

文章编号: 1006-3080(2025)05-0604-10

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20241210003

N/P 掺杂活化炭气凝胶的制备及电化学性能

叶欣珑, 吴幼青, 黄 胜, 梁梓珩, 韩宇晴

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要:以间苯二酚-甲醛基炭气凝胶为原料, 磷酸氢二铵 $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ 为活化剂和 N 源、P 源双原子掺杂剂, 通过简单的固相物理研磨混合, 经热解制备了 N/P 共掺杂活化的炭气凝胶 (NP-CAs), 一步法完成了炭气凝胶的活化和双原子掺杂。研究表明, 当热解温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 CAs 的掺杂比(质量比)为 1:2 时, 所制备的改性炭气凝胶的比表面积达到 $1\ 196.75\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $1.60\text{ cm}^3/\text{g}$; 成功实现了 N/P 双原子的掺杂和均匀分布; N 和 P 的质量分数分别达到了 0.54% 和 0.13%; 亲水性得到大幅度提升; 在三电极体系下, 当电流密度为 1.0 A/g 时, 其比电容可达 150 F/g , 并保持了相当高的循环寿命。

关键词:炭气凝胶; 磷酸氢二铵; N/P 掺杂; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号:O646

文献标志码:A

随着能源结构向着清洁的电能转型, 各种依赖电能的设备越来越多, 如电动汽车、移动电源等, 因此研究新型有效的储能装置已成为迫切需求。超级电容器 (Supercapacitors, SCs) 是介于传统电容器和化学电池之间的一种新型储能器件。它拥有比电池高的功率密度和超长循环寿命, 可以实现快速充放电和适应各种工作环境, 但目前而言, 市售的超级电容器能量密度仍低于化学电池, 因此很大程度上限制了其实际应用。

根据储能原理的不同, 超级电容器可大致分为电化学双层电容器 (EDLC) 和赝电容器两大类。对于 EDLC 来说, 电容量与电极工作面积呈正相关性。炭气凝胶作为超级电容器电极材料, 近年来广受关注, 它除了拥有石墨的高导电性和活性炭的大比表面积, 还具有分级多孔结构, 可以通过不同配比的前驱体实现对孔隙结构的有效调节。目前主流的超级电容器电极材料多为进口高端活性炭, 而炭气凝胶成本相对较低, 并且无重金属和杂质污染。

将 N、B、P、S 等杂原子掺入炭气凝胶, 可以通过提高电导率和增加电化学活性位点来提升双电层电容的储能性能^[1]。炭气凝胶中的 N 原子不仅可以

提供赝电容, 还能降低炭气凝胶的疏水性、提高电解液的浸润性, 这有利于降低离子的迁移阻力^[2]。一般来说, 氮的掺杂方法通常有两种: 一种是后处理法, 即将碳材料置于 NH_3 气氛下热处理。Chang 等^[3]在 NH_3 气氛中碳化 RF (Resorcinol-Formaldehyde) 树脂球, 氮含量(质量分数, 下同)达到了 3.6%, 将其制备为超级电容器电极后, 在 0.5 A/g 的电流密度下, 比电容可达 273.8 F/g , 但是该方法危险性较高。另一种是原位法, 即利用高氮含量前驱体 (如三聚氰胺树脂^[4]或六亚甲基四胺^[5]) 碳化。Lee 等^[6]以三聚氰胺-间苯二酚-甲醛为前驱体制备的炭气凝胶, 其氮含量为 5.35%、比电容为 121 F/g 。与后处理法相比, 原位法引入的氮原子更易稳定, 且省去了后面热处理的步骤。

P 原子和 N 原子有类似的价电子行为。Ma 等^[7]认为, P 原子掺杂的碳材料能大幅提高电容的稳定性, 这是因为碳骨架中的 P 原子可有效抑制亲电氧的形成。而且, 由于 P 的价电子直径大于 C 的价电子直径, 会导致六方碳架突出而产生结构畸变^[8]。此外, 由于 P 的电负性低于 C, 碳磷键可以改变 C 的电荷和自旋密度, 引起电荷密度不对称, 增加 C 原子的电荷离域, 产生石墨烯的结构缺陷^[9]。碳网表面的

收稿日期: 2024-12-10

作者简介: 叶欣珑(2000—), 男, 上海人, 硕士生, 主要研究方向为超级电容器用炭气凝胶及其复合材料。E-mail: 1546179939@qq.com

通信联系人: 吴幼青, E-mail: wyq@ecust.edu.cn

引用本文: 叶欣珑, 吴幼青, 黄 胜, 等. N/P 掺杂活化炭气凝胶的制备及电化学性能 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(5): 604-613.

Citation: YE Xinlong, WU Youqing, HUANG Sheng, *et al.* Preparation and Electrochemical Properties of N/P Co-Doped Activated Carbon Aerogel[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(5): 604-613.

P和O混合官能团也有助于提高材料的润湿性^[10]。与N掺杂相比,P掺杂的炭气凝胶用于超级电容器的研究和报道较少。

碳材料中的杂原子掺杂可采用双原子掺杂或多原子共掺杂的模式,而多杂原子掺杂因其结构和成键模式的差异,可以进一步增强电子转移,提供更多种类和数量的活性位点,从而提高电化学活性^[11]。Zhao等^[12]研究发现,B和P的双原子共掺杂可促进介孔结构的形成,抑制热解过程中碳骨架的收缩,所得材料的比电容达到了172 F/g。

根据Li等^[2]的建议,在炭气凝胶的制备过程中应重点关注具有多种功能的活化剂,例如在间苯二酚-甲醛前驱体中加入 ZnCl_2 ,既可以在溶胶-凝胶过程中充当模板剂,又可以在碳化过程中作为造孔剂和发泡剂。但是,多功能活化剂用于炭气凝胶方面的研究较少。磷酸氢二铵 $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ 是一种常见的N/P双原子掺杂剂,但是将其用于炭气凝胶掺杂的研究鲜有报道,并且 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 在热解过程中会分解气化,并兼具活化、造孔作用,因此,本文选用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为活化剂和双原子掺杂剂,对间苯二酚-甲醛基炭气凝胶进行活化掺杂,成功制备出了N/P共掺杂的炭气凝胶(NP-CAs),其比表面积和孔径分布较未改性前大幅增加,润湿性显著提升,比电容提升明显,并且维持了良好的倍率性能以及优异的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

