

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

多孔炭的微结构与其电解水析氧性能的构效关系

汪岩峰¹, 董馨予¹, 王少辉^{1,2}, 王华¹, 李琳¹, 王同华¹(¹ 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024; ² 吕梁市煤炭产量调控中心, 山西 吕梁 033000)

摘要: 电解水制氢是未来清洁能源体系中关键转换技术, 但阳极析氧反应 (OER) 受限于其缓慢的动力学, 研究 OER 动力学过程对电解水制氢工业化进程有着极大的促进作用。尽管多孔炭在 OER 中展现出潜力, 但其微结构与析氧催化性能的构效关系有待于深入探究。以梨木为原料, 采用 H₃PO₄-KOH 分步活化策略制备多孔炭催化剂, 探究多孔炭的微结构与其电解水析氧性能的构效关系。研究表明, 分步活化策略使多孔炭形成高比表面积、富含微介孔连通的三维网络孔道结构, 在炭母体上暴露更多结构缺陷和催化活性位点, 实现 P、O 杂原子的原位富集与掺杂形成丰富表面功能基团。多孔炭这一独特结构特征, 使其在电解水 OER 中展现出优异的析氧性能 (过电位为 340 mV@100 mA cm⁻²)、高本征活性 (Tafel 斜率为 67 mV dec⁻¹)、快速的电荷转移能力以及良好的稳定性 (5000 次循环后性能几乎无衰减)。

关键词: 分步活化; 多级孔隙; 杂原子掺杂; 析氧反应

中图分类号: TQ 462

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Structure-Property Relationship between Microstructure of Porous Carbon and Oxygen Evolution Reaction Performance in Water Electrolysis

Wang Yanfeng¹, Dong Xinyu¹, Wang Shaohui^{1,2}, Wang Hua¹, Li Lin¹, Wang Tonghua¹

(¹ School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning 116024, Dalian, China; ² Lvliang Coal Production Control Centre, Lvliang 033000, Shanxi, China)

Abstract: Electrolytic hydrogen production represents a pivotal conversion technology within future clean energy systems. However, the anodic oxygen evolution reaction (OER) remains constrained by its sluggish kinetics. Investigating the OER kinetic process significantly advances the industrialization of electrolytic hydrogen production. Although porous carbon exhibits potential in OER, the structure-activity relationship between its microstructure and oxygen evolution catalytic performance warrants further exploration. Using pear wood as raw material, a porous carbon catalyst was prepared via a stepwise activation strategy employing H₃PO₄-KOH. This study investigates the structure-activity relationship between the microstructure of porous carbon and its oxygen evolution performance in water electrolysis. The study demonstrates that the stepwise activation strategy enables the formation of a three-dimensional network pore structure within the porous carbon, characterized by high specific surface area and rich micro-mesoporous connectivity. This exposes more structural defects and catalytic active sites on the carbon matrix, facilitating the in-situ enrichment and doping of P and O heteroatoms to generate abundant

收稿日期: 2026-02-23 修回日期: 2026-03-09

通信作者: 李琳 (1982—), 女, 博士, 教授, lilin121@dlut.edu.cn; 王同华 (1957—), 男, 硕士, 教授, wangth@dlut.edu.cn

第一作者: 汪岩峰 (2000—), 男, 硕士研究生, 1583294114@qq.com

基金项目: 营口英才计划“带土移植”科技创新团队项目 (YKYC2025)

引用本文: 汪岩峰, 董馨予, 王少辉, 王华, 李琳, 王同华. 多孔炭的微结构与其电解水析氧性能的构效关系[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–13

Citation: Wang Yanfeng, Dong Xinyu, Wang Shaohui, Wang Hua, Li Lin, Wang Tonghua. Structure-Property Relationship between Microstructure of Porous Carbon and Oxygen Evolution Reaction Performance in Water Electrolysis[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–13

surface functional groups. This unique structural feature of porous carbon endows it with outstanding oxygen evolution performance in water electrolysis (overpotential of $340 \text{ mV}@100 \text{ mA cm}^{-2}$), high intrinsic activity (Tafel slope of 67 mV dec^{-1}), rapid charge transfer capability, and excellent stability (virtually no performance decay after 5000 cycles).

Keywords: distribution activation; multi-level porosity; heteroatom doping; oxygen evolution reaction

引 言

氢能因其高能量密度、零碳排放、来源广泛及便于储存运输等优势,被公认为实现碳中和目标的重要清洁能源载体,在未来能源格局中占据战略地位^[1-2]。当前的制氢技术主要包括生物制氢、光催化分解水、化石燃料重整以及电解水等。其中,电解水法以其绿色、工艺简单及产物纯度高等特点,相较于化石燃料重整更具工业化应用前景^[3-5]。发展高效、低成本的电解水制氢技术,与我国“碳达峰、碳中和”的战略目标高度契合,有助于推动绿色低碳转型^[6-7]。

电解水过程包含两个半反应:阴极的析氢反应(HER)与阳极的析氧反应(OER)。OER因涉及复杂的四电子转移过程,导致的动力学缓慢是制约整体电解水分解效率的瓶颈。因此,采用高效的电催化剂降低反应过电位,加速反应速率^[8-10]。目前,商用OER催化剂主要为 RuO_2 、 IrO_2 等贵金属氧化物,但其高昂的成本和有限的稳定性严重限制了大规模应用^[11-12]。开发价格低廉、性能优异的非贵金属催化剂已成为该领域的研究重点。

多孔炭材料因其原料来源广泛、比表面积高、结构稳定及成本低廉等优点,在能源存储与转换领域备受瞩目^[13-14]。根据前驱体不同,多孔炭可分为煤基、生物质基及聚合物基等类型^[15]。其中,生物质因具备天然的孔隙结构和丰富的含氧官能团,作为原料制备的多孔炭在继承这些结构特性的同时,能够形成更发达的孔隙结构、更丰富的表面基团和更多的活性位点^[16-17]。在众多生物质炭前驱体中,梨木因其独特的微观结构与化学组成,在多孔炭材料的制备中展现出独特优势。首先,梨木具有有序的天然纤维导管结构,其发达的维管束在炭化后易形成相互连通的三维网络骨架,利于活化剂的均匀渗透与刻蚀,从而构建发达且连通性优异的分级孔结构。相比之下,椰壳等核壳类生物质材料虽碳含量高,但结构致密,活化传质阻力大,易形成以微孔为主的单一孔道^[18];秸秆等草本生物质硅含量较高且

结构疏松,炭化后机械强度不足,孔道易塌陷^[19]。其次,梨木富含木质素与纤维素,炭化过程中可原位生成含氧官能团,为后续杂原子掺杂提供良好反应位点,有利于提升碳材料的表面反应活性。在众多的研究中,多孔炭更多作为电池和超级电容器的电极材料。在理想的三维分级多孔炭结构中,微孔提供高的比表面积,增加电荷存储位点;介孔作为主要的传质通道,促进电解液的渗透与离子的传输^[20-22]。而多孔炭作为电解水析氧催化剂的研究较少,其微结构(孔结构、炭结构与表面化学结构)与性能之间的关系尚不明确,需要进一步探索。多孔炭在形成时往往伴随着本身炭缺陷结构生成,大量缺陷中更容易出现高活性的催化位点,并且更容易将杂原子进行富集,进行后续掺杂改性,进一步提高材料的电催化活性^[23]。然而,常规多孔炭的比表面积和孔隙发达程度通常不及石墨烯、碳纳米管等纳米碳材料,导致活性位点数量有限、电催化性能不佳^[24-25]。通过结构调控^[26-27]、杂原子掺杂^[28-29]及构建异质结^[30-31]等策略,创造大量缺陷结构的同时,进一步对杂原子进行富集和掺杂,可有效增加其活性位点密度,并改善亲水性与导电性,从而提升电催化性能。

