2 h,全程升温速率为 5 ℃/min,掺杂后的多孔炭命名为 NP-900。

### 1.3 材料表征

采用 MiniFlex600 X 射线衍射仪(XRD)分析多孔炭材料晶型结构;采用 Alpha300-R 型共聚焦显微激光拉曼光谱仪(Raman)对多孔炭的有序结构及石墨化程度进行分析;CLEAR 型扫描电子显微镜(SEM)分析多孔炭表面形貌;XFlash

7 型能谱仪(EDS)分析多孔炭表面元素含量;BSD-660S A3 型比表面积测试仪分析多孔炭的比表面积和孔结构,T-plot 理论分析微孔,BJH 理论分析介孔和大孔。

### 1.4 电极制备及电化学性能测试

多孔炭材料与乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按质量比为 7:2:1,研磨混合均匀,将浆料涂覆在面积为  $(1 \times 1) \text{ cm}^2$  的泡沫镍上,移入真空干燥箱,在 80 ℃ 下干燥 10 h,于 10 MPa 的压力下压 30 s,制得电容器工作电极。以 6 M KOH 溶液为碱性电解液,Hg|HgO 为参比电极,Pt 片电极为对电极,利用 VersaSTAT 3 电化学工作站,进行循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)测试。根据恒流充放电测试曲线,计算样品的比电容,见公式(2):

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta \mu} \quad (2)$$

式中, $C$ 为比电容,F/g; $I$ 为充放电电流,A; $m$ 为活化材料的质量,g; $\Delta t$ 为除去电压降部分的放电时间,s; $\Delta \mu$ 为放电过程中除去电压降部分的电压差,V。

## 2 多孔炭的制备及表征

### 2.1 煤基多孔炭的制备

鉴于在制备炭材料体系中,活化温度是主要

的因素<sup>[8]</sup>，以煤:K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>=1:1（质量比），探究了700、800、900、1 000℃活化温度下对煤基多孔炭的影响，样品分别记为C-700、C-800、C-900、C-1000。

不同活化温度下制得的多孔炭的XRD结果（图1）。原煤在2θ=25.4°有一个较大的宽峰，这是由于煤的变质程度较高，存在部分有序结构。在活化温度为700℃时，煤与K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>开始反应，由于温度较低，铁元素未能起到催化作用，仅是K<sup>+</sup>刻蚀作用较为明显，在K<sup>+</sup>的刻蚀作用下，煤的有序结构被破坏，使得2θ=25.4°峰变得平缓，无序结构增多，石墨特征并不明显<sup>[9]</sup>；C-800在2θ=26.5°和43°出现微弱的峰型，其分别对应石墨化炭的(02)晶面和(100)晶面，但结晶度较低；随着活化温度的升高，C-900和C-1000的峰型更为尖锐，铁元素的催化石墨化作用增强，多孔炭由非晶无定型态逐步转向石墨微晶结构。

不同活化温度下制得的多孔炭的Raman谱（图2），Raman参数及多孔炭产率见表2。可以看出，活化后的样品在1 350 cm<sup>-1</sup>和1 580 cm<sup>-1</sup>处有两个较为尖锐的峰，分别对应炭材料的D峰和G峰<sup>[10-11]</sup>，2 800 cm<sup>-1</sup>处出现矮宽峰代表炭材料的2D峰，且I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>值随活化温度的升高而降低，说明多孔炭材料中有序结构增多，石墨化程度提高。但是随着温度的升高，K<sup>+</sup>刻蚀作用也越强，使得多孔炭产率下降。活化温度为900℃时，样品有良好的石墨化结构，产率与C-800接近，比C-1000提高了近13%。

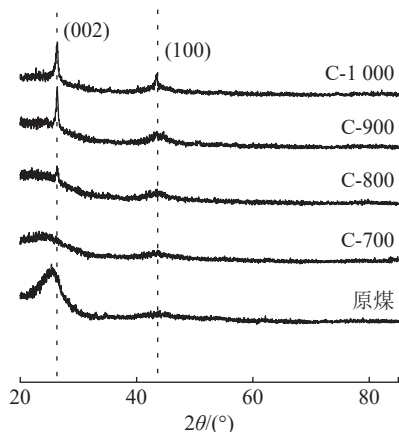


图1 不同活化温度样品的XRD  
Fig.1 XRD patterns at different activation temperature

不同活化温度制得的多孔炭的表面形貌（图3），随着活化温度的提升，煤表面孔结构越发达。样

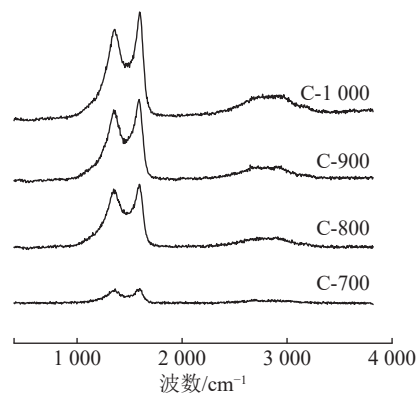


图2 不同活化温度样品的Raman  
Fig.2 Raman spectra at different activation temperature

表2 不同活化温度样品的Raman参数及产率  
Table 2 Raman parameters and yields of samples at different activation temperature

| 活化温度/℃                         | 700     | 800     | 900     | 1 000   |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> | 0.999 7 | 0.993 4 | 0.985 8 | 0.977 1 |
| 产率/%                           | 28.70   | 22.26   | 21.17   | 18.46   |

