



材料工程

*Journal of Materials Engineering*

ISSN 1001-4381, CN 11-1800/TB

## 《材料工程》网络首发论文

题目：磷掺杂中空碳球的制备及其电容性能研究  
作者：李忠裕，李云同，吴雯倩，刘玲，彭超华，袁丛辉，戴李宗  
网络首发日期：2019-11-18  
引用格式：李忠裕，李云同，吴雯倩，刘玲，彭超华，袁丛辉，戴李宗. 磷掺杂中空碳球的制备及其电容性能研究. 材料工程.  
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1800.TB.20191118.1039.006.html>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 磷掺杂中空碳球的制备及其电容性能研究

## Preparation and Electrochemical Capacitance Performance of Phosphorus-doped Hollow Carbon Spheres

李忠裕, 李云同, 吴雯倩, 刘玲, 彭超华, 袁丛辉, 戴李宗  
(厦门大学, 材料学院, 福建厦门 361005)

LI Zhong-yu, LI Yun-tong, WU Wen-qian, LIU Ling, PENG Chao-hua, YUAN Cong-hui, DAI Li-zong\*  
(College of Materials, Xiamen University, Fujian 361005, Xiamen China)

**摘要:** 以酚醛预聚体和苯乙烯为原料通过水热法一步合成中空聚合物球 HPS, 再以三氯化磷为反应剂通过傅-克反应对 HPS 处理得到含磷交联聚合物, 经高温碳化和 KOH 活化制备了磷掺杂中空碳球 AP-HCS。采用 FT-IR、TG、SEM、TEM、Raman、BET、XPS 等手段对含磷聚合物和碳材料的组成、结构与形貌进行表征, 测试了碳材料在 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中的电容性能。结果表明, AP-HCS 的比表面积可达 2177m<sup>2</sup>/g, 在 1A/g 电流密度下, 比电容为 288F/g, 5A/g 电流密度下经循环充放电 5000 次后比电容值仍能保持 88.9%, 具备良好的电容性能。

**关键词:** 傅-克反应; 磷掺杂; 中空碳球; 活化; 电容性能

**中图分类号:** TQ127.1 **文献标识码:** A

**Abstract:** Hollow polymer spheres (HPS) were firstly prepared through a hydrothermal method using phenolic precursor and styrene as starting materials. HPS was treated with phosphorous trichloride via a Friedel-Crafts reaction to obtain phosphorus-containing cross-linked polymer. After carbonization and KOH activation, P-doped hollow porous carbon spheres (AP-HCS) were prepared. FT-IR, TG, SEM, TEM, Raman, BET and XPS were used to characterize the composition, structure and morphology of polymer and carbon spheres. The capacitance performance was also tested in 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. The results show that AP-HCS has specific surface area of 2177m<sup>2</sup>/g, exhibits good capacitance performance of 288F/gat the current density of 1A/g. After charging and discharging for 5000 times at the current density of 5A/g, the 88.9% capacity is retained.

**Key words:** Friedel-Crafts reaction; phosphorus-doped; hollow carbon sphere; activated; capacitance performance

超级电容器是一种重要的储能器件,具有功率密度高、使用寿命长等诸多优点,在交通运输、重工机械、便携设备等领域应用广泛<sup>[1]</sup>。但仍存在能量密度低的问题,因此开发比电容大的电极材料具有重要意义<sup>[2]</sup>。碳材料来源广泛、导电性好、比表面积大、价格低廉,是目前最具商业化应用前景的超级电容器材料<sup>[3]</sup>。

中空碳球具有更低的比密度及更大的接触面积。与实心结构相比,中空结构可以缩短电解液离子到碳材料内部的输运路径,显著降低输运阻力,表现出更为优异的电容性能<sup>[4, 5]</sup>。目前中空碳球常见的制备方法主要集中于硬模板法<sup>[6, 7]</sup>,但其去除模板的过程较为繁琐,且大量使用腐蚀性强的化学试剂,易造成环境污染,因此采用更加绿色的工艺方法来制备中空碳球显得十分必要。另一方面,纯碳材料存在表面润湿性差的问题,不利于电解液的接触。将 P 元素引入碳材料的表面或晶格中可提高碳材料的表面润湿性,改变碳材料表面的电荷平衡,拓宽工作电位窗口,并赋予碳材料一定的赝电容性质,是提高电容性能的一种有效策略<sup>[8-12]</sup>。倪晶等人<sup>[13]</sup>以葡萄糖为碳源、植酸为磷源,制备了一种磷掺杂的三维多孔碳材料,磷元素掺杂能有效地提高多孔碳材料的储能密度和循环稳定性。Huang 等人<sup>[14]</sup>以咖啡渣为碳源、 $H_3PO_4$  为磷掺杂剂制备了比表面积为  $1135\text{m}^2/\text{g}$ ,磷掺杂量为 2.58 at.% 的活性碳材料,在  $1\text{mol/L } H_2SO_4$  电解液中,  $1\text{A/g}$  电流密度下比电容可达  $134\text{F/g}$ 。当前磷掺杂碳材料的制备方法主要集中于含磷小分子与碳材料前驱体或碳材料共混煅烧上,还鲜有含磷高分子直接热解制备磷掺杂碳球的报道。