基于此,本研究以梨木为原料,采用 H_3PO_4 -KOH分步活化策略制备多孔炭材料,旨在同步调控多孔炭的微结构(孔结构、炭结构与表面化学结构),构建具有高比表面积和缺陷结构的发达微介孔梯度孔道体系;通过P、O原子的原位掺杂丰富表面功能基团,全面提升多孔炭的OER催化性能。在此基础上,系统探究活化方式对活性炭微结构的影响,微结构与其电解水析氧性能的构效关系。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验所用原料为梨木。磷酸(H_3PO_4 , 85%)来自天津富宇精细化工有限公司。氢氧化钾(KOH, 分析纯)来自天津市科密欧化学试剂有限公司。二氧

化钌(RuO_2 , $\geq 99.9\%$)来自于上海阿拉丁试剂有限公司。无水乙醇(分析纯)来自天津市津东天正精细化学试剂厂。所有化学品均直接使用,未经进一步纯化。

1.2 多孔炭的制备

HPC-P 的制备:首先,将梨木与磷酸按 1:1 的浸渍比混合,浸渍 4 h 后在真空干燥箱中干燥。将干燥后的样品置于石英舟内,并移入管式炉中,在氮气气氛下进行热处理:先升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 30 min,再升温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 90 min。自然冷却至室温后,洗涤呈中性,干燥后所得样品记为 HPC-P。

作为对比,在不使用磷酸浸渍的条件下,按相同热程序合成样品,记为 HPC。

HPC-PK 的制备:将 HPC-P 与 KOH 固体按 4:1 的碱碳比混合,加入适量去离子水使 KOH 恰好溶解,浸渍 8 h 后真空干燥。将干燥混合物置于管式炉中,在氮气气氛下以升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 120 min。冷却后,用去离子水洗涤至中性,所得样品记为 HPC-PK,其制备流程如图 1 所示。作为对照,将梨木直接与 KOH 按上述比例混合并经历相同活化过程,所得样品记为 HPC-K。

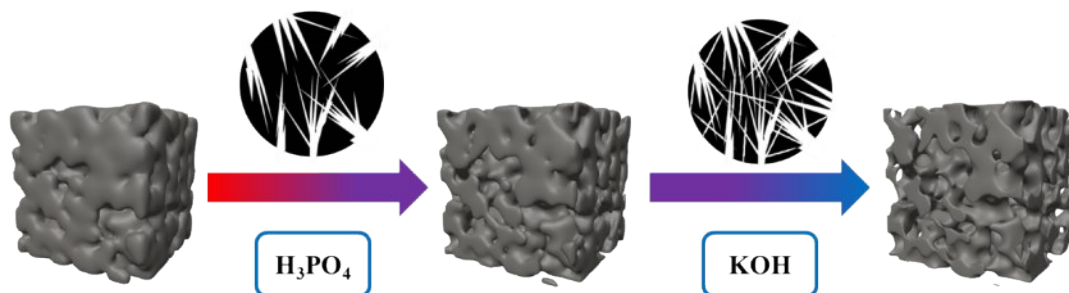


图 1 多孔炭的制备流程

Fig. 1 Process for preparing porous carbon

1.3 分析表征仪器

采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA209-F1 型常压热重分析仪上进行测试,测试样品量约为 5.0 mg,实验气氛(吹扫气)为 20 mL min^{-1} 氮气(纯度 99.999%),天平室保护气为 20 mL min^{-1} 氮气(纯度为 99.999%),升温程序:从 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用国仪量子公司的 SEM5000 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征多孔炭的微观形貌和表面结构和 X 射线能谱仪(EDS)测试多孔炭表面的元素分布和元素含量;采用日本理学公司的 SmartLab 9kW 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征多孔炭的晶体结构和石墨化程度,射线源为 Cu 靶,工作电压 45 kV,工作电流 200 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 8° min^{-1} ;采用英国 Renishaw 公司的 inVia Qontor 型号的共焦显微拉曼光谱仪(Raman)用于分析多孔炭的组成、石墨化程度和缺陷,激光波长为 532 nm,测试范围为 $50\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$;采用美国 ThermoFisher 公司的 6700 型的傅里叶红外光谱(FTIR)表征多孔炭的表面化学结构及其官能团变化,试样采用 KBr 压片的方法制取,扫描范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 64 次;采用的 X 射线光电子能谱(XPS)分析多孔炭表面的元素组成、相

对含量以及化学键价态;采用美国 QUANTOCHROME 公司的 ASIQU00U00-6 型的物理吸附仪测定多孔炭的孔隙结构和比表面积,比表面积(SBET)、总孔体积(V_t)、微孔体积(V_{mic})、介孔体积(V_{mes})分别采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)多层吸附方程、相对压力 $P/P_0 = 0.98$ 时的 N_2 吸附量、t-plot 法和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算,孔径分布是采用狭缝型孔结构模型,通过骤冷固体密度泛函理论(QSDFT)法计算。

1.4 电化学测试

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行所有电化学测试。采用标准的三电极体系:石墨棒为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极,实验所制备的材料为工作电极,尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 。电化学测试在 1M KOH 溶液($\text{pH}=14$)中进行,在 OER 测试前,向溶液中通 30 min O_2 。所有测试中的电势均转换为可逆氢电极电势^[32]:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

为准确评估催化剂 OER 测试中的过电位,根据公式(2)进行 85% 的溶液电阻补偿(iR 补偿)校正^[33]:

$$E_{\text{RHE(compensation)}} = E_{\text{RHE}} - iR \quad (2)$$

以 5 mV s^{-1} 的扫描速率进行线性扫描伏安(LSV)测试,测试电压为 $0 \sim 2\text{ V}$ 。电化学阻抗谱

(EIS)的频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 原料的热分解特性

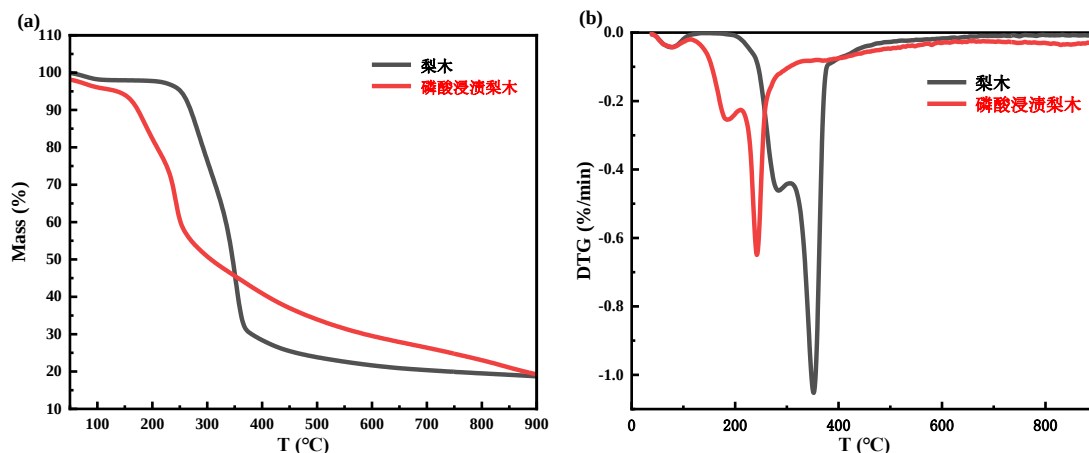


图2 磷酸浸渍与未浸渍的梨木TG曲线(a)和DTG曲线(b)

Fig. 2 TG curves (a) and DTG curves (b) of phosphoric acid-impregnated versus untreated pear wood

图2给出了经 H_3PO_4 浸渍前后的梨木热重分析曲线。如图2a所示,梨木的主要热解区间为240–380 $^{\circ}\text{C}$,并出现明显的热失重,质量损失超过70%。温度升至500 $^{\circ}\text{C}$ 后,质量基本保持不变,表明挥发分已完全脱除。经 H_3PO_4 浸渍后,梨木的热解区间拓宽,起始失重温度为150 $^{\circ}\text{C}$,强失重区间为150–280 $^{\circ}\text{C}$,质量损失为50%,随后出现缓慢失重,直至900 $^{\circ}\text{C}$ 。在较低的温度下(低于500 $^{\circ}\text{C}$),浸渍梨木的

