

文章编号: 1006-3080(2025)01-0035-07

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240301001

超级电容器用聚苯乙烯树脂基碳微球的结构控制及其电化学性能

王俊博¹, 孙刚伟², 张永正¹, 沈春银¹, 王艳莉¹, 詹亮¹

(1. 华东理工大学绿色化工与工业催化国家重点实验室, 化学工程联合国家重点实验室, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237; 2. 会通新材料(上海)有限公司, 上海 201108)

摘要:以苯乙烯和二乙烯基苯为原料, 石蜡为造孔剂, 采用悬浮聚合及后续热处理制得聚苯乙烯树脂基碳微球(PCS)以用作超级电容器电极材料, 并对其孔结构、表面形貌及表面化学性质进行了分析。结果表明, 当添加质量分数为 30% 的石蜡造孔剂时, 所制聚苯乙烯树脂基碳微球(PCS-30%)的比表面积高达 2 589 m²/g, 其中微孔表面积为 2 328 m²/g; 在 Et₄NBF₄-PC 电解液体系下, 将该材料作为电极材料制备双电层超级电容器, 在 0.1 A/g 的电流密度条件下, 电容器的比电容为 106.4 F/g, 相应超级电容器的能量密度为 22.1 W·h/kg。

关键词:超级电容器; 聚苯乙烯树脂基碳微球; 悬浮聚合; 造孔剂; 交联剂

中图分类号:TQ127.11

文献标志码:A

根据国家 2035 计划, 逐渐替代煤、石油等化石能源并防止能源危机和环境污染问题, 开发环保、高效的储能器件成为近期学术界和产业界关注的焦点。超级电容器因具有功率密度高、循环寿命长、使用温度范围宽及环境友好等优势, 在汽车、风能、太阳能、军工等领域具有广阔的应用前景^[1]。超级电容器的储能机制为双电层原理, 因此电极材料的孔结构是影响其综合电化学性能的关键。

目前, 用作超级电容器的电极材料主要有碳质多孔材料(如超高比表面积活性炭^[2]、炭气凝胶^[3]等)、金属氧化物^[4]和导电聚合物^[5]。其中, 超高比表面积活性炭的比表面积高、导电性好、孔径及表面化学性质可调等, 成为该领域的主流研究方向^[6-7]。对于超高比表面积活性炭, 碳质前驱体(如石油焦^[8]、生物质^[9]等)的选择和活化工艺(如 KOH^[10]、CO₂^[11]、水蒸气^[12])是决定其成本和市场竞争力的关键因素。例如, 当以生物质(如椰壳、玉米淀粉^[13])为碳质前驱体

时, 若仅采用水蒸气活化工艺, 因其与反应介质的反应活性较强, 延长活化时间将仅为扩孔而不是造孔的过程, 材料的比表面积一般为 1 800 m²/g 左右; 当以 KOH 作为活化介质时, 虽然比表面积能有效提高, 但是活化过程中会形成金属 K, 进而产生腐蚀性极强的 KOH 和易燃易爆的 H₂, 从而导致生产成本居高不下。

朱靖等^[14]通过分散聚合、磺化、炭化和 KOH 活化, 制备了聚苯乙烯树脂基碳质多孔材料, 研究发现孔径范围在 0.7~1.5 nm 的微孔含量是决定多孔材料比电容的关键因素。该种材料孔结构可控, 有较多初级孔隙, 活化易达到较高比表面积, 但目前它面临如下问题: 工业中均采用硫酸磺化的方法提高树脂的耐热温度, 而硫酸的使用将带来废酸、设备腐蚀、含硫尾气处理等一系列问题, 同样导致该电极材料的生产成本较高。对此, 本文以苯乙烯为单体, 二乙烯基苯为交联剂, 通过添加造孔剂和空气氧化预处理

收稿日期: 2024-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(51472086, 51002051, 22075081, 20806024); 上海市自然科学基金(12ZR1407200)

作者简介: 王俊博(1999—), 男, 浙江永嘉人, 硕士生, 主要研究方向为功能炭材料。E-mail: 17857343755@163.com

通信联系人: 王艳莉, E-mail: ylwang@ecust.edu.cn; 詹亮, E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn

引用本文: 王俊博, 孙刚伟, 张永正, 等. 超级电容器用聚苯乙烯树脂基碳微球的结构控制及其电化学性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(1): 35-41.

Citation: WANG Junbo, SUN Gangwei, ZHANG Yongzheng, et al. Structure Control of Polystyrene Resin-Based Carbon Microspheres as Electrode Materials and Its Supercapacitor Performance[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(1): 35-41.

