

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.025

聚酰亚胺超级电容器电极材料研究进展

丁成成, 俞娟, 黄培, 王晓东

(南京工业大学化工学院材料化学工程国家重点实验室, 南京 211800)

摘要: 简述了超级电容器的应用优势及其电极材料的发展与特性, 回顾了近几年聚酰亚胺及其衍生碳材料在超级电容器领域的最新研究进展, 介绍了聚酰亚胺基多孔碳、碳纳米片、碳气凝胶以及碳纳米纤维等材料作为电极活性材料的研究现状, 并分析了各自应用的优缺点及改进的方法。最后讨论了未来推进聚酰亚胺及其衍生碳材料在超级电容器领域的进一步发展应注重的研究方向, 指出包括聚酰亚胺碳气凝胶、多孔碳纤维及自支撑膜电极以下几方面仍需研究。

关键词: 聚酰亚胺; 超级电容器; 电极材料; 多孔碳电极

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0156-07

Research progress of polyimide as electrode materials for supercapacitors

DING Chengcheng, YU Juan, HUANG Pei, WANG Xiaodong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract : The application advantages of supercapacitors and the development and characteristics of its electrode were briefly described, and the research progress of polyimide and its derived carbon materials in the field of supercapacitors in recent years were reviewed. In addition, the current research status of polyimide-based porous carbon, carbon nanosheets, carbon aerogel and carbon nanofibers as electrode active material was introduced, and the advantages and disadvantages of application of these materials and the improvement methods were analyzed. Finally, the future research direction of promoting the further development of polyimide and its derived carbon materials in the field of supercapacitors was discussed, which still need to be studied, including polyimide carbon aerogel, porous carbon fiber and self-supporting film electrode.

Keywords : polyimide ; supercapacitor ; electrode material ; porous carbon electrode

随着经济和社会的快速发展, 能源存储和环境污染成为人们关注的问题。通讯设备、医疗电子以及卫星导航等领域的快速发展促进了新能源与传统能源的逐步更替, 对能量存储设备的需求也越来越大^[1]。超级电容器等具有高功率密度和循环稳定性的新型储能器件的研究对能量存储系统的完善发展具有重要价值。超级电容器是基于高比表面积电极材料和更薄电介质为基础的新型电容器, 具有功率密度大、快速充放电和长循环稳定性等优点, 在比功率、效率、可逆性和使用寿命等方面都表现出优异的特性^[2-3]。以超级电容器为代表的新型快速储能装置在普通民用、军用、医用和航空航天等领域发挥着巨大作用^[4-5]。根据电荷存储机理和电极材料的不同将超级电容器分为双电层电容器、赝电容器和混合型电容器^[6-7]。

高比表面积的多孔碳材料作为超级电容器重要的电极材料之一, 其微观结构的调控和设计是提高电容器储能特性的关键。聚合物基多孔碳材料由于其较大的比表面积和优异的电导率, 作为超级电容器电极活性材料和导电模板具有巨大的研究潜力^[8]。聚酰亚胺(PI)属于高分子非晶聚合物, 本身具有较强的电绝缘性, 不能直接作为超级电容器电极活性材料使用。但PI分子链上含有丰富的氮氧元素, 在高温碳化过程中表现出较高的残碳率和杂原子掺杂率, 是电极材料研究中常用的杂原子掺杂源。此外, 随着气凝胶、多孔纤维、泡沫和多孔纳米片等多孔碳材料的进一步发展也促进了PI作为超级电容器电极材料的研究与应用。因此, 笔者综述了近年来PI材料作为超级电容器电极的最新研究进展。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22035007)

通信作者: 王晓东, 副教授, 主要从事功能聚合物材料研究

收稿日期: 2023-11-01

引用格式: 丁成成, 俞娟, 黄培, 等. 聚酰亚胺超级电容器电极材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 156-162.

DING Chengcheng, YU Juan, HUANG Pei, et al. Research progress of polyimide as electrode materials for supercapacitors[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 156-162.

1 电极材料

超级电容器的电极材料是影响器件性能的关键因素,常见的电极包括过渡金属氧化物、导电聚合物和碳基材料^[9-10]。以上三类电极材料均有各自的优缺点,为了提高电容器的电化学性能,构建多元复合电极材料是目前的电极材料领域的研究热点。

1.1 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物具有较高的理论比电容和能量密度,其电荷存储机制是基于电极表面快速的氧化还原反应,是赝电容器常用的电极材料^[11]。过渡金属氧化物包括氧化钨、氧化锰、氧化锌、氧化镍和氧化钴等。理论研究表明过渡金属氧化物具有明显的赝电容行为和较高的理论电容量,但受到导电性的限制,其电极材料通常具有较大的离子扩散阻力,导致比容量要远小于理论值^[12]。随着对过渡金属氧化物的深入研究,近些年关于钴酸镍、钨酸钴、钴酸镁和锰酸镍等二元过渡金属氧化物的报道受到广泛关注^[13-14]。相比于一元过渡金属氧化物,二元过渡金属氧化物存在多个氧化还原过程而表现出更加优异的电化学性能^[15]。