品C-700表面相对光滑，当活化温度为800、900、1 000℃时，煤表面出现更明显的孔洞，其中C-900表面具有丰富且排列较为密集的孔洞，这有助于电解质离子更容易进入多孔炭的内部，提升离子的传输速率；而C-1000在1 000℃的高温下，刻蚀造孔作用更为强烈，部分微孔因刻蚀造孔作用消耗了骨架碳而连成中孔或大孔，甚至结构坍塌，表面出现片状结构。

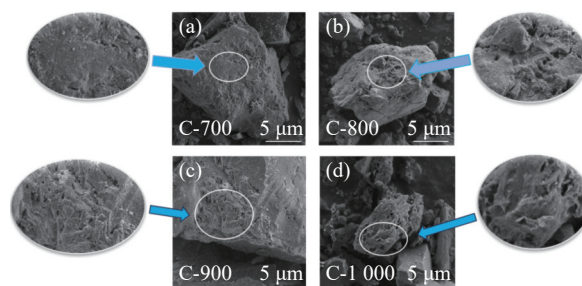


图3 不同活化温度制得多孔炭的SEM  
Fig.3 SEM of porous carbon produced at different activation temperature

为了进一步明确多孔炭的孔隙结构与石墨化度对其结构的影响，对不同活化温度下制得的多孔炭的比表面积及孔结构参数进行分析（见表3）。可以看出，变质程度较高的无烟煤结构致密，比表面积较低，只有7.0 m<sup>2</sup>/g；经高温活化后，比表面积明显增加，孔径分布由介孔大孔向微孔变化。随着活化温度的提高，比表面积和微孔孔容

积先增加后略微减小，而总孔容、平均孔径两者都与温度呈正相关。活化温度为 700 ℃ 时，比表面积增加到 865.92 m<sup>2</sup>/g，微孔占比高达 81.25%，微孔可为离子提供更多的吸附位点，但过高的微孔会增加离子的内扩散阻力，还可能会造成孔道堵塞，导致比表面积利用率下降<sup>[12]</sup>；活化温度为 1 000 ℃ 时，介孔占比的提升为离子的自由迁移提供了充足的孔道，但同时比表面积、微孔孔容占

比下降，不利于电解液离子的表面吸附；活化温度为 800 ℃ 和 900 ℃ 的多孔炭，拥有较高且相近的比表面积，有利于电荷的存储，但两者的孔分布略有差异，C-900 微孔孔容积和大孔孔容积占比略大于 C-800，大孔可为离子提供一定的缓冲空间，在充放电时，离子能够更快传输到多孔炭材料内表面，减小孔道堵塞的概率及离子的传输阻力。综合以上表征确定较佳活化温度为 900 ℃。

表 3 活化温度对多孔炭孔结构参数的影响  
Table 3 Effect of activation temperature on pore structure parameters of porous carbon

| 样品     | S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> /g) | V <sub>total</sub> /(cm <sup>3</sup> /g) | D <sub>ave</sub> /nm | <2 nm                                  |       | 2~50 nm                                |       | >50 nm                                 |       |
|--------|---------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|-------|----------------------------------------|-------|----------------------------------------|-------|
|        |                                       |                                          |                      | V <sub>mic</sub> /(cm <sup>3</sup> /g) | 占比/%  | V <sub>mec</sub> /(cm <sup>3</sup> /g) | 占比/%  | V <sub>mac</sub> /(cm <sup>3</sup> /g) | 占比/%  |
| 原煤     | 7.03                                  | 0.012                                    | 6.66                 | 0.000 4                                | 3.42  | 0.01                                   | 77.04 | 0.002                                  | 19.54 |
| C-700  | 865.92                                | 0.42                                     | 1.73                 | 0.34                                   | 81.25 | 0.08                                   | 18.29 | 0.002                                  | 0.47  |
| C-800  | 1 221.13                              | 0.62                                     | 1.80                 | 0.47                                   | 76.17 | 0.14                                   | 23.09 | 0.005                                  | 0.74  |
| C-900  | 1 220.83                              | 0.63                                     | 1.80                 | 0.49                                   | 77.24 | 0.13                                   | 21.27 | 0.009                                  | 1.49  |
| C-1000 | 1 169.80                              | 0.67                                     | 1.92                 | 0.47                                   | 69.88 | 0.197                                  | 29.45 | 0.005                                  | 0.67  |

2.2 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 对多孔炭结构的影响

为进一步探明 K、Fe 对多孔炭微晶及孔结构的影响机制，在保持活化温度（900 ℃）不变的前提下，煤与 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 按不同质量比（M<sub>煤</sub>:M<sub>K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></sub>）2:1、2:2、2:3、2:4，制备一系列多孔炭，分别记为 KFe-1、KFe-2、KFe-3、KFe-4。不同 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 用量制得的多孔炭的 XRD 及 Raman 谱见图 4 和图 5，Raman 参数、多孔炭产率及 Fe 元素含量见表 4。

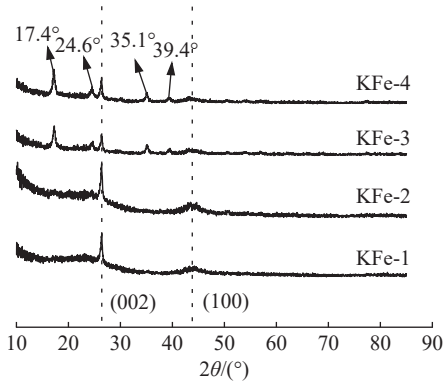


图 4 不同 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 用量样品的 XRD  
Fig.4 XRD patterns with different K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> dosages