理,再采用炭化、水蒸气活化的方法,最终制得比表面积较高且电化学性能较好的聚苯乙烯树脂基碳微球(PCS)。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

苯乙烯(Styrene):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二乙烯基苯(Divinylbenzene):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧化二苯甲酰(Dibenzoyl peroxide):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;石蜡(Paraffin wax):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

采用美国 FEI 公司的 NOVA Nano 450 型扫描电子显微镜(SEM)对材料的表面形貌进行表征;采用美国 QUANTA 公司的 NOVA-2000 型全自动物理化学吸附仪,利用氮气吸脱附表征材料的孔隙结构;采用英国 Thermo Fisher 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪表征材料表面化学性质;采用英国雷尼绍公司的 inVia reflex 型激光显微拉曼光谱仪和日本理学电机的 max2550VB 型 X 射线衍射仪表征材料的微晶结构。

用不锈钢网为集流体,将所制 PCS、导电炭黑与聚四氟乙烯乳液(质量分数为 10%)以 8:1:1 的质量比进行混合,并用乙醇作为溶剂进行匀浆,经过 80 °C 烘干后用辊压机滚压成 50 μm 左右薄片,裁剪后的电极在 5 MPa 压力下与不锈钢网贴合,制得电极极片。使用 $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-PC}$ 电解液组装成超级电容器进行电化学循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)测试和电化学阻抗谱(EIS)测试。

1.3 实验步骤

以苯乙烯为单体,二乙烯基苯为交联剂,石蜡和过氧化二苯甲酰分别作为造孔剂和引发剂,之后与表面活性剂的水溶液高速搅拌混合,在 85 °C 的油浴锅中反应至固化。经过过滤、洗涤、干燥得到添加造孔剂的聚苯乙烯树脂球。将不同造孔剂添加量的聚苯乙烯树脂球经过 300 °C 氧化预处理、800 °C 炭化和水蒸气活化,得到最终的 PCS。本文各制备 3 种聚苯乙烯树脂球和碳微球,其中二乙烯基苯占反应单体(苯乙烯、二乙烯基苯)质量分数的 50%,石蜡分别占苯乙烯、二乙烯基苯、石蜡油相质量分数的 0、30%、50%,并将上述树脂球分别记为 PS-0%、PS-30%、PS-50%,碳微球分别记为 PCS-0%、PCS-30%、PCS-50%。另购买商业活性炭作为性能参照,

并记为 CAA。

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯树脂球的微结构

不添加造孔剂的聚苯乙烯树脂球的球径相对均一,粒径分布为 5~15 μm,平均粒径为 10 μm 左右(图 1(a));球体表面光滑无坑洞(图 1(b)),内部结构密实(图 1(c))。添加造孔剂的树脂球的球径分布范围更广,粒径分布在 4~24 μm 范围内,其平均粒径为 14 μm 左右(图 1(d)),且球体表面有坑洼和附着物(图 1(e)),内部则有大量的初级孔隙(图 1(f))。

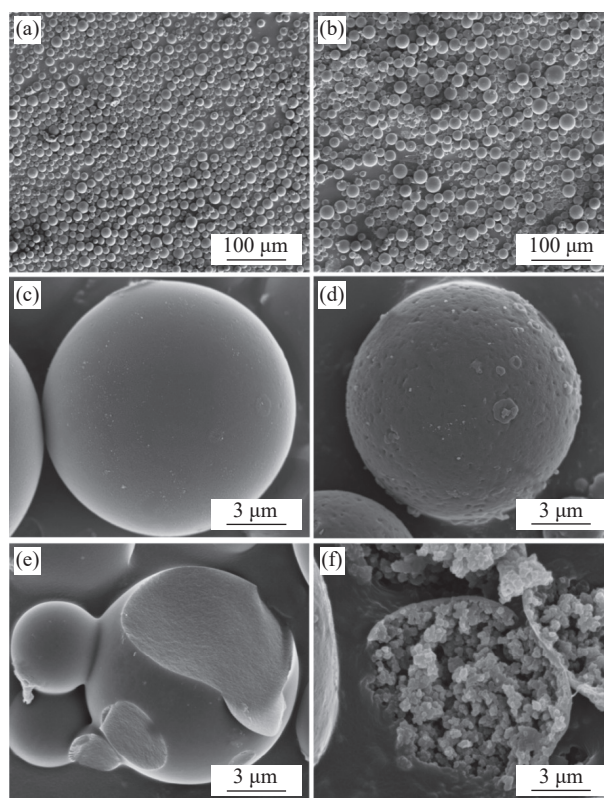


图 1 聚苯乙烯树脂球 PS-0% (a, b, c) 和 PS-30% (d, e, f) 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of polystyrene-based resin microspheres of PS-0% (a, b, c) and PS-30% (d, e, f)

