

化工进展

Chemical Industry and Engineering Progress

ISSN 1000-6613, CN 11-1954/TQ

《化工进展》网络首发论文

题目: 电纺聚丙烯腈基碳纳米纤维在超级电容器中的应用
作者: 李祥业, 白天娇, 翁昕, 张冰, 王珍珍, 何铁石
DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1330
收稿日期: 2020-07-13
网络首发日期: 2020-09-11
引用格式: 李祥业, 白天娇, 翁昕, 张冰, 王珍珍, 何铁石. 电纺聚丙烯腈基碳纳米纤维在超级电容器中的应用. 化工进展.
<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1330>



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。

综述与专论

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1330

电纺聚丙烯腈基碳纳米纤维在超级电容器中的应用

李祥业¹, 白天娇¹, 翁昕¹, 张冰¹, 王珍珍¹, 何铁石^{1,2}

¹渤海大学化学与材料工程学院, 渤海大学, 辽宁 锦州 121013;

²辽宁省超级电容器工程技术中心, 辽宁 锦州 121000

摘要: 静电纺丝法制备 PAN 基纳米纤维具有较大的比表面积、较高的机械强度、优异的纳米结构及良好的化学稳定性。以 PAN 纳米纤维为基础, 进行多方位设计与合成的电极材料在超级电容器中表现出优异的电化学性能, 具有广阔的应用前景。本文将根据电极材料分类, 主要综述了近年来 PAN 基多孔结构电极材料、杂原子掺杂电极材料以及与碳系材料、导电聚合物、金属氧化物复合等电极材料的研究进展; 讨论了电极材料的结构特征、制备方法及其提高电化学性能的原理; 最后指出了上述研究中存在的问题, 并对未来 PAN 基电极材料在超级电容器的发展前景进行了展望。

关键词: 超级电容器; 静电纺丝; PAN; 碳纳米纤维; 电极

中图分类号: TM53; TQ340.64; O646; TQ152 文献标志码: A

Application of electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers in supercapacitors

LI Xiangye¹, BAI Tianjiao¹, WENG Xin¹, ZHANG Bing¹, WANG Zhenzhen¹, HE Tieshi^{1,2}

(¹ School of Chemistry & Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, Liaoning, China; ² Liaoning Engineering Technology Center of Supercapacitor, Jinzhou 121000, Liaoning, China¹)

收稿日期: 2020-07-13; 修改稿日期: 2020-09-04。

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFF0413818); 辽宁省自然科学基金(No. 0518XN011, 0519BS014); 国家自然科学基金(No. 21671025, 21471021); 辽宁省大学生创新创业训练计划(No. 202010167019, S202010167045, S202010167046)。

第一作者: 李祥业(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为电化学功能材料、超级电容器等。E-mail: a18104534435@163.com。

Abstract: PAN-based nanofibers prepared by electrospinning have large specific surface area, high mechanical strength, excellent nanostructure and good chemical stability. Based on PAN nanofibers, electrode materials for multi-directional design and synthesis show excellent electrochemical performance in supercapacitors and have broad application prospects. In this paper, according to the classification of electrode materials, the research progress of PAN-based porous structure electrode materials, heteroatom doped electrode materials and electrode materials composited with the three electrode materials including carbon-based materials, conductive polymers and metal oxides were reviewed in detail. These studies showed that the construction of pore structure, activation treatment and nitrogen doping can improve the specific surface area, electrochemical activity, wettability and graphitization of PAN-based carbon nanofibers. Carbon-based materials, metal oxides, conductive polymers were compounded with PAN-based carbon nanofibers. It can synergize the advantages of each component and make up for its own shortcomings, which greatly improved the specific capacitance, conductivity and cycle stability of the composite electrode material, and provided the possibility of preparing high-performance supercapacitors. Finally, the problems in the above research were proposed and the future development prospect of PAN-based electrode materials in supercapacitors was prospected.