间苯二酚($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$),购于上海阿拉丁试剂有限公司;甲醛(HCHO)溶液, $w=37\%$,购于江苏安淮化工科技有限公司;碳酸钠(Na_2CO_3),购于北京福诺达科技有限公司; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),均购于国药化学试剂有限公司;聚四氟乙烯浓缩分散液(PTFE), $w=60\%$,购于上海迈瑞尔生化科技有限公司。实验用水为去离子水。本实验中所有试剂的纯度除特别说明外,均为分析纯。

1.2 炭气凝胶的制备

将 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 和 HCHO 按物质的量之比为1:2进行混合,加入碳酸钠,调节 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 与 Na_2CO_3 的物质的量之比为1000,去离子水调节溶液质量浓度为40%,待其完全凝胶并老化后,用无水乙醇进行溶剂置换,常压干燥。在管式炉中,于氩气保护下缓慢升温至1050℃,并保持3h,炭化后得到炭气凝胶(CAs)。将块状的CAs研磨成粉末状,并过200目

(75 μm)筛子后备用。

1.3 N/P共掺杂活性炭气凝胶的制备

将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与CAs按掺杂比(质量比)1:3、1:2、1:1、2:1混合均匀。由于湿法混合后,在干燥过程中, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 固体会在刚玉瓷舟的壁上不规则析出,导致无法确定实际参与反应的量,故本文采用固相物理研磨的方法。具体操作为:将固体 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与CAs在玛瑙研钵中研磨至少10 min,使其充分混合均匀,得到 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{CAs}$ 混合粉末,并过200目(75 μm)细筛,以确保两种物质粒度大小一致并充分混合。由于采用固相物理研磨方法能省略将溶液水分蒸发的过程,因而缩短了制备时间和流程。

将装有混合粉末的刚玉瓷舟置于管式炉中,在氩气保护下,以5℃/min的升温速率分别升至700、800、900、1000℃,并保持1h,自然冷却至室温。用去离子水清洗去除可溶性杂质,干燥过夜,得到N/P共掺杂活化后的NP-CAs。将不同处理条件下的样品命名为NP-X-Y,其中X为 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和CAs的掺杂比,Y为热处理温度,例如:将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与CAs掺杂比为1:3、经过900℃热处理后的样品命名为NP-1:3-900,其他样品名称依此类推。未经处理的炭气凝胶即为CAs。

1.4 测试与表征

采用美国Waters TA同步热重分析仪(SDT650型)分析热解过程的质量损失规律。采用X射线衍射仪(XRD, D/max2550VB/PC型)分析材料的相组成和晶体结构。采用法国LabRam HR Evolution的拉曼光谱仪分析样品的石墨化程度。采用德国卡尔蔡司的场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 500型)对样品的微观形貌进行表征。采用美国赛默飞世尔科技公司的K-Alpha X射线光电子能谱仪和德国布鲁克科学仪器有限公司的INVENIO S-Hyperion 3000型显微成像红外光谱仪对炭气凝胶表面化学组成和官能团进行分析。采用德国Elementar公司的元素分析仪(vario EL CUBE型)和美国Agilent公司的电感耦合等离子体发射光谱仪(5800 VDV型)对样品的各元素含量进行定量分析。采用自动表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2020型)测量孔隙结构,材料的比表面积和孔径分布分别通过BET方程计算和BJH方法分析得到。使用角接触仪(Kino SL 250型)对样品的水接触角进行分析。

1.5 电化学测试

将待测样品和PTFE按95:5的质量比在研钵内混合研磨,浆液均匀涂在干净的泡沫镍网上,在

80 ℃ 的烘箱内干燥过夜,用压片机以 14 MPa 的压力施压 10 min,得到工作电极。以 6 mol/L KOH 溶液为反应电解液,制备的样品作为工作电极,石墨棒为对电极,Hg/HgO 电极为参比电极,构建三电极体系。

用上海辰华电化学工作站 (CHI660A) 进行电化学测试,包括循环伏安法 (CV)、恒流充放电法 (GCD)、长循环寿命测试和交流阻抗测试 (EIS)。CV 和 GCD 的电压窗口设定为 -1 V~0。EIS 测试通过施加频率范围为 0.01~100 kHz 的 5 mV 交流电进行。

根据 GCD 充放电曲线数据,材料的比电容量可由式 (1) 计算得到:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

其中: C 为质量比电容,单位为 F/g; I 为阴极和阳极电流,单位为 A; Δt 为放电时间,单位为 s; m 为工作电极上实际活性物质质量,单位为 g; ΔV 为充放电电压窗口范围,单位为 V。

根据 CV 曲线数据,材料的比电容量可由式 (2) 计算得到:

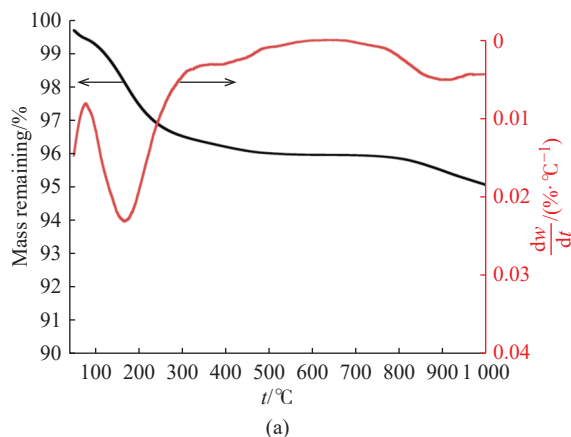
$$C = \frac{\int \frac{I}{m} dV}{s \times \Delta V} \quad (2)$$

其中: s 为扫描速率,单位为 mV/s。

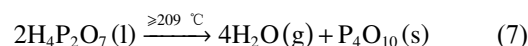
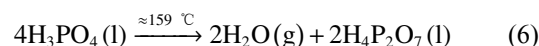
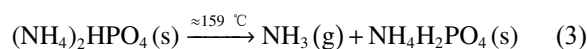
2 结果与讨论

2.1 热解活化过程分析

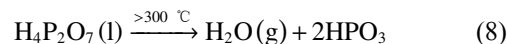
为分析热解过程,对 CAs 粉末和研磨混合均匀后的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{CAs}$ 粉末 (掺杂比为 1 : 2) 分别进行热重分析。在氮气气氛下,设置升温区间为室温至 1000 ℃,升温速率为 10 ℃/min,得到二者的 TG/DTG 曲线,如图 1 所示。