本工作以酚醛-聚苯乙烯聚合物球为原料,以三氯化磷为磷掺杂剂和交联剂,通过傅-克反应<sup>[15]</sup>合成了一种含磷聚合物,再将聚合物进行高温碳化和 KOH 活化处理制备得到磷掺杂中空碳球,研究了 KOH 活化对其结构及电化学电容性能的影响,为磷掺杂中空碳球的控制制备提供了一种新的方法。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

苯乙烯 (St, CP)、聚乙烯吡咯烷酮 ( $(C_6H_9NO)_n$ ,  $M_n=24000$ )、无水氯化铝 ( $AlCl_3$ , AR)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 98%), 上海阿拉丁试剂公司;三氯化磷 ( $PCl_3$ )、无水乙醇 ( $C_2H_5O$ )、氢氧化钾 (KOH)、硫酸( $H_2SO_4$ )、盐酸(HCl)均为 AR, 国药集团化学试剂有限公司;酚醛树脂预聚物实验室自制。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 中空聚合物球 (HPS) 的制备

制备过程参考文献<sup>[16]</sup>,准确量取 1.0g 酚醛树脂预聚物和 5.0mL (4.5g) 苯乙烯,溶于 20.0mL 无水乙醇中,超声 30min 使溶液混合均匀。往上述溶液中滴加 50ml 溶有 0.3g 聚乙烯吡咯烷酮的水溶液,超声 30min,待形成均匀乳液后转移至含聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,  $125^\circ\text{C}$  下恒温反应 12h。反应完毕后,冷却至室温,经离心、洗涤、干燥后获得淡黄色粉末 (HPS)。

#### 1.2.2 含磷交联聚合物 (P-HPS) 的制备

按质量比 1:2 分别称取 1.0g 干燥的 HPS 粉末和 2.0g 无水氯化铝,置于单口烧瓶中,加入 30.0mL 三氯化磷,超声分散 10min 后,置于  $70^\circ\text{C}$  的油浴锅中恒温反应 24h。待反应冷却后,滴加 30.0mL 去离子水,依次经乙醇、盐酸和水抽滤洗涤,干燥后获得淡黄色粉末 (P-HPS)。

#### 1.2.3 磷掺杂中空碳球 (AP-HCS) 的制备

取一定量的 P-HPS 粉末置于瓷舟中,于真空管式炉中氩气气氛下以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $800^\circ\text{C}$  碳化 2h,降至室温后,获得中空碳球 P-HCS。中空碳球 P-HCS 与 KOH 以 1:2 的质量比均匀混合,氩气气氛下按上述升温速率加热至  $800^\circ\text{C}$  活化 2h 后取出,降至室温后,用稀盐酸中和并用去离子水洗涤至 pH 呈中性,离心、干燥后获得中空碳球 AP-HCS (Activated P-doped hollow carbon sphere)。制备过程如图 1 所示。

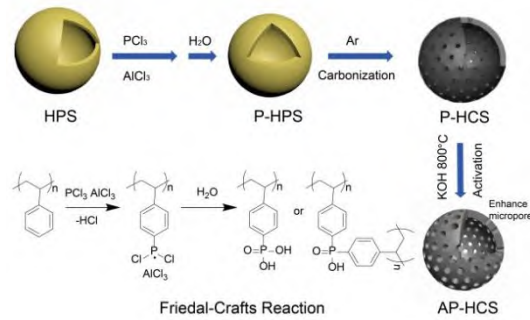


图 1 中空碳球 AP-HCS 的制备过程

Fig.1 Preparation process of AP-HCS

### 1.3 测试表征

红外 (FT-IR) 测试采用 Nicolet Avatar 360 红外光谱仪, KBr 压片; 热失重分析 (TG) 采用 Netzsch STA 409EP 热分析仪,  $N_2$  气氛, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 扫描电镜 (SEM) 采用 SU-70 扫描电镜; 透射电镜 (TEM) 采用 JEM2100 透射电镜; 拉曼光谱 (Raman) 测试采用英国 Renishaw 显微共焦激光拉曼光谱仪, 激发光源波长为  $514.5\text{nm}$ ; X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 Quantum 2000 型 X 射线光电子能谱仪, 激发源为 Al K $\alpha$  X 射线; 氮气吸/脱附等温曲线、孔径分布和比表面积采用 ASAP 2460 型气体物理吸附仪, 测试温度为  $77\text{K}$ 。

