第 72 卷 第 5 期
2026 年 10 月

武汉大学学报(理学版)
J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)

Vol. 72 No. 5
Oct. 2026, 698~708

DOI: 10.14188/j.1671-8836.2026.0007

基于开孔酚醛泡沫的分级多孔碳材料制备及其电容性能

余　奥,邱赛成,梁雅昵,詹婷婷,丁　花,潘东烨,陶欢欢,段俊新,李　曦†
武汉理工大学 化学化工与生命科学学院,湖北 武汉 430070

收稿日期: 2026-01-18　† 通信联系人 E-mail: chemlixi@whut.edu.cn
基金项目:中央高校基本科研业务费(104972025KFYjc0125);国家级大学生创新创业训练计划(202510497087)
第一作者:余　奥,男,硕士生,现从事电化学研究。E-mail:1390060571@qq.com

摘　要: 以酚醛树脂(PR)为前驱体,通过引入混合乳化剂和混合固化剂并结合阶段升温碳化法,制备了具有开孔结构的分级多孔碳材料(POFC),系统探讨了PR聚合时间、乳化剂中十二烷基硫酸钠(SDS)用量、固化剂中磷酸/对甲基苯磺酸(H_3PO_4/TsOH)的质量比及固化剂用量对POFC电化学性能的影响,比较了直接升温碳化与阶段升温碳化对POFC微观结构及电化学性能的调控作用。当PR聚合时间为2.5 h、乳化剂中SDS含量为25%、H_3PO_4与TsOH质量比为2∶3、固化剂用量为12%时,生成的酚醛泡沫(POF)具有良好的开孔结构。在最佳阶段升温方式下制备的多孔碳材料POFC-R_2具有优异的电化学性能,在1 A/g时质量比电容高达284 F/g,1~20 A/g时倍率性能达到90.9%。与直接碳化方式相比,阶段升温碳化有效缓解了酚醛泡沫在碳化过程中因挥发组分快速释放引起的孔结构塌陷等问题,提高了衍生碳材料的开孔比例并优化了微孔/介孔的分布,从而提升其电容性能。该研究深化了阶段升温碳化对孔结构演变机制的理解,为开发兼具高比电容、优异倍率性能和长期循环稳定性的碳基超级电容器电极材料提供了理论依据与技术参考。

关　键　词: 超级电容器;酚醛树脂;酚醛泡沫;阶段升温碳化;多孔碳
中图分类号: O613.71;O646.54　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1671-8836(2026)05-0698-11

Preparation and Capacitance Performance of Hierarchically Porous Carbon Derived from Open-Cell Phenolic Foam

YU Ao, QIU Saicheng, LIANG Yani, ZHAN Tingting, DING Hua, PAN Dongye, TAO Huanhuan, DUAN Junxin, LI Xi†
College of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract: An open-cell hierarchical porous carbon material (POFC) was prepared using phenolic resin (PR) as the precursor by introducing a mixed emulsifier and a mixed curing agent combined with a stepwise carbonization strategy. The effects of PR polymerization time, the amount of sodium dodecyl sulfate (SDS) in the emulsifier, the mass ratio of H_3PO_4/TsOH(*p*-toluenesulfonic acid) in the curing agent, and the amount of curing agent on the electrochemical performance of POFC were systematically investigated. The regulating effects of direct carbonization and stepwise carbonization on the microstructure and electrochemical performance of POFC were also compared. When the PR polymerization time was 2.5 h, SDS content in the emulsifier is 25%, the H_3PO_4/TsOH mass ratio was 2∶3, and the amount of curing agent was 12%, the resulting phenolic foam (POF) exhibited a well-developed open-cell structure. The porous carbon material POFC-R_2 prepared under the optimal stepwise carbonization condition exhibited excellent electrochemical performance, delivering a specific capacitance of 284 F/g at 1 A/g and a rate capability of 90.9% from 1 to 20 A/g. Compared with direct carbonization, the stepwise carbonization strategy effectively alleviated the collapse of the pore structure caused by the rapid release of volatile components during the carbonization of phenolic foam, increased the open-pore ratio, and optimized the distribution of micropores and mesopores, thereby enhancing the capacitive performance of the derived carbon materials. This study deepens the understanding of the pore evolution mechanism during step-

引用格式:余奥,邱赛成,梁雅昵,等. 基于开孔酚醛泡沫的分级多孔碳材料制备及其电容性能[J]. 武汉大学学报(理学版),2026,72(5):698-708. DOI:10.14188/j.1671-8836.2026.0007.
YU Ao, QIU Saicheng, LIANG Yani, *et al*. Preparation and Capacitance Performance of Hierarchically Porous Carbon Derived from Open-Cell Phenolic Foam [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2026, 72(5): 698-708. DOI: 10.14188/j.1671-8836.2026.0007(Ch).

wise carbonization and provides a theoretical basis and technical reference for the development of carbon-based supercapacitor electrode materials with high specific capacitance, excellent rate capability, and long-term cycling stability.

Key words: supercapacitors; phenolic resin; phenolic foam; stepwise carbonization; porous carbon

0　引　言

超级电容器(supercapacitors,SCs)作为一种储能装置,具有较快的充放电速度、较强的循环稳定性及高的功率密度等特点[1-2]。电极材料是决定SCs电化学性能的第一要素[3-4]。碳材料因其良好的导电性、较大的比表面积和多孔结构等优点,被广泛用作超级电容器的电极材料[5-6]。通常情况下,微孔主要为电极材料提供电荷存储位点,由此影响电容的大小;而介孔作为电解液离子的扩散与传输通道,对SCs的倍率性能有着重要的支撑作用。因此,构建丰富微孔和适量介孔的分级多孔结构,并实现合理的孔径分布,可以提升SCs的整体电化学性能[7-8]。