随着 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 的增加，产率依次减少，微晶结构呈现不同趋势的变化。在 M<sub>煤</sub>:M<sub>K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></sub> 由 2:1 增大到 2:2 时，2θ=26.5°处的峰变得更为尖锐，相应的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值降低，表明材料中有序结构增多，石墨化程度提高。当 M<sub>煤</sub>:M<sub>K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></sub> 为 2:3 时，K<sup>+</sup>刻蚀作

用强于 Fe<sup>3+</sup>催化作用，芳香结构上的活性炭原子也参与了活化反应，使得活性炭基体中有序结构被破坏，材料内部缺陷增多，D 峰强度增加，I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值增大，石墨化程度降低；进一步增大 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 用量，反而促使 Fe<sup>3+</sup>催化作用强于 K<sup>+</sup>刻蚀作用，KFe-4 材料的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值降低，可见药剂用量与石墨

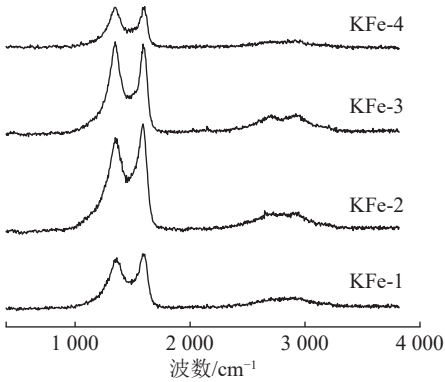


图 5 不同 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 用量样品的 Raman  
Fig.5 Raman spectra with different K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> dosages

表 4 不同 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 用量样品的 Raman 参数、产率及 Fe 元素含量

| M <sub>煤</sub> :M <sub>K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></sub> | 2:1     | 2:2     | 2:3     | 2:4     |
|-----------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>                            | 0.995 6 | 0.985 8 | 1.002 2 | 0.999 1 |
| 产率/%                                                      | 46.10   | 21.17   | 14.58   | 11.30   |
| Fe 元素含量/%                                                 | 0.55    | 0.35    | 1.60    | 2.06    |

化程度并不是简单的线性关系。此外，KFe-3 和 KFe-4，在  $2\theta=17.4^\circ$ 、 $24.6^\circ$ 、 $35.1^\circ$ 、 $39.4^\circ$  处，出现铁元素杂峰 ( $\text{Fe}(\text{Fe}_{0.97}(\text{CN})_6)_{0.88}(\text{H}_2\text{O})_{0.473}$ )，不利于石墨微晶的形成。另外据相关报道，适量引入铁元素，可以提高材料的石墨化程度及导电性<sup>[13-14]</sup>，但过量的铁易聚集抑制电化学性能<sup>[15]</sup>。 $M_{\text{煤}}:M_{\text{K}_2\text{FeO}_4}=2:2$  时，Fe 元素含量最低，且样品 KFe-2 有着良好的晶型和石墨化结构，产率可达 21.17%。

活化温度为  $900^\circ\text{C}$  时，不同  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  用量制得多孔炭的 SEM 图见图 6。

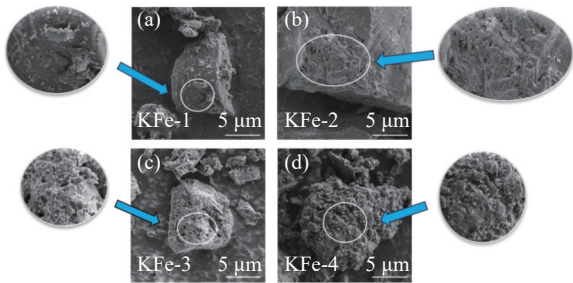


图 6 不同  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  用量制得多孔炭的 SEM  
Fig.6 SEM of porous carbon produced with different  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  dosages

在煤与  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  质量比为 2:1 时，少量的活化剂造成的刻蚀造孔能力有限，导致煤表面孔洞并不明显；KFe-2 的表面形成了丰富且密集的孔洞；

随着药剂用量的进一步增加，KFe-3 及 KFe-4 的样品表面被刻蚀造孔的现象也越强烈，形成较大的孔洞和较为粗糙的表面，甚至有微小的煤粒黏附于多孔炭的表面，导致原用于储存电荷的表面积被封闭或堵塞，减少了储存电荷的有效空间，孔道的堵塞使得部分离子难以进入材料内部孔道，影响电解液离子的扩散，降低离子的传输速率。

不同  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  用量制得的多孔炭的比表面积及孔结构参数见表 5。在考查范围内，随着  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  用量的增加，比表面积逐渐增大，总孔容积与平均孔径先增大后减小。样品 KFe-1 的比表面积相对较小，不利于电荷的吸附；KFe-3 和 KFe-4 比表面积较大，但孔结构分布并不理想，KFe-3 的总孔容最高，但微孔孔容仅为  $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ ，离子吸附位点有限，无法存储大量电解质离子，限制比电容的提升；KFe-4 的总孔容降低，微孔的孔容有所提升，使得比表面积略高于 KFe-3，但材料仍以介孔为主，其占比高达 65.67%。KFe-2 具有较高表面积的同时，微孔孔容最高，为  $0.49\text{ cm}^3/\text{g}$ ，为电解质离子提供了充足的吸附位点，中等的介孔体积为离子迁移和传输创造了有利条件。因此 KFe-2 为较佳，即  $M_{\text{煤}}:M_{\text{K}_2\text{FeO}_4}$  为 1:1。