电化学测试在 CHI 600E 工作站上进行, 采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为对电极,  $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  为电解液。工作电极的制备过程如下: 将  $5.0\text{mg}$  的碳材料和  $0.25\text{mg}$  聚偏二氟乙烯一同分散在  $100\mu\text{L}$  的 N-甲基吡咯烷酮中, 超声  $1\text{h}$ , 使体系均匀分散形成均一的黑色浆料。准确量取  $2.0\mu\text{L}$  上述浆料均匀涂在直径为  $3\text{mm}$  的玻碳电极表面, 真空下  $60^\circ\text{C}$  干燥  $12\text{h}$ , 制得工作电极。电容测试主要包括循环伏安测试和恒电流充放电测试, 并根据公式 (1) 计算碳材料的比电容:

$$C_s = (I \cdot t) / (m \cdot \Delta E) \quad (1)$$

其中,  $C_s$  表示电极材料的比电容, 单位为  $\text{F/g}$ ;  $I$  表示恒流充放电测试时的恒电流, 单位为  $\text{A}$ ;  $t$  表示放电时间, 单位为  $\text{s}$ ;  $m$  表示工作电极上的碳材料的质量, 单位为  $\text{g}$ ;  $\Delta E$  表示放电时的电位差, 单位为  $\text{V}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 HPS 和 P-HPS 的结构表征

图 2 (a) 为 HPS 和 P-HPS 的 FT-IR 图。对于 HPS,  $3024$ 、 $3059$ 、 $3082\text{cm}^{-1}$  处的峰归属为苯环上 C-H 的伸缩振动,  $2848$ 、 $2920\text{cm}^{-1}$  处的峰归属为苯环中 C-C 伸缩振动,  $755$ 、 $695\text{cm}^{-1}$  处的峰归属为单取代苯环上 C-H 的面外变形,  $3400\text{cm}^{-1}$  处的峰归属为 -OH 的伸缩振动,  $1225$ 、 $1153\text{cm}^{-1}$  处的峰归属为 C=O 的伸缩振动和 -OH 的变角振动, 以上特征峰可说明 HPS 中酚醛树脂和聚苯乙烯组分的存在<sup>[17]</sup>。经过磷化交联处理后, P-HPS 的 FT-IR 曲线上 -OH 的伸缩振动峰强度增大,  $1132\text{cm}^{-1}$  处峰归属为 P-O 或  $\text{P}^+\text{-O}$  的振动峰,  $1194$  和  $941\text{cm}^{-1}$  处峰归属为 P=O 和 P-C 的振动峰, 表明含磷聚合物的成功制备。

图 2 (b) 为 HPS 和 P-HPS 的 TG 曲线。HPS 在  $230^\circ\text{C}$  左右开始分解,  $320\sim 460^\circ\text{C}$  之间失重率达到  $55\%$ ,  $458^\circ\text{C}$  之后, HPS 继续失重, 但失重速率开始变缓, 在  $800^\circ\text{C}$  时质量残留率为  $15\%$ 。当温度上升至  $1000^\circ\text{C}$ , HPS 失重率达  $94.35\%$ , 表明 HPS 的交联密度较低。P-HPS 的起始分解温度与 HPS 相似,  $320\sim 460^\circ\text{C}$  之间失重率仅为  $28\%$ , 且最大失重速率温度高于 HPS, 在  $800^\circ\text{C}$  下质量残留率为  $50\%$ ,  $1000^\circ\text{C}$  下为  $38.17\%$ 。以上结果表明 HPS 在经过三氯化磷处理后, 聚合物交联度大幅度提高, 这对中空形貌的保持起着决定作用。