酚醛树脂(phenolic resin,PR)是一种结构可设计、来源广泛且成本低廉的高分子材料,经发泡处理形成具有多孔结构的开孔酚醛泡沫(phenolic Open-cell foam,POF),通过调控发泡与固化过程,可在碳化阶段生成具有丰富微孔和介孔的分级多孔碳材料,是制备多孔碳材料的理想前驱体[9-10]。尽管酚醛泡沫衍生多孔碳材料在超级电容器领域已得到广泛研究,但现有研究仍面临两个共性问题:1)酚醛泡沫在碳化过程中不可避免地伴随水分及小分子挥发性组分的释放,若过程控制不当,易在材料内部产生较大的孔内压力与热应力,导致孔壁塌陷或孔道闭合,使碳化产物中形成大量闭孔结构,限制电解液对孔结构的有效浸润[11];2)大多数研究虽通过化学活化法和模板法获得较高比表面积,但孔结构以微孔为主,介孔比例不足,离子扩散阻力较大,倍率性能受限。因此,如何在碳化过程中有效调控孔结构演变,提升开孔率并构建合理的微/介孔分布,成为酚醛泡沫衍生碳材料亟需解决的关键科学问题[12]。碳化过程是酚醛树脂从有机前驱体向碳材料转变的关键步骤,其升温方式对碳材料的骨架结构有着决定性影响。酚醛泡沫的碳化方式包括直接碳化和阶段升温碳化两种。直接碳化[13-14]采用较快的升温速率在惰性气氛下一步升至目标碳化温度,具有工艺简单、周期较短的特点,但快速升温时,易挥发性组分瞬时释放,使热应力集中、孔内压力急剧升高,易导致材料孔结构被破坏。阶段升温碳化通过设置多段升温和保温过程,控制酚醛树脂在低温阶段逐步完成交联结构的重排和挥发性组分的释放,在中高温阶段实现碳骨架的稳定构筑与致密化转变[15]。该过程能够有效缓解快速升温带来的热应力集中等问题,降低孔结构塌陷的风险,因而更有利于在碳化后保留前驱体的多孔骨架,并形成兼具丰富微孔与适量介孔的分级多孔碳结构。Li等[16]以木质素衍生的酚醛树脂作为前驱体,通过两步热解碳化工艺制备了一种高比表面积多孔碳材料,其比表面积达到1 026 m^2/g,在0.25 A/g的电流密度下质量比电容达到245.8 F/g,循环10 000次后电容保持率达到97.62%。Liu等[17]以酚醛树脂作为原料,通过两步碳化工艺,制备出一种具有层状结构的多孔碳材料RFN-KNa,其比表面达到1 089.78 m^2/g,在1 A/g的电流密度下质量比电容达到280.0 F/g,循环20 000次后电容保持率达到95.5%。

基于上述分析,本文提出一种以"开孔结构构筑+分级孔调控"为核心策略的酚醛泡沫衍生碳材料制备方法,通过调控PR聚合时间、乳化剂用量、混合固化剂组成及用量、碳化温度,并结合阶段升温碳化过程,实现了分级多孔碳材料的可控制备。

1　实验部分

1.1　试剂及仪器

试剂:多聚甲醛(PFA,工业纯)购自上海睿腾化工;乳化剂(EL-20,工业纯)购自江苏省海安石油化工厂;聚四氟乙烯(PTFE,60%)购自上海阿拉丁试剂;乙炔黑(99.9%)购自河北墨钰化工;十二烷基硫酸钠(SDS)、对甲基苯磺酸(TsOH)、石油醚(PE,30~60 ℃)、氢氧化钾(KOH)、磷酸(H_3PO_4)、氢氧化钠(NaOH)等试剂均为分析纯,购自国药集团;泡沫镍(NF)购自昆山隆圣宝电子。

仪器:CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、TL1700管式炉(南京博蕴通仪器科技有限公司)、STA449F3综合热分析仪(耐驰科学仪器有限公司)、Quanta 400 FEG场发射扫描电子显微镜(SEM,FEI公司)、ASAP2460全自动比表面积孔隙度分析仪(Micromeritics公司)、VG Multilab 2000 X射线光电子能谱仪(XPS,赛默飞世尔科技有限公司)、SNB-2数字黏度计(上海天美天平仪器

有限公司)。

1.2 POFC的制备

如图1所示,POFC的制备分为两个步骤,先合成POF,然后合成POFC。

1.2.1 POF的合成

参考Li等[11]的工作合成PR。

取80 g PR加入烧杯中,缓慢加入3.2 g混合乳化剂(SDS和EL-20),慢速搅拌5 min,使PR在乳化剂中均匀分散;将烧杯置于冰水浴中,加入8%石油醚,继续慢速搅拌15 min,使PR和石油醚充分乳化,再加入固化剂H_3PO_4/TsOH,高速搅拌90 s,使其快速分散均匀。将混合体系倒入预先在65 ℃恒温的模具中,保持65 ℃反应1 h,制得POF。

1.2.2 POFC的合成

将POF置于N_2氛围的管式炉中,以阶段升温方式升温至目标碳化温度,保持一定时间。碳化过程结束后,以5 ℃/min的速率降至300 ℃,自然冷却至室温,得到碳化产物POFC。

首先采用直接升温碳化方式,探讨了POF碳化温度T(800、900和1 000 ℃)、PR聚合时间t(2、2.5和3 h)、乳化剂中SDS的含量m(0%、12.5%、25%和37.5%,乳化剂总质量为3.2 g)、H_3PO_4/TsOH的质量比x(3∶2、2∶3、1∶4)和固化剂用量w(8%、12%和16%)对POFC结构和电化学性能的影响。在此基础上,依据图2(a)的热重分析(TG)和差分热重分析(DTG)曲线设置了4种不同方式的阶段升温步骤R_1~R_4,如图2(b)所示。

在后续讨论中,不同条件下制备的POFC样品以"POFC-升温方式-制备条件"命名,直接升温和阶段升温分别用Z和R_y表示,y表示不同的阶段升温策略。例如,用直接升温法研究目标碳化温度时,样品记为POFC-Z-T,不同条件下制备的POF以"POF-制备条件"命名,命名中无其他条件时表示其他制备条件均为最优条件。

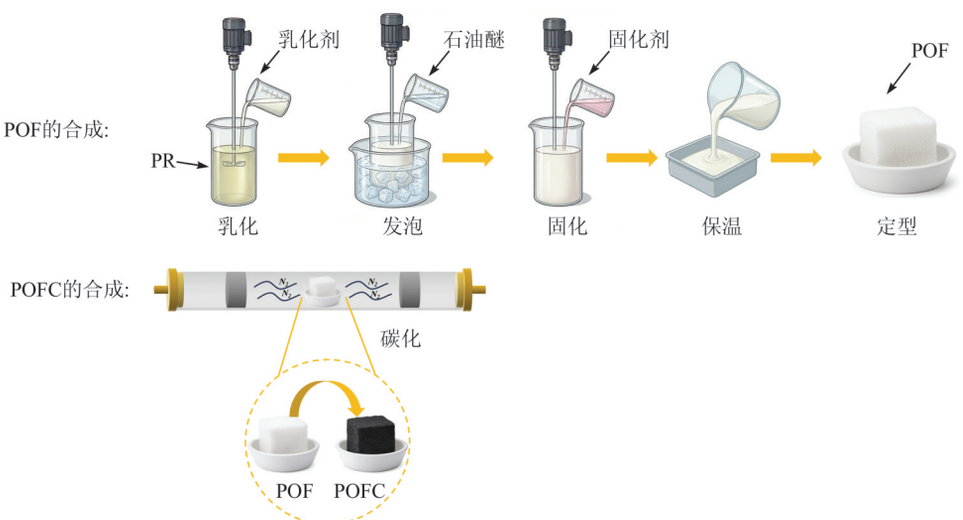


图1 POFC的合成路线图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis route of POFC