由图 1(a) 可以看出, CAs 在惰性气氛中十分稳定,从室温至 1000 ℃ 的过程中总的质量损失率仅为 5% 左右,主要的质量损失发生在低温区 (<200 ℃),主要是样品中水分的蒸发,其余阶段几乎不再发生热解反应。图 1(b) 示出了 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{CAs}$ 在热解过程中的 TG/DTG 曲线,其主要分为 4 个阶段。I 阶段为室温至 150 ℃ 的低温阶段,该阶段为样品表面以及内部孔隙中吸附的水分蒸发导致质量减小。II 阶段为 155~300 ℃ 的中温阶段,在该温度下, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 分解会产生氨气和各种含磷化合物。Statheropoulos 等^[13] 的研究认为,在 170~250 ℃ 范围内, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 存在复杂的分解过程,其主要分解温度和方程如下:



从图 1(b) 中可以看出,从 300 ℃ 到 500 ℃,样品质量缓慢减少。这是由于,当高于 300 ℃ 时,式 (6) 中焦磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 也可能在高温下逐步脱水形成偏磷酸 (HPO_3),此过程伴随着水蒸气的逸出,导致质量损失,如式 (8) 所示:



III 阶段的温度范围为 500~600 ℃,该阶段内产生的 P_4O_{10} (式 (7)) 会快速升华逸出,从而导致质量的迅速减少。IV 阶段发生在 900 ℃ 附近,此时高温的磷酸与碳骨架可发生反应,见式 (9)^[14]:

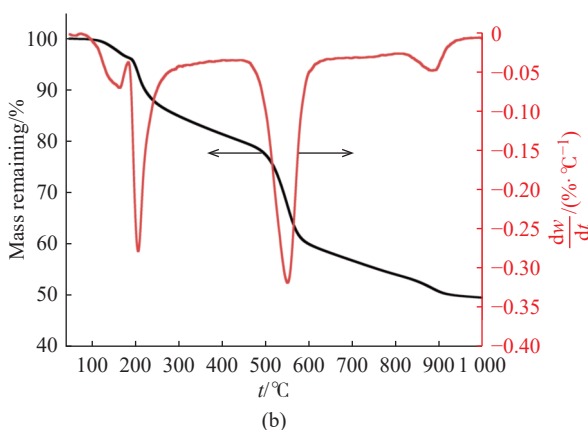
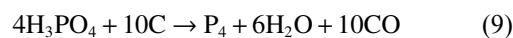


图 1 CAs(a) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{CAs}$ (b) 的 TG/DTG 曲线

Fig. 1 TG/DTG curves of CAs(a) and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{CAs}$ (b)

反应产生的 CO 导致质量损失,而气态的磷会对碳骨架进一步蚀刻,造成质量的进一步减少。综上所述, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 在热解过程中主要分解为两种活化剂和造孔剂 (NH_3 和 H_3PO_4), 它们对 CAs 颗粒表面和碳骨架产生作用, 并造成质量损失。

2.2 形态结构分析

2.2.1 晶体结构和石墨化分析 分别对 CAs 和 NP-1:2-900 进行 X 射线衍射分析以表征其晶体结构, 并通过拉曼光谱分析其石墨化程度 (图 2)。从 XRD 图谱中可以观察到 22.6° 和 44.5° 处的两个特征衍射峰。前者对应于石墨碳的 (002) 平面, 后者对应 (100) 平面。这表明炭气凝胶为非晶态的无定形碳结构^[15]。拉曼光谱也显示了两个特征峰: 1339 cm^{-1} 左右的 D 峰和 1600 cm^{-1} 左右的 G 峰, 其中 D 峰与碳材料中的无序结构和缺陷有关, G 峰是由 sp^2 杂化碳原子面内振动引起的, 反映了其石墨化程度, 由此可见炭气凝胶的无序结构起主要作用^[16]。

NP-1:2-900 的 XRD 的两个特征峰强度均有所减弱, 峰宽变大, 结晶度降低。D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 升高, 说明经过处理后, 石墨化程度降低, 无序度和缺陷增加。这是因为掺入的 P 的价电子直径比 C 的价电子直径大, 导致碳架结构产生变形^[8]。

2.2.2 形貌分析 为了清楚观察材料的微观形貌, 使用场发射扫描电子显微镜对 CAs 和不同掺杂比的 NP-CAs 进行微观形貌分析, 如图 3 所示, 主图的放大倍数为 20 万倍, 右下角的副图放大倍数为 10 万倍。由图 3(a) 可以看出, CAs 成三维网状的珍珠链结构, 微粒直径在 $30\sim 40\text{ nm}$ 左右, 微粒之间存在孔隙。从低倍数的 SEM 图中可以明显看出, 经过 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 处理后的 NP-CAs 孔隙变大, 其骨架结构相比 CAs 变得更加疏松, 且随着掺杂比的增加, 孔隙越来越多。利用高倍数的 SEM 能更清楚地观察到微粒形貌、孔隙和变化趋势。如图 3(b) 和 3(c) 所示, 当

掺杂比为 1:3 和 1:2 时, 谱图仅表现为孔隙增多, 微粒形貌与 CAs 区别不明显, 是较为光滑的珍珠状颗粒。随着 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 掺杂比的进一步增加, 如图 3(d) 和 3(e) 所示, 孔隙继续增多, 微粒表面也变得更加粗糙, 无序度增加, 与 XRD 和拉曼光谱的结果一致, 这说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 分解产生的 NH_3 和 H_3PO_4 对 CAs 具有蚀刻碳骨架和造孔的作用。孔隙率的增加意味着更大的比表面积, 在电解液中能吸附更多的离子参与电化学反应。

2.2.3 表面化学分析 图 4(a) 为 NP-1:2-900 的 XPS 图, 图中结合能为 134.0 、 284.8 、 401.0 、 532.0 eV 的峰分别对应 $\text{P}2\text{p}$ 、 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的能谱峰, 这证明了 N 和 P 两种元素已成功掺入炭气凝胶中。对 NP-CAs 中 N 和 P 两种元素的 XPS 进行分峰拟合, 结果如图 4(b) 和 4(c) 所示。掺杂在碳材料中的氮通常有 3 种常见构型: 399 eV 左右的吡啶氮 (N-6)、 400 eV 左右的吡啶氮 (N-5) 和 401 eV 左右的季氮 (N-Q), N-X 是氮的氧化态^[17]。由于 N 的电负性高于 C 的电负性, N 掺杂会在碳网中产生极化, 从而增强材料的亲水性。此外, N-6 和 N-Q 分别与 2 个和 3 个 sp^2 碳原子成键并提供电子, 这提高了材料的导电性^[11]。 $\text{P}2\text{p}$ 在 133 eV 和 135 eV 左右的峰分别对应 $\text{P}-\text{O}$ 键和 $\text{P}-\text{C}$ 键^[18], 其中, $\text{P}-\text{C}$ 键通过改变碳的电荷和自旋密度制造结构缺陷^[9], 这与 XRD 和拉曼光谱的结果相呼应; 而 $\text{P}-\text{O}$ 在炭气凝胶表面的混合官能团也可以增强材料的亲水性^[10]。