炭收率明显高于原梨木,表明 H_3PO_4 的引入有效抑制了碳元素的损失,提高了其的炭产率。这主要归因于 H_3PO_4 在炭化过程中的多重作用^[34–35]: H_3PO_4 改变了热解路径,优先促进脱水反应,导致热失重峰前移,提升最终固体残炭量,增加多孔炭材料的收率。

2.2 多孔炭的晶型结构

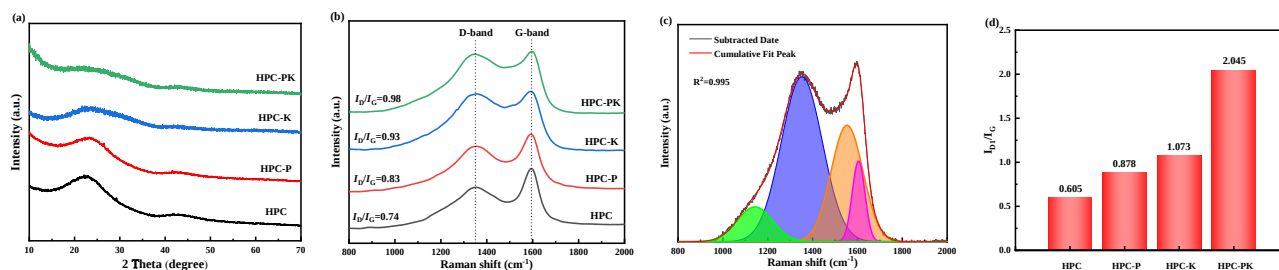


图3 HPC、HPC-P、HPC-K和HPC-PK的XRD谱图(a)、Raman光谱(b)、

Fig. 3 XRD patterns (a), Raman spectra (b) of HPC, HPC-P, HPC-K and HPC-PK;

注:Raman fitting of HPC-PK (c); and $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ for different samples (d)

HPC-PK的Raman拟合(c)和不同样品的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ (d)

图3为采用不同活化方式制备的多孔炭XRD图谱、Raman光谱,以及 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 。由图3a可以看出,在XRD谱图中,HPC与HPC-P在约23°和43°处出现宽化的衍射峰,分别对应于石墨的(002)和(100)晶面,表明所制备的不同活性炭均形成炭微晶结构,整体主要由无定形碳构成^[36–37]。与HPC相比,HPC-P的(002)峰强度更弱且位置略向低角度移动,说明

H_3PO_4 活化引入了更多结构缺陷并增大了碳层间距,这种无序结构使其在后续KOH活化中更易被刻蚀。经KOH活化后,HPC-PK的(002)峰几乎消失,表明其碳骨架有序性被严重破坏;而HPC-K仍保留较明显的(002)峰,说明单一的KOH活化对碳结构有序结构的破坏程度有限^[38–39]。Raman光谱(图3b)中可以看出,多孔炭在1345 cm^{-1} 和1596 cm^{-1} 附近出

现特征峰,分别代表碳结构的无序结构(D峰)和有序结构(G峰)。不同的活化方式,多孔炭的G峰变化明显;随活化程度的提高,多孔炭的G峰变宽、峰高降低,表明活化程度的加深,多孔炭的无序度与结构缺陷增加,这与XRD分析结果一致。图3c为对HPC-PK的D峰进行分峰拟合的结果,其中D1峰主要对应石墨微晶表面和边缘的缺陷位点及杂原子

基团,D2峰对应 sp^3 杂化碳结构,而D3峰则对应非石墨微晶类的 sp^2 杂化碳^[40-41]。HPC-PK表现出最高的 I_{D1}/I_G 值,表明经二重活化处理,所得多孔炭材料中缺陷结构显著增多,并促进了杂原子的有效掺杂与富集,而高缺陷密度则有利于暴露更多边缘位点并固定杂原子,从而构建丰富的催化活性中心。

2.3 多孔炭的微观形貌与元素分布

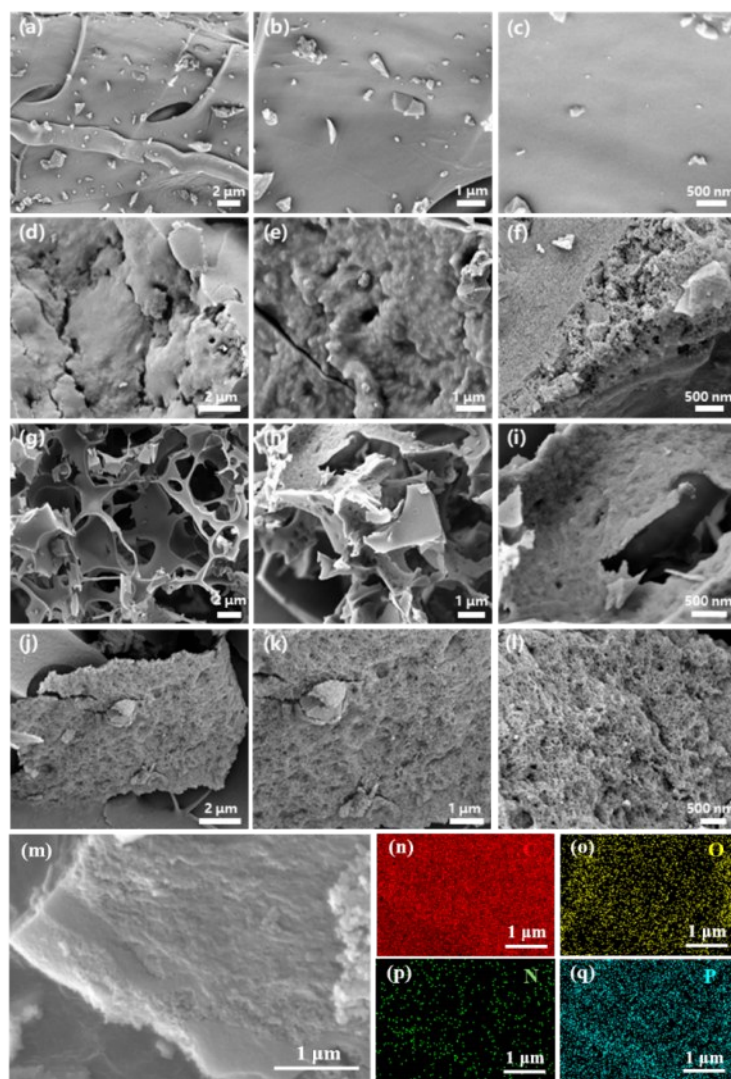


图4 HPC(a、b、c)、HPC-P(d、e、f)、HPC-K(g、h、i)和HPC-PK(j、k、l)的FESEM图

Fig. 4 FESEM images of HPC (a, b, c), HPC-P (d, e, f), HPC-K (g, h, i) and HPC-PK (j, k, l), alongside the FESEM image of HPC-PK (m) and corresponding elemental distribution maps (n-q)

注:与HPC-PK的FESEM图像(m)与对应的元素分布图(n-q)

图4为不同活化程度多孔炭的FESEM图像。HPC(图4a-c)表面光滑,仅存少量天然大孔,几乎无微孔或介孔,质地致密。经 H_3PO_4 活化后,HPC-P(图4d-f)的孔壁表面开始出现部分介孔,表明 H_3PO_4 能够侵蚀并破坏梨木的天然组分,初步造孔。HPC-P经KOH二次活化后得到的HPC-PK(图4j-

l),其孔壁被严重刻蚀,表面形成了密集的微介孔结构,内部呈现出相互连通的三维分级孔道网络。相比之下,仅经KOH活化的HPC-K(图4g-i)内部虽形成了一些超大孔,但表面仍较致密,介孔很少,且孔道连通性差。结果表明, H_3PO_4 的预活化至关重要,它通过初步造孔和扩大层间距,为后续KOH的深入