表 5  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  用量对多孔炭孔结构参数的影响  
Table 5 Effect of  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  dosage on pore structure parameters of porous carbon

| 样品    | $S_{\text{BET}}$<br>/ $(\text{m}^2/\text{g})$ | $V_{\text{total}}$<br>/ $(\text{cm}^3/\text{g})$ | $D_{\text{ave}}$<br>/nm | <2 nm                                   |       | 2~50 nm                                 |       | >50 nm                                  |      |
|-------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------|-----------------------------------------|-------|-----------------------------------------|------|
|       |                                               |                                                  |                         | $V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3/\text{g})$ | 占比/%  | $V_{\text{mec}}/(\text{cm}^3/\text{g})$ | 占比/%  | $V_{\text{mac}}/(\text{cm}^3/\text{g})$ | 占比/% |
| KFe-1 | 656.85                                        | 0.30                                             | 1.73                    | 0.25                                    | 83.02 | 0.05                                    | 16.05 | 0.003                                   | 0.93 |
| KFe-2 | 1 220.83                                      | 0.63                                             | 1.81                    | 0.49                                    | 77.24 | 0.13                                    | 21.27 | 0.009                                   | 1.49 |
| KFe-3 | 1 411.78                                      | 0.97                                             | 2.80                    | 0.18                                    | 18.36 | 0.78                                    | 79.85 | 0.018                                   | 1.80 |
| KFe-4 | 1 494.24                                      | 0.88                                             | 2.34                    | 0.29                                    | 33.39 | 0.58                                    | 65.67 | 0.008                                   | 0.94 |

### 2.3 电化学性能评价

将多孔炭 C-700~C-900 制备成电极，在  $10\text{ mv/s}$  扫速下，进行 CV 曲线测试，结果见图 7；在不同电流密度条件下，对 C-900 进行 GCD 测试，结果见图 8。

对于一个理想的电容器，其 CV 曲线应为对称规整的矩形，由于材料内阻的存在，矩形的形状会发生一定的扭曲，内阻越大扭曲越明显。在测试样品中，C-700 石墨化程度最低，CV 曲线偏离矩形，电容性能较差；而 C-800、C-900 和 C-1000 石墨化程度依次增大，CV 曲线呈现出相对规整的

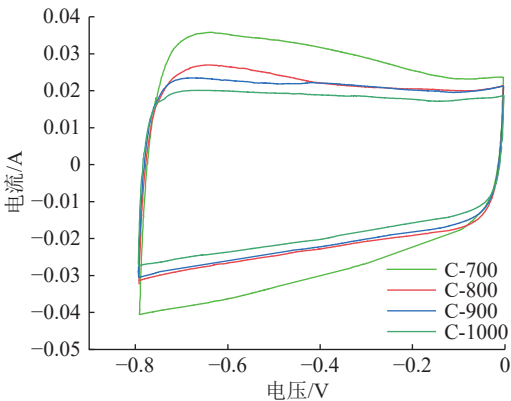


图 7 CV 测试曲线  
Fig.7 CV test curves

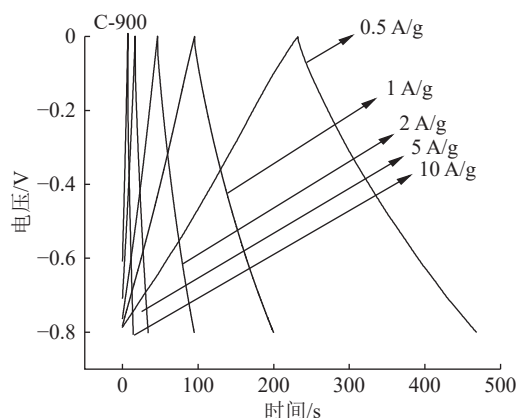


图8 GCD 测试曲线  
Fig.8 GCD test curves

矩形,说明铁基将非晶型碳催化转化为石墨化碳,导电性良好,可逆性更强;但是 C-1000 比表面积小于 C-900,不利于为离子提供更多的吸附位点。可见,多孔炭的电化学性能由其孔结构和石墨化程度共同决定。而在充放电 GCD 曲线中,所有 GCD 曲线都呈现出近似对称的三角形,表明 C-900 具有优异的充放电可逆性和库仑效率<sup>[16]</sup>。

将 C-700、C-800、C-900、C-1000 以及 KFe-1、KFe-2、KFe-3、KFe-4 这 8 个多孔炭样品分别制成电极,在不同的电流密度下,测试比电容的大小,结果见图 9 和图 10。

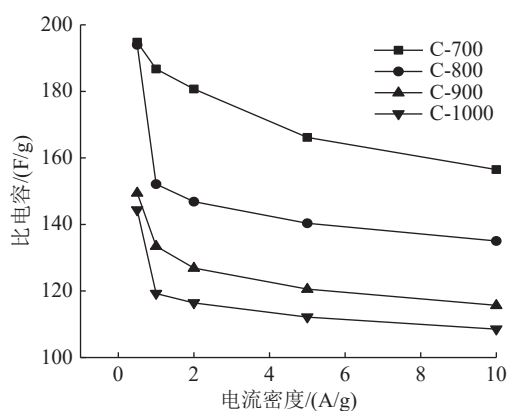


图9 活化温度对多孔炭比电容的影响  
Fig.9 Effect of activation temperature on specific capacitance of porous carbon