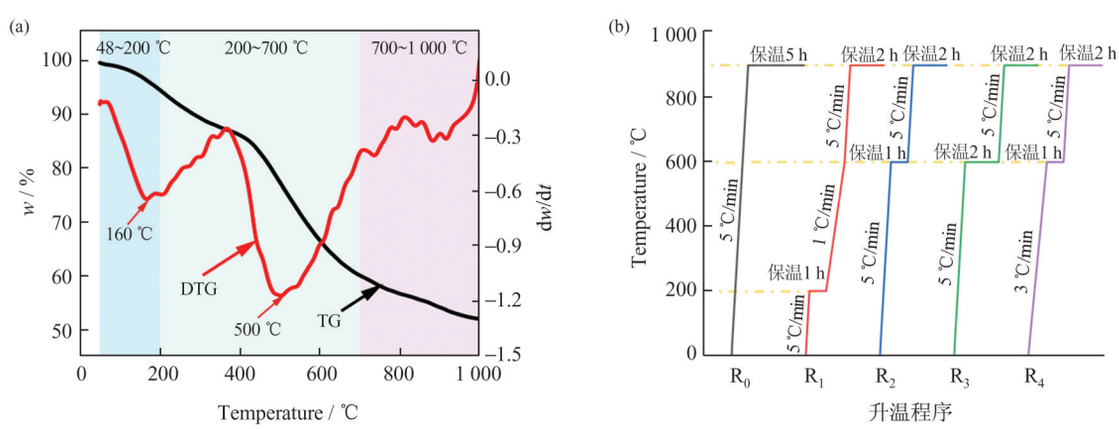


图2 (a)POF的TG和DTG曲线;(b)阶段升温碳化程序示意图

Fig. 2 (a)TG and DTG curves of POF; (b) Schematic illustration of the stepwise carbonization program

1.2.3　POFC@NF电极的制备

以洁净的圆形NF(半径0.75 cm)和镍丝分别作为集流体和导线,采用压片法制备POFC工作电极[18]。将所制备的POFC、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比18∶1∶1在玛瑙研钵中研磨均匀,于65 ℃真空干燥后,得到POFC混合物。将约10 mg的POFC混合物和镍丝置于两片NF之间以三明治结构叠放,在5 MPa条件下压制成型,即得到POFC@NF电极。每一样品均平行制备3个POFC@NF电极,测试结果为3组数据的平均值。

1.3　电化学测试

1.3.1　POFC@NF的电化学性能

以POFC@NF为工作电极、铂柱为辅助电极、氧化汞电极为参比电极,以6 mol/L的KOH为电解液,采用循环伏安(CV)法、恒电流充放电(GCD)法和交流阻抗(EIS)法研究POFC@NF的电化学性能。根据GCD数据,由式(1)计算质量比电容C(F/g):

$$C=\frac{i\Delta t}{m\Delta E} \tag{1}$$

式中:m(g)代表POFC的质量;ΔE(V)代表测试的电势窗口;i(A)代表电流;Δt(s)代表放电时间。

1.3.2　POFC@NF//POFC@NF超级电容器的电容性能

为了进一步研究POFC作为超级电容器电极材料的实用性,将两个POFC-R_2@NF电极分别作为正负极组装成对称超级电容器(POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF),电解液为6 mol/L的KOH溶液。采用CV、GCD和EIS法研究其电容性能。根据GCD数据,比电容C_{cell}(F/g)、能量密度E(Wh/kg)和功率密度P(W/kg)分别按式(2)~(4)计算:

$$C_{cell}=\frac{i\Delta t}{m_{total}\Delta E} \tag{2}$$

$$E=\frac{C_{cell}\Delta E^2}{2} \tag{3}$$

$$P=\frac{E}{\Delta t} \tag{4}$$

式中:m_{total}(g)代表正、负极POFC的质量之和。

2　结果与讨论

2.1　材料表征

图3(a)~(c)分别为POF、POFC-Z和POFC-R_2的SEM图。可以看出,POF呈现出规则的蜂窝状结构,并且孔道之间相互连通,具有开孔结构。经过升温碳化后,POFC-Z和POFC-R_2仍保留了蜂窝状的开孔结构,但孔径由170~180 μm减小至110~130 μm。值得注意的是,从图3(b)和(c)的高倍率插图可以观察到,POFC-R_2形成了数量更多、尺寸更小的孔结构。这些孔是高温碳化过程中残留发泡剂的挥

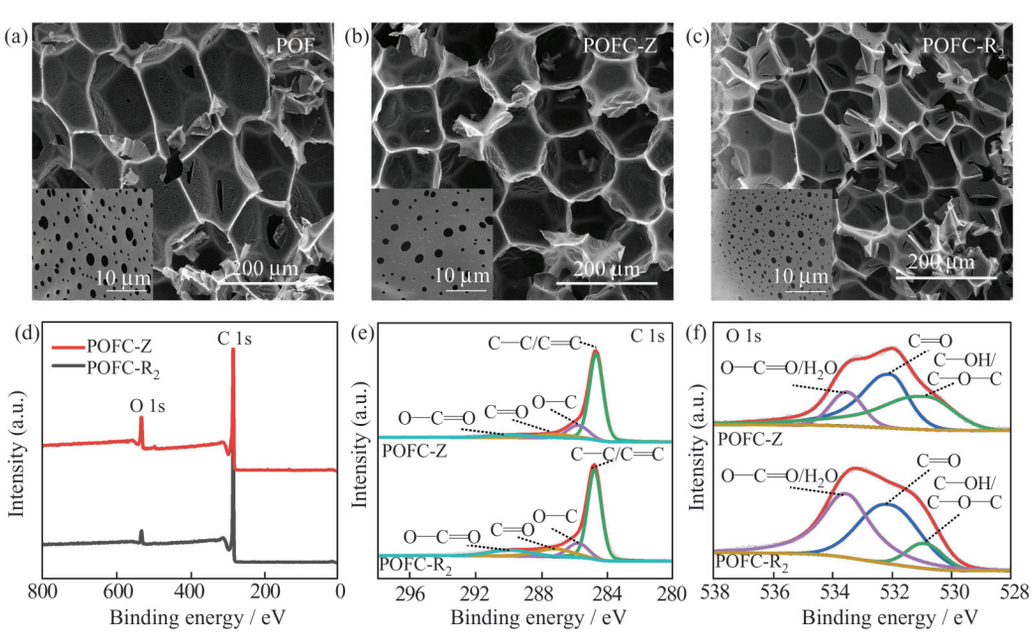


图3　材料的形貌与结构

(a)POF、(b)POFC-Z和(c)POFC-R_2的SEM图;POFC-Z和POFC-R_2的(d)XPS全谱;(e)C 1s和(f)O 1s的高分辨XPS谱

Fig. 3　Morphology and structure of materials

SEM images of (a)POF, (b)POFC-Z, and (c)POFC-R_2; (d)XPS survey spectra, high-resolution XPS spectra of (e) C 1s and (f)O 1s for POFC-Z and POFC-R_2

发和碳骨架的裂解、缩聚和重排[19]所导致。结果表明,阶段升温碳化有效缓解了直接快速升温产生的热应力集中,减少了孔结构塌陷和孔壁破裂,使孔结构得到更好的保留,并促进微孔与介孔形成,最终构建出更丰富的分级多孔碳结构[15]。