渗透与均匀刻蚀创造了有利条件,是最终形成发达、连通分级孔结构的关键^[42]。图4n-q为HPC-PK的EDS图,可以看出,HPC-PK中含有较多O、P和N

等杂元素,它们均匀分布在多孔炭的孔隙结构中。

2.4 多孔炭的表面基团

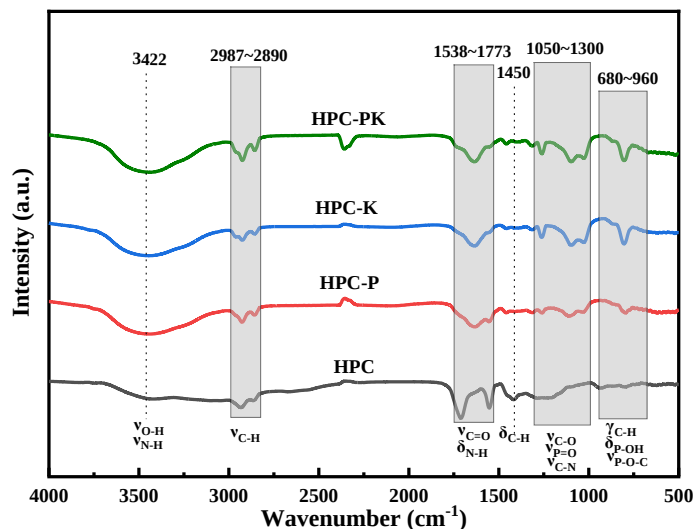


图5 HPC、HPC-P、HPC-K和HPC-PK的FT-IR光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of HPC, HPC-P, HPC-K and HPC-PK

图5为不同活化程度多孔炭的FT-IR光谱,所有样品均具有相似的官能团特征峰。在3422 cm⁻¹附近的峰可归因于N-H和/或O-H的伸缩振动,而在2987-2890 cm⁻¹范围内的峰则与C-H的伸缩振动相关。在2327 cm⁻¹处的峰与P-H的伸缩振动峰有关,1773-1538和1440 cm⁻¹处的峰分别反映了N-H和C-H的弯曲振动。此外,1050-1300 cm⁻¹处的峰可归因于C-O的拉伸振动、P=O的伸缩振动和C-N的伸缩振动,而960 cm⁻¹至680 cm⁻¹之间的峰则对应

于C-H的面外弯曲振动和P-O-C的伸缩振动和P-OH的弯曲振动。与HPC相比,HPC-P、HPC-K和HPC-PK在1450 cm⁻¹处的特征峰消失,表明活化过程促进了更稳定的sp²碳骨架的形成^[43-44]。同时,在1050-1300 cm⁻¹范围内的吸收峰(归属于C-O、P=O和C-N键的伸缩振动)强度依次增强,且HPC-PK最为显著,证明其表面具有最丰富的氧、磷官能团修饰。

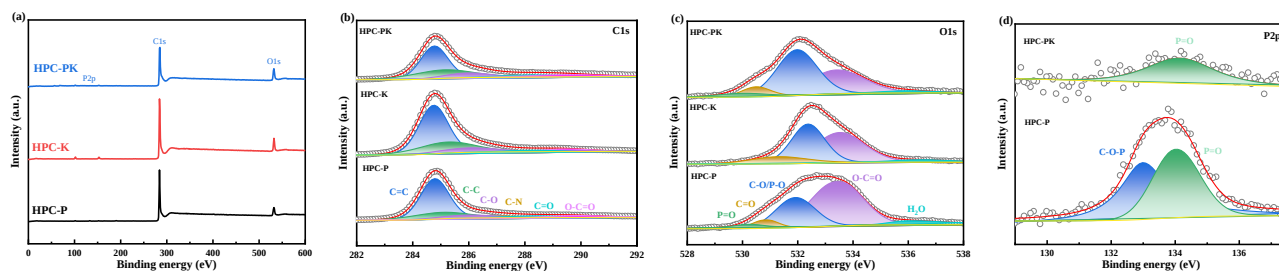


图6 HPC-P、HPC-K和HPC-PK的XPS总谱图(a)和精细谱图:C1s(b)、O1s(c)和P2p(d)谱图

Fig. 6 Total XPS spectra (a) and fine spectra: C1s (b), O1s (c) and P2p (d) spectra for HPC-P, HPC-K and HPC-PK

利用XPS进一步分析了材料的表面化学态。C 1s谱(图6b)可分解为C=C(284.7 eV)、C-C(285.1 eV)、C-O(286.0 eV)、C-N(287.0 eV)、C=O(288.2 eV)和O-C=O(289.2 eV)^[45]等组分,证实了碳骨架上存在多种含氧官能团。分步活化导致HPC-PK中C-C组分比例增加,反映了碳骨架的进一步破坏与

重组^[46-47]。O 1s谱(图6c)表明,HPC-P和HPC-PK中的氧主要以P=O(530.0 eV)、C=O(530.5 eV)、C-O/P-O-C(532.0 eV)、O-C=O(533.4 eV)及吸附水(536.0 eV)形式存在^[48]。P 2p谱(图6d)显示,HPC-P中含有C-P-O(133.0 eV)和P=O(134.0 eV)^[49]官能团,而HPC-PK中仅有P=O,且其相对含量低于

表 1 多孔炭的元素含量及由 O1s 谱图拟合得到的 C-O 和 P=O 相对含量

Table 1 Elemental composition of porous carbon and relative C-O and P=O content derived from O 1s spectrum fitting

	Elemental content (at.%)			at.% of C-O and P=O	
	C	O	P	C-O	P=O
HPC-P	88.94	9.31	0.77	27.59	4.67
HPC-K	89.17	9.82	—	25.56	—
HPC-PK	86.28	12.36	0.42	47.58	1.59

HPC-P。对于未经 H_3PO_4 活化的 HPC-K, 其含氧官

能团主要为 C=O、C-O 和 O-C=O。HPC-PK 表面丰富的 C-O 官能团可作为电子给体, 增强材料亲水性; 而 P=O 键则具有强吸电子效应, 能诱导其周围碳原子呈现缺电子状态, 这种“给体-受体”对的协同电子效应, 在碳基质中创造了大量电子密度不对称的活性位点, 能够优化 OER 反应中间体 (如 $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) 的吸附/脱附行为, 从而显著加速反应动力学^[50-52]。此外, P 原子的掺入亦能引入结构缺陷, 调节能带结构, 有助于提升本征电导率, 促进电荷快速转移^[53]。

2.5 多孔炭的孔结构

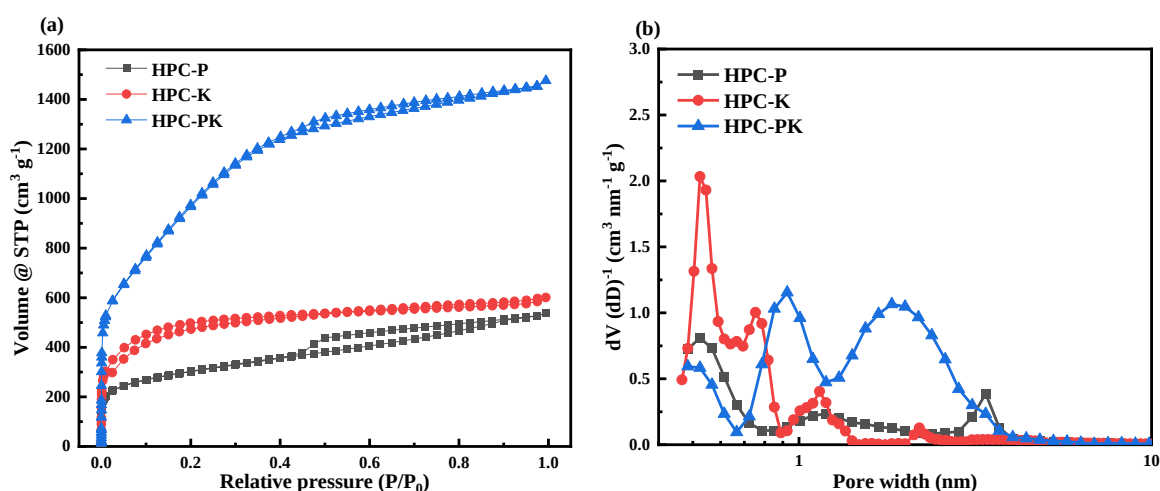


图 7 HPC-P、HPC-K 和 HPC-PK 的 N_2 吸脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for HPC-P, HPC-K and HPC-PK