1.2 导电聚合物

作为同样具有明显赝电容的材料,导电聚合物具有电容量较高、制备成本较低、材料结构可控等优点,在超级电容器中被广泛研究作为电极材料。目前研究较多的导电聚合物包括聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩^[16-18]。导电聚合物的电荷存储机制是电解液和聚合物骨架间快速的掺杂/去掺杂进行离子交换实现电荷的存储。但是,导电聚合物电极材料普遍存在力学性能降低和导电性不稳定等问题。为了提高导电聚合物的导电稳定性,与碳基材料复合是有效途径之一,碳材料可以为导电聚合物内部提供良好的导电网络^[19]。

1.3 碳材料

碳材料具有原料丰富、比表面积高、导电性好以及化学稳定性好等优点。常用的碳材料有活性炭、碳纤维、石墨烯、碳气凝胶和生物质衍生碳等^[20-21]。为了开发高储能的超级电容器,研究具有赝电容特性的碳基电极材料是提高超级电容器性能的重要方向^[22]。赝电容主要来源于碳网表面的杂原子掺杂或者过渡金属氧化物和导电聚合物等活性材料表面的氧化还原反应。因此,与赝电容材料构建复合材料来提高碳材料的导电性和赝电容材料的利用率,制备满足期望的电极材料是推进电容器发展的重要途径^[23-24]。

2 聚酰亚胺基电极

传统碳基电极材料的储能机理是基于界面的“双电层”理论,通常具有较低的比电容和能量密度。根据文献报道,含氮、氧等异质原子的聚合物基碳材料在高温碳化后,碳网具有较高的杂原子掺杂率,电荷存储时引起不同类型的法拉第反应,赋予碳基电极双电层电容的同时又伴随赝电容的行为,能够极大地提高碳基电容器的容量。PI作为一种主链上含有氮、氧原子的聚合物,高温碳化后同样具有较高的杂原子掺杂率,是目前氮掺杂碳电极材料中极具应用潜力的材

料^[25-26]。根据电极形式的不同,PI基碳材料作为超级电容器电极材料主要有PI衍生多孔碳电极和PI基碳纤维自支撑电极两种。

2.1 PI多孔碳电极材料

尽管双电层电容器具有较高的功率密度和长循环稳定性,但是受到双电层容量的限制,碳基电极材料在比容量和能量密度等方面表现出许多不足。因此,提高碳基材料的能量密度的同时保证其传统的优势性能,对促进双电层电容器的快速发展具有重要意义。目前,PI基衍生碳材料用于超级电容器主要有多孔碳、碳纳米片和碳气凝胶等形式。

2.1.1 多孔碳

PI多孔碳具有制备简单、来源广泛及高导电性等优点,制备方法主要有直接高温碳化和直接激光写入碳化(DLWC)两种,碳化过程中热解生成具有微-介孔结构的多孔碳材料,碳骨架中通常会存在较多的氮、氧原子^[27-28]。其中,DLWC工艺是通过将激光照射在目标基材的表面上并因此产生介孔纳米结构的一种手段,在DLWC过程中释放的气态氮诱使PI膜材料形成具有高比表面积的无规中孔纳米结构^[29]。目前,通过DLWC制备的碳基微型超级电容器(MSC)在柔性、便携式和可穿戴电子设备等领域被广泛应用。Wang等^[30]采用DLWC将PI膜进行激光碳化,并组装了具有平面和多层3D结构的MSC。聚焦的激光脉冲将绝缘PI快速转化成导电性优异且具有分级多孔结构和适当的杂原子掺杂的多孔结构。由此组装的单层超级电容器在0.1 mA/cm²充放电电流密度下的比电容达到22.40 mF/cm²,2层和3层堆叠的MSC在0.1 mA/cm²的电流密度下分别高达37.2 mF/cm²和42.6 mF/cm²的比电容。Kim等^[31]将透明PI通过直接激光写入碳化过程得到PI基多孔碳材料,并组装了MSC。聚焦的激光束直接碳化PI基底并在其表面上产生多孔碳结构。PI主链结构中的氟在碳化过程中可以产生大量微孔提高碳电极的比表面积和导电性。因此,与常规PI基MSC相比,基于该电极组装的MSC具有更高的比电容、更好的透射率(44.9%)及优异的循环性能和电容保持率。

近年来,随着PI薄膜生产和需求的增长,大量废旧薄膜边角料产生。这些废料同样具有高温难处理的问题,直接丢弃又会对环境造成严重的污染。为了促进废PI薄膜的循环利用,Liu等^[32]将废弃的PI薄膜碎片通过KOH物理活化法制备了PI基片状多孔碳材料并用作超级电容器电极。该片状多孔碳材料具有分级孔结构并且富含氮、氧杂原子,片状结构赋予多孔碳材料比商用活性炭更低的阻抗,单电极表现出482 F/g的比电容以及优异的电容留存率,组装的对称超级电容器电极表现出高能量密度和优异的循环稳定性。为了进一步增大废旧PI基多孔碳材料的比表面积,提高电极材料的能量密度,Liu在上述工作的基础上等^[33]选取可耐受高工作电压、低成本和高导电性的Na₂SO₄和1,1-螺双吡咯烷鎓四氟硼酸盐(SBPBF₄)作为电解质,将废弃PI膜通过H₃PO₄辅助KOH活化制备多孔碳。多孔碳的孔径分布在0.7~1 nm