图 5 示出了样品 NP-1:2-900 的红外光谱图。根据文献^[19] 描述, $3230\sim 3498\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 $-\text{OH}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 基团; $1683\sim 1731\text{ cm}^{-1}$ 和 1586 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 基团的双键振动; $970\sim 1182\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则对应 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 等官能团, 这些亲水基团增大了电解液的浸润性, 促进离子的扩散和电荷的转移^[10]。综上所述,

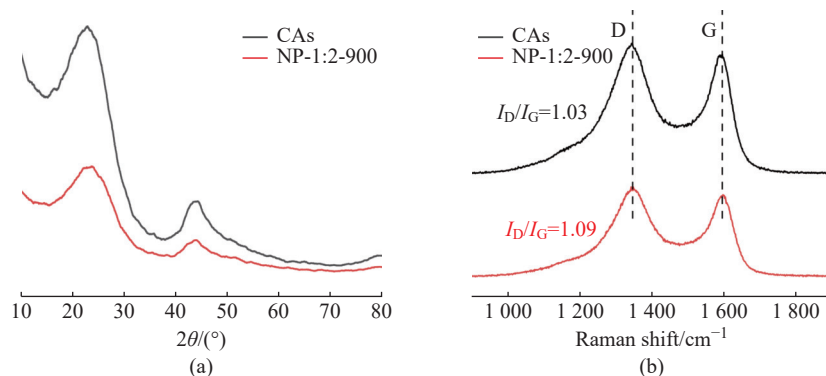


图2 CAs 和 NP-1:2-900 的 XRD (a) 和拉曼光谱图 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of CAs and NP-1:2-900

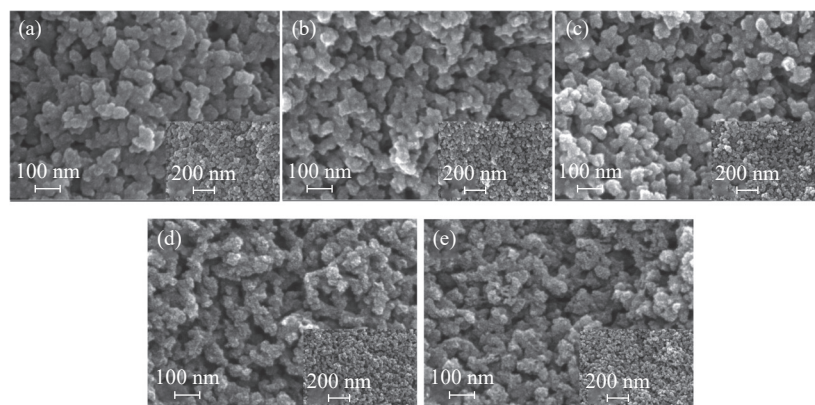


图 3 CAs (a)、NP-1:3-900 (b)、NP-1:2-900 (c)、NP-1:1-900 (d) 和 NP-2:1-900 (e) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CAs (a), NP-1:3-900 (b), NP-1:2-900 (c), NP-1:1-900 (d) and NP-2:1-900 (e)

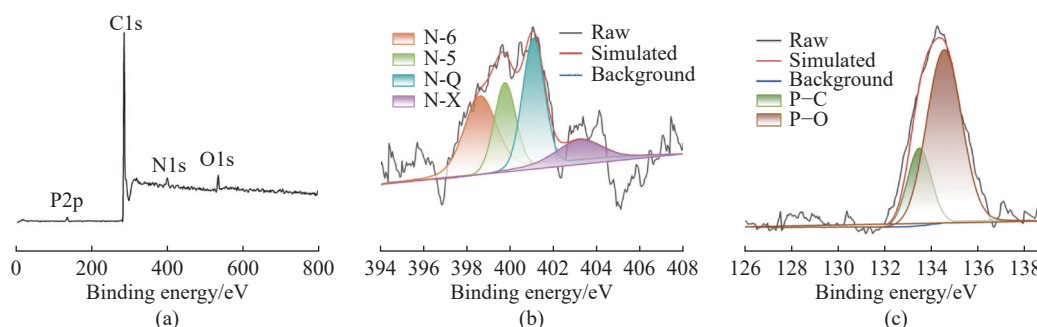


图 4 NP-1:2-900 的 XPS 的元素谱图 (a); N1s (b) 和 P2p (c) 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS elemental spectrograms of NP-1:2-900 (a); XPS spectra of N1s (b) and P2p (c)

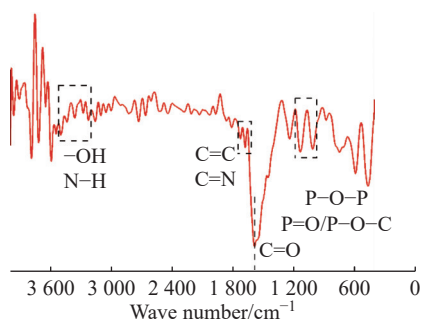


图 5 NP-1:2-900 的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of NP-1:2-900

N 和 P 原子成功地融入炭气凝胶的骨架当中, 与上述表征结果相呼应。

表 1 示出了 900 °C 热处理下不同掺杂比的样品中 C、H、O、N、P 元素的质量分数。可以看出, 炭气凝胶的 C 元素质量分数很高, 因此其作为电极材料拥有优良的导电性。随着 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 CAs 的掺杂比增加, 样品中的 N 和 P 两种元素的质量分数也相应增加。N 的最高掺杂质量分数可以达到 0.76%, P 的最高掺杂质量分数可以达到 0.48%。

Wang 等^[20]认为杂原子分布的均匀性是提供活性位点和赋予良好的润湿性的关键因素。因此, 对 C、O、N、P 这 4 种元素进行 Mapping 扫描以观察其

表 1 不同掺杂比的 NP-CAs 的元素质量分数

Table 1 Element mass fraction of NP-CAs at different doping ratios

Sample	w/%				
	C	H	O	N	P
NP-1:3-900	94.47	0.27	4.72	0.50	0.04
NP-1:2-900	95.29	0.88	3.16	0.54	0.13
NP-1:1-900	93.91	0.32	4.82	0.65	0.30
NP-2:1-900	93.13	0.27	5.36	0.76	0.48