表 2 HPC-P、HPC-K 和 HPC-PK 的孔结构参数

Table 2 Pore Structure Parameters for HPC-P, HPC-K and HPC-PK

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mes} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HPC-P	1077	0.832	0.218	0.412
HPC-K	1702	0.827	0.551	0.153
HPC-PK	3741	2.289	1.176	0.612

图 7 给出了不同活化方式多孔炭的 N_2 吸附等温线、孔径分布及它们的孔结构参数 (表 2)。HPC-P 和 HPC-PK 的等温线呈 I 型与 IV 型的复合特征, 表明其形成了微介孔结构; 而 HPC-K 为典型的 I 型等温线, 以微孔为主。HPC-PK 的吸附量远高于其他样品, 证明其具有最发达的孔隙结构。如表 1 所示, HPC-PK 的比表面积高达 $3741 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, 总孔容为 $2.289 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, 均显著优于 HPC-P ($1077 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $0.832 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$) 和 HPC-K ($1702 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $0.827 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$)。孔径分布 (图 8b) 显示, H_3PO_4 预活化使 HPC-P 在 1-2 nm

(微孔) 和 3-4 nm (介孔) 范围内形成了一定数量的孔隙。随后的 KOH 活化极大地扩展了 HPC-PK 的孔隙体系, 使其在 0.6-4 nm 范围内呈现出宽泛的微孔/介孔分布。相比之下, HPC-K 的孔径主要集中在 1.4 nm 以下的微孔区。这表明, H_3PO_4 预活化形成的初始孔隙为 KOH 的深度渗透与有效刻蚀提供了通道与反应界面, 最终协同构建出高比表面积且富含微介孔的梯度结构, 这有利于析氧反应中的物质传输和电荷传导, 并暴露了更多活性位点。

2.6 多孔炭催化剂的电化学性能及其微结构的构效关系

2.6.1 电化学性能 为了探究催化剂的 OER 性能, 使用三电极体系在 O_2 饱和的 1 M KOH 溶液中进行测试, 其中制备的催化剂材料为工作电极, 反应面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。以 5 mV s^{-1} 的扫描速率在 0~2 V (vs. RHE) 的电位区间内进行扫描, 获得 OER-LSV 曲线。

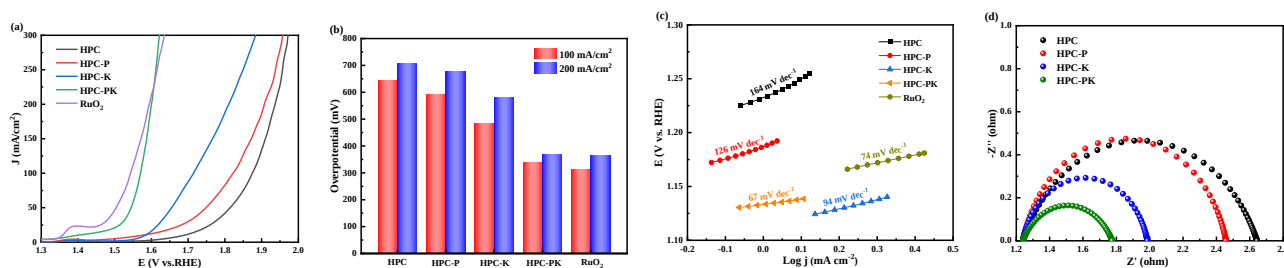
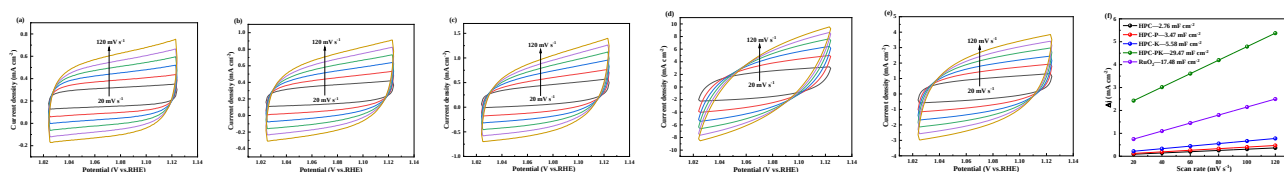
图8 HPC、HPC-P、HPC-K、HPC-PK和RuO₂的电化学性能Fig. 8 Electrochemical Performance of HPC, HPC-P, HPC-K, HPC-PK and RuO₂注:(a) LSV-OER curves; (b) Overpotentials at 100 mA cm⁻² and 200 mA cm⁻²; (c) Tafel slopes; (d) Nyquist plot and circuit diagram(a) LSV-OER 曲线; (b) 100 mA cm⁻² 与 200 mA cm⁻² 的过电位; (c) Tafel 斜率; (d) Nyquist 谱图及拟合电路图

图8可以反应HPC、HPC-P、HPC-K、HPC-PK和RuO₂材料的不同电化学性能。由图8(a)和(b)是不同催化剂材料的OER曲线和电流密度为100 mA cm⁻²和200 mA cm⁻²下的过电位,通过OER曲线可以看出HPC-PK材料在相同的电流密度下有着优异的OER性能,在100 mA cm⁻²和200 mA cm⁻²的电流密度下,过电位 η_{100} 和 η_{200} 仅为340 mV和370 mV,远低于HPC($\eta_{100} = 644$ mV, $\eta_{200} = 200$ mV)、HPC-P($\eta_{100} = 592$ mV, $\eta_{200} = 677$ mV)和HPC-K($\eta_{100} = 484$ mV, $\eta_{200} = 580$ mV)三种材料,而和RuO₂($\eta_{100} = 313$ mV, $\eta_{200} = 364$ mV)相比,在较低电流密度下,过电位高于RuO₂,但随着电流密度升高,HPC-PK展现出更低的过电位增长趋势,从图8(a)可以看出,电流密度超过200 mA cm⁻²后,HPC-PK的过电位低于RuO₂。说明分布活化法所制备的HPC-PK相比于HPC-P和HPC-K具有更加优异的电催化性能,与贵金属催化剂性能相近,这是因为材料本身丰富微介孔结构和缺陷结构富集的氧磷官能团的协同作用:一方面加速了气体和离子扩散传输效率,降低反应能垒;另一方面在孔道中与缺陷处暴露更多的催化活性位点。

Tafel斜率是评估催化剂反应机理的重要参数,

用来描述反应动力学特征,直接反应催化剂的本征活性。催化剂的Tafel斜率越小,则在增大相同程度的电流密度时,过电位的涨幅更小,以此证明催化剂具有快速的电荷转移动力学与优异的反应活性。图8(c)是不同催化剂材料的Tafel斜率图,可以看出HPC的Tafel斜率为164 mV dec⁻¹、HPC-P的Tafel斜率为126 mV dec⁻¹、HPC-K的Tafel斜率为94 mV dec⁻¹、RuO₂的Tafel斜率为74 mV dec⁻¹,而HPC-PK具有最低的Tafel斜率,仅为67 mV dec⁻¹,说明HPC-PK的多级孔道结构促进反应过程中的传质过程,表现出最快的电荷转移动力学特征,与前面的LSV性能相符。

通过电化学阻抗(EIS)可以表现催化剂材料的表面电荷转移快慢与导电性的高低,其中电荷转移电阻(R_{ct})是衡量材料以上表现的重要参数。 R_{ct} 的数值越小,代表催化剂材料在反应过程中的电荷转移速率越快,电子和离子的传输速率越快。由图8(d)可以明显看出,HPC-PK的 R_{ct} (0.54 Ω)要小于其他催化剂(HPC: 1.4 Ω ; HPC-P: 1.2 Ω ; HPC-K: 0.76 Ω)材料,说明其本身的多级孔中丰富的微介孔结构,提供了大量的电子和离子传输通道,使其本身具有快速的电荷转移速率。