和 >2 nm范围内,孔结构沿着横截面方向呈现大量的裂纹结构,有效增加了能量存储位活性点并促进了电解质的离子扩散速率。在电解质与电极结构之间的高度协同作用下,组装的对称电容器表现出优异的电化学性能。在 Na_2SO_4 电解质中,电容器的工作电压可达到1.8 V,电容器在450 W/kg功率密度下具有23.2 (W·h)/kg的能量密度。在 SBPBF_4 电解质中电容器的耐受电压高达3.2 V,同时能量密度可达到70.2 (W·h)/kg。该工作构建了一个多孔碳电极和电解质的协同系统,提高超级电容器能量密度的同时为废弃PI薄膜的资源化利用提供了可持续的策略。

除了比表面积,孔结构也是影响多孔碳材料电化学性能的重要因素之一,复合材料间的协同优化作用可以使碳化后的材料具有网状孔结构以及交织型多孔结构,从而进一步提高超级电容器用碳材料的电化学性能。为了优化PI基多孔碳材料的孔结构,Yu等^[34]采用热解法制备了具有多尺度、多孔结构的氮掺杂纤维增强PI复合材料。制备的氮掺杂衍生碳材料具有三维导电网状结构、高氮含量和高比表面积,为离子和电子在PI衍生多孔层的快速扩散提供互联通道。基于该电极组装的超级电容器的能量密度和功率密度分别为24.5 Wh/kg和209.8 W/kg。Li等^[35]通过简单的“一步”碳化法制备了一种具有三维结构的碳化PI/纤维素(CPC)复合材料,其中CPC作为能够调节聚酰胺酸(PAA)分子结构的交联剂,确保碳化后可以形成交织的多孔网络碳骨架。碳化后的复合材料具有较高的比表面积和均匀分布的孔隙,CPC-5电极在6 M KOH电解液中表现出300 F/g的出色比电容。基于该电极组装的对称超级电容器在800 W/kg的功率密度下能量密度达到22.6 (W·h)/kg,并且经过10 000次循环,电容保持率为91.4%。

2.1.2 碳纳米片

多孔碳纳米片具有独特的面内孔隙和丰富的层间通道,有利于离子的穿透和传输,近年来在电化学储能方面有重要应用^[36]。与片状和大块状的多孔碳材料相比,碳纳米片具有更高的表面利用效率,其内部具有丰富的存储空间可以缩短电子/离子的转移距离。PI基碳纳米片的前驱体为球形花状纳米片,通过调节聚合物的化学组成、微观结构等获得合适的水热前驱体溶液,聚合物链在水热过程中来回折叠形成2D层状结构,进而生长成3D球晶结构^[37]。

PI基衍生碳纳米片主要依靠双电层电容工作,比表面积是重要的参数之一。为了制备具有更高比表面积的PI碳纳米片,常用的方法是通过活化剂的活化扩孔作用。Lee等^[38]采用非溶剂诱导相分离法以三聚氰胺辅助PI片状材料碳化制备富氮的多孔碳片电极材料。上述电极组装的对称超级电容器在1 A/g时比电容为176 F/g,经过10 000次循环后,电容保留率仍高达99.2%。该电容器的能量密度为6.3 (W·h)/kg,与传统电极相比,能量密度显著提高。Peng等^[39]以低成本的芳香族二胺和二酐为单体,采用水热自组合法合成了具有纳米片缠绕的PI纳米花。选择 FeCl_3 为活化剂和催化

剂,同步活化和催化碳化制备了多级PI基多孔碳纳米花(PI-CNFs)。由于其独特的交错多孔纳米片结构、高比表面积和高氮掺杂含量,PI-CNFs具有高比电容、高容量保持率和超长循环寿命。由PICNF组装的新型对称水性超级电容器具有2 V的大工作电压,在500 W/kg的比功率下具有18.3 (W·h)/kg的高比能量,以及优异的循环稳定性。在此基础上,Peng等^[40]以自组装PI纳米花为氮掺杂碳的前驱体,选择乙二胺四乙酸二钠锌水合盐($\text{EDTA-Na}_2\text{Zn}$)为活化剂,通过一步活化和自生成模板辅助碳化法制备了氮掺杂多孔碳纳米片。基于氮掺杂多孔碳纳米片组装的水相超级电容器具有出色的循环稳定性,在 Na_2SO_4 电解质中的工作电压为2 V。在功率密度为500 W/kg的情况下,能量密度可达到17.92 (W·h)/kg。