综上,加入造孔剂后会导致树脂球的粒径分布范围变宽,可以使材料内部产生较多的初级孔隙,使球体表面更加粗糙。根据周学礼等^[15]对大粒径苯乙烯悬浮聚合反应的研究,反应初期会先形成初级粒子,且反应场所中的造孔剂不参加反应,占据了初级粒子的成型空间,故在洗去造孔剂后形成空洞。若反应过程中造孔剂被挤出,便会顺带一部分的反应物附着在其表面,并在表面固化,导致表面产生附着物,这解释了 PS-30% 表面坑洼且自带复杂的内部孔隙结构。PS-30% 正是因为这些初级孔洞,在后期的

进一步造孔和作为电极材料时的电化学性能上都更加有优势。而造孔剂的加入增加了体系的黏度, 导致球体在固化反应过程中受力不均, 所以球径分布变宽。

2.2 聚苯乙烯树脂基碳微球的微结构

图2示出了PCS-30%样品的SEM图。从图2(a)可以看出, PCS-30%样品在经过热处理以及水蒸气的冲刷后依旧保持良好的球形度, 球径为3~10 μm , 平均粒径为8 μm 左右, 这说明该材料有比较好的结构强度。从图2(b)可以看出, 相比活化前, 样品PCS-30%的平均球径缩小近40%, 且表面出现了更多的坑洞, 其原因在于, 氧化预处理过程中组分的挥发和分子链的进一步交联形成更紧密的空间结构, 并且随后的炭化过程中的高温环境也会使材料进一步热缩聚, 导致球体质量减小, 体积收缩。这说明水蒸气对该材料有良好的造孔以及扩孔效果, 表面孔洞的增多进一步提升了电解液在电极材料表面的扩散效率。

电极材料的孔结构分布是影响超级电容器电化学性能的一个非常重要的因素。为了验证本文材料在孔结构上的优异和探究造孔剂对聚苯乙烯树脂基碳微球孔结构的影响, 本文将PCS-0%、PCS-30%、PCS-50%和CAA的比表面积以及孔隙结构进行对比。

对于超级电容器来说, 不同的孔径对电容器的性能影响不同^[16], 电极材料需要丰富的微孔来提升材料的比表面积, 以提供充足的电解质离子的吸附容量, 同时适当的介孔和大孔可以加速离子的扩散和传递, 提高超级电容器的倍率性能。图3示出了不同样品的氮气吸脱附等温曲线和孔径分布图。表1示出了PCS-0%、PCS-30%、PCS-50%以及CAA的孔结构参数。从图3(a)可以看出, 4种样品均表现出I型

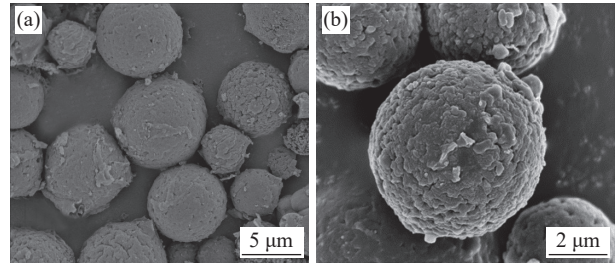


图2 PCS-30%样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of PCS-30% sample

典型特征, 说明材料孔隙主要由微孔构成。对比PCS-0%、PCS-30%以及PCS-50%吸脱附曲线以及表1中的中孔孔容统计得出, 随着造孔剂的添加, 比表面积先上升后下降, 中孔的孔容逐渐增加, 说明造孔剂的加入提高了材料中孔的数量, 而合适的中孔数量在活化过程中有利于提升活化过程中微孔造孔的效率, 从而提高比表面积, 但过多的造孔剂会形成过多大型孔洞, 反而降低了材料微孔占比, 致使材料比表面积降低。

样品的孔径分布图(图3(b))进一步验证了4种样品孔隙主要由0.6~2.0 nm的微孔组成, 小于1 nm的微孔孔隙有利于电解液在负极材料表面吸附聚集^[17], PCS-30%在0.6~1.0 nm孔径范围内的微孔数量大于CAA、PCS-0%和PCS-50%(图3(b))。这决定了后续PCS-30%的各方面电化学性能会优于CAA、PCS-0%和PCS-50%。

由表1可知, PCS-30%具有最大的微孔比表面积(2328 m^2/g), 比CAA的微孔表面积(1963 m^2/g)高, 且比未添加造孔剂的PCS-0%的微孔比表面积(1904 m^2/g)和PCS-50%的微孔比表面积(1640 m^2/g)都高, 再次验证了适当的造孔剂添加量所产生的初步孔隙可以提高后续水蒸气活化对微孔的造孔效率, 但过多的造孔剂添加量产生过多的初步孔隙, 反