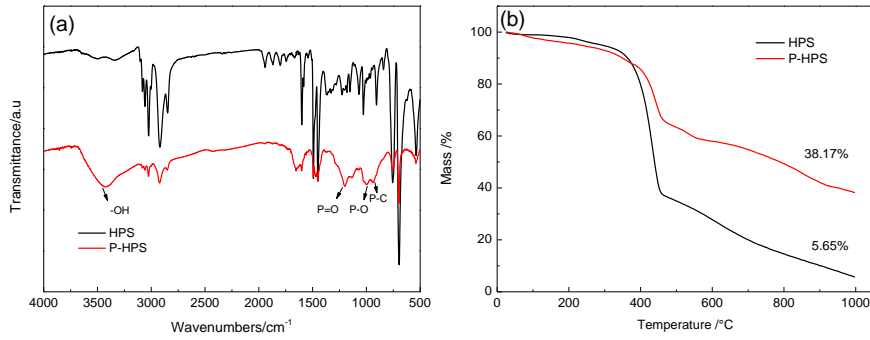
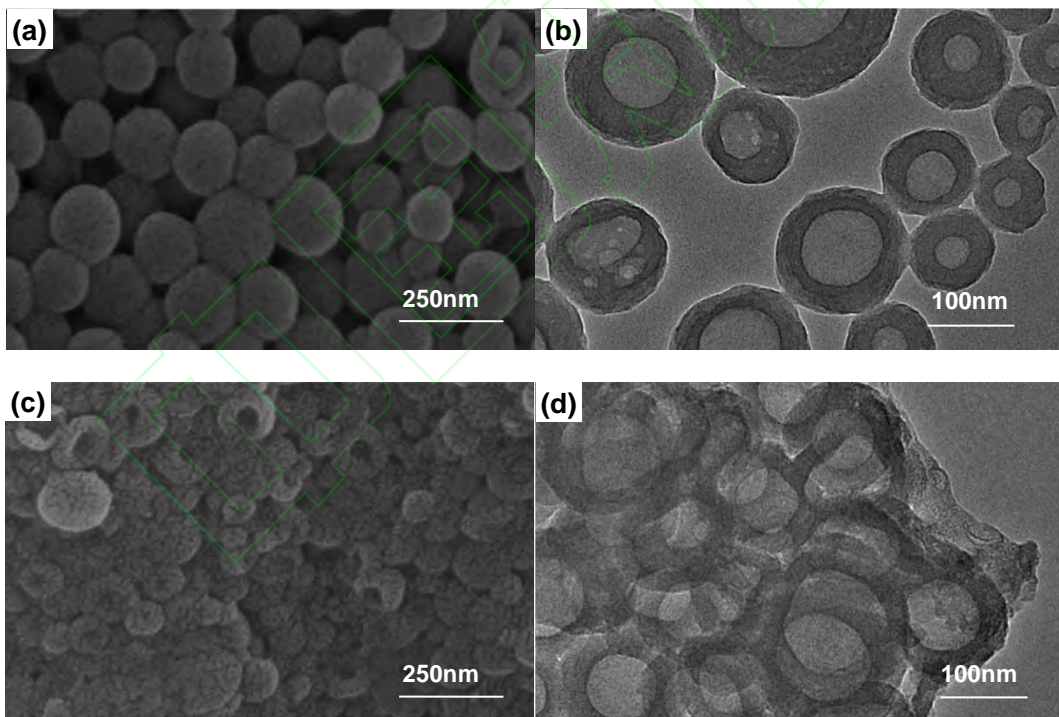


图2 HPS 和 P-HPS 的 FT-IR 谱 (a) 和 TG 图 (b)

Fig.2 FT-IR spectra (a) and TG curves (b) of HPS and P-HPS

## 2.2 P-HCS 和 AP-HPS 的形貌与结构表征

图3 (a) 和 3 (b) 为 HPS 的 SEM 和 TEM 图。图中可观察到 HPS 为形貌规整的中空球。经过磷化、碳化处理后,可观察到 P-HCS 为表面粗糙、粒径为 50~200nm、壳层厚度为 15~20nm 的中空球(如图 3(c) 和 3(d))。碳球之间具有较强的粘附力而团聚,这可能是由于苯环磷化交联及热解时结构部分坍塌造成的。图 3 (e) 和 3 (f) 为 AP-HCS 的 SEM 和 TEM 图。经过 KOH 活化后,相比于 P-HCS, AP-HCS 的壳层厚度有所减薄,粗糙度与无序度增大。这是由于 KOH 在高温下分解,腐蚀碳材料,产生 CO、CO<sub>2</sub> 等物质,扩散到碳层与碳层之间造成的。这种腐蚀作用有利于碳材料比表面积的增加,对材料的电化学电容产生积极的影响<sup>[18]</sup>。