KOH作为目前常用的物理活化剂之一,可显著提高碳材料的微孔比例,从而使材料具有更高的比表面积。Wang等^[41]以4,4'-氧二苯胺(ODA)和环丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐(CBDA)为原料,采用溶剂热法制备了花状PI纳米片。为了提高电化学性能,选择KOH作为活化剂,当碳材料与KOH的质量比为1:3时,活性花状碳粒子具有1 498 m^2/g 的高比表面积、在0.5 A/g时比电容达到313.4 F/g,并且在10 A/g时保持较高的倍率性能(73.4%)。组装的对称超级电容器500 W/kg功率密度下能量密度达到28.08 (W·h)/kg。Wu等^[42]以PI为碳源,尿素为氮源,KOH为活化剂,通过一步活化碳化法制备了氮硫共掺杂多孔碳材料(S,N-PIC)。基于S,N-PIC-1的电极在0.5 A/g下实现了235.3 F/g的超高比容量,并且在10 000次循环后可以保持96%的电容。在1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的电解液中,组装的对称型超级电容器具有3 V的宽工作电压和在749.2 W/kg下40.95 (W·h)/kg的高能量密度。碳材料与金属氧化物等具有赝电容的材料复合可以大大提高电极材料的比电容和能量密度,Liu等^[43]采用溶剂热法和碳化法制备了由PI衍生的花状碳纳米片,通过水热法在花状碳纳米片表面负载 MnO_2 的纳米花。研究了碳纳米花与高锰酸钾的质量比、水热时间和温度对复合材料电化学行为的影响。优化后的电极材料在0.5 A/g时具有523.43 F/g的高比容量,组装的对称超级电容器在功率密度193 W/kg时能量密度为16.7 (W·h)/kg。

除了上述常规的单体聚合结合溶剂热反应两步法制备PI纳米片,Liu等^[44]采用二酐和二胺共聚单体盐一锅水热缩聚法制备了3D氮掺杂碳纳米片网络,并将溶剂热聚合的花瓣状PI和常规聚合的纺锤状PI作为对照组,碳化得到氮掺杂的碳花瓣和碳纺锤。在这三种多孔结构材料中,800 °C处理的碳纳米片表现出较高氮掺杂率交织纳米带网络组成的稳健的3D架构。由碳纳米片组装的对称超级电容器具有大比电容(193 F/g,1 A/g)、高倍率能力(176 F/g,20 A/g)和长循环稳定性(10 000次循环后保持率接近100%,能量密度在功率密度为500 W/kg时高达27 (W·h)/kg。

2.1.3 碳气凝胶

碳气凝胶由于其独特的多孔结构和良好的导电性,作为超级电容器的导电模板和电极材料受到越来越多的关注^[45]。PI气凝胶以其优异的力学性能、热稳定性、电绝缘性和热绝缘性在航空航天、电子及化工等领域备受关注。关于PI气凝胶的报道有很多,其结构和制备方法也各有不同,根据制备方式的区别,PI气凝胶的种类主要有泡沫状气凝胶和纤维状气凝胶。但由于碳化裂解和结构坍塌等问题,PI基纤维碳气凝胶的报道并不是很多。

目前,用作超级电容器电极材料的PI基碳气凝胶以泡沫状气凝胶为主。泡沫状的气凝胶虽然比表面积并不是很大,但其碳化后的大孔结构可以较好保持并可以通过活化手段增加比表面积,也可以作为金属氧化物等材料的生长模板用以提高材料的导电性。Zhang等^[46]通过将水溶性PAA和氧化石墨烯悬浮液混合后冷冻干燥制备具有泡孔状的碳气凝胶材料,首次提出了石墨烯/PI气凝胶一步碳化制备具有多尺寸孔的碳气凝胶的策略。在此基础上,在碳气凝胶表面负载 MoS_2 和 Fe_2O_3 等赝电容材料,制备具有3D多孔纳米结构的杂化复合材料^[47]。为了进一步获得高比表面积的多孔材料,Wang等^[48]在PAA溶液中加入GO和KOH,采用溶胶凝胶法制备了复合溶胶,经过冷冻干燥和热亚胺化后得到泡沫状大孔PI气凝胶材料。并通过KOH和尿素活化后得到具有高比表面积的氮掺杂碳气凝胶电极材料。电极材料具有 $1410\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积和优异的电化学性能,在 1 A/g 时比电容达到 386 F/g 。在此种方法的基础上,Zhang等^[49]将石墨烯纳米片与PI进行交联,高温碳化后得到碳基气凝胶(a-GCA),并作为导电模板用于生长超薄的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片,得到可用于超级电容器的复合碳基气凝胶电极材料。导电性能优异的a-GCA为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的氧化还原反应提供了良好的导电通路,并增强了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的电化学稳定性。该电极的比表面积达到 $2413\text{ m}^2/\text{g}$,在 1 A/g 时的容量高达 537 C/g 。a-GCA@ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料与a-GCA组装的非对称电容器在 816 W/kg 的功率密度下有 $54.8\text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 的能量密度。Lai等^[50]将氧化聚丙烯腈(o-PAN)纳米纤维与PI碳片相结合制备了o-PAN/PI(oPP)复合碳气凝胶材料,并作为 MnO_2 的生长模板原位生长了 MnO_2 纳米片,制备了oPP@ MnO_2 复合电极材料。复合电极材料表现出优异的电化学特性,在 2 mV/s 时的比电容为 374.4 F/g 。oPP和oPP@ MnO_2 复合材料组装的非对称电容器能量密度达到 $30.3\text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 。