图3(d)~(f)为POFC-Z和POFC-R_2的XPS图。POFC-Z和POFC-R_2均由C、O两种元素组成。图3(e)的C 1s高分辨XPS图表明,POFC-Z和POFC-R_2中的C主要存在4种状态,在284.8、285.8、287.2和289.9 eV处的电离峰分别归属于C—C/C=C、C—O、C=O和O—C=O;图3(f)的O 1s高分辨XPS图进一步说明POFC-Z和POFC-R_2中O的存在形式主要是C=O、C—OH/C—O—C和O—C=O/H_2O[20]。上述结果表明,POFC-Z和POFC-R_2均保留了一定的含氧官能团,这些含氧官能团不仅有利于提高碳材料表面的润湿性,促进电解液浸润,还能够提供一定的赝电容贡献,从而有利于提升电极材料的电化学性能。

2.2 制备条件的影响

1)升温方式

采用直接升温方式探讨制备条件对POFC@NF电化学性能的影响。由图2可知,POF的碳化过程可分为3个阶段:1)48~200 ℃阶段,主要是游离水、残留发泡剂、固化剂和未反应完的甲醛等的挥发,质量损失较小[21];2)200~700 ℃阶段,是质量损失最大的阶段,主要是POF的基团分解,生成H_2O、CO、CO_2和CH_4等气体逸出;3)700~1 000 ℃阶段,主要是碳骨架的裂解、缩聚和重排,即石墨化过程,是影响POFC电化学性能的重要阶段[22]。因此,我们探讨了碳化温度分别为800、900和1 000 ℃时制备的POFC-Z-*T*材料电化学性能。

如图4(a)(b)所示,POFC-Z-*T*@NF的CV曲线均呈现类矩形状且无氧化还原峰,GCD曲线均为等腰三角形,表明其储能机制以双电层电容为主。根据式(1)计算的电容值如图4(c)所示:当电流密度(j)为1 A/g时,POFC-Z-800@NF、POFC-Z-900@NF和POFC-Z-1 000@NF的质量比电容分别为192、234和199 F/g;当j增加至20 A/g时,三者的质量比电容仍能达到158、211和171 F/g,均具有较高的倍率性能;POFC-Z-900@NF始终保持最高的质量比电容,具有最好的倍率性能。图4(d)的Nyquist图表明,POFC-Z-900@NF在低频区具有最小的半圆直径,在高频区具有最大的直线斜率,其串联电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})均低于POFC-Z-800和POFC-Z-1 000,展现出优异的电荷转移能力和离子扩散能力[23]。图4(e)为POFC-Z-*T*的氮气吸附-脱附等温线,均为带H2型回滞环Ⅰ型等温线[24]。在相对压力p/p_0<0.1时,吸附量大幅度提

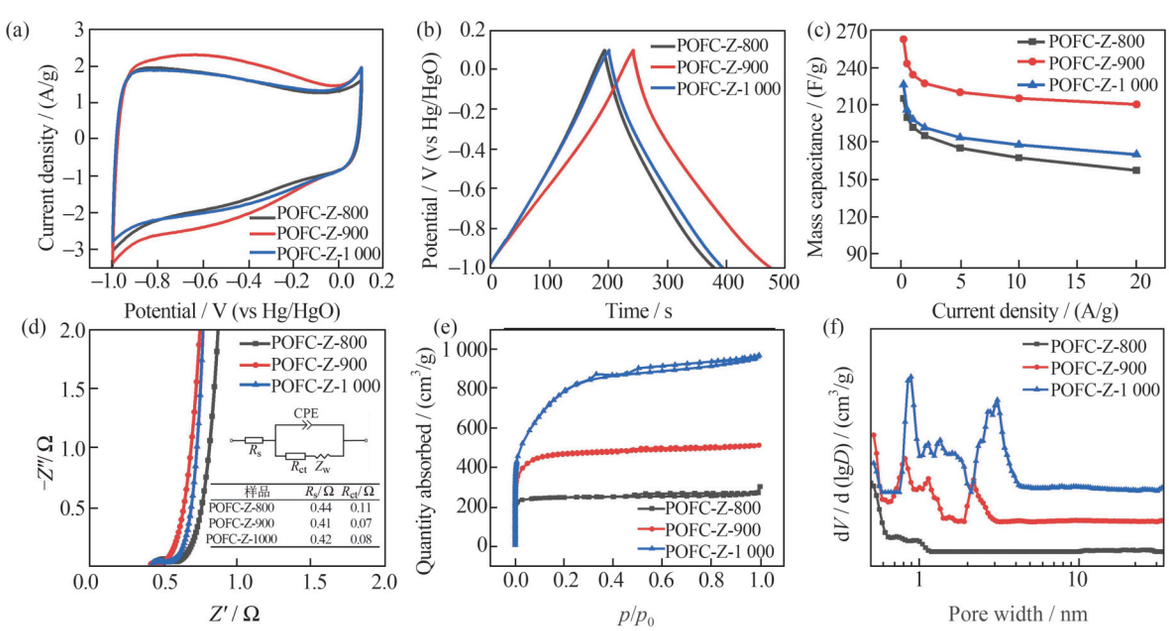


图4 POFC-Z-*T*的电化学性能及孔结构分析

(a)10 mV/s时的CV曲线;(b)1 A/g时的GCD曲线;(c)不同电流密度时的质量比电容;(d)Nyquist图;(e)氮气吸附-脱附等温线;(f)PSD曲线

Fig. 4 Electrochemical performance of POFC-Z-*T* and pore structure analysis

(a) CV curves at 10 mV/s; (b) GCD curves at 1 A/g; (c) specific capacitance at different current densities; (d) Nyquist plots; (e) N_2 adsorption-desorption isotherms; (f) PSD

高,表明材料中存在大量的微孔;在p/p_0为0.4~0.8时,存在H2型回滞环,说明材料中存在一定量的介孔。其中,POFC-Z-1 000等温线有明显的回滞环。图4(f)的孔径分布(PSD)曲线进一步表明,POFC-Z-800主要为微孔(<2 nm)结构,而POFC-Z-900和POFC-Z-1 000同时具备微孔和介孔结构。根据图2(a),POF在800 ℃时基本完成分解,但碳骨架仍然经历裂解、缩聚和重排等过程,此时POFC的孔结构尚未完全形成;而当温度升至1 000 ℃时,不定型碳向石墨化碳转变,但过高的温度引发碳骨架坍塌,微孔比例降低[25]。相比之下,POFC-Z-900不仅微孔占比高,同时引入了介孔结构,从而可以在维持高电容性能的同时,提升倍率性能[26]。因此,本文实验中碳化温度设为900 ℃。

2)聚合时间

在PR的聚合过程中,聚合时间直接决定其聚合程度与交联结构[27],这种影响还会进一步延伸至POFC的结构,进而对其电化学性能产生作用。如图5(a)所示,当聚合时间为2.5 h时,POFC-Z-2.5@NF具有最高的质量比电容和最佳的倍率性能。PR的聚合程度可由黏度体现,在2.0、2.5和3.0 h聚合条件下,通过数字黏度计测得PR的黏度分别为16.74、19.88和25.69 Pa·s,表明聚合程度随着时间增加而提升。聚合程度过低会导致发泡过程中结构坍塌;而聚合程度过高会导致流动性差,后续发泡过程中SDS不能均匀分布在PR中,导致造孔不均匀[28]。这些结果都会影响POFC的比表面积S_{BET}(采用Brunauer-Emmett-Teller模型计算),进而影响其电化学性能。图5(e)的氮气吸附-脱附等温线也表明POFC-Z-2.5具有最大S_{BET}。因此,聚合时间选择2.5 h。