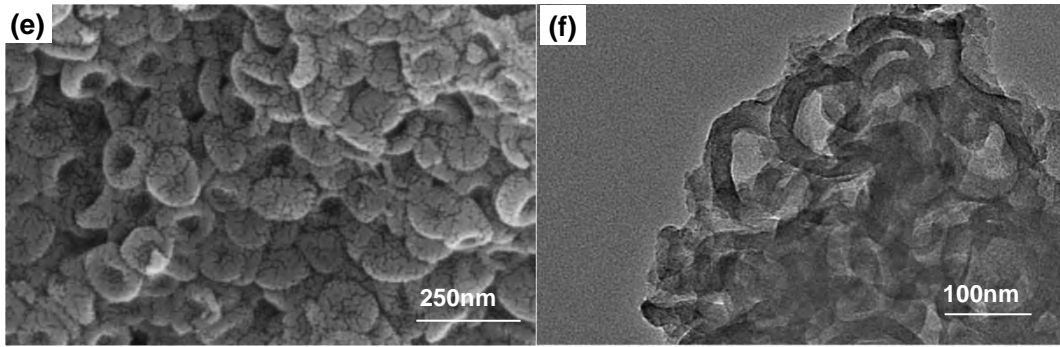


图3 SEM图和TEM图: HPS (a) (b); P-HCS (c) (d); AP-HCS (e) (f)  
Fig.3 SEM and TEM images : HPS (a) (b); P-HCS (c) (d) and AP-HCS (e) (f)

图4 (a) 为 P-HCS 和 AP-HCS 的 Raman 光谱图。图中位于  $1350\text{cm}^{-1}$  和  $1590\text{cm}^{-1}$  的特征峰分别为碳材料的 D 带与 G 带。其中, D 带主要与碳原子晶格的缺陷有关, G 带则与碳原子  $\text{sp}^2$  杂化有关, D 带与 G 带的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 可以反映碳材料的缺陷程度。由曲线计算可得 P-HCS 和 AP-HCS 的  $I_D/I_G$  分别为 1.02 和 1.06, 表明 KOH 活化增大了碳材料的缺陷程度。

图4 (b) 为 P-HCS 和 AP-HCS 的 XPS 全谱图。对于 P-HCS, 位于 284.6、532.8、190.4 以及 134.1eV 的峰分别对应 C1s、O1s、P2s 以及 P2p, 证明了 P 元素的成功掺杂。对比 P-HCS 和 AP-HCS, 可以发现 AP-HCS 中磷含量降低明显, 这主要是由于含磷基团的高温分解及 KOH 与磷酸基团发生相互作用造成的。进一步对 P-HCS 和 AP-HCS 的 P2p 精细谱进行分析, 如图4 (c) 和 4 (d) 所示, P2p 精细谱可分峰拟合为 3 个位于 132.5、133.6 和 134.8eV 的峰, 分别对应  $\text{C}_3\text{-PO}$ 、 $\text{C}_2\text{-PO}_2$  (或  $\text{C-PO}_3$ ) 和 C-O-P (如  $(\text{CO})_3\text{PO}$ 、 $(\text{CO})_2\text{PO}_2$  和  $(\text{CO})\text{PO}_3$ )<sup>[19]</sup>,  $\text{C}_2\text{-PO}_2$  (或  $\text{C-PO}_3$ ) 和 C-O-P 的存在有助于改善碳材料的润湿性, 同时提供给碳材料部分赝电容。