分布, 如图 6(c)~6(f) 所示。可以看出, N、P 两种元素在 CAs 中的分布十分均匀。这是由于相较于湿法混合, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 固体粉末在热解过程中产生的蒸气及熔融态能够与 CAs 粉末充分接触并发生反应; 此外, 设置缓慢的升温速率和氩气流速也是为了确保反应的充分进行。以上结果表明, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的热解产物可以很好地作用于 CAs, 也证实了固相物理研磨混合这个方法的可行性与优势。

2.2.4 孔结构分析 对不同热处理温度下制得的 NP-CAs 进行孔结构分析, 其 N_2 吸附/脱附等温曲线和孔径分布曲线如图 7 所示。各条吸附/脱附曲线上均出现了明显的吸附回滞环, 符合 IV 型等温线的特征。

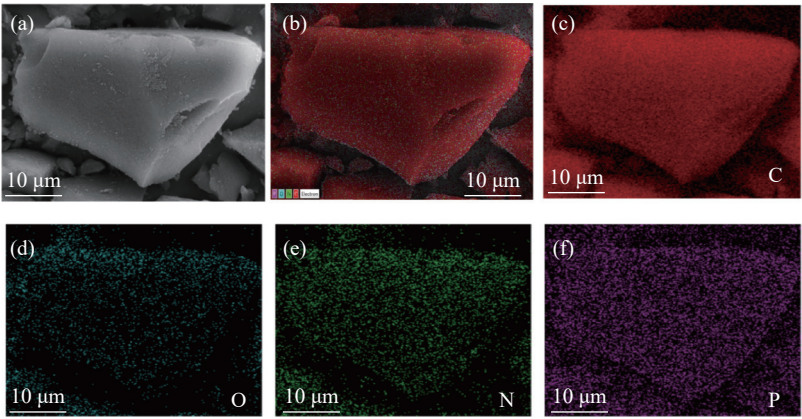


图 6 (a) NP-1:2-900 的 SEM 图; (b) NP-1:2-900 的 EDS 分层图; (c~f) C、O、N、P 的元素映射分布

Fig. 6 (a) SEM images of NP-1:2-900; (b) EDS layered plot of NP-1:2-900; (c~f) Mapping distribution of C, O, N and P elements

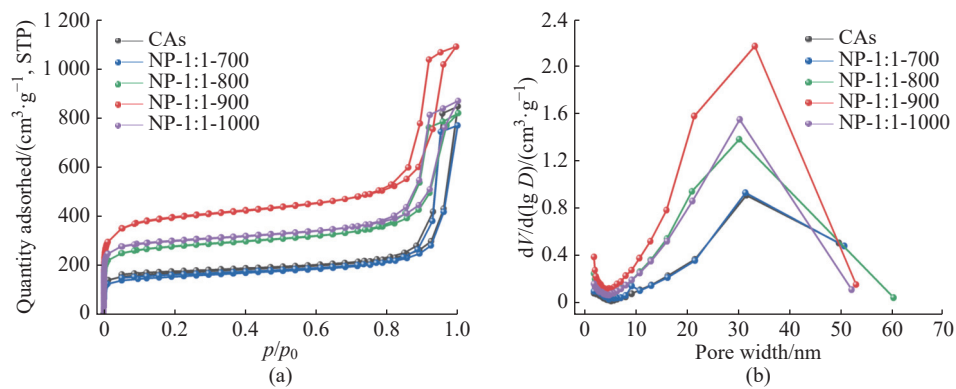


图 7 不同温度下样品的 N₂ 吸附/脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 7 N₂ adsorption/desorption isotherm curves (a) and pore size distribution plots (b) of samples at different temperatures

CAs 存在着微孔、介孔和大孔,有着丰富的孔隙结构,为分级多孔结构。从孔径分布曲线也可以看出,炭气凝胶存在大量 30~40 nm 左右的介孔。表 2 示出了不同温度下样品的孔结构参数。从表 2 可以看出,随着热解温度的升高,比表面积(S_{BET})和总孔体积(V_{tot})呈先增大后减小的趋势。当温度为 900 ℃ 时, S_{BET} 和 V_{tot} 最大,分别达到了 1240.43 m²/g 和 1.68 cm³/g。当温度升至 1000 ℃ 后,过高的温度使得部分孔结构产生崩塌,比表面积以及孔体积有所降低。

表 2 不同温度下样品的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of samples at different temperatures

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D_{ave}/nm	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
CAs	475.04	263.19	7.94	0.94
NP-1:1-700	479.77	287.30	9.88	1.19
NP-1:1-800	866.97	583.04	5.83	1.26
NP-1:1-900	1240.43	855.47	5.42	1.68
NP-1:1-1000	929.91	679.33	5.76	1.33

S_{mic} —Area of micropore; D_{ave} —Average diameter

改变 (NH₄)₂HPO₄ 和 CAs 的掺杂比,在 900 ℃ 的氩气气氛下热解,各样品的 N₂ 吸附/脱附曲线及孔径分布如图 8 所示。从图 8(a) 可以看出,随着 (NH₄)₂HPO₄ 掺杂比的提高,样品的比表面积也相应增大,当掺杂比从 1:3 到 1:2 时比表面积增幅明显,表明 (NH₄)₂HPO₄ 充分参与活化造孔。从孔径分布来看,5 组样品都是由微孔、介孔和大孔组成的分级多孔结构,且孔径分布类似。表 3 示出了不同掺杂比样品的孔结构参数。可以看出,经过活化后,样品的微孔和中孔数量都有显著增加。随着掺杂比的增加,总的孔体积呈变大趋势,说明 (NH₄)₂HPO₄ 的造孔作用显著,且主要作用于微孔和介孔。

2.3 润湿性分析

如前文所述,炭气凝胶中的 N 和 P 官能团通过增强碳材料表面的极性,从而大大提高电极片在电解液中的润湿性,促进电解质离子在电极与电解质界面间扩散,降低迁移阻力,进而提高材料的电容性能。将 CAs 和 NP-CAs 样品压成饼状,使用接触角测试仪对两个样品的亲水性进行测试。图 9 示出了两个样品的水接触角的测试结果,可以明显看出,在 CAs 中掺入 (NH₄)₂HPO₄ 后,随着 (NH₄)₂HPO₄ 掺杂比