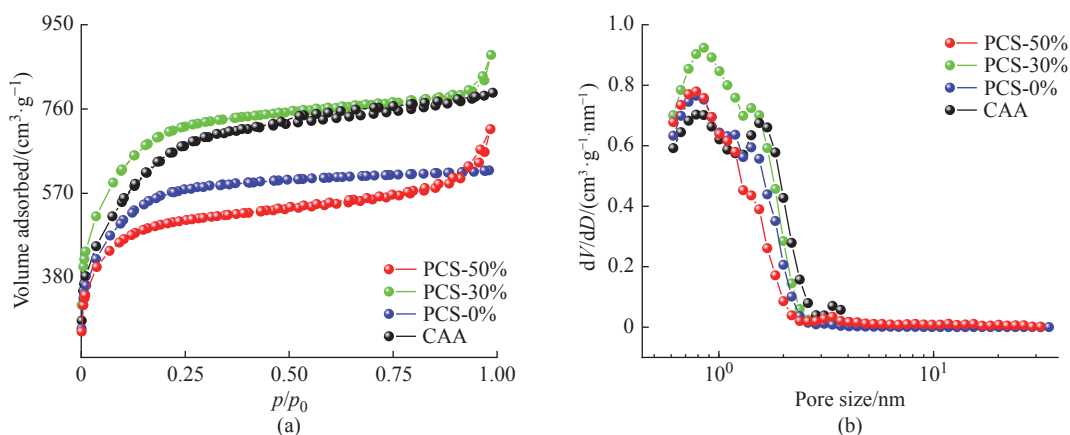


图3 不同样品的氮气吸脱附等温曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms (a) and corresponding pore size distribution curves (b) of different samples

表 1 PCS-0%、PCS-30%、PCS-50% 以及 CAA 的孔结构参数
Table 1 Pore structure parameters of PCS-0%, PCS-30%, PCS-50% and CAA

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{Meso}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
PCS-0%	2083	1904	0.96	0.82	0.14
PCS-30%	2589	2328	1.37	1.04	0.33
PCS-50%	1861	1640	1.11	0.69	0.42
CAA	2382	1963	1.24	0.97	0.27

S_{BET} —BET specific surface area; S_{mic} —Micropore surface area; V_{total} —Total pore volume; V_{mic} —Micropore volume; V_{Meso} —Mesopore volume

而会降低微孔的造孔效率。

2.3 聚苯乙烯树脂基碳微球的表面化学性质

作为超级电容器电极材料,电极材料自身导电性能会影响比电容的大小。图 4 示出了 PCS-30% 样品的 Raman、XPS 谱图及 XRD 图。PCS-30% 样品的拉曼谱图在 1350、1571 cm^{-1} 处出现两个明显的吸收峰(图 4(a)),分别对应于碳材料的 D 峰和 G 峰。将两个峰强度之比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 作为表述碳材料缺陷程度的重要指标。 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值越低,碳材料石墨化程度越高,其有序度越高,导电性越好^[18]。通过计算得到 PCS-30% 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值为 0.836,天然石墨的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 在 0.400~

0.850 范围内^[19],表明该材料具有一定的导电性能。

对样品 PCS-30% 进行 XPS 测试,得出其表面元素仅含 C 和 O,且质量分数分别为 96.41% 和 3.59%。材料表面一定数量的含氧官能团可以提高电极材料对电解液的亲和性,降低电解液在电极材料中扩散的阻力^[20]。样品在结合能 284.6 eV 和 532.1 eV 左右存在明显的特征峰,对应的轨道峰分别为 C 1s 和 O 1s(图 4(b))。将 C 1s 高分辨谱图细分为 3 个峰,分别为结合能位于 284.6 eV 的 C—C、285.5 eV 的 C—O 键以及 290.0 eV 的 C=O 键^[21]。显然,样品 PCS-30% 有一定数量的 C—O 键和 C=O 键可以提高其对于电解液的润湿性,让孔隙与电解液的接触更充分,提高了孔隙的利用率。

XRD 可以分析材料的微观结构,对于碳材料可以研究其石墨化的程度^[22]。样品 PCS-30% 在代表石墨化程度的 23° 和 43° 的峰位置处有 2 个微弱的衍射峰,再次说明材料有一定的石墨化结构和导电性,验证了 Raman 测试的结果;并且在 15° 以下有一个强烈的衍射峰,这表示该材料有丰富的微孔结构^[23],这与 BET 结果相符合。