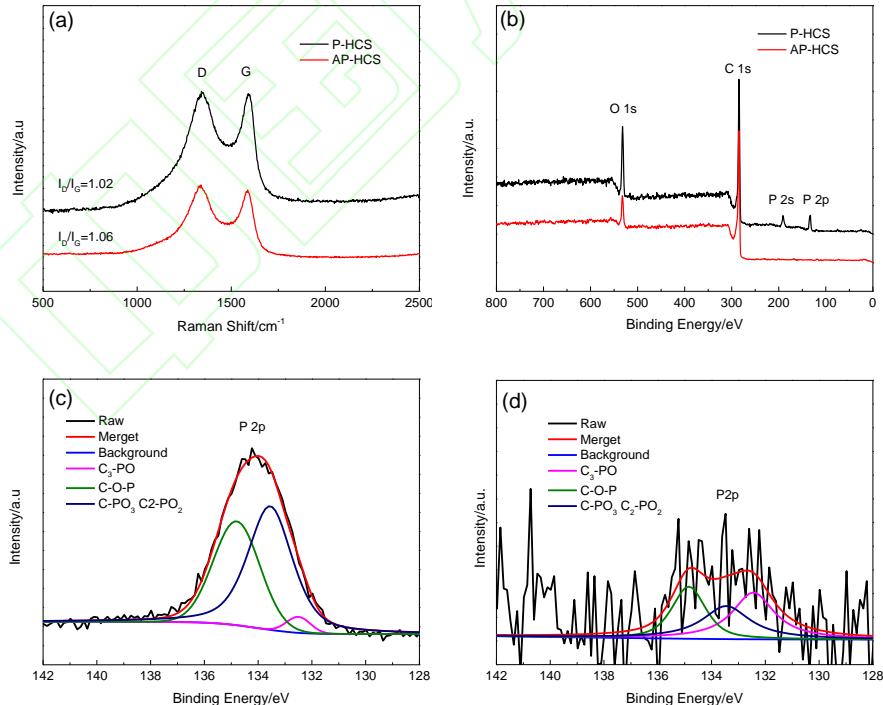


图4 P-HCS 和 AP-HCS 的 Raman 光谱图 (a)、XPS 全谱 (b); P-HCS 和 AP-HCS 的 P2p 高分辨谱 (c) (d)  
Fig.4 Raman spectra (a) and XPS survey spectra (b) of P-HCS and AP-HCS; P2p XPS spectra of P-HCS and AP-HCS (c) (d)

图 5 (a) 和 (b) 为 P-HCS 和 AP-HCS 的  $N_2$  吸附-脱附曲线和孔径分布图。AP-HCS 的  $N_2$  吸附-脱附曲线在低压区, 曲线斜率急剧增加, 到中压区时才趋于平缓, 且在中压区出现一个明显的滞后环, 表现出典型的 IV 型吸附, 由孔径分布图可知 AP-HCS 存在较多微孔和部分介孔结构。经 BET 和 BJH 方法计算 P-HCS 和 AP-HCS 的比表面积分别为 89 和  $2177\text{m}^2/\text{g}$ , 相应的孔体积分别为  $0.084$  和  $1.03\text{cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径为 3.8 和 1.9nm。其中, AP-HCS 的比表面积远远大于 P-HCS, 增加的比表面积主要由 KOH 活化产生的大量微孔贡献。

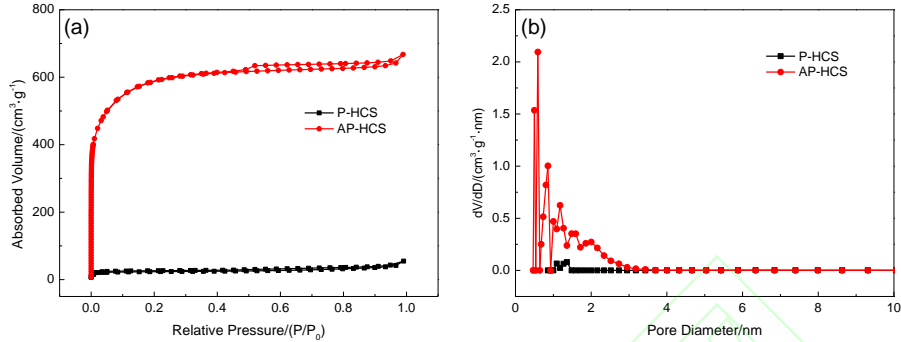


图 5 P-HCS 和 AP-HCS 的  $N_2$  吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布图 (b)

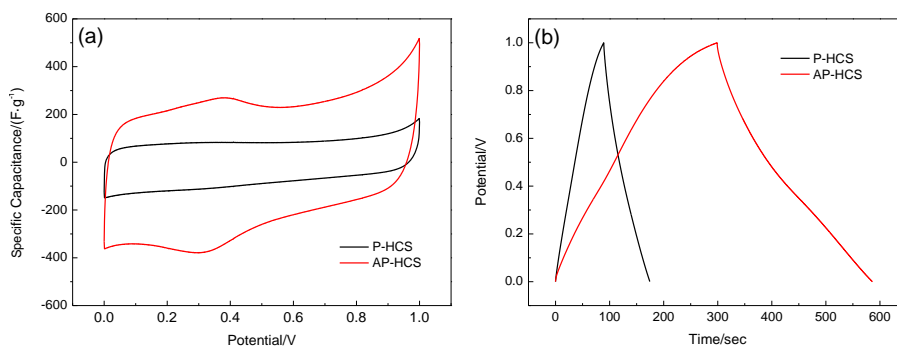
Fig.5 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b) of P-HCS and AP-HCS

### 2.3 P-HCS 和 AP-HCS 的电容性能

采用循环伏安法 (CV) 和恒电流充放电法 (GCD) 对碳材料的电容性能进行评估。如图 6 (a), 在扫描电压为  $5\text{mV}/\text{s}$  时, P-HCS 和 AP-HCS 的 CV 曲线均接近于矩形, 表现出典型的双电层电容特征, 且可明显观察到 AP-HCS 的曲线面积大于 P-HCS, 表现出更大的比电容。此外, 在 AP-HCS 曲线上可观察到一对明显的氧化还原峰, 这是由于 AP-HCS 中堵塞的孔道结构被打开, 更多的杂原子活性位点 (如含磷、氧基团) 被暴露在电解液中, 发生氧化还原反应形成的。