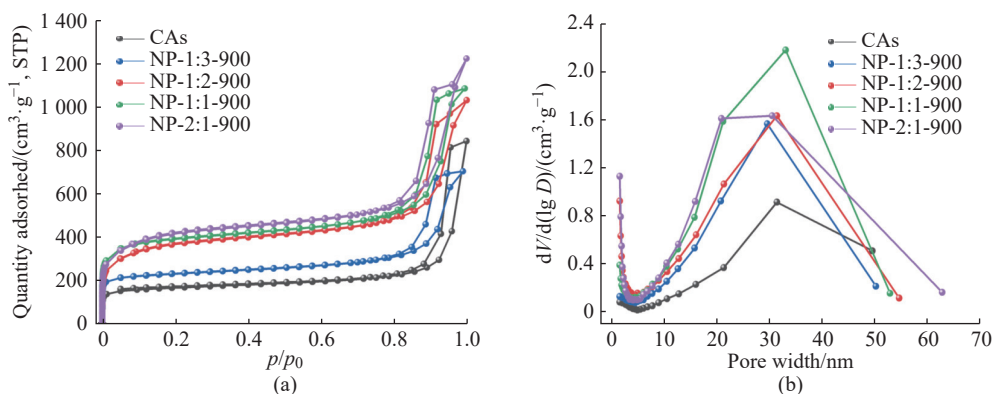
图 8 不同掺杂比样品的 N_2 吸附/脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)Fig. 8 N_2 adsorption/desorption isotherms curves (a) and pore size distribution plots (b) of samples at different doping ratios

表 3 不同掺杂比样品的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of samples at different doping ratios

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	D_{ave}/nm	$V_{tot}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
CAs	475.04	263.19	7.94	0.94
NP-1:3-900	729.66	496.65	5.97	1.09
NP-1:2-900	1196.75	656.87	5.34	1.60
NP-1:1-900	1240.44	855.47	5.42	1.68
NP-2:1-900	1319.59	698.01	5.56	1.90

的增加, 样品的水接触角也逐渐减小, 亲水性逐渐增加。这是因为融入到 CAs 中 N 和 P 的质量分数增

加, 含 N 和 P 的亲水官能团比例也相应增加, 说明经过 N/P 掺杂后, NP-CAs 作为水系电解液, 超级电容器电极可以与其接触得更加充分, 表现出更优异的性能。

2.4 电化学分析

2.4.1 循环伏安测试 图 10(a) 和 10(b) 所示为不同热处理温度下和 900 $^{\circ}C$ 下, 不同掺杂比的样品在 6 mol/L KOH 电解液中, 三电极体系下的循环伏安曲线, 扫描速率为 100 mV/s。从图中可以看出, 所有测试样品的 CV 曲线均呈现准矩形, 无氧化还原峰, 表明材料具有很好的双电层电容特性以及可逆性^[21]。

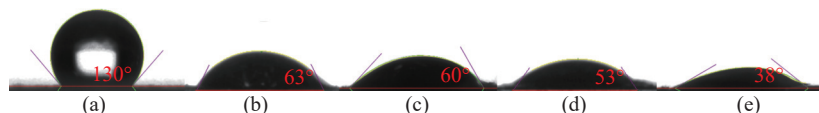


图 9 CAs (a)、NP-1:3-900 (b)、NP-1:2-900 (c)、NP-1:1-900 (d) 和 NP-2:1-900 (e) 的水接触角

Fig. 9 Water contact angles of CAs (a), NP-1:3-900 (b), NP-1:2-900 (c), NP-1:1-900 (d) and NP-2:1-900 (e)

根据式 (2) 的描述, CV 曲线所围的面积越大, 表示材料的比电容越大。由图可见, NP-CAs 的比电容较 CAs 都有明显提升。这是因为 N/P 的掺杂提高了炭气凝胶的润湿性, 并产生了暴露更多活性位点的缺陷。并且, N/P 共掺杂的协同效应提供了更大的 K^+ 吸附能, 进一步提升了在碱性电解质中的电化学性能, 具有高比电容^[22]。

从图 7 和表 2 可以看出, 在 900 $^{\circ}C$ 下样品的比表面积最大, 为 1240.43 m^2/g , 可以提供最多的反应活性场所。从热重曲线中也可以看出, 在 900 $^{\circ}C$ 左右的高温附近, 材料还会发生一段热解反应。因此, 相较于其他热处理温度, NP-1:1-900 样品的电化学性能最优越。因此, 本文选择在 900 $^{\circ}C$ 下改变 $(NH_4)_2HPO_4$ 与 CAs 的掺杂比, 热解制备 NP-CAs。

从图 10(b) 可以看出, 各样品表现出类似的特性, 与未经改性的 CAs 相比, 其比电容量均提升明

显, 这得益于活化后样品的比表面积提升, 以及 N/P 掺杂后亲水性的改善。其中, 当 $(NH_4)_2HPO_4$ 与 CAs 的掺杂比为 1:2 时, 比电容最大。但并非 $(NH_4)_2HPO_4$ 掺杂量越高越好, 当掺杂比提升至 1:1 和 2:1 时, 虽然活化导致的比表面积更大, 但这两组样品的比电容反而降低, 且仍高于未经改性的 CAs 的比电容。这可能是由于掺杂比过高, 出现了过渡活化的现象。从高倍数 SEM 图来看, NP-1:1-900 和 NP-2:1-900 两个样品的微粒形貌与 CAs 已产生了较明显的不同, 颗粒表面不再光滑, 出现了更多的裂缝, 这些裂缝导致的比表面积增加并不能有效作用于材料的电化学性能, 即过小的孔尺寸使得液体无法克服表面张力渗入其内部, 造成“死穴”, 从而浪费了这些表面积和活性位点。

改变 NP-1:2-900 样品的扫描速率, 如图 10(c) 所示, 在较高扫描速率下, 该样品的 CV 曲线仍保持

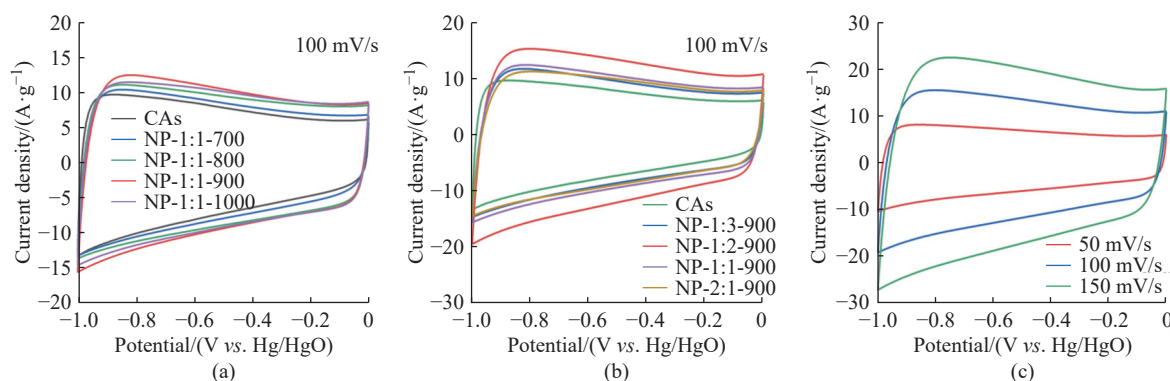


图 10 不同温度下样品 (a) 和不同掺杂比样品 (b) 的 CV 曲线, 扫描速率为 100 mV/s; 不同扫描速率下 NP-1:2-900 的 CV 曲线 (c)