由图 9 可知,随着电流密度的增加,C-700、C-800、C-900、C-1000 的比电容都有所降低。电流密度为 0.5 A/g 时,其比电容分别为 194.79, 193.97, 149.47, 144.35 F/g。结合表征分析,在活化温度为 700 °C 时,多孔炭微孔孔隙发达,因此充放电时间较长,但此时样品的石墨化程度较低,可逆性不好;虽然 C-800 和 C-900 在孔结构

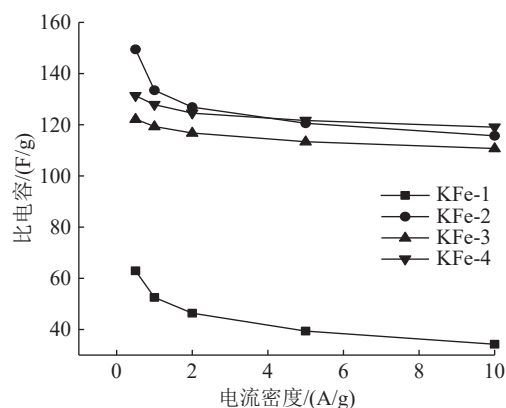


图10  $K_2FeO_4$  用量对多孔炭比电容的影响  
Fig.10 Effect of  $K_2FeO_4$  dosage on specific capacitance of porous carbon

上差异较小,但在电化学性质上却有明显的差异,活化温度为 800 °C 时,电流密度由 0.5 A/g 提升到 1 A/g 时,比电容下降明显,电容稳定性较差,在 10 A/g 的电流密度下,比电容保持率为 69.61%; C-900 和 C-1000 得益于较高的石墨化度,材料的导电性能良好,使得电容性能整体平稳,并且 C-900 较为合理的孔结构和较大的比表面积,即使在电流密度较大的情况下,电解液离子也能够更快更容易与多孔炭材料的活性位点结合,形成稳定的双电层,使得整体的电容性能高于 C-1000,在 10 A/g 的电流密度下, C-900 比电容仍有 115.68 F/g,比电容保持率可达 77.39%,具有良好的倍率性能。依据 C-800 的高比电容和 C-900 的高倍率性能的特点,为其能够应用于不同的领域创造了条件。

由图 10 可知, KFe-1 比表面积较低,在电流密度为 0.5 A/g 时,比电容仅为 62.95 F/g。KFe-3 和 KFe-4 因其较大的介孔占比及较多铁元素的引入,提高了电解液在材料内部的渗透性,降低离子在多孔炭材料中的传输阻力,即使在高电流密度下,能够有效避免因大量离子迁移造成的孔道堵塞,使得材料的比电容整体较为平稳,但比电容整体相对偏低。KFe-2 高微孔体积、中等介孔体积的结构特性,在电流密度较低条件下,表现出较高的比电容,在较大的电流密度条件下,比电容下降趋势较缓,电化学性能良好。

### 3 N、P 掺杂对多孔炭结构及电化学性能的影响

在 C-900 的基础上,以聚磷酸铵为活化剂进

行二次活化,探究 N、P 掺杂后对煤基多孔炭结构及电化学性能的影响,掺杂前后多孔炭的 XRD 谱见图 11。经二次活化的多孔炭,  $2\theta=26.5^\circ$  的衍射峰向左偏移,根据布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,级数  $n$  和波长  $\lambda$  不变,可知 NP-900 的晶格间距  $d$  增大,一定程度上拓宽了离子的传输通道。

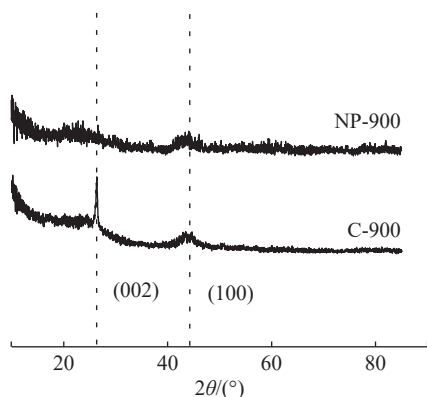


图 11 掺杂元素前后多孔炭的 XRD  
Fig.11 XRD patterns before and after doping

掺杂前后样品的 EDS 结果见表 6。可以看出,掺杂后 O、N、P 元素都有不同程度的提高,P 元素的掺杂,也常常伴随着 O 元素的增加,从而提高多孔炭在无机电解液中的润湿性<sup>[12,17]</sup>,接触角由  $44.43^\circ$  减小到  $25.13^\circ$ ,使得电解液更易与多孔炭内部孔隙接触,提高表面利用率。从图 12 可以看出,掺杂氮磷元素后的多孔炭,比电容整体有所提升,在电流密度为  $0.5\text{ A/g}$  时,比电容为  $167.45\text{ F/g}$ ,与 C-900 相比,比电容提升了 12%,比电容保持率也由 77.39% 提升至 87.98%。

表 6 掺杂元素前后多孔炭的 O、N、P 含量对比/%  
Table 6 Comparison of O, N and P content of porous carbon before and after element doping

| 样品     | O    | N    | P    |
|--------|------|------|------|
| C-900  | 5.81 | 0.76 | 0.01 |
| NP-900 | 7.19 | 1.60 | 1.66 |

## 4 多孔炭活化机理

高性能电极材料在能源转换和储存设备中起着重要作用,影响碳材料作为超级电容器电极材料实际性能的因素主要是孔隙结构和导电性,其中钾基物质作为活化造孔剂,铁基物质催化石墨化,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  活化造孔和石墨化以及 N、P 掺杂机理见图 13。