2.4 聚苯乙烯树脂基碳微球电极材料的电化学性能

将样品 PCS-30% 和 CAA 分别制备成电极极片并组装成超级电容器,进行不同电流密度下的 GCD

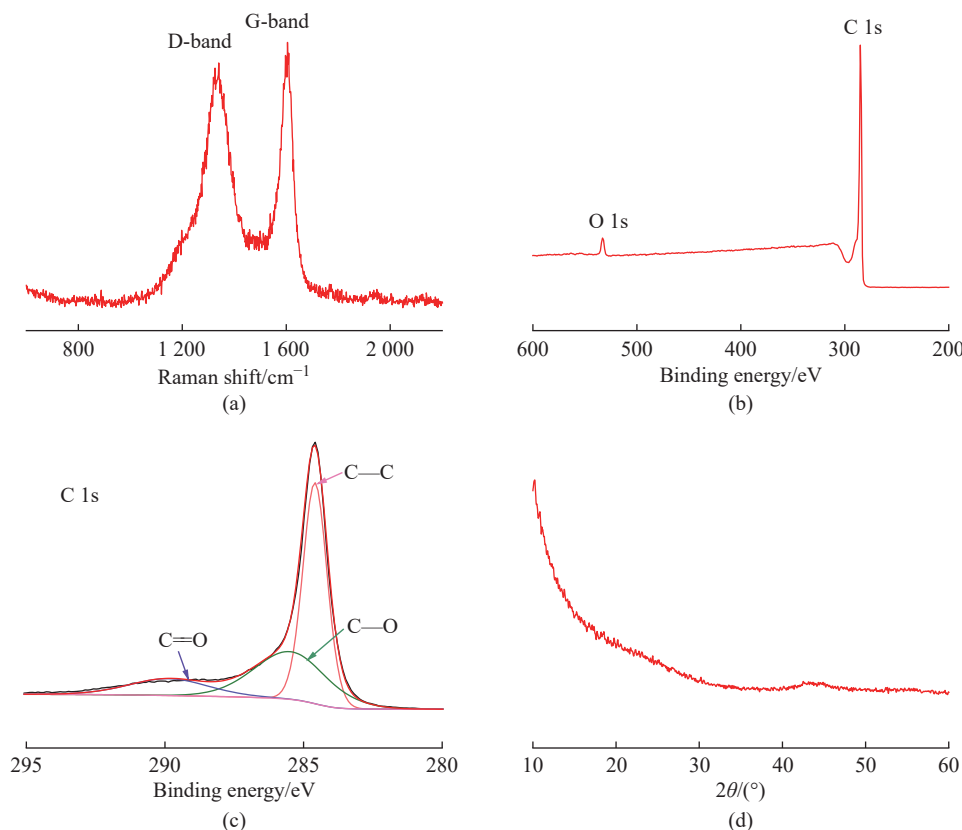


图 4 PCS-30% 样品的 Raman (a)、XPS 谱图 (b, c) 及 XRD 图 (d)

Fig. 4 Raman (a), XPS spectra (b, c) and XRD plots (d) of PCS-30% sample

测试和不同扫描速度下的 CV 测试。两个样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线都为类等腰三角形曲线, 且都有良好的对称性(图 5(a)与图 5(c)), 说明两种样品有较高的充放电效率并且比电容都是由双层电容提供的。但相比样品 PCS-30% 的曲线, 样品 CAA 的充放电更加不对称, 说明样品 CAA 有一定的赝电容效应, 样品 PCS-30% 表现出更加理想的双电层效应。

从不同扫描速度下的伏安循环测试结果中可以看出, 两种样品的 CV 曲线都呈现出较为规整的矩形(图 5(b)与图 5(d)), 再次说明两种材料的电容基本都由双层电容提供。但随着扫描速度的变大, 样品 CAA 的 CV 曲线(图 5(d))出现了明显的变化, 而样品 PCS-30% 则基本不发生变化(图 5(b)), 说明样品 PCS-30% 的倍率性能好于样品 CAA。对于超级电容器, 其 CV 曲线的积分面积越大, 比电容越大。显然, 样品 PCS-30% 的积分面积大于样品 CAA, 故样品 PCS-30% 的比电容也大于 CAA 的比电容, 这与 GCD 的结果一致。

表 2 示出了 PCS-30% 和 CAA 两种样品制备成的超级电容器在不同电流密度下的比电容和能量密度。从表中可以看出, 样品 PCS-30% 的比电容比样

品 CAA 高, 这印证了 BET 的分析结果。并且 PCS-30% 有不错的能量密度, 能达到 $22.1 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 比 CAA 高了 25% 左右。将两个样品倍率性能进行对比, 样品 PCS-30% 在 $2.0 \text{ A}/\text{g}$ 电流密度下的比电容 ($103.0 \text{ A}/\text{g}$) 为 $0.1 \text{ A}/\text{g}$ 电流密度下比电容 ($106.4 \text{ A}/\text{g}$) 的 96.81%。而 CAA 在 $2.0 \text{ A}/\text{g}$ 电流密度下的比电容 ($70.5 \text{ A}/\text{g}$) 仅为 $0.1 \text{ A}/\text{g}$ 电流密度下比电容 ($83.9 \text{ A}/\text{g}$) 的 84.03%。这得益于 PCS-30% 优秀的孔结构和其球状结构, 球形的结构和造孔剂产生的初级孔隙大大提高了它与电解液的接触面积, 提升了充放电过程中的传质速率, 并且更加丰富的微孔让离子和电子吸附量更多, 可以储存和释放的电量更多, 从而达到较高的比电容。对样品 CAA 和样品 PCS-30% 制备的超级电容器进行长循环测试, 测试圈数为 10000 次, 电流密度为 $1.0 \text{ A}/\text{g}$, 得到其长循环性能曲线(图 6)。从图 6 可以看出, 10000 次的充放电后 PCS-30% 的电容保持率在 92.9%, 而 CAA 仅为 86.0%, 很显然 PCS-30% 的结构强度更强, 有更加稳定的微观结构, 在电解液离子吸脱附过程中结构不易被破坏, 提高了 PCS-30% 制备出的超级电容器的使用寿命。