Fig. 10 CV curves of samples at different temperatures (a) and different doping ratios (b) at 100mV/s; CV curves of NP-1:2-900 at different scan rates (c)

良好的准矩形, 证明其良好的稳定性和可逆性。

2.4.2 恒电流充放电测试 根据式 (1), 可以通过工作电极的充放电时间精准分析各样品的比电容, 因此对各样品进行恒流充放电测试。从图 11(a)可以看出, 不同掺杂比 NP-CAs 的 GCD 曲线均呈现近似等腰三角形的形状, 充电曲线和放电曲线对称性较好, 表明材料有较好的双电层电容特性^[21]。与 CV 曲线结果一致, NP-1:2-900 的比电容最大, 在 1.0 A/g 的电

流密度下, 其比电容达到了 150 F/g, 比未活化的 CAs 比电容提升了约 50%。其余样品比电容较 CAs 均有 20% 到 40% 左右的提升。

根据图 11(b), 随着电流密度的增大, GCD 曲线仍维持良好的等腰三角形形状。即使在 10.0 A/g 的大电流密度下 (如图 11(c) 所示), 样品仍能保持 87% 以上的比电容, 表现出良好的双电层电容特性。这证明 NP-1:2-900 在不同工况下的循环稳定性表现优异。

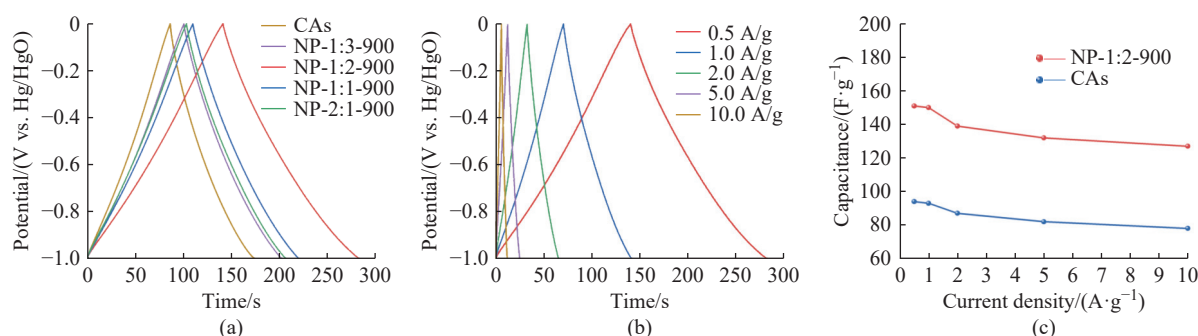


图 11 (a) 1.0 A/g 下不同掺杂比样品的 GCD 曲线; (b) 不同电流密度下 NP-1:2-900 的 GCD 曲线; (c) 0.5~10.0 A/g 电流密度下 NP-1:2-900 和 CAs 的比电容

Fig. 11 (a) GCD curves of samples at different doping ratios at 1.0 A/g; (b) GCD curves of NP-1:2-900 at different current densities; (c) Rate capability of NP-1:2-900 and CAs at 0.5—10.0 A/g

2.4.3 循环寿命测试 炭气凝胶作为超级电容器电极材料的最大优势之一是其超长的循环寿命, 这得益于其高机械强度的多孔结构能适应较大体积变化, 有效降低机械应力, 从而实现长循环寿命^[23]。CAs 和 NP-1:2-900 两组样品在 5.0 A/g 的电流密度下充放电 1000 次后 (如图 12 所示), 比电容保持率均在 98% 以上, 说明 N/P 掺杂活化后的炭气凝胶延续了纯炭气凝胶的长循环寿命的优点。电解液离子在电极表面发生的吸附脱附反应可逆性好, 归因于较高的比表面积和合适的孔结构分布, 以及 N/P 官能团的协同作用。

2.4.4 交流阻抗测试 由于 N/P 双原子掺杂很大程度上提升了材料的亲水性, 降低了离子的迁移阻力, 因此对 CAs 和 NP-CAs 材料在 6 mol/L KOH 电解液中进行交流阻抗测试。图 13 示出了各组样品的 Nyquist 曲线。可以看出, 各组样品均表现出理想的电容行为, 在高频区呈小半圆, 在低频区呈一条斜线。高频区小半圆的半径反映了电极材料与电解液之间的电荷转移电阻^[24]。NP-1:2-900 样品的半圆最小, 说明其电荷转移电阻最小, 有利于电解质离子与电极之间的电荷转移。而低频区的斜线表示电极材料中电解质离子扩散的 Warburg 阻抗特性^[25], 因此,

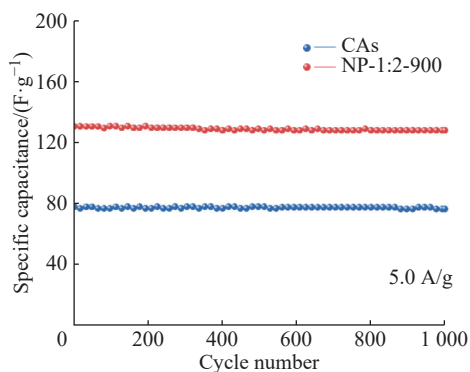


图 12 5.0 A/g 电流密度下 NP-1:2-900 和 CAs 的循环性能

Fig. 12 Cycling performance of NP-1:2-900 and CAs at 5.0 A/g

斜率越大则表示 Warburg 阻抗越小。从图中可以看出, NP-1:2-900 样品在低频区斜线的斜率是所有样品中最大的, 因此可以解释 NP-1:2-900 样品表现出了最大的比电容量。