Keywords: supercapacitor; electrospinning; PAN; carbon nanofiber; electrode

当今社会越来越依赖于可持续、可再生能源，其中用于有效储存和能量转换的创新材料和技术发挥着关键作用^[1-2]。在各种储能器件中，超级电容器具有比功率密度高、充放电速度快和循环稳定性长等优点^[3]，被认为是未来储能应用中极具前景的储能装置^[4-7]。根据电荷存储机制的不同，超级电容器一般分为两类，电双层电容器和法拉第电容器^[8]。电双层电容器通常使用碳基材料为电极，电荷以双电层形式储存在电极和电解质界面，以非等离子体的方式静电储存能量，为了获得更高的比电容，其往往需要较高的比表面积和丰富的孔隙率^[9]；法拉第电容器主要用金属氧化物和导电聚合物为电极材料，基于电解液与金属氧化物或导电聚合物电极之间，通过可逆的电子交换氧化-还原反应、离子嵌入脱/嵌欠或电位沉积等方式实现能量存储^[10]。法拉第电容器在电极表面和内部均可发生反应，而电双层电容器只能在电极与电解液接触表面储存电荷。因此，法拉第电容器比电双层电容器具有更高的能量密度^[11-13]。此外，法拉第电容器在充放电过程中，也会有双电层的形成。为此，在电极面积相同的情况下，法拉第电容器具有比电双层电容器更高的体积比电容量^[14-15]。

众所周知，电极材料是超级电容器的关键元件，其比表面积、孔隙率、电化学活性以及稳定性等，直接影响超级电容器的整体性能。因此，性能优异的电极材料是制备高性能的超级电容器关键^[16-18]。化学气相沉积法^[19]、溶胶凝胶法^[20]和水热法^[21]等方法，都可以制备纳米纤维基活性电极。但是除了操作复杂、成本高和很难避免纳米粒子的团聚之外，还需要加入粘合剂成型等问题，限制了它在超级电容器领域的广泛

通信作者：何铁石，男，教授，硕士生导师，研究方向为光/电功能材料、超级电容器等。E-mail: hetieshi@163.com。

应用^[22-23]。近些年来, 聚合物电纺纤维基无粘结剂电极在超级电容器中的成功应用, 不仅避免了上述问题, 而且具有结构可控性好、比表面积大和规模化特征显著等特点^[24]。静电纺丝提供了一种制备纳米纤维基电极材料的独特技术, 一方面可以与碳系材料、金属氧化物、导电聚合物复合, 实现多组分结合, 并结合高温碳化、活化和酸碱刻蚀等控制材料的孔隙结构; 另一方面, 可以通过前驱体的组成、静电纺丝工艺参数以及后处理工艺的调控等, 构筑实心、中空、多孔、分层和交联等结构复杂多样的电极材料^[25-27]。

聚丙烯腈(PAN)是一种具有良好稳定性和机械性能的聚合物。近年来, 因其成本低, 可纺性好和产碳率高等已被广泛应用于碳纳米纤维^[28-30]。经电纺制备的 PAN 基多孔碳纳米纤维, 往往具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构和良好的自支撑等特点。杂原子掺杂 PAN 基碳纳米纤维, 除了能够改善电极材料的润湿性和导电性之外, 还能实现双电层电容与赝电容的结合。碳系材料、导电聚合物和金属氧化物都是常用超级电容器电极材料, 但单一的电极材料由于某些性能上的局限性已经不能满足目前对高性能超级电容器的要求。其通过与 PAN 基碳纳米纤维复合, 使得复合电极材料的比电容、导电性、循环稳定性等大幅度改善。本文将根据 PAN 基碳纳米纤维处理后的电极材料分类, 详细综述了近几年来 PAN 基多孔碳纳米纤维电极材料、杂原子掺杂 PAN 基碳纳米纤维电极材料, 以及碳系材料、导电聚合物、金属氧化物复合 PAN 基碳纳米纤维的电极材料的研究进展。最后, 提出了上述研究中存在的问题与困难, 并对未来 PAN 基电极材料在超级电容器的发展前景进行了展望。