电化学阻抗测试可以很好地衡量电极材料在电池中的阻抗情况, 是测试材料电化学性能的一个重

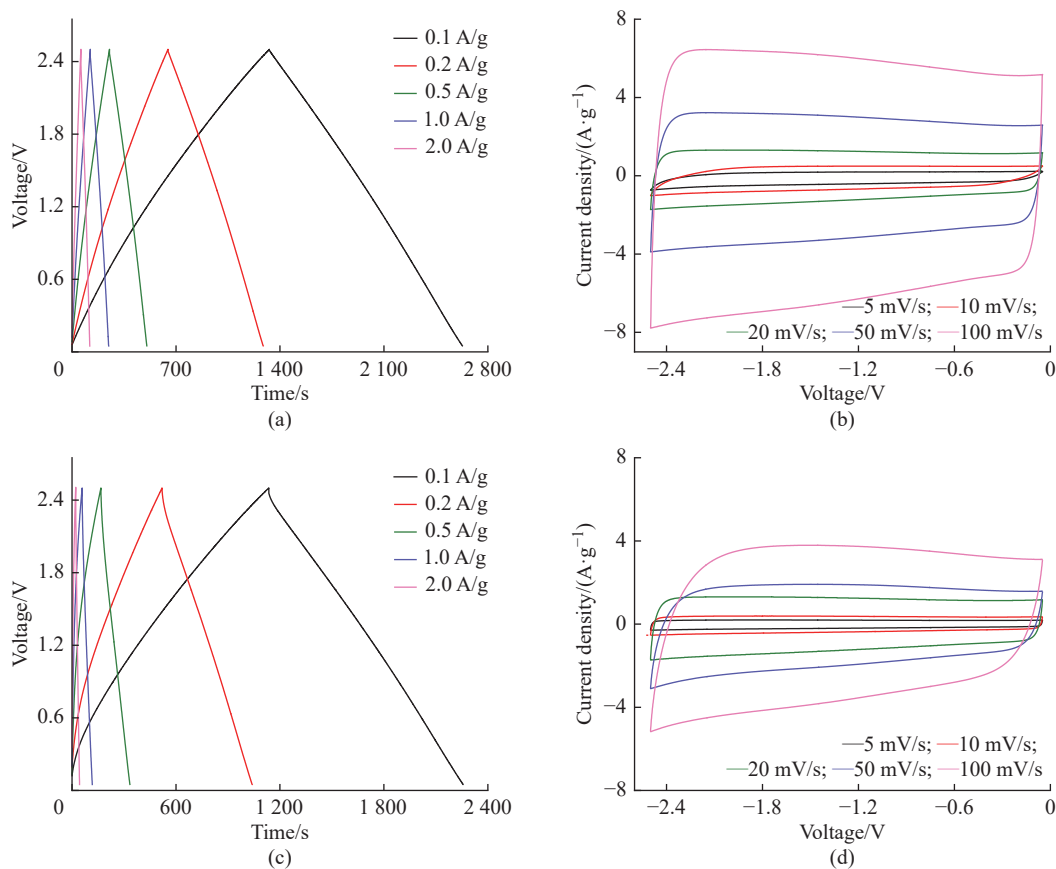


图 5 样品 PCS-30% (a, b) 和 CAA (c, d) 的 GCD 曲线和不同扫描速度下的 CV 曲线
Fig. 5 GCD curves of PCS-30% (a, b) and CAA (c, d) and CV curves at different sweep speeds

表 2 不同电流密度下的比电容和能量密度比较

Table 2 Comparison of specific capacitances and energy densities at different current densities

Sample	Specific capacitance/(F·g ⁻¹)					Energy density/(W·h·kg ⁻¹)
	0.1 A/g	0.2 A/g	0.5 A/g	1.0 A/g	2.0 A/g	
PCS-30%	106.4	105.2	104.1	103.5	103.0	22.1
CAA	83.9	80.8	76.1	72.7	70.5	16.5