碳气凝胶具有足够的表面积和孔隙率,但由于材料与电解质离子之间的表面润湿性较差,其在储能方面的实际应用仍受到限制。为了提高碳气凝胶的润湿性和电化学活性,通常在碳骨架中引入N,B,S,P等杂原子。尽管纤维状气凝胶材料的结构更接近典型的气凝胶材料,但气孔结构在经过高温碳化后坍塌,导致比表面积显著减小,甚至要低于未碳化前,不适宜用作超级电容器的电极材料^[51]。为了克服PI气凝

胶热解后碳气凝胶骨架纳米颗粒间相互作用力差而导致力学性能变差的现象,Zheng等^[52]报道了一种通过碳泡沫增强碳气凝胶复合材料的有效方法,该方法通过真空浸渍、凝胶化和共碳化将纳米多孔PI气凝胶复合到微孔预碳化酚醛树脂基碳泡沫中。预碳化的泡沫支撑结构可以改善碳化引起的共收缩,使PI基碳气凝胶的在高温碳化过程中可以较好保留孔结构。碳气凝胶基双电层电容器的储能特性主要依赖于电极材料的比表面积,为了在碳化后可以获得具有高比表面积的PI基碳气凝胶材料,Ding等^[53-54]提出一种通过常压干燥制备具有高比表面积的纤维状孔结构的PI气凝胶的策略。并以该气凝胶为碳化前驱体,通过高温处理制备具有较高比表面积的氮掺杂碳气凝胶。该碳气凝胶直接用作电极材料在 0.5 A/g 时的比电容达到 314.1 F/g 。组装的电容器工作电压扩展到 1.4 V ,功率密度为 538.5 W/kg 时,能量密度达到 $23\text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 。经过5000次循环后电容保持率在89.7%,高于目前大多数PI基多孔材料的电化学性能水平。

2.2 PI自支撑电极材料

柔性全固态超级电容器将是未来可穿戴和柔性电子领域具有前景的能量储存设备,具备优异柔性的自支撑电极材料是超级电容器领域的研究重点之一^[55]。PI多孔碳电极可以显著提高材料的导电性,但碳化后的材料柔性降低。为此,学者们将目光转向柔性碳基电极的研究,利用碳纤维布等材料作为碳化基底或者制备PI基碳纤维自支撑电极材料,以提高碳化电极的柔性^[56]。Kim等^[57]在多壁碳纳米管(MWCNT)表面接枝修饰氨基,以碳布为支撑体,将表面改性接枝的MWCNT与PI原位聚合,并在碳布上高温碳化,得到氮掺杂的碳基电极材料。碳布的柔性显著改善了电极材料的柔韧性。该复合电极材料在压力、折叠、扭转和卷曲等测试中表现出较好的柔韧性。除了上述多孔碳材料之外,PI多孔碳纤维膜也是超级电容器领域极具研究和应用潜力的电极材料之一^[58]。PI纤维膜常用的制备方法是静电纺丝,纤维的直径在纳米到几微米范围内,结合PI高温碳化高残碳率和杂原子掺杂率的特性,碳化后通常具有较高的比表面积和杂原子掺杂率^[59]。Park等^[60]将PI和木质素前驱体以不同质量比混合,后通过静电纺丝法经过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化制备碳纳米纤维膜。随着前驱体中木质素质量比的增加,碳纤维膜的电导率从 1.5 S/cm 增加到 2.8 S/cm 。电极材料在 1 A/g 的电流密度下比电容为 83.6 F/g ,同时功率密度 5000 W/kg 时其能量密度可以达到 $13.3\text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 。Liu等^[61]采用静电纺丝和碳化工艺制备了柔性聚吡咯酮/PI复合碳纤维膜,该复合碳纤维膜呈现出三维蓬松的多孔结构,具有良好的力学性能、柔韧性、自支撑性,可以任意弯曲和折叠。电极材料比电容可达到 172.44 F/g ,高于目前商用的聚丙烯腈基碳纳米纤维两倍多。