图9 HPC、HPC-P、HPC-K、HPC-PK和RuO₂的CV曲线(a-e)和Cdl曲线(f)Fig. 9 CV curves (a-e) and Cdl curves (f) for HPC, HPC-P, HPC-K, HPC-PK and RuO₂

电化学活性面积(ECSA)是用来评价催化剂材料的表面活性的指标。而通过不同扫速的CV取到6个不同的电流密度,以扫速为横坐标,电流密度为

纵坐标作图,所得的曲线的斜率为双电层电容,根据下面公式:

$$ESCA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (3)$$

其中 C_{dl} 为双电层电容, C_s 是相同条件下对应的表面平滑样品的比电容, 通过公式(3)可以看出 ESCA 与 C_{dl} 成正比关系, 所以通过比较 C_{dl} 的大小能显示出材料的催化活性的好坏。图9的(a-e)和(f)分别为 HPC、HPC-P、HPC-K、HPC-PK 和 RuO_2 在不同扫速 (20–120 mV s^{-1}) 下的 CV 曲线和双电层电

容。可以看出 HPC-PK 的 C_{dl} 为 29.47 mF cm^{-2} , 显著高于 HPC (2.76 mF cm^{-2})、HPC-P (3.47 mF cm^{-2})、HPC-K (5.58 mF cm^{-2}) 和贵金属催化剂 RuO_2 (17.48 mF cm^{-2})。说明 HPC-PK 的电化学活性面积更大, 这是由于通过分布活化制备出来的 HPC-PK 具有发达的微介孔结构, 比表面积也更大, 能够暴露和负载更多的催化活性位点, 使其催化活性更高。

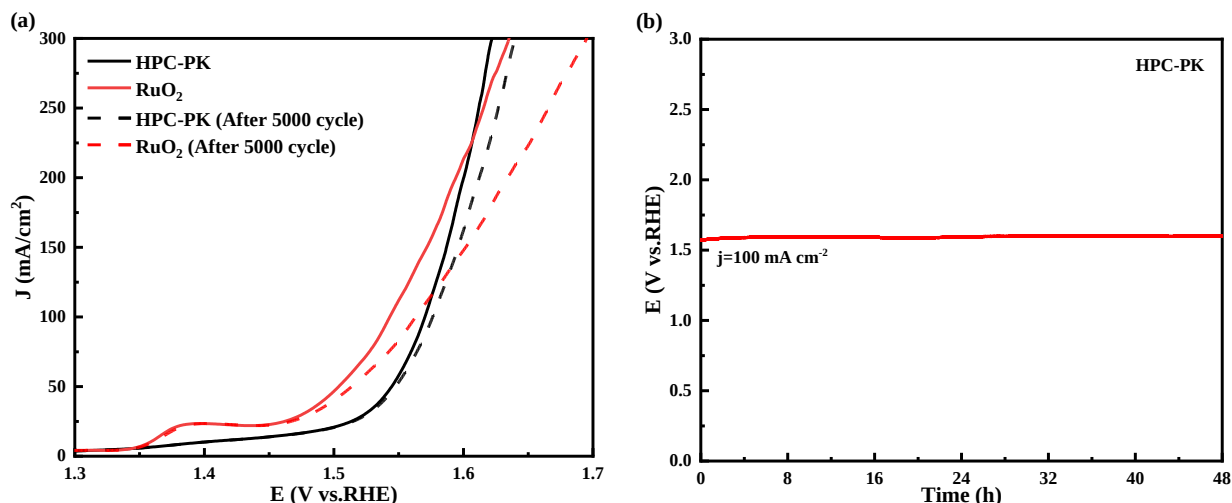


图 10 HPC-PK 和 RuO_2 的 5000 圈 CV 循环前后的 LSV 曲线(a)和 HPC-PK 的计时电位曲线(b)

Fig. 10 LSV curves of HPC-PK and RuO_2 before and after 5000 cycles of CV (a) and chronopotentiometric curves of HPC-PK (b)

电化学稳定性是评价催化剂材料优劣和影响实际应用的关键指标。图 10 分别为使用循环伏安法进行 HPC-PK 和 RuO_2 的稳定性测试和对 HPC-PK 进行计时电位测试。通过 5000 次循环伏安测试前后的 OER 极化曲线(图 10a)及 48 小时计时电位测试(图 10b)结果表明, HPC-PK 催化剂展现出优异的电化学稳定性。其性能衰减程度远低于商业 RuO_2 催化剂, 体现了其在实际应用中显著的耐久性优势。

之后对长循环稳定性测试后的 HPC-PK 进行 SEM 和 XPS 表征, 来验证材料的结构是否依然能够保持, 其结果如图 11 所示, 可以看出 HPC-PK 在长循环测试之后的炭结构依然保持完整, 没有发生严重的氧化腐蚀现象, 其孔道结构也没有出现坍塌, 仍然保持着相互连通的三维孔道网络结构(图 11a, b)。对测试后的 HPC-PK 进行 XPS 测试, 已验证所掺杂的 O、P 元素是否稳定稳定存在(图 11c, d), 可以看出 O 主要的存在形式依然为 C-O、C=O 和 O-C=O, 而 P2p 谱图的峰向更低能量方向偏移, 形成了更稳定的 P-C (131.2 eV) 形式^[54], 说明在 OER 过程中

HPC-PK 的 P 元素存在形式发生了向更稳定态的转变, 这进一步证实了 HPC-PK 材料在长循环过程中的结构稳定性。

2.6.2 电化学性能与微结构的构效关系 通过对比不同活化工序制备的多孔炭材料(HPC、HPC-P、HPC-K 与 HPC-PK), 系统揭示了其微观结构(孔隙、缺陷与表面化学)与电化学性能之间的构效关系。结果表明, H_3PO_4 预活化与 KOH 分步活化协同策略所制备的 HPC-PK 材料, 在碱性析氧反应中展现出卓越的综合性能: 其在 100 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位低至 340 mV, Tafel 斜率为 67 mV dec^{-1} , 电荷转移阻抗显著降低, 且在高电流密度区间的性能甚至优于商用 RuO_2 催化剂, 同时经过长期循环测试仍保持高度稳定。

这一优异的催化性能源于其内部精妙构建的“孔隙-缺陷-化学”三重协同体系。首先, 在传质与活性位点暴露层面实现了梯度孔隙协同: 材料具有超高比表面积 ($3741 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和发达的微-介孔网络, 其中丰富的微孔不仅提供了巨大的活性界面, 强化了对 OH^- 反应物的吸附与富集, 更创造了具有限域