要手段。图 7 示出了样品 PCS-30% 和 CAA 的 Nyquist 曲线以及 PCS-30% 电极片的 SEM 图。在化学阻抗谱图中, 低频区代表电极表面离子扩散阻力大小; 中频区代表材料的 Warburg 阻抗; 高频区的半圆直径则代表电荷的转移过程的极化电阻 (R_{ct})。根据图 7(a) 中的 EIS 曲线得知, 在高频区, 样品 PCS-30% 的半圆直径要低于样品 CAA, 所以电荷在 PCS-30% 中的极化电阻小于 CAA; 从图中的中频区则可以看到两个样品都呈现一条接近 45° 斜率的直线, 说明两种材料的 Warburg 阻抗性能良好, 电解质离子在电极材料

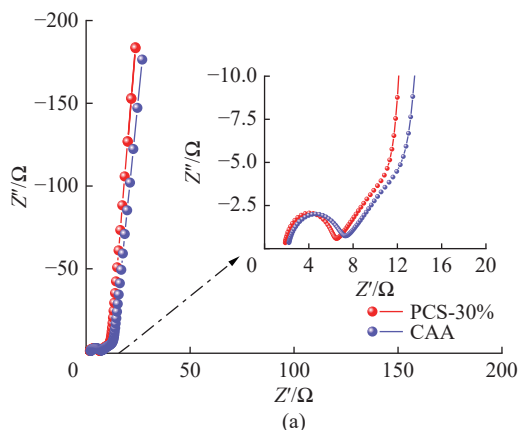


图 7 样品 PCS-30% 和 CAA 的 Nyquist 曲线 (a) 和 PCS-30% 电极片的 SEM 图 (b)

Fig. 7 Nyquist curves of PCS-30% and CAA samples (a) and SEM image of PCS-30% electrode (b)

3 结 论

本文以苯乙烯和二乙烯基苯为原料, 控制石蜡造孔剂的添加量, 采用悬浮聚合法制备聚苯乙烯树脂球, 然后通过后续热处理和水蒸气活化, 制备了比表面积高达 2589 m²/g 的聚苯乙烯树脂基碳微球。此活性炭材料球形度良好、结构稳定、有丰富的微孔。将其制备成超级电容器电极材料, 相比商业化的活性炭 CAA 有更优秀的电化学性能, 在 0.1 A/g 的电流密度下比电容能达到 106.4 F/g, 能量密度能达到 22.1 W·h/kg, 并且具有良好的倍率性能和循环性能, 电流密度提升到 2.0 A/g 的比电容保持率和循环 10000 圈的比电容保持率分别为 96.81% 与 92.9%。本文所制苯乙烯树脂基碳微球可以作为一种良好的超级电容器电极材料, 且有工业放大的潜力。

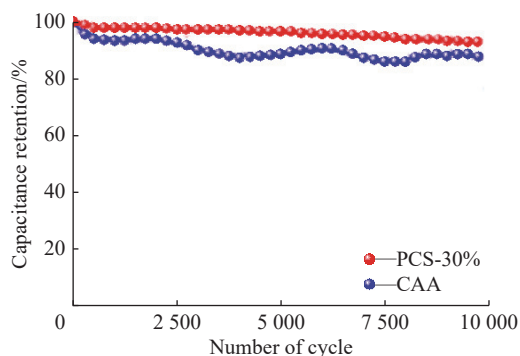
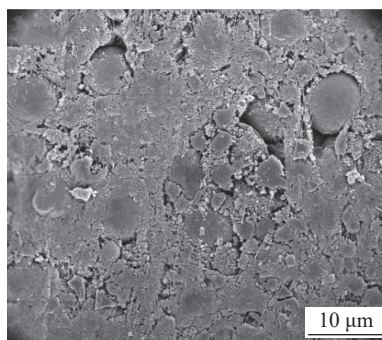


图 6 样品 PCS-30% 和 CAA 的长循环对比

Fig. 6 Comparison of long cycles by PCS-30% and CAA samples

的孔隙中传输阻力都较小。

图 7(b) 示出了样品 PCS-30% 制备成电极极片后的表面形貌, 可以看出, 经过高压压片, 材料依然保持完整的球状结构, 说明材料能达到较高的压实密度, 并且球形结构增加了其与电解液接触的面积, 提高了材料制备成超级电容器后的循环性能、倍率性能等。



(b)

参考文献:

- [1] 梁国杰, 张艺端, 徐晓婧, 等. 微纳米多孔炭材料及其军事应用[J]. 防化研究, 2023, 2(1): 9-19.
- [2] BHAT T S, PATIL P S, RAKHI R B, *et al.* Recent trends in electrolytes for supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 50(12): 107-112.
- [3] LIU Q, LIU J, XU D, *et al.* NiCo₂O₄ with unique 3D miniature sea urchins as binder-free electrode for high performance asymmetric supercapacitor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 908(12): 122-128.
- [4] LIU Y, JIANG S P, SHAO Z. Intercalation pseudo capacitance in electrochemical energy storage: Recent advances in fundamental understanding and materials development[J]. Materials Today Advances, 2020, 7(3): 168-172.
- [5] CHEN Y, ZHANG X, XU C, *et al.* The fabrication of asymmetry supercapacitor based on MWCNTs/MnO₂/PPy