3)SDS用量

乳化剂SDS可以使体系内的小气泡合并、连通,促进POF产生开孔结构[29],从而对POFC的孔结构起调节作用。通常用吸水性实验验证POF-m是否存在开孔结构。将同样体积的POF-m完全没入水中浸泡96 h,POF-0%、POF-12.5%、POF-25%和POF-37.5%单位体积的质量增长率分别为6.0%、20.0%、71.7%和28.0%,表明随着m的增加,POF-m可以吸收更多的水,同时说明其具有更多的开孔结构。但当SDS用量增大至37.5%时,POF-m吸水率反而降低,这可能是由于SDS对泡沫稳定性的破坏效应大于非离子表面活性剂EL-20的协同稳泡效应,使得泡沫易坍塌、孔径增大[30]。如图5(b)所示,当SDS的含量为25%时,POFC-Z-25%@NF具有最高的质量比电容和最佳的倍率性能。图5(f)也显示,当m从0增加至25%时,POFC-Z-m的S_{BET}随着m的增加而增大,而当m继续增加至37.5%时,S_{BET}急剧下降。因此,POFC-Z-25%@NF具有最佳的电容性能。

4)固化剂组成及用量

固化剂中的TsOH在发泡后期会放热,放出的热量使逸出的气泡被冲破而形成开孔,因此,固化剂H_3PO_4/TsOH的组成对POFC-Z-x的孔结构和电容性能有重要影响[31]。图5(c)显示,POFC-Z-2:3@NF具有最大的质量比电容。图5(g)也显示,

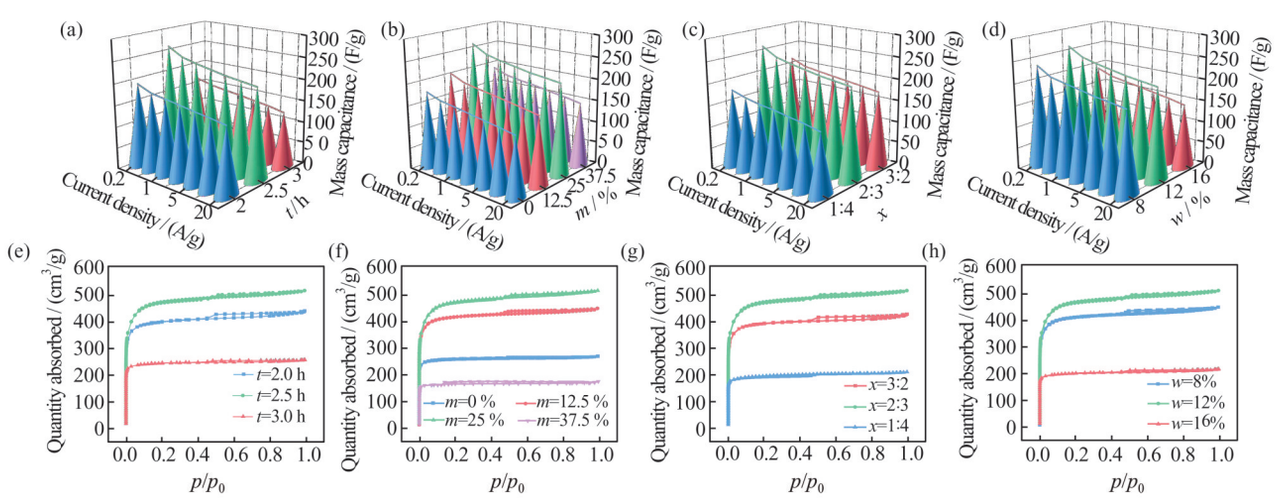


图5　制备条件的影响:(a)~(d)电化学性能;(e)~(h)氮气吸附-脱附等温线

(a)和(e)聚合时间(t);(b)和(f)乳化剂中SDS的占比(m);(c)和(g)H_3PO_4/TsOH的质量比(x);(d)和(h)固化剂的用量(w)

Fig. 5　The effect of synthesis conditions: (a)-(d) electrochemical performance; (e)-(h) N_2 adsorption-desorption isotherms

(a) and (e) polymerization time(t); (b) and (f) proportion of SDS in the emulsifier(m); (c) and (g) the mass ratio of H_3PO_4/TsOH(x); (d) and (h) the dosage of curing agent(w)

在一定范围内,随着 TsOH 含量增大,POF 的比表面积增大,微孔的占比提升,而后期 TsOH 的比例过高,孔径结构不佳,从而影响其电容性能。

另外,固化剂的用量对 POFC 的电容性能也有影响。固化剂用量过少时,固化不完全导致 POF 的孔隙结构坍塌,而固化剂用量过多、固化时间较短时,PR 未完全发泡就已固化,导致 POF 开孔不足,进而影响其电化学性能[28]。如图 5(h)和(d)所示,POFC-Z-12% 具有最大的 S_{BET} 和最佳的电容性能。

综上,当 PR 聚合时间为 2.5 h、乳化剂中 SDS 的占比为 25%、H_3PO_4/TsOH 质量比为 2∶3、固化剂用量为 12% 时,POFC 具有最佳的性能。后续以此条件制备的 POF 进行阶段升温方式的研究。

2.3 阶段升温方式的影响

以 200、600 ℃为节点设计了阶段升温方式,并探讨其对 POFC 电容性能的影响。如图 6(a)和(b)所示,POFC-R_y@NF 均以双电层电容方式进行储能。图 6(c)表明所有 POFC-R_y@NF 的电容性能均高于直接升温制备的 POFC-Z@NF。其中,POFC-R_2@NF 具有最高的比电容和最佳的倍率性能,当电流密度为 1 A/g 时的质量比电容达 284 F/g,电流密度为 20 A/g 时,其倍率性能达 90.9%。图 6(d)显示,POFC-R_2@NF 在 5 A/g 条件下,经过 5 000 次循环,比电容仍能达到初始值的 97.8%,说明其具有优异的循环稳定性。