纯PI碳纤维材料虽然具有稳定的电化学性能,但受到双电层容量的限制,其能量密度不高。为了提高PI碳纤维材料的电容性能,研究具有高比表面积的活性碳纤维和具有

膜电容特性的复合材料是提高PI基碳纤维材料电化学性能的重要方向。Li等^[62]将含有芳基咪唑和羟基的PAA溶液通过静电纺丝,经过热亚胺化、重排和碳化制备了碳纳米纤维膜。然后用KOH进一步处理得到活化的碳纤维膜。经过KOH活化后的碳纤维膜比表面积可显著提高至1 762 m²/g,在0.5 A/g电流密度下比电容高达325 F/g。由此组装的对称型超级电容器在500 W/kg功率密度下表现出29.17 (W·h)/kg的高能量密度。Yan等^[63]采用静电纺丝法制备了PI纳米纤维膜,经过高温碳化和H₂O₂活化后制备了自支撑碳纳米纤维膜。H₂O₂活化不仅调节了碳纳米纤维的孔结构,而且引入了丰富的氧元素,使制备的碳纤维膜电极材料具有多级孔结构和丰富的杂原子掺杂。最佳电极在6 M KOH电极中有339.1 F/g的比电容,同时用Et₄NBF₄电解质组装的对称超级电容器具有2.8 V的工作电压,能量密度最高可达到37.3 (W·h)/kg。金属氧化物是典型的具有较高比电容的膜电容类材料,与碳纤维复合后可显著提高碳纤维膜的比容量和能量密度,Cho等^[64]以PI为碳纤维前驱体高温石墨化制备导电性良好的碳纤维,采用电化学沉积在碳纤维的表面镀了一层Ni,通过Ni层与过渡金属氧化物间的结合力在碳纤维电极表面修饰了CoMnO₂和Fe₂O₃分别作为阴极和阳极,制备了线型不对称超级电容器。CoMnO₂在碳纤维的表面以多孔分级纳米片结构的形式存在,Fe₂O₃呈现均匀的多孔纳米棒结构,超级电容器表现出良好的电化学性能,功率密度490 W/kg时能量密度为60.2 (W·h)/kg,经过3 000次充放电循环后,电容保持率达到95%。Han等^[65]报道了以PI为前驱体,通过静电纺丝、亚胺化和碳化工艺制备的芳香族PI基碳纳米纤维(CNFs)的电化学性能。通过循环伏安法和恒流充放电试验,在1 000 °C下碳化的PI-CNF具有最大的电化学性能,比电容为~126.3 F/g,能量密度为12.2 (W·h)/kg,功率密度为160 W/kg,且具有良好的循环稳定性。为了进一步提高碳纳米纤维的电化学性能,Han等^[66]在上述PI衍生碳纳米纤维的研究基础上,在其表面包覆了MnO₂,制备核壳型复合材料,该复合材料可作为独立和无黏结剂的超级电容器电极材料。在协同作用下,核壳型碳纤维/MnO₂复合材料在10 mV/s时的比电容为456 F/g,能量密度为~17.8 (W·h)/kg,功率密度为320 W/kg。经过3 000次循环后,比电容保留率仍达到95.8%以上,表现出良好的电化学性能。

除了常规的物理/化学活化法之外,其他例如利用热解重排、其他材料高温分解或者模板等方法也用来调节碳纤维膜的孔结构和比表面积^[67]。Lee等^[68]采用新型芳香族PI与聚偏氟乙烯(PVDF)共混物为前驱体,通过静电纺丝和热处理制备了具有高比表面积的碳纤维膜电极材料。PVDF的热稳定性要低于PI,在高温碳化的过程中可以在碳纤维的表面形成额外的孔,提高电极材料的比表面积从而改善碳纤维膜基电极材料的超级电容器性能。混合前驱体制备的电极材料表现出283 F/g的比电容,比纯PI碳化得到的材料高出37%。羟基PI(HPI)在高温碳化过程中会发生热重排而进一

步提高碳材料的比表面积,有利于提高碳电极的电化学性能,Xu等^[69]以均苯四甲酸酐和2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷为单体,通过静电纺丝法制备了HPI纳米纤维膜。通过热重排和热解,得到了氮氧掺杂量丰富的HPI-based碳纳米纤维。由于丰富的微孔和介孔结构,材料的比表面积最高可达到1 107.6 m²/g,在0.5 A/g的电流密度下表现出263.9 F/g的比电容。组装的电容器经过10 000次充电和放电循环后,电容保持率为99.82%,表明优异的长循环稳定性。硬模板法也是一种比较有效、可调控结构的方法之一。其中,以MgO为模板剂的硬模板法可以制备具有互连多孔网络的多孔碳材料,但MgO也存在因为颗粒大而形成微米以上孔径的问题。因此,为了获得含有介孔/微孔的多级孔结构的碳基材料,Le等^[70]采用静电纺丝技术结合Mg(NO₃)₂处理,高温碳化后制备了具有表层介孔结构和本体微孔网络结构的PI多孔碳纤维膜,比表面积高达1 836 m²/g,用作超级电容器电极材料。以LiPF₆有机电解质中组装的对称型电容器,在0.1 A/g的电流密度下,具有140 F/g的比容量和30 (W·h)/kg的能量密度。

3 总结与展望

近年来,随着PI基多孔材料的研究,促进了PI基多孔碳、碳纳米片、碳气凝胶以及碳纳米纤维材料在超级电容器电极材料的应用。但对于继续推进PI基电极材料发展来说,未来以下几方面仍需进一步研究:

(1) 作为最典型且比表面积较大的PI气凝胶材料鲜少用于同样需要大比表面积的电化学领域。最主要的问题在于气凝胶在高温碳化时孔结构极易坍塌,碳化后材料原有的比表面积几乎消失,限制了其在电化学领域的应用,应注重对PI碳气凝胶材料的改性研究。