- composites[J]. *Electrochemical Acta*, 2019, 309(10): 424-431.
- [6] JI C, LIU Y, XU J, *et al.* Enhanced microwave absorption properties of biomass-derived carbon decorated with transition metal alloy at improved graphitization degree[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 890(2): 161-165.
- [7] LI Z J, GAO C H, ZHAO H M, *et al.* Porous biomass-derived carbon modified by Cu, N co-doping and Cu nanoparticles as high-efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and zinc-air battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 897(7): 169-175.
- [8] 张林, 吕慧. 石油系新型炭材料的研发现状和发展趋势[J]. *化工新型材料*, 2004, 32(11): 6-9.
- [9] 谷丽琴. 煤基活性炭制备研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2008, 37(7): 107-109.
- [10] 崔静, 赵乃勤, 李家俊, 等. 活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J]. *炭素技术*, 2005, 24(1): 26-31.
- [11] GUO N N, LUO W X, GUO R H, *et al.* Interconnected and hierarchical porous carbon derived from soybean root for ultrahigh rate supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834(12): 115-125.
- [12] 王泽兵, 郭泽宇, 张会涛, 等. 水蒸气和 KOH 二次活化对活性炭孔隙结构的影响研究[J]. *煤化工*, 2023, 51(1): 69-72.
- [13] 王赛羽, 周文凯. 活性炭用于制作超级电容器电极材料概述[J]. *化工设计通讯*, 2024, 50(1): 100-101.
- [14] 朱靖, 梁晓烽, 包燕君, 等. 球形活性炭孔结构对其电化学性能的影响[J]. *电源技术*, 2018, 42(10): 1526-1528.
- [15] 周学礼, 李鑫, 鲁世强, 等. 大粒径聚苯乙烯微球的悬浮聚合反应历程研究[J]. *航空制造技术*, 2015, 58(9): 87-90.
- [16] SHEN W, LI Z, LIU Y. Surface chemical functional groups modification of porous carbon[J]. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2008, 1(1): 27-40.
- [17] DÍEZ N, FERRERO G A, SEVILLA M, *et al.* A sustainable approach to hierarchically porous carbons from tannic acid and their utilization in supercapacitive energy storage systems[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, 7(23): 4280-4290.
- [18] MIAO L, QIAN X Y, ZHU D Z, *et al.* From interpenetrating polymer networks to hierarchical porous carbons for advanced supercapacitor electrodes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(7): 1445-1449.
- [19] 袁亮. 煤系石墨天然石墨化过程研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2022.
- [20] 祝斌. 动力电池技术与应用[J]. *船电技术*, 2015, 35(4): 30-34.
- [21] QU K Q, YOU Y, SUN Z, *et al.* N, B-doped carbon from fungus bran: Honeycomb structure as electrode material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(3): 1527-1536.
- [22] 张静雪, 梁晓烽, 贾倩, 等. 核桃壳基活性炭的制备及其在超级电容器中的应用[J]. *现代化工*, 2020, 40(1): 180-184.
- [23] SU X L, LI S H, JIANG S, *et al.* Superior capacitive behavior of porous activated carbon tubes derived from biomass waste-cottonier strobili fibers[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(9): 2097-2107.

Structure Control of Polystyrene Resin-Based Carbon Microspheres as Electrode Materials and Its Supercapacitor Performance

WANG Junbo¹, SUN Gangwei², ZHANG Yongzheng¹, SHEN Chunyin¹, WANG Yanli¹, ZHAN Liang¹

(1. State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Orinko Advanced Plastics (Shanghai) Co. Ltd, Shanghai 201108, China)

Abstract: Polystyrene resin-based carbon microspheres (PCS) were synthesized through suspension polymerization method and followed by heat treatment using styrene and divinylbenzene as raw materials, paraffin wax as pore-forming agent, respectively. The as-prepared PCS were used as the electrode material for a double-layer supercapacitor, and its pore structure, surface morphologies, and chemical properties were analyzed. The results showed that, when paraffin wax of 30% was added to the raw material system, PCS-30% gave a large specific surface area of 2589 m²/g, with a micropore surface area of 2328 m²/g. When used as the electrode material for a double-layer supercapacitor, the obtained electrode material in the organic electrolyte of Et₄NBF₄-PC exhibited a high specific capacitance of 106.4 F/g and energy density of 22.1 W·h/kg at a current density of 0.1 A/g.

Key words: supercapacitor; polystyrene resin-based carbon microspheres; suspension polymerization; pore-forming agent; crosslinking agent

(责任编辑: 李娟)