### (1) $\text{K}_2\text{FeO}_4$ 活化造孔和石墨化机制

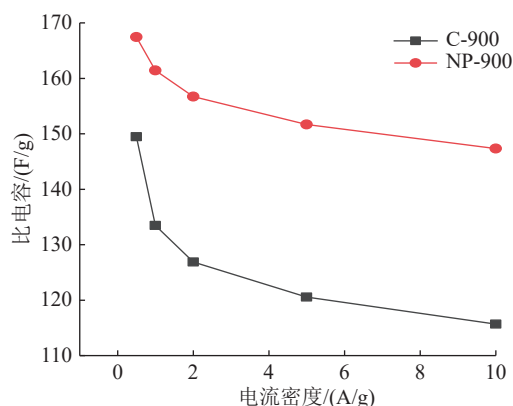


图 12 掺杂元素对比电容的影响  
Fig.12 Specific capacitance before and after doping

在一定温度下,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  高温分解产生  $\text{KOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{O}_2$ ;同时煤表面官能团及脂肪侧链裂解; $\text{KOH}$  首先与煤表面的含氧官能团反应生成  $-\text{COK}$  和  $-\text{COOK}$  等官能团,进而这些含氧官能团和侧链烷烃结构与  $\text{KOH}$  继续反应生成  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2$ ;当温度增加时,钾基物质 ( $\text{KOH}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{O}$ ) 继续与侧链烷烃反应,煤的大分子结构分解,且大量  $\text{K}$  蒸汽逸出,冲击碳片层结构使其分散,并促使外部表面形成微小的孔洞,而已形成的孔洞也会被蒸气进一步撑开,起到一定的扩孔作用,使得煤具有丰富的孔结构<sup>[18]</sup>。

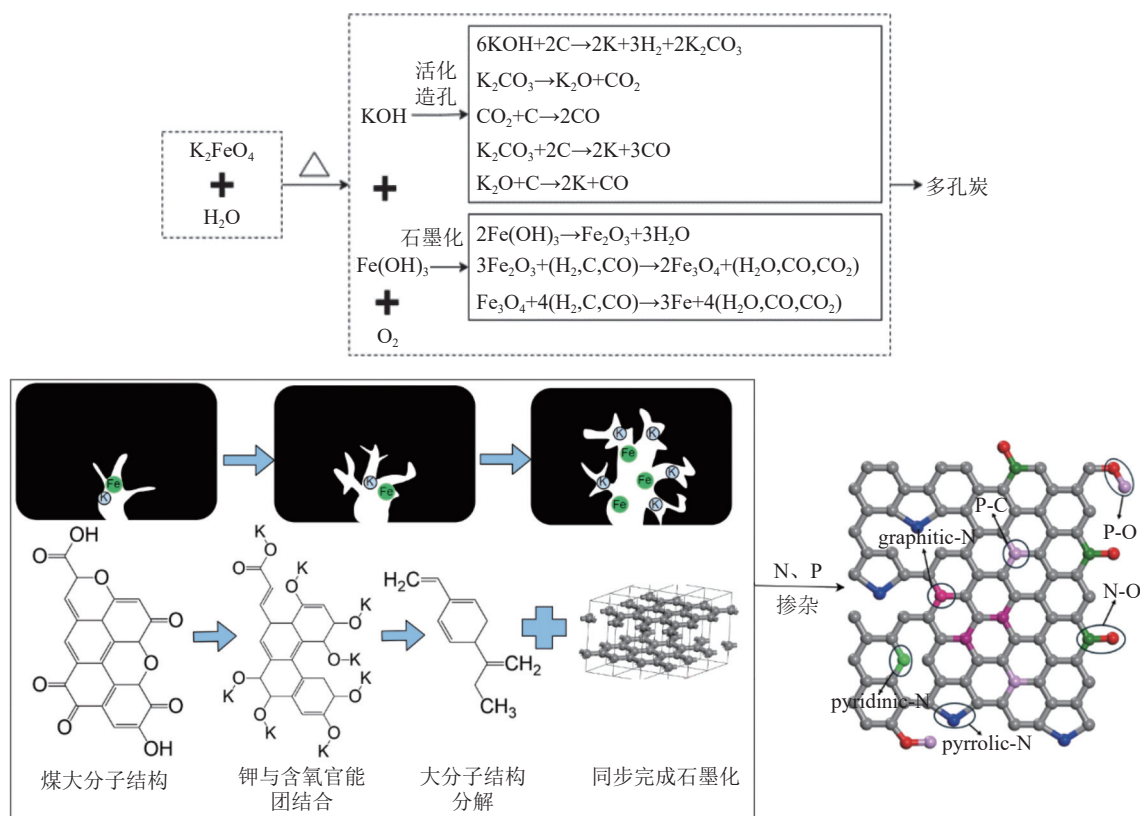
同时产物  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  高温下与碳反应生成铁微粒,其催化石墨化遵循熔融再析出原理。石墨化程度较低的 C-C 键被打断,随后溶解在铁元素晶格中,当无序碳溶解达到饱和时,在有序碳和无序碳之间的能差作用下,溶解的部分碳会以低能级的石墨结晶形态从液相中析出,从而表现出催化石墨化作用<sup>[19]</sup>。