(2) 比表面积是影响电容器性能的重要指标之一,传统的PI纤维多为致密结构,虽然纤维之间可以形成较多的孔隙,但碳化后材料也普遍存在比表面积低的问题。未来对PI多孔碳纤维可以进行深入探索。

(3) 自支撑膜电极具有良好的力学特性、更高的比容量和能量密度,可以直接作为电极材料而不需要添加任何黏结剂、导电剂和集流体。除了纤维膜,PI多孔碳材料的前驱体多为膜材料,但由于高温收缩的问题导致碳化后的膜刚性较大,不能作为膜电极直接应用。未来的方向可以注重对多孔膜材料的柔性进行改性研究,使其可以作为超级电容器的膜电极直接应用。

参考文献

- [1] TAN J, et al. Energy & Environmental Materials, 2020, 4:302–306.
- [2] YU L P, et al. Electrochemical Energy Reviews, 2020, 3:271–285.
- [3] 王惠颖,等. 现代化工, 2023, 43(3):30–35.
WANG Huiying, et al. Modern Chemical Industry, 2023, 43(3): 30–35.
- [4] LIU S, et al. Applied Energy, 2020, 278. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115436.

- [5] 王文昊,等.广州化学,2022,47(6):1–10.
WANG Wenhao, et al. Guangzhou Chemistry, 2022, 47(6):1–10.
- [6] CHERUSSERI J, et al. Nanotechnology, 2019, 30. DOI: 10.1088/1361-6528/ab0685.
- [7] POONAM, et al. Journal of Energy Storage, 2019, 21:801–825.
- [8] ZHAO Z, et al. Carbon, 2023, 210. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118066.
- [9] DELBART S A, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.158281.
- [10] MA Y, HOU C, KIMURA H, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6. DOI:10.1007/s42114-023-00636-1.
- [11] 王康语,等.化工新型材料,2023,51(增刊1):1–6.
WANG Kangyu, et al. New chemical materials, 2023, 51(Suppl.1):1–6.
- [12] MOHD ABDAH M A A, et al. Materials & Design, 2020, 186. DOI:10.1016/j.matdes.2019.108199.
- [13] 蔡江涛,等.工程塑料应用,2022,50(2):7–13.
CAI Jiangtao, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):7–13.
- [14] WANG C, et al. Applied Surface Science, 2023, 612. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155661.
- [15] SHEN B, et al. Applied Surface Science, 2023, 609. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.155189.
- [16] WANG Y, et al. Nano Research, 2019, 12(9):1 978–1 987.
- [17] ZHAO C, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(9): 4 677–4 699.
- [18] 宋慧敏,等.工程塑料应用,2022,50(2):21–26.
SONG Huimin, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):21–26.
- [19] SUN L, et al. Journal of Energy Storage, 2023, 61. DOI:10.1016/j.est.2023.106738.
- [20] ZHAI Z, et al. Materials & Design, 2022, 221. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111017.
- [21] 梁昱巍,等.材料工程,2023,51(6):38–45.
LIANG Yiwei, et al. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6):38–45.
- [22] KUMAR S, et al. Chemical Engineering Journal, 2021, 403. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126352.
- [23] 俞娟,等.南京工业大学学报(自然科学版),2019,41(4):403–410.
YU Juan, et al. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2019, 41(4):403–410.
- [24] LYU C, et al. Energy, 2023, 270. DOI: 10.1016/j.energy.2023.126830.
- [25] WU Q, et al. Applied Surface Science, 2017, 425:1 082–1 088.
- [26] LI Z, et al. Journal of Energy Storage, 2021, 44. DOI: 10.1016/j.est.2021.103437.
- [27] IN J B, et al. Carbon, 2015, 83:144–151.
- [28] QING Y, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 6 021–6 027.
- [29] RUAN X J, et al. Materials and Design, 2018, 160:1 168–1 177.
- [30] WANG S, et al. Electrochimica Acta, 2017, 241:153–161.
- [31] KIM H, et al. Energies, 2021, 14. DOI:10.3390/en14092547.
- [32] LIU Y, et al. Int J Energy Res., 2022, 46:370–382.
- [33] LIU Y, et al. ACS Appl. Energy Mater., 2022, 5:1 205–1 217.
- [34] YU J, et al. Materials Letters, 2023, 339. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.134036.
- [35] LI H, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 609: 179–187.
- [36] WU M, et al. Chemical Engineering Journal, 2023, 466. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143077.
- [37] XU Z, et al. Advanced Materials, 2016, 28(10):1 981–1 987.
- [38] LEE S, et al. Advanced Sustainable Systems, 2018, 2. DOI: 10.1002/adsu.201800007.
- [39] PENG H, et al. Journal of Energy Storage, 2020, 30. DOI:10.1016/j.est.2020.101493.
- [40] PENG H, et al. Journal of Power Sources, 2021, 482. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228993.
- [41] WANG Y, et al. Journal of Energy Storage, 2022, 55. DOI: 10.1016/j.est.2022.105390.
- [42] WU S, et al. Journal of Energy Storage, 2023, 71. DOI:10.1016/j.est.2023.108152.
- [43] LIU X, et al. Electrochimica Acta, 2023, 454. DOI:10.1016/j.elect-acta.2023.142417.
- [44] LIU X, et al. Energy Technol. 2020, 8. DOI: 10.1002/ente.201901013.
- [45] WANG Y, et al. Journal of Materials Science, 2020, 56(1): 173–200.
- [46] ZHANG Y, et al. RSC Adv., 2015, 5. DOI:10.1039/C4RA13015D.
- [47] ZHANG Y, et al. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3. DOI: 10.1002/admi.201600137.
- [48] WANG D, et al. Electrochimica Acta, 2019, 323. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134811.
- [49] ZHANG Y, et al. Electrochimica Acta, 2018, 283:1 763–1 772.
- [50] LAI F, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4:15 861–15 869.
- [51] ZHAO X, et al. Nanotechnology, 2020, 31. DOI: 10.1088/1361-6528/ab7585.
- [52] ZHENG Z, et al. Gels, 2022, 8. DOI:10.3390/gels8050308.
- [53] DING C, et al. Journal of Materials Science, 2022, 57(20):9 480–9 492.
- [54] DING C, et al. Journal of Materials Science, 2022, 57(47):21 680–21 692.
- [55] 夏恒恒,等.电子元件与材料,2022,41(12):1 272–1 285.
XIA Hengheng, et al. Electronic Components and Materials, 2022, 41(12):1 272–1 285.
- [56] 王瑶,等.材料工程,2021,49(9):51–59.
WANG Yao, et al. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(9): 51–59.