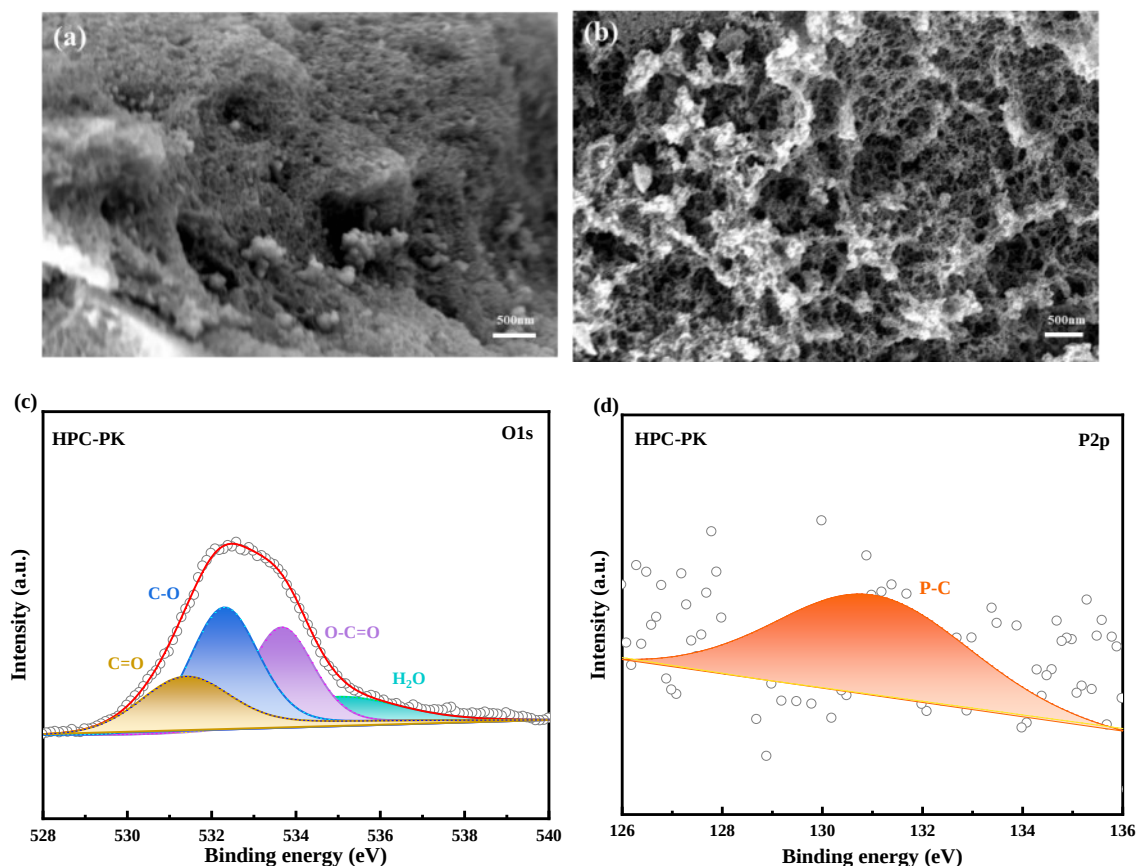


图 11 长循环测试后 HPC-PK 的 SEM 图像(a,b)和 XPS 精细谱图: O 1s(c); P 2p(d)

Fig. 11 SEM images of HPC-PK after extended cycling tests (a, b) and XPS fine spectra: O 1s (c); P 2p (d)

效应的局部高浓度反应环境;而相互连通的介孔则作为高效的离子扩散与气体产物脱附通道,极大地缓解了高反应速率下的传质极化,为快速且持久的催化过程奠定了结构基础。其次,在本征活性调控层面实现了化学结构协同:材料同时具备高密度的碳缺陷(由最高的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值表征)和富集的氧/磷官能团(C-O与P=O)。这些缺陷位点本身即为高活性的催化中心,而表面官能团则通过构建“电子给体(C-O)-受体(P=O)”对,在碳骨架中诱导产生局域电子密度不对称的活性微区,从而精准优化了对OER反应路径中关键中间体(如 $\cdot\text{OOH}$)的吸附能,有效降低了反应的活化能垒。最后,在电极过程动力学与耐久性层面实现了功能协同:材料保留了良好的石墨化碳骨架以确保电子的快速传导;表面极性官能团带来的优异亲水性促进了电解质的整体浸润与离子接近性;而P的掺杂不仅参与了表面电子结构的调制,更在一定程度上抑制了碳基体在阳极高电位下的电化学腐蚀氧化。这三重机制相互促进、紧密耦合:发达的多孔结构确保了缺陷与官能团的高

效利用与传质支持,而优化的表面化学状态则提升了碳骨架的导电稳定性和反应选择性。因此,HPC-PK材料通过“孔隙结构优化传质、缺陷工程构筑活性中心、表面化学调控反应路径”三者进行系统性协同设计,作为未来突破碳基非金属催化剂性能瓶颈、实现其高效稳定运行的关键策略。

3 结论

本研究以梨木为原料,通过 H_3PO_4 和KOH的分步活化法,成功制备了具有发达梯度孔隙结构的P、O共掺杂多孔炭催化剂。进而研究活化方式对活性炭微结构的影响,以及结构与其电化学性能之间的构效关系。 H_3PO_4 预活化起到了初步造孔(主要形成介孔和少量微孔)与提高残炭率的作用;随后的KOH活化实现了深度造孔(产生大量微孔)与扩孔(将部分微孔扩大为介孔/大孔),同时促进了炭结构中大量缺陷的生成,最终形成了富含微介孔且相互连通的三维孔道网络结构。分步活化过程在多孔炭的炭基质中创造了大量缺陷结构,暴露更多活性

位点的同时更实现了P、O杂原子的原位富集与掺杂。独特的协同电子效应,在碳基质中创造了大量电子结构不对称的高活性位点,优化了OER中间体的吸附能垒,从而显著加速了反应动力学。所制备的HPC-PK催化剂表现出优异的OER性能(过电位为 $340\text{ mV}@100\text{ mA cm}^{-2}$), Tafel斜率为 67 mV dec^{-1} 、高本征活性、快速的电荷转移能力以及良好的稳定性(5000次循环后性能几乎无衰减)。本研究为设计开发高性能、低成本、长寿命的非金属电解水催化剂及其载体提供了新的思路与有效策略。

符号说明

- C_{dl} ——材料的双电层电容, mF cm^{-2}
 C_s ——相同条件下对应的表面平滑样品的比电容, $\mu\text{F cm}^{-2}$
 $E_{\text{Hg/HgO}}$ ——汞/氧化汞的标准电极电势, V
 E_{RHE} ——可逆氢电极电势, V
 $E_{\text{RHE(compensation)}}$ —— iR 补偿后的可逆氢电极电势, V
 I_D ——多孔炭 Raman 光谱中 D 峰的峰高
 I_{D1} ——多孔炭 Raman 光谱 D 峰拟合分峰后中 D1 峰的峰高
 I_G ——多孔炭 Raman 光谱中 G 峰的峰高
 R_{ct} ——材料的电荷转移电阻, Ω
 S_{BET} ——多孔炭的比表面积, $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$
 V_{tot} ——多孔炭的总孔孔体积, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
 V_{mic} ——多孔炭的微孔孔体积, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
 V_{mes} ——多孔炭的介孔孔体积, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$
 η ——材料在一定电流密度下的过电位过电位, mV
 η_{100}, η_{200} ——分别为电流密度为 $100, 200\text{ mA cm}^{-2}$ 时的过电位, mV

参考文献

- [1] Li H Y, Yuan S, You J B, et al. Revealing the oxygen transport challenges in catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells and water electrolysis[J]. Nano-Micro Letters, 2025, **17** (1): 225.
- [2] Zhang Z, Song L J. Hydrogen production by water electrolysis: Advances, challenges and future prospects[J]. Chinese Journal of Engineering, 2025, **47**(2): 282–295.
- [3] TuluHong A, Chang Q P, Xie L R, et al. Current status of green hydrogen production technology: a review[J]. Sustainability, 2024, **16**(20): 9070.
- [4] Zhang R F, Xie A, Cheng L T, et al. Hydrogen production by traditional and novel alkaline water electrolysis on nickel or iron based electrocatalysts[J]. Chemical Communications, 2023, **59** (53): 8205–8221.
- [5] Zhang W B, Wei Y C, Li J D, et al. Harvesting energy from marine: Seawater electrolysis for hydrogen production[J]. Fuel, 2024, **377**: 132782.
- [6] An H Q, Liu Z, Mu S J. Process analysis of a novel coal-to-methanol technology for gasification integrated solid oxide electrolysis cell (SOEC) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, **48**(26): 9805–9811.
- [7] Wang P L, Wang S C, Wang H Q, et al. Recent progress on photo-electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2018, **35**(1): 1700371.
- [8] Li Y, Wei B, Yu Z P, et al. Bifunctional porous cobalt phosphide foam for high-current-density alkaline water electrolysis with 4000-h long stability[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(27): 10193–10200.
- [9] Yu Z Y, Duan Y, Feng X Y, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects[J]. Advanced Materials, 2021, **33**(31): 2007100.
- [10] Zhao Y Q, Jin B, Vasileff A, et al. Contemporaneous oxidation state manipulation to accelerate intermediate desorption for overall water electrolysis[J]. Chemical Communications, 2019, **55** (57): 8313–8316.
- [11] Zhang S H, Ma X F, He Y, et al. Amorphous mixed Ir–Mn oxide catalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolysis for H_2 production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, **48**(28): 10532–10544.
- [12] Chen J H, Li T, Shen G H, et al. Synergistic enhancement of oxygen evolution reaction via NiFe_2O_4 -doped hexagonal nickel hydroxide nanosheets for efficient water electrolysis[J]. Fuel, 2025, **400**: 135730.
- [13] Guo N N, Zhang S, Wang L X, et al. Application of plant-based porous carbon for supercapacitors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, **36**(2): 1903055.
- [14] Zhang M, Peng Z X. Porous carbon materials with different dimensions and their applications in supercapacitors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2024, **57**(43): 433001.
- [15] Pérez-Mayoral E, Matos I, Bernardo M, et al. New and advanced porous carbon materials in fine chemical synthesis. emerging precursors of porous carbons[J]. Catalysts, 2019, **9**(2): 133.
- [16] Shen Y F, Zhu Y P. One-pot synthesis of biomass-derived porous carbons for multipurpose energy applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, **12**(11): 6211–6242.
- [17] Liu Z X, Yang Q Z, Cao L, et al. Synthesis and application of porous carbon nanomaterials from pomelo peels: a review[J]. Molecules, 2023, **28**(11): 4429.
- [18] Chen Y, Zhou L J, Hong Y Z, et al. Preparation of high-surface-area activated carbon from coconut shell fibers[J]. Carbon, 2010, **48**(10): 3005.
- [19] Jiang W, Xing X J, Zhang X W, et al. Analysis of preparation and combustion characteristics of NaOH/KOH catalyzed straw pyrolytic carbon[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, **136**(2): 803–813.
- [20] Xie L J, Su F Y, Xie L F, et al. Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, **4**(9): 2610–2634.
- [21] Tripathi P K, Gan L H, Liu M X, et al. Mesoporous carbon nanomaterials as environmental adsorbents[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, **14**(2): 1823–1837.