POFC-R_y@NF 的优异性能与其孔结构密切相关。如图 6(e)所示,在 $p/p_0<0.1$ 时,POFC-R_y 吸附量均大幅上升,表明材料中存在大量微孔;p/p_0 为 0.4~0.8 时,出现 H2 型回滞环,表明材料中有一定占比的介孔。图 6(f)的 PSD 曲线也证实了介孔的存在。根据图 6(e)计算比表面积 S_{BET} 和微孔比表面积 S_{mic},见表 1。如表 1 所示,POFC-R_y 均具有较大的 S_{BET} 和 S_{mic}。根据图 2,200~700 ℃区间主要是 POF 的基团分解,生成的小分子气体逸出后形成微孔,因此升温速率的快慢影响其孔结构。显然,在低温区升温速率较慢,分解反应较慢,形成的微孔较多。因此,与 POFC-Z 相比,POFC-R_1 具有较大的 S_{BET} 和 S_{mic};同理,POFC-R_4(升温速率 3 ℃/min)的 S_{BET} 和 S_{mic} 较 POFC-R_2(升温速率 5 ℃/min)大。另外,在 600 ℃保温可以加速分解反应,产生的大量气体使部分孔径变大,形成了介孔或大孔,因此,POFC-R_y($y=2\sim4$)均具有较高的介孔、大孔占比。但在更高的 900 ℃,保温反而易导致反应剧烈,致使孔结构坍塌,导致 S_{BET} 变小。值得注意的是,虽然 POFC-R_3 较 POFC-R_2 具有更大的 S_{BET},但其 $S_{mes+macro}$ 和 $S_{mes+macro}/S_{BET}$ 均较小,说明其较大的比表面积主要来源于微孔。由于微孔在充放电过程中难以被充分利用[32],POFC-R_3 比表面积的优势难以

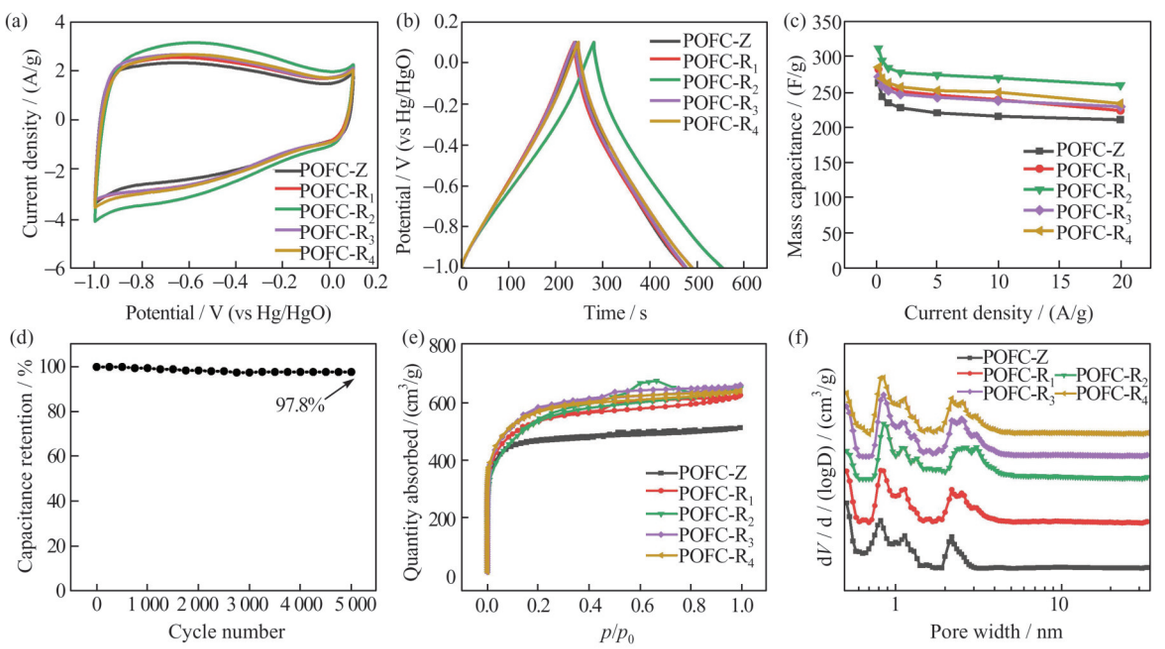


图 6 POFC-R_y@NF 的电化学性能、N_2 吸附-脱附曲线及 PSD 曲线

(a)10 mV/s 时的 CV 曲线;(b)1 A/g 时的 GCD 曲线;(c)不同电流密度时的质量比电容;(d)POFC-R_2@NF 在 5 A/g 时的稳定性;POFC-R_y 的(e)氮气吸附-脱附等温线和(f)PSD 曲线

Fig. 6 Electrochemical performance, corresponding N_2 adsorption-desorption isotherms and PSD curves of POFC-R_y@NF

(a) CV curves at 10 mV/s; (b) GCD curves at 1 A/g; (c) specific capacitance at different current densities; (d) cycling stability of POFC-R_2@NF at 5 A/g; (e) N_2 adsorption-desorption isotherms and (f) PSD curves of POFC-R_y

表1　材料的表面结构参数

Table 1　Surface structural parameters of materials

材料	S_{BET}/(m^2/g)	S_{mic}/(m^2/g)	$S_{mes+macro}$/(m^2/g)	$S_{mes+macro}/S_{BET}$
POFC-Z	1 697	1 579	118	0.07
POFC-R_1	1 946	1 686	260	0.13
POFC-R_2	1 950	1 547	403	0.21
POFC-R_3	2 091	1 791	300	0.14
POFC-R_4	2 061	1 801	260	0.13

注：S_{BET}、S_{mic}、$S_{mes+macro}$分别为比表面积、微孔比表面积、介孔(mes)与大孔(macro)比表面积之和。

有效转化为电化学性能的提升。而POFC-R_2具有最大的$S_{mes+macro}$和$S_{mes+macro}/S_{BET}$，表明其具有更丰富的介孔和大孔结构。这种分级多孔结构有利于电解液的浸润和离子的快速传输，因此，POFC-R_2表现出优异的电化学性能。

综上所述，将酚醛树脂泡沫先以5 ℃/min的速率升温至600 ℃并保温2 h，再以5 ℃/min的速率升温至900 ℃并保温2 h，制备的POFC-R_2具有合适的微孔/介孔结构，电化学性能最佳。

2.4　POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF对称超级电容器的性能

为了探讨POFC-R_2@NF的实用性，研究了对称超级电容器POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF的电化学性能。如图7(a)和(b)所示，CV曲线均为类矩形且GCD曲线均呈现出对称的三角形，说明是通过双电层电容方式进行储能；如图7(b)所示，在0.5 A/g时，POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF的C_{cell}为48 F/g，当电流密度增至10 A/g时，比电容仍保留83.3%，表明其有着优异的倍率性能。图7(c)为对称超级电容器的Ragone图，当功率密度P=267 W/kg时，能量密度E=6.6 Wh/kg；而当P=8 630 W/kg时，E=5.3 Wh/kg，优于制备方法相近的碳材料的性能[16,33-41]。图7(d)为POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF在5 A/g时的循环性能，其在循环5 000次后电容保持率为113.3%。这可能是由于，电解液对多孔碳的浸润作用随着充放电循环的持续进行而逐渐增强，使更多的微孔或闭孔表面得以参与储能过程[42]，从而提升了电容保持率。此外，在循环过程中，碳材料表面的含氧基团可能通过电化学活化产生一定的赝电容[43]，从而进一步提升器件的比电容。