- [57] KIM D K, et al. Journal of Power Sources, 2018, 380:55–63.
- [58] PARK G-T, et al. Materials Science and Engineering B, 2022, 275. DOI:10.1016/j.mseb.2021.115530.
- [59] XU H, et al. RSC Advances, 2022, 12:21904-21915.
- [60] CHEN L, et al. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5: 1580-1594.
- [61] LIU S, et al. RSC Advances, 2018, 8:25568-25574.
- [62] LI R, et al. Journal of Power Sources, 2023, 573. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233113.
- [63] YAN B, et al. Diamond & Related Materials, 2022, 130. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109465.
- [64] CHO Y H, et al. Molecules, 2020, 25. DOI: 10.3390/molecules25245863.
- [65] HAN N K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136. DOI:10.1002/app.47846.
- [66] HAN N K, et al. Composites Science and Technology, 2020, 196. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108212.
- [67] WANG Z, et al. Polymer, 2022, 253. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124945.
- [68] LEE D G, et al. Polymers, 2021, 13. DOI: 10.3390/polym13050720.
- [69] XU W, et al. Journal of Energy Storage, 2022, 47. DOI:10.1016/j.est.2021.103672.
- [70] LE T, et al. Carbon, 2018, 138:325–336.

科技引领变革 – CHINAPLAS 2024“科技讲台”

CHINAPLAS 2024 国际橡塑展将于 2024 年 4 月 23~26 日在上海国家会展中心举办,展览规模达到 380 000 m²。本届展会以“启新程·塑未来·创新共赢”为主题,汇聚 4 000+ 家来自世界各地的科技创新型供应商,展示海量的创新材料及先进机械装备,倾力打造一个创新科技展示和交流的国际化平台。

“科技讲台”活动,是 CHINAPLAS 国际橡塑展官方科技发布平台,已连续举办六届,累计发布超过 150 项创新科技,是 CHINAPLAS 最重要的科技活动。

本次“科技讲台”以“科技引领变革”为主题,将于 4 月 23~24 日在展会现场 2.2 号馆展位 2.2 G106 展位举办。主办方从大量创新科技中筛选出最新、最热、最具突破的 30+ 项前沿科技,以开放论坛的形式集中发布,是专业买家快速了解行业动态的绝佳平台。

活动亮点:

精选 30+ 橡塑创新科技,由参展商作第一手发布;落地

方案由技术专家及工程师亲自讲解;20 分钟/场,多元化快速密集式科技发布,给观众自由选择。

“科技讲台”包含 5 大主题:先进包装方案、环保方案、车用塑料解决方案、3D 打印、2024 橡塑新材料。

“环保方案”将解锁橡塑企业在双碳、可循环、可再生的大环境下如何进行产业升级转型;

“先进包装方案”涉及塑料软包装、硬包装领域,包含高功能薄膜技术、单一材料、多层共挤、先进吹拉成型技术,以及个性化印刷技术;

“车用塑料解决方案”聚焦汽车行业的塑料在零配件、内外饰的科技创新,大幅提高车用塑料的性价比;

“3D 打印”将会展示塑料 3D 打印领域的最新研创新产品,包括创新的 3D 打印材料,以及 3D 打印设备;

2024 橡塑新材料”将涵盖高性能树脂、功能性膜材料、光刻胶及锂离子电池用特种化学品等创新特种材料。

让我们相聚 CHINAPLAS 2024 国际橡塑展,抓住黄金发展机遇,于变局中求新局。可登陆展会网站 www.ChinaplasOnline.com 或 www.国际橡塑展.com。