### (2) N、P 掺杂

利用聚磷酸铵高温分解生成氨气和磷酸作为氮源和磷源,其中氮元素通常以吡咯氮、吡啶氮、石墨氮和氮氧键四种形式存在<sup>[20]</sup>。N 元素的引入能够改变多孔炭表面极性,能够为炭骨架提供孤对电子对,吸引电解液中的离子形成离子浓度更高的双电层<sup>[21]</sup>。磷元素以 P-C、P-O 键形式存在,P 元素由于离子半径较大,能够为炭晶格提供更多的缺陷位点,且其给电子能力较强,使得多孔炭材料电化学活性提升<sup>[22]</sup>。

## 5 结 论

(1) 以晋城低灰无烟煤为原料,高铁酸钾为

图 13  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  活化造孔和石墨化以及 N、P 掺杂机理Fig.13  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  activated porosity and graphitization and N and P doping mechanism

活化剂，一步活化制得具有一定石墨化结构、微孔丰富、比表面积可达  $1\,220.82\text{ m}^2/\text{g}$  的多孔炭。活化温度的提高，能够共同促进  $\text{K}^+$  的刻蚀和  $\text{Fe}^{3+}$  的催化石墨化作用，使多孔炭具有丰富的孔结构及良好的类石墨晶型。在考查范围内，随  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的增加， $\text{K}^+$  的刻蚀作用增强，比表面积增大，但多孔炭产率急剧下降，多孔炭的石墨化程度并不是随  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的增加而提高。

(2) 孔隙和石墨微晶化协同是提高多孔炭电化学性能的关键。煤与  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  按质量 1:1，活化温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时制得的多孔炭性能较佳。在碱性工作环境中，电流密度为  $0.5\text{ A/g}$  时，比电容为  $149.47\text{ F/g}$ ，在大电流密度下，比电容保持率为  $77.39\%$ 。

(3) 掺杂氮磷元素可提高表面润湿性，晶格间距增大促进离子传输，进而使电化学性能提升，比电容可达  $167.45\text{ F/g}$ ，比电容保持率提升至  $87.98\%$ 。

## 参考文献：

[1] LI H, HE X, WU T, et al. Synthesis, modification strategies

and applications of coal-based carbon materials[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 230:107203.

[2] 石文明, 刘意华, 吕湘连, 等. 超级电容器材料及应用研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2022, 59(11):1105-1118.

SHI W M, LIU Y H, LYU X L, et al. Research progress of supercapacitor materials and applications[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2022, 59(11):1105-1118

[3] GAO W, WAN Y, DOU Y, et al. Synthesis of partially graphitic ordered mesoporous carbons with high surface areas[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(1):115-123.

[4] 杨桂芬, 黄德权, 卢文斌, 等. 过渡金属催化石墨化碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  正极材料[J]. *电源技术*, 2023, 47(12):1538-1542.

YANG G F, HUANG D Q, LU W B, et al. Transition metal catalyzed graphitized carbon coated  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023, 47(12):1538-1542.

[5] 王加悦, 周涵. 微波法制备碳纳米材料的机理及进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(3):5-10.

WANG J Y, ZHOU H. Microwave synthesis of carbon nanomaterials: mechanisms and recent progress[J]. *Materials Reports*, 2024, 38(3):5-10.

[6] 张博, 李想, 刘伟, 等. 氮磷掺杂生物质介孔炭的合成及其电化学性能[J]. *林产化学与工业*, 2023, 43(2):56-62.

ZHANG B, LI X, LIU W, et al. Synthesis and electrochemical properties of biomass mesoporous carbon doped with nitrogen

and phosphorus[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2023, 43(2):56-62.

[7] 杨旋, 于学文, 许圣豪, 等. 氮磷硫共掺杂生物质基多孔炭的制备及其电化学性能[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(24): 224-234.

YANG X, YU X W, XU S H, et al. Preparation of N, P, S co-doped biomass porous carbon and its electrochemical properties[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2023, 39(24):224-234.

[8] 杨可, 李海红, 薛慧, 等. 不同活化制度对活性炭制备工艺的影响[J]. *炭素技术*, 2019, 38(2):46-51+64.

YANG K, LI H H, XUE H, et al. Influence of different activation systems on the preparation of activated carbon[J]. *Carbon Techniques*, 2019, 38(2):46-51+64.

[9] XU L, LIU H, JIN Y, et al. Structural order and dielectric properties of coal chars[J]. *Fuel*, 2014, 137:164-171.

[10] ZHANG L, ZHU Y, ZHAO G, et al. N, O and P co-doped honeycomb-like hierarchical porous carbon derived from *Sophora japonica* for high performance supercapacitors[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(64):37171-37178.

[11] JIANG Y, WANG Y, CUI J, et al. One-step template carbonization-activation synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23(8):2355-2366.

[12] 吴小燕, 秦志宏, 杨小芹, 等. 超级电容器用煤基多孔碳改性研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(1):94-102.

WU X Y, QIN Z H, YANG X Q, et al. Advances in the modification of coal-based porous carbon for supercapacitors[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(1):94-102.

[13] 马兰, 王慧梅, 刘忠, 等. 氧化铁负载多孔炭材料的制备及其电化学性能[J]. *天津: 天津科技大学学报*, 2021.

MA L, WANG H M, LIU Z, et al. Preparation and electrochemical properties of Iron oxide supported porous carbon materials [J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2021.

[14] WANG J, XU Y, YAN M, et al. Preparation and application of biomass-based porous carbon with S, N, Zn, and Fe heteroatoms loading for use in supercapacitors[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, 156:106301.

[15] PANG X, ZHOU T, JIANG Q, et al. Porous graphitic carbon fibers for fast-charging supercapacitor applications[J]. *Energy Technology*, 2020, 8(5):2000050.