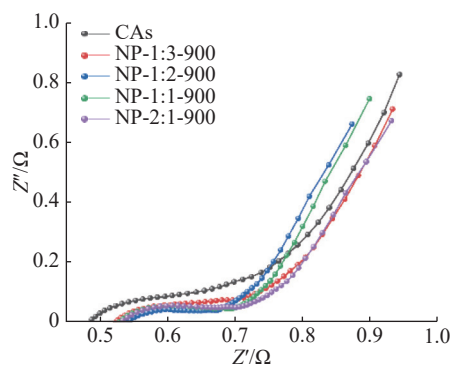


图 13 各组样品的 Nyquist 曲线

Fig. 13 Nyquist plots of different samples

3 结 论

采用固相物理混合研磨法对 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 CAs 混合物经一步热解处理, 同时对 CAs 进行活化造孔和 N/P 双原子掺杂, 成功制备出 N/P 共掺杂活化的炭气凝胶 NP-CAs。所制备的改性炭气凝胶结构稳定, 无序度增加, N/P 原子分布均匀, 比表面积达到了 $1196.75 \text{ m}^2/\text{g}$, 具有分级多孔结构和较好的亲水性。当 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 CAs 掺杂比为 1 : 2、热处理温度为 900°C 时, 所制成的超级电容器材料在三电极体系和 1.0 A/g 的电流密度下, 其比电容达到了 150 F/g , 并且电荷转移电阻最低, 保持了相当高的电容保持率和循环寿命, 经历 1000 次循环 (5.0 A/g) 后, 比电容保持率仍在 98% 以上。本文为多功能活化剂和 N/P 双原子掺杂提供了新颖且便捷的解决方法。

参考文献:

- [1] YU X, KANG Y, PARK H S. Sulfur and phosphorus co-doping of hierarchically porous graphene aerogels for enhancing supercapacitor performance[J]. *Carbon*, 2016, 101: 49-56.
- [2] LI F, XIE L J, SUN G H, *et al.* Resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel: Preparation, structure and applications in energy storage devices[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 279: 293-315.
- [3] CHANG B, ZHANG S, YIN H, *et al.* Convenient and large-scale synthesis of nitrogen-rich hierarchical porous carbon spheres for supercapacitors and CO_2 capture[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 412: 606-615.
- [4] YANG Y, ZHAO B, TANG P, *et al.* Flexible counter electrodes based on nitrogen-doped carbon aerogels with tunable pore structure for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2014, 77: 113-121.
- [5] LU W, LIU M, MIAO L, *et al.* Nitrogen-containing ultramicroporous carbon nanospheres for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 205: 132-141.
- [6] LEE E J, LEE Y J, KIM J K, *et al.* Preparation and characterization of nitrogen-enriched carbon aerogel as a supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16: 10413-10419.
- [7] MA W, XIE L, DAI L, *et al.* Influence of phosphorus doping on surface chemistry and capacitive behaviors of porous carbon electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 266: 420-430.
- [8] ZHANG X, LU Z, FU Z, *et al.* The mechanisms of oxygen reduction reaction on phosphorus doped graphene: A first-principles study[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 276: 222-229.
- [9] HONG J Y, WEI J J, XU Y, *et al.* Chemical modification of graphene aerogels for electrochemical capacitor applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(46): 30946-30962.
- [10] LI Z SH, LIN J P, LI B L, *et al.* Construction of heteroatom-doped and three-dimensional graphene materials for the applications in supercapacitors: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103437.
- [11] YU X, KIM H J, HONG J Y, *et al.* Elucidating surface redox charge storage of phosphorus-incorporated graphenes with hierarchical architectures[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 576-586.
- [12] ZHAO X, WANG A, YAN J, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of heteroatom-incorporated ordered mesoporous carbons[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 5463-5473.
- [13] STATHEROPOULOS M, KYRIAKOU S A. Quantitative thermogravimetric mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 409(1/2): 203-214.
- [14] NIROSHA B, SELVAKUMAR R, JEYANTHI J, *et al.* Elaeocarpus tectorius derived phosphorus-doped carbon as

- an electrode material for an asymmetric supercapacitor[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(1): 181-193.
- [15] SINGH S, BHATNAGAR A, DIXIT V, *et al.* Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 3561-3570.
- [16] SADEKAR A G, MAHADIK S S, BANG A N, *et al.* From 'green' aerogels to porous graphite by emulsion gelation of acrylonitrile[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(1): 26-47.
- [17] ZHANG W, XU C, MA C, *et al.* Nitrogen-superdoped 3D graphene networks for high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1701677.
- [18] YANG F, FAN X, WANG C, *et al.* P-doped nanomesh graphene with high-surface-area as an efficient metal-free catalyst for aerobic oxidative coupling of amines[J]. *Carbon*, 2017, 121: 443-451.
- [19] WANG K, ZHANG Z, SUN Q, *et al.* Durian shell-derived N, O, P-doped activated porous carbon materials and their electrochemical performance in supercapacitor[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(23): 10142-10154.
- [20] WANG D W, LI F, YIN L C, *et al.* Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(17): 5345-5351.
- [21] WANG X Y, LIU L, WANG X Y. Preparation and performances of carbon aerogel microspheres for the application of supercapacitor[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(4): 646-648.
- [22] LIU H, WANG M, ZHAI D D, *et al.* Design and theoretical study of carbon-based supercapacitors especially exhibiting superior rate capability by the synergistic effect of nitrogen and phosphorus dopants[J]. *Carbon*, 2019, 155: 223-232.
- [23] LIU F, ZOU R, HU N, *et al.* Understanding the mechanical properties and deformation behavior of 3D graphene-carbon nanotube structures[J]. *Materials & Design*, 2018, 160: 377-383.
- [24] GUO J, WU D L, WANG T, *et al.* P-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from phenolic resins for high performance supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 56-66.
- [25] LANG J W, YAN X B, YUAN X Y, *et al.* Study on the electrochemical properties of cubic ordered mesoporous carbon for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 10472-10478.

Preparation and Electrochemical Properties of N/P Co-Doped Activated Carbon Aerogel

YE Xinlong, WU Youqing, HUANG Sheng, LIANG Zijun, HAN Yuqing

(School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to explore a multi-functional activator for carbon aerogel to improve its electrochemical performance, we used resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel as the raw material and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as the activator, N source and P source. Then, we prepared N/P co-doped activated carbon aerogels (NP-CAs) via solid-phase physical grinding and mixing. The activation and diatomic doping of carbon aerogels were completed via one step method. The results showed that when the pyrolysis temperature was 900 °C and the mass ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and CAs was 1 : 2, the sample had a specific surface area of 1 196.75 m²/g and a total pore volume of 1.60 cm³/g. The doping and uniform distribution of N/P dopants were successfully achieved. The mass fractions of N and P reached 0.54% and 0.13%, respectively. The hydrophilicity was greatly improved. In the three-electrode system, it exhibited a high specific capacitance of 150 F/g at a current density of 1.0 A/g. It also remained a quite high cycle life.

Key words: carbon aerogels; diammonium hydrogen phosphate; N/P co-doping; electrochemical performance; supercapacitors

(责任编辑: 李娟)