1. PAN 基多孔碳纳米纤维电极

PAN 基多孔活性碳纳米纤维孔隙和电子结构丰富, 其不仅具有无机纳米材料的小尺寸效应、较高的机械强度、优异的耐热性和化学稳定性, 而且容易形成自支撑结构的柔性薄膜, 避免了因使用粘结剂所带来的界面阻力的增加和传质效率降低的缺陷^[31]。PAN 基多孔碳纳米纤维作为超级电容器电极材料可以改善电子/离子的传输动力和提高碳纳米纤维对电解液的吸附和脱附能力^[32-33], 进而能获得高性能的超级电容器。模板法和活化法都能够有效控制碳纳米纤维的形貌和孔径结构。目前, 通过模板法和活化法合成 PAN 基多孔碳纳米纤维电极材料的研究相当活跃。

1.1 模板法

将两种或两种以上成分相溶解在溶剂中形成相分离溶液, 在后续处理中去除的成分相称为模板。作为 PAN 基多孔碳纳米纤维电极材料的模板剂, 往往需要满足以下几个条件^[34]: (1)模板剂在纺丝前驱液中能够均匀的被分散且稳定存在, 这是形成均匀碳纳米纤维的基础; (2)模板剂能够容易嵌入纳米纤维中, 这是碳纳米纤维多孔结构形成的前提; (3)模板剂在纳米纤维碳化过程中能够热解成孔或在固化成形后, 在不影响 PAN 成碳的情况下, 通过酸碱刻蚀移除造孔, 这是多孔碳纳米纤维形成的必要条件。模板剂一般分软模板和硬模板, 研究人员常常在纺丝前驱液中引入软模板或者硬模板, 根据模板剂不同的性质, 经物理或化学处理后得到具有多孔结构的 PAN 基碳纳米纤维。

聚乙二醇(PEG)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、醋酸纤维素(CA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等都是常用的软模板^[35-38], 其纳米纤维在高温碳化过程产碳量小且易于分解, 造成自身体积缩小得到不同类型孔径结构。

这些软模板通常与 PAN、聚酰亚胺(PI)等高碳化率聚合物结合，合成高性能的柔性多孔碳纳米纤维电极材料。本课题组曾报道了一种以离子液体为电解质，相分离和热处理后的多孔纳米纤维分别作隔膜和电极材料，制备高能量大功率超级电容器的新策略^[39]。本课题组以 PVP 为软模板，将聚合物 PVP 与 PAN 共混，运用静电纺丝方法获得其复合纳米纤维，一方面利用 PVP 与 PAN 在水中的溶解性差异，经水相分离选择性去除纤维中的 PVP 组分；另一方面，利用 PVP 与 PAN 的碳化率差异，经高温碳化处理后，低碳化率的 PVP 热分解为 CO_2 、 H_2O 等成分从纤维排出并产生多孔结构，获得具有较高介孔/大孔的多孔碳纳米纤维。通过调控 PVP 的含量可以控制 PAN/PVP 基纳米纤维的孔径，当 PAN 与 PVP 质量比为 2:1 时，其纳米纤维表现出良好平衡的介孔/大孔结构、较高的比表面积($355.2\text{m}^2/\text{g}$)、较大的孔隙容量($0.134\text{cm}^3/\text{g}$)，是获得其隔膜和电极材料的最佳条件。以相分离和热处理后的多孔纳米纤维分别作为隔膜和电极材料，以离子液体为电解质组装成超级电容器，经电化学测试表明，超级电容器表现出较高的比容量(248.6F/g)、较宽的电化学稳定窗口(3.5V)和优异的充放电效率(99.8%)。此外，还具有较高的功率密度和能量密度(2800W/kg 、 42.5Wh/kg)。此外，本课题组还以 PVP 软模板，制备了一种 PAN 基中空多孔多层结构的碳纳米纤维电极材料^[40]，其制备过程如图 1 所示。将 PAN/PVP 混合前驱液作为外层，以硅油为芯层进行同轴静电纺丝，获得 PAN/PVP@硅油同轴电纺纳米纤维，经相分离和碳化工艺从同轴电纺纤维中除去 PVP 和硅油。在相分