3　结　语

本文以酚醛树脂为前驱体，通过调控发泡与碳化过程，系统研究了制备条件及碳化升温方式对POFC结构与超级电容器性能的影响，获得了一种

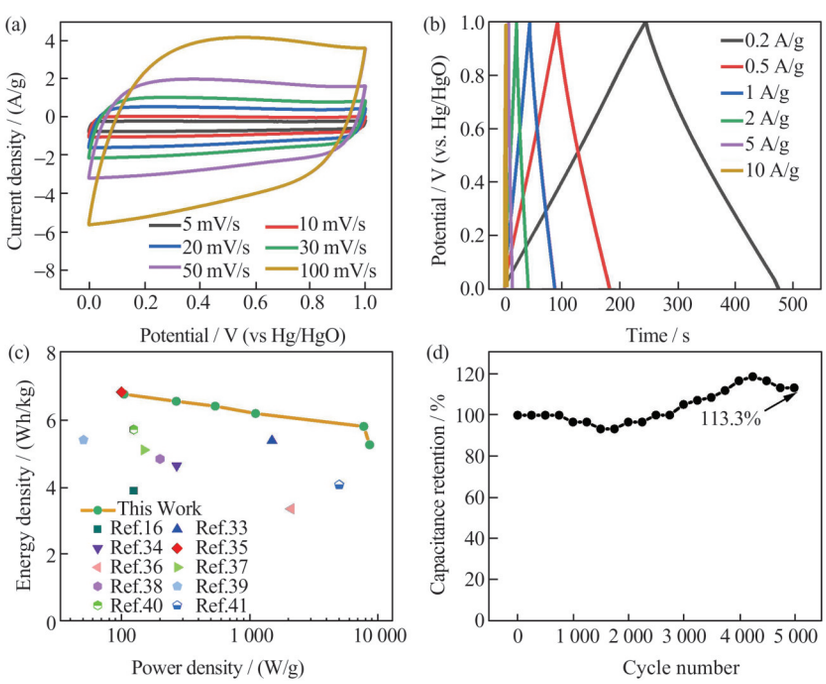


图7　POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF的电化学性能

(a)CV图；(b)GCD图；(c)Ragone图；(d)5 A/g时的循环性能

Fig. 7　Electrochemical performance of POFC-R_2@NF//POFC-R_2@NF

(a) CV curves; (b) GCD curves; (c) Ragone plots; (d) cycling performance at 5 A/g

具有开孔结构和优异电化学性能的分级多孔碳材料。SDS和TsOH的加入,再结合阶段升温碳化,不仅使POFC-R_2具有合适的微孔/介孔结构,还使其形成开孔模式,有效促进了电解质溶液的传质,提高了材料表面利用率,从而提升其电容性能。POFC-R_2@NF电极在1 A/g时的质量比电容可达284 F/g,1~20 A/g时的倍率性能为90.9%。以POFC-R_2@NF为正负极组装的对称超级电容器也具有良好的电容性能,表明POFC-R_2@NF具有作为SCs电极材料的应用潜力。

参考文献:

[1] ZHAO S H, ZHENG K, ZHANG Z F, *et al*. A facile synthesis strategy of fungi-derived porous carbon-based iron oxides composite for asymmetric supercapacitors[J]. *Ceramics International*, 2022, **48**(7): 9197-9204. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.105.

[2] KONNERTH P, JUNG D, STRATEN J W, *et al*. Metal oxide-doped activated carbons from bakery waste and coffee grounds for application in supercapacitors[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2021, **4**: 69-80. DOI: 10.1016/j.mset.2020.12.008.

[3] WU X, ZHAN T T, SUN S Z, *et al*. In-situ electrochemical preparation of MnO_x/CC with porous structure and mixed valence for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, **516**: 145733. DOI: 10.1016/j. electacta.2025.145733.

[4] HUANG C Y, REN W C, ZHU S S, *et al*. Hierarchical structure $MnCo_2S_4$@$Ni_{0.85}Se$: A high-performance binder-free electrode for asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **526**: 171369. DOI: 10.1016/j.cej.2025.171369.

[5] ANSARI S A, PARVEEN N, ANSARI M Z, *et al*. Exploring recent advances in the versatility and efficiency of carbon materials for next generation supercapacitor applications: A comprehensive review[J]. *Progress in Materials Science*, 2025, **154**: 101493. DOI: 10.1016/j. pmatsci.2025.101493.

[6] LI W, ZHANG W H, XU Y, *et al*. Heteroatom-doped lignin derived carbon materials with improved electrochemical performance for advanced supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **497**: 154829. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154829.

[7] SAYED M S, AMAN D, FAYED M G, *et al*. Unravelling the role of pore structure of biomass-derived porous carbon in charge storage mechanisms for supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2024, **14**(34): 24631-24642. DOI: 10.1039/d4ra04681a.

[8] PANDEY M, DESHMUKH K, KAUR P, *et al*. Recent advances in mesoporous nanostructured materials and nanohybrids for supercapacitor applications: A review[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2025, **9**(23): 6380-6412. DOI: 10.1039/d5se00884k.

[9] 任重, 祝贺, 雒和明, 等. 酚醛泡沫衍生多孔炭的制备及其电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, **51**(4): 151-157. DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2023.04.027.
REN Z, ZHU H, LUO H M, *et al*. Preparation of phenolic foam-derived porous carbon and study of its electrochemical properties[J]. *New Chemical Materials*, 2023, **51**(4): 151-157. DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2023.04.027(Ch).

[10] LIU W J, WANG C Y, WANG J Z, *et al*. Preparation of mesoporous MgO-templated carbons from phenolic resin and their applications for electric double-layer capacitors[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(9): 992-997. DOI: 10.1007/s11434-013-5670-0.

[11] LI X Z, LI X, ZHOU J, *et al*. Facile synthesis of hierarchical porous carbon derived from carboxyl graphene oxide/phenolic foam for high performance supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(69): 43965-43977. DOI: 10.1039/c7ra08602d.

[12] LI W, WANG G H, SUI W J, *et al*. Facile and scalable preparation of cage-like mesoporous carbon from lignin-based phenolic resin and its application in supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2022, **196**: 819-827. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.05.053.

[13] LEE S H, KIM J H, KIM W S, *et al*. The effect of the heating rate during carbonization on the porosity, strength, and electrical resistivity of graphite blocks using phenolic resin as a binder[J]. *Materials*, 2022, **15**(9): 3259. DOI:10.3390/ma15093259.

[14] MOSQUERA J E, DELBECQ F, DAOUK E, *et al*. Efficient preparation and optimization of activated carbon monoliths from resorcinol-formaldehyde resins for CO_2 capture[J]. *Processes*, 2024, **12**(8): 1604. DOI:10.3390/pr12081604.

[15] ZHU Z Y, PAN J L, WU B H, *et al*. Phenolic resin-derived hard carbon for sodium-ion batteries: Insights and prospects[J]. *Chemical Communications*, 2026, **62**(1): 45-57. DOI:10.1039/d5cc05662d.

[16] LI P H, YANG C, YI D, *et al*. Preparation of spherical porous carbon from lignin-derived phenolic resin and its application in supercapacitor electrodes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **252**: 126271. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126271.

[17] LIU D, LIU Y L, XU G Y, *et al*. Precisely tuning porosity and outstanding supercapacitor performance of phenolic resin-based carbons *via* citrate activation[J]. *Journal of Energy*

Storage, 2023, **67**: 107610. DOI: 10.1016/j. est. 2023. 107610.