[16] 郑淑娟, 李嘉欣, 钟雯诗, 等. 壳聚糖基多孔碳材料的制备及其超级电容性能[J]. *无机化学学报*, 2023, 39(3):492-500.

ZHENG S J, LI J X, ZHONG W S, et al. Preparation and electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 39(3):492-500.

[17] 李娇阳, 李凯琦. 煤表面润湿性的影响因素[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(S2):448-453.

LI J Y, LI K Q. Influence factors of coal surface wettability[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(S2):448-453.

[18] 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): 1038-45.

XING B L, CHEN L J, ZHANG C X, et al. Activation mechanism of lignite-based activated carbon prepared by KOH activation[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2014, 43(6):1038-45.

[19] TIAN Y, YANG R, LIN R, et al. Influencing factors and catalytic mechanism of catalytic effect in catalytic graphitization[J]. *Material Sciences*, 2020, 10(1):40-46.

[20] 李宇明, 刘梓烨, 张启扬, 等. 氮掺杂碳材料的制备及其在催化领域中的应用[J]. *化工学报*, 2021, 72(8):3919-3932.

LI Y M, LIU Z Y, ZHANG Q Y, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon materials and their applications in catalysis[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(8):3919-3932.

[21] 南东宏, 李凯, 谢金恒, 等. 生物质基掺氮多孔炭材料研究进展[J]. *新能源进展*, 2022, 10(2):103-110.

NAN D H, LI K, XIE J H, et al. Progress in biomass-based nitrogen doped porous carbon materials[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2022, 10(2):103-110.

[22] 周丹, 刘博, 陈思远, 等. 磷掺杂碳材料的制备、表征及应用进展[J]. *工业催化*, 2020, 28(6):7-17.

ZHOU D, LIU B, CHEN S Y, et al. Progress in preparation, characterization and application of phosphorus-doped carbon materials[J]. *Industrial Catalysis*, 2020, 28(6):7-17.

## Preparation of Potassium-iron Co-activated Coal-based Porous Carbon and its Electrochemical Performance

ZHANG Haoran, YAO Suling, DONG Xianshu, FU Yuanpeng, FAN Yuping  
(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,  
Taiyuan, Shanxi 030024, China)

**Abstract:** A coal-based porous carbon was prepared through a single activation process. Jincheng smokeless coal was taken as the research object and ferrate ( $K_2FeO_4$ ) as the activator. Meanwhile, potassium-based

substances were served as pore-forming agents and iron-based substances contributed to the catalyzing graphitization. The optimal activation temperature and activator dosage were investigated, and the physicochemical structure of representative samples was analyzed using techniques including Scanning Electron Microscopy(SEM), nitrogen adsorption testing, Raman spectroscopy and X-ray diffraction(XRD). The electrochemical energy storage characteristics were evaluated. On this basis, the effect of N and P element doping on the structure and electrochemical performance of the porous carbon was investigated. The results indicate that, the pore structure of the porous carbon evolves from ultra-micropores to micropores and hierarchical pores, while the carbon microcrystals transition from amorphous to graphitic structures during the one-step chemical activation process with  $K_2FeO_4$ . Specifically, with a coal-to- $K_2FeO_4$  mass ratio of 1:1 and an activation temperature of 900 °C, the porous carbon attains a specific surface area of 1 220.82 m<sup>2</sup>/g. At a current density of 0.5 A/g, its capacitance reaches 149.47 F/g, and even at a high current density of 10 A/g, a capacitance retention rate of 77.39% is maintained. The electrochemical performance of the porous carbon is also enhanced to a certain extent after N and P element doping, with a specific capacitance reaching 167.45 F/g, and the capacitance retention rate increased to 87.98%. This porous carbon material, which is characterized by its cost-effectiveness, accessibility, and environmental friendliness, has great potential for industrial applications.

**Keywords:** smokeless coal; coal-based porous carbon; co-activation of potassium and iron; nitrogen and phosphorus doping; electrode material; supercapacitor

////////////////////////////////////  
(上接第 164 页)

## Preparation of Amino Modified Coal Gangue and its Adsorption of Pb (II)

LIU Bojun, YAO Suling, DONG Xianshu, FU Yuanpeng

(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

**Abstract:** The development of coal gangue adsorbent can not only effectively utilize it, but also reduce the treatment cost of heavy metal ion wastewater. A series of adsorbent materials were prepared by intercalation, hydrochloric acid pretreatment and amino modification using coal gangue from JinnengTashan Coal Preparation Plant as raw materials. The experimental conditions were optimized by Box-Behnken experimental design method. The adsorption properties of Pb ( II ) in water were investigated. The physical and chemical properties of the adsorption materials were analyzed by XRD, FTIR, BET and Zeta potential. The results showed that the adsorption capacity of Pb ( II ) by coal gangue after intercalation, hydrochloric acid pretreatment and amino modification was increased from 1.89 mg/g of the raw ore to 23.02 mg/g. The grafting rate of amino groups on the surface of coal gangue is the key to adsorption performance. The adsorption of Pb ( II ) by the adsorbent conforms to the pseudo-second-order kinetic model, and the isothermal adsorption conforms to the Langmuir adsorption model. The amino-modified coal gangue prepared from coal gangue has the advantages of low cost, good adsorption performance, and potential industrial application value.

**Keywords:** coalgangue; silane coupling agent; adsorbent; Box-Behnken experimental design; Pb (II).