- [22] Szczeniński B, Phuriragpitikhon J, Choma J, et al. Recent advances in the development and applications of biomass-derived carbons with uniform porosity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(36): 18464–18491.
- [23] Sun P, Zhang S N, Bi H, et al. Tuning nitrogen species and content in carbon materials through constructing variable structures for supercapacitors[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(7): 766.
- [24] Yu H D, Wu L M, Ni B X, et al. Research progress on porous carbon-based non-precious metal electrocatalysts[J]. *Materials*, 2023, **16**(8): 3283.
- [25] Krishnamoorthy H, Ramyea R, Maruthu A, et al. Synthesis methods of carbonaceous materials from different bio-wastes as electrodes for supercapacitor and its electrochemistry – A review [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2022: 101187.
- [26] Feng W L, Zhang F, Wei K Y, et al. Controlled synthesis of porous carbons and their electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, **806**: 140066.
- [27] Zhao X, Chen H L, Kong F G, et al. Fabrication, characteristics and applications of carbon materials with different morphologies and porous structures produced from wood liquefaction: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **364**: 226–243.
- [28] Wu P J, Wang Y, Liu Y X. Recent advances in heteroatom-doped porous carbon for adsorption of gaseous pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 152142.
- [29] Rangraz Y, Heravi M M, Elhampour A. Recent advances on heteroatom-doped porous carbon/metal materials: fascinating heterogeneous catalysts for organic transformations[J]. *Chemical Record*, 2021, **21**(8): 1985–2073.
- [30] Ma Z P, Shao G J, Fan Y Q, et al. Fabrication of high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors based on stable α - MnO_2 @ NiCo_2O_4 core-shell heterostructure and 3D-nanocage N-doped porous carbon[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(6): 4856–4868.
- [31] Yang S W, Li M Q, He X R, et al. One-step synthesis of NiCo-LDH@Ni(OH)_2 heterostructure foams on biomass-derived porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. *Small*, 2025, **21**(2): 2407822.
- [32] Jaksic J M, Nan F H, Papakonstantinou G D, et al. Theory, substantiation, and properties of novel reversible electrocatalysts for oxygen electrode reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(21): 11267–11285.
- [33] Zheng W R. *iR* compensation for electrocatalysis studies: considerations and recommendations[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, **8**(4): 1952–1958.
- [34] Xu J Z, Chen L Z, Qu H Q, et al. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 [J]. *Applied Surface Science*, 2014, **320**: 674–680.
- [35] Wang L C, Xie L E, Wu J L, et al. Sequential H_3PO_4 - CO_2 assisted synthesis of lignin-derived porous carbon: CO_2 activation kinetics investigation and textural properties regulation[J]. *Renewable Energy*, 2022, **191**: 639–648.
- [36] Panchal M, Raghavendra G, Ojha S, et al. A single step process to synthesize ordered porous carbon from coconut shells-eggshells biowaste[J]. *Materials Research Express*, 2019, **6**(11): 115613.
- [37] Cheng J X, Lu Z J, Zhao X F, et al. Electrochemical performance of porous carbons derived from needle coke with different textures for supercapacitor electrode materials[J]. *Carbon Letters*, 2021, **31**(1): 57–65.
- [38] Barakat N, Irfan O M, Moustafa H M. H_3PO_4 /KOH activation agent for high performance rice husk activated carbon electrode in acidic media supercapacitors[J]. *Molecules*, 2023, **28**(1): 296.
- [39] Wei Q L, Chen Z M, Cheng Y Y, et al. Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **574**: 221–227.
- [40] Pan Z L, Yu F P, Li L, et al. Electrochemical filtration carbon membrane derived from coal for wastewater treatment: Insights into the evolution of electrical conductivity and electrochemical performance during carbonization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **247**: 116948.
- [41] Ding Y, Li Y C, Dai Y J, et al. A novel approach for preparing in-situ nitrogen doped carbon via pyrolysis of bean pulp for supercapacitors[J]. *Energy*, 2021, **216**: 119227.
- [42] Li J X, Han K H, Li S J. Porous carbons from *Sargassum muticum* prepared by H_3PO_4 and KOH activation for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29**(10): 8480–8491.
- [43] Mohamed M A, M Zain M F, Jeffery Minggu L, et al. Constructing bio-templated 3D porous microtubular C-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with tunable band structure and enhanced charge carrier separation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **236**: 265–279.
- [44] Zhang L, Shen X Y, Ai K L, et al. sp^2 C-dominant O-doped hierarchical porous carbon for supercapacitor electrodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2**(10): 7009–7018.
- [45] Yao R Y, Li Z Q, Gao H L, et al. Preparation of activated carbon derived from *xanthoceras sorbifolium bunge* and its electrochemical properties[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, **17**(1): 220132.
- [46] Tyagi A, Banerjee S, Singh S, et al. Biowaste derived activated carbon electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Effect of chemical activation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(34): 16930–16943.
- [47] Bibi F, Hussain R, Haris M, et al. Effect of chemical and thermal activation on texture, morphology, and composition of non-oxidized carbon for arsenic adsorption[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2025, **35**(11): 9171–9182.
- [48] Zhou F, Guan S M, Yan Y Z, et al. Polyaniline-derived nitrogen- and oxygen-decorated hierarchical porous carbons as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, **24**(4): 951–959.
- [49] Wang J, Li Y F, Yan L, et al. Nitrogen-phosphorus Co-doped porous carbon based on peanut shell for supercapacitor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, **13**(7): 6259–6271.
- [50] Wang K Y, Zhang Z Y, Sun Q M, 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.
- [51] Zhao G Z, Zheng Q, Zou C C, et al. N, O and P Co-doped hierarchically porous carbon fiber for high performance Zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Materials Letters*, 2024, **377**: 137526.
- [52] Li X S, Sun B X, Lin L W, et al. Rapid preparation of P/O doped

- nano-porous carbon by microwave method for high-performance supercapacitors[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, **689**: 133695.
- [53] Qu G X, Wu T L, Yu Y N, et al. Rational design of phosphorus-doped cobalt sulfides electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. Nano Research, 2019, **12**(12): 2960–2965.
- [54] Ye Y D, Xiao Q, Xie H Y, et al. Rapid identification of P–C bonds in phosphorus-carbon anode materials[J]. Chemical Communications, 2024, **60**(95): 14077–14080.