图 6 (b) 为 P-HCS 和 AP-HCS 的 GCD 曲线。可观察到 P-HCS 和 AP-HCS 的 GCD 曲线呈较为对称的等腰三角形, 充电时间与放电时间大致相同, 表现出良好的可逆性<sup>[20]</sup>。放电曲线上的  $\Delta E$  较小, 表明碳材料具有较小的内阻。对比 P-HCS, AP-HCS 具有更长的放电时间, 表明其具有更大的比电容, 这与 CV 测试所得结果一致。经计算, AP-HCS 在  $1\text{A}/\text{g}$  电流密度下, 比电容为  $288\text{F}/\text{g}$ 。

图 6 (c) 为 P-HCS 和 AP-HCS 在不同电流密度下的比电容。当电流密度由  $0.2\text{A}/\text{g}$  增加到  $20\text{A}/\text{g}$  时, 碳材料的比电容值均出现不同程度的衰减。当电流密度为  $0.2\text{A}/\text{g}$  时, P-HCS 和 AP-HCS 的比电容分别为  $109\text{F}/\text{g}$  和  $390\text{F}/\text{g}$ ; 当电流密度达到  $20\text{A}/\text{g}$  时, P-HCS 和 AP-HCS 的比电容分别为  $61\text{F}/\text{g}$  和  $163\text{F}/\text{g}$  (表 1)。AP-HCS 具有更大的比电容, 可归因于大的比表面积 ( $2177\text{m}^2/\text{g}$ )、合理的微孔/介孔结构及一定含量的磷原子掺杂。其中, 大的比表面积和空腔结构能增加碳材料表面与电解质离子间的接触; 发达的微孔与介孔结构有利于电解质离子的聚集, 促进电荷的储存与转移, 贡献更多的双电层电容<sup>[12]</sup>; 一定含量的磷原子能提高碳材料的润湿性能, 提供额外的赝电容。



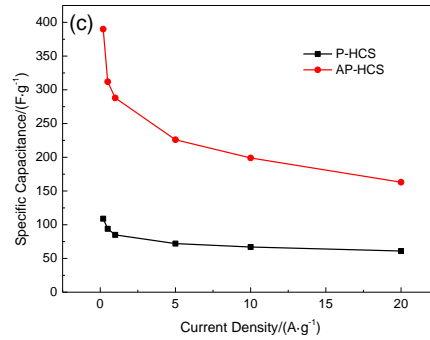


图 6 P-HCS 和 AP-HCS 在 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的 CV 曲线 (a)、GCD 曲线 (b) 和不同电流密度下的比电容 (c)  
Fig.6 CV curves (a), GCD curves (b) and specific capacitances calculated from GCD at various current densities (c)  
of P-HCS and AP-HCS in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

表 1 磷掺杂中空碳球在不同电流密度下的比电容值/ (F/g)

Table 1 Specific capacitance of P-doped hollow carbon spheres at different current densities/ (F/g)

Sample	Current Density/ (A/g)					
	0.2	0.5	1	5	10	20
P-HCS	109	94	85	72	67	61
AP-HCS	390	312	288	226	199	163

稳定性是评价超级电容器电极材料的一个重要参数。图 7 为 AP-HCS 在 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中, 电流密度为 5A/g 时循环充放电 5000 次的电容保持率。AP-HCS 的比电容在 100 圈内有一个较为明显的衰减, 100 圈以后电容变化趋于稳定, 5000 圈后电容保持率仍能达到 88.9%, 表现出较好的循环稳定性。

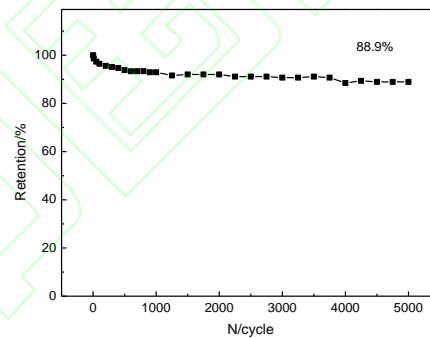


图 7 AP-HCS 在电流密度为 5A/g 下的循环性能

Fig.7 Cycling performance of AP-HCS at current density of 5 A/g

### 3 结论

(1) 通过水热聚合法制备了壳层为酚醛树脂和聚苯乙烯复合的中空聚合物球, 以三氯化磷作为磷掺杂剂和交联剂, 对中空聚合物球进行磷化交联, 最后经过碳化和 KOH 活化得到表面粗糙的磷掺杂中空碳球。为基于高分子前驱体的高性能碳材料设计提供了简单高效的新方法。