[18] WAN L, HU J M, LIU J X, *et al*. Heteroatom-doped porous carbons derived from lotus pollen for supercapacitors: Comparison of three activators[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **859**: 158390. DOI: 10.1016/j.jallcom. 2020.158390.

[19] PHOTHONG K, TANGSATHITKULCHAI C, LAWTAE P. The analysis of pore development and formation of surface functional groups in bamboo-based activated carbon during CO_2 activation[J]. *Molecules*, 2021, **26**(18): 5641. DOI:10.3390/molecules26185641.

[20] SUN H P, TAN Y, TANG M X, *et al*. Phenolic resin-based nanoflower porous carbon synthesized by self-assembly of MgO hydrolysis for boosting supercapacitor performance [J]. *Applied Surface Science*, 2024, **673**: 160874. DOI: 10. 1016/j.apsusc.2024.160874.

[21] SANG M Z, MENG Y H, WANG S H, *et al*. Graphene/cardanol modified phenolic resin for the development of carbon fiber paper-based composites[J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(43): 24464-24469. DOI: 10.1039/c8ra02699h.

[22] WU Z, JIANG P C, PANG H X, *et al*. Improving the oxidation resistance of phenolic resin pyrolytic carbons by *in situ* catalytic formation of carbon nanofibers *via* copper nitrate [J]. *Materials*, 2024, **17**(15): 3770. DOI: 10. 3390/ma17153770.

[23] RAJ C J, MANIKANDAN R, RAJESH M, *et al*. Cornhusk mesoporous activated carbon electrodes and seawater electrolyte: The sustainable sources for assembling retainable supercapacitor module[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, **490**: 229518. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229518.

[24] MANIMEKALA T, SIVASUBRAMANIAN R, AHMAD D M, *et al*. Crafting the architecture of biomass-derived activated carbon *via* electrochemical insights for supercapacitors: A review[J]. *RSC Advances*, 2025, **15**(4): 2490-2522. DOI:10.1039/d4ra07682f.

[25] SHAO J, FENG J Z, JIANG Y G, *et al*. High-yield preparation and properties of phenolic resin-based carbon microspheres [J]. *ACS Omega*, 2024, **9**(43): 43583-43592. DOI: 10.1021/acsomega.4c05590.

[26] EWERT J K, WEINGARTH D, DENNER C, *et al*. Enhanced capacitance of nitrogen-doped hierarchically porous carbide-derived carbon in matched ionic liquids[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(37): 18906-18912. DOI: 10.1039/c5ta04773k.

[27] KAMARUDIN N, AWANG BIAK D R, ZAINAL ABIDIN Z, *et al*. Rheological study of phenol formaldehyde resole resin synthesized for laminate application[J]. *Materials*, 2020, **13**(11): 2578. DOI: 10.3390/ma13112578.

[28] SARIKA P R, NANCARROW P, IBRAHIM T H. Phenolic foam preparation using hydrofluoroolefin blowing agents and the toughening effect of polyethylene glycol[J]. *Polymers*, 2024, **16** (18): 2558. DOI: 10.3390/polym16182558.

[29] SHADNIA M H, RASOULI S, FASIHI M. Influence of surfactant type on the microstructure, mechanical and thermal properties of phenolic foams [J]. *Scientific Reports*, 2025, **15** (1): 2983. DOI: 10.1038/s41598-025-87255-6.

[30] CAO H Y, ZHANG X, DING B Y, *et al*. Synergistic action of TiO_2 particles and surfactants on the foamability and stabilization of aqueous foams[J]. *RSC Advances*, 2017, **7** (71): 44972-44978. DOI: 10.1039/c7ra08394g.

[31] DSOUZA G C, LI H W, YUAN Z S, *et al*. Investigating the hydrophilicity of phenol formaldehyde foams: Effects of synthesis parameters [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, **141**(5): e54877. DOI: 10.1002/app.54877.

[32] SHAO H, WU Y C, LIN Z F, *et al*. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(10): 3005-3039. DOI: 10. 1039/d0cs00059k.

[33] BAI Z Y, YANG F, SUN L J, *et al*. Synthesis and supercapacitor performance of boron-doped phenolic resin-based mesoporous carbon[J]. *ChemistrySelect*, 2025, **10** (5): e202404942. DOI: 10.1002/slct.202404942.

[34] JIA S J, GUO Q, SHEN M, *et al*. Controlled synthesis of carbon spheres *via* the modulation of the hydrophobic length of fatty aldehyde for supercapacitors [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **636**: 128064. DOI: 10.1016/j. colsurfa. 2021.128064.

[35] SIMA G B, GAN L H, CHANG L J, *et al*. Efficient fabrication of ordered mesoporous carbon derived from lignin *via* deep eutectic solvent pretreatment for supercapacitors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **323**: 111192. DOI: 10.1016/j. micromeso. 2021. 111192.

[36] ZHANG X X, LIN Z T, REN X Y, *et al*. High-performance supercapacitors enabled by boron/nitrogen co-doped carbons through WPU/PF/GO composite[J]. *Ionics*, 2020, **26**(8): 4053-4065. DOI: 10.1007/s11581-020-03557-x.

[37] WAN-ME Z X, ZHANG H T, ZHAO Y, *et al*. Synthesis of S-doped mesoporous carbon and its use in advanced supercapacitors and sodium-ion batteries[J]. *Carbon Trends*, 2025, **21**: 100558. DOI: 10.1016/j.cartre.2025.100558.

[38] THILLAIKKARASI D, KARTHIKEYAN S, RAMESH R, *et al*. Electrochemical performance of various activated carbon-multi-walled carbon nanotubes symmetric superca-

pacitor electrodes in aqueous electrolytes[J]. *Carbon Letters*, 2022, **32**(6): 1481-1505. DOI: 10.1007/s42823-022-00386-y.

[39] FENG P X, WANG H, HUANG P P, *et al*. Nitrogen-doped lignin-derived porous carbons for supercapacitors: Effect of nanoporous structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **471**: 144817. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144817.

[40] ZHAI S X, LI K, LI C C, *et al*. Lignin-derived N, S-codoped hierarchical porous carbons with high mesoporous rate for sustainable supercapacitive energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, **85**: 111036. DOI: 10.1016/j.est.2024.111036.

[41] WANG X J, WANG Y F, YAN L, *et al*. From pollutant to high-performance supercapacitor: Semi-coking wastewater derived N-O-S self-doped porous carbon[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, **657**: 130596. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130596.

[42] HE Q, WANG W L, YANG N, *et al*. Ultra-high cycling stability of 3D flower-like $Ce(COOH)_3$ for supercapacitor electrode *via* a facile and scalable strategy[J]. *Molecules*, 2023, **28**(19): 6806. DOI: 10.3390/molecules28196806.

[43] HSIA B, KIM M S, CARRARO C, *et al*. Cycling characteristics of high energy density, electrochemically activated porous-carbon supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(35): 10518-10523. DOI: 10.1039/c3ta11670k.

□