(2) AP-HCS 在 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 1A/g 电流密度下的比电容 288F/g, 经 5000 次循环充放电后 (电流密度为 5A/g), 比电容仍可保留 88.9%, 具备良好的循环性能, 该磷掺杂中空碳球可作为电极材料, 在超级电容器领域中具有潜在应用价值。

### 参考文献



- [1] GONZALEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206.
- [2] CUI C Y, XU J T, WANG L, et al. Growth of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnMoO<sub>4</sub> nanocolumn arrays with superior pseudocapacitors properties[J]. *Applied Materials & Interface*, 2016, 8(13): 8568-8575.
- [3] LI X, WEI B Q. Supercapacitors based on nanostructured carbon[J]. *Nano Energy*, 2013, 2 (2): 159-173.
- [4] LU Q, LIU J, WANG X Y, et al. Construction and characterizations of hollow carbon microsphere@polypyrrole composite for the high performance supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 18: 62-71.
- [5] MA J M, WEI Z X, WANG L, et al. Layered tin sulfide and selenide anode materials for Li- and Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 12185-12214.
- [6] 尹朋岸, 王子晨, 杨辉, 等. 二硫化钼/碳中空微球的制备及其电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45 (11): 1665-1672.  
YIN P A, WANG Z C, YANG H, et al. Preparation and electrochemical properties of MoS<sub>2</sub>/C hollow microspheres[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45 (11): 1665-1672.
- [7] LIU C, WANG J, LI J S, et al. Controllable synthesis of functional hollow carbon nanostructures with dopamine as precursor for supercapacitors[J]. *Applied Materials & Interface*, 2015, 7 (33): 18609-18617.
- [8] HASEGAWA G, DEGUCHI T, KANAMORI K, et al. High - level doping of nitrogen, phosphorus, and sulfur into activated carbon monoliths and their electrochemical capacitances[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 4703-4712.
- [9] PATIRIO J, LOPEZSALAS N, GUTIERREZ M C, et al. Phosphorus-doped carbon-carbon nanotube hierarchical monoliths as true three-dimensional electrodes in supercapacitor cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 4 (4): 1251-1263.
- [10] WANG Q H, XU J T, ZHANG W C, et al. Research progress on Vanadium-based cathode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6, 8815-8838.
- [11] MA W P, XIE L J, DAI L Q, et al. Influence of phosphorus doping on surface chemistry and capacitive behaviors of porous carbon electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 266: 420-430.
- [12] 王永芳, 左宋林. 含磷活性炭作为双电层电容器电极材料的电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32 (2): 481-492. .  
WANG Y F, ZUO S L. Electrochemical properties of phosphorus-containing activated carbon electrodes on electrical double-layer capacitors[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32 (2): 481-492.
- [13] 倪晶, 梁英, 蔡光义, 等. 基于共聚物热解 P 掺杂多孔碳材料的超级电容器[J]. *功能材料*, 2016, 47 (s2): 142-147.  
NI J, LIANG Y, CAI G Y, et al. P-doped porous carbon composite by caustic pyrolysis of copolymer as supercapacitor[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47 (s2): 142-147.
- [14] HUANG C C, PUZIY A M, SUN T, et al. Capacitive behaviours of phosphorus-rich carbons derived from lignocelluloses[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137: 219-227.
- [15] MAI W C, SUN B, CHEN L Y, et al. Water-dispersible, responsive, and carbonizable hairy microporous polymeric nanospheres[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (41): 13256-13259.
- [16] YU S R, CHANG Y, YUAN C H, et al. Composite polymer nanoarchitectures from a one-pot hydrothermal route[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26 (45): 455302.
- [17] POLJANSEK I, KRAJNC M. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2005, 52 (3): 238-244.
- [18] LI Z, XU Z W, WANG H L, et al. Colossal pseudocapacitance in a high functionality, high surface area carbon anode doubles the energy of an asymmetric supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7 (5): 1708-1718.
- [19] LI Y J, LIU Y, WANG M, et al. Phosphorus-doped 3D carbon nanofiber aerogels derived from bacterial-cellulose for highly-efficient capacitive deionization[J]. *Carbon*, 2018, 130: 377-383.
- [20] YANG W, YANG W, KONG L, et al. Phosphorus-doped 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors: A balanced strategy for pore structure and chemical composition[J]. *Carbon*, 2017, 127: 557-567.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51673161, 51773172); 福建省重大科技创新平台 (2014H2006)

通讯作者: 戴李宗 (1959—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事功能高分子纳米复合材料的研究, 联系地址: 福建省厦门市思明区思明南路 422 号厦门大学材料学院科学楼 (361001), E-mail: lzdai@xmu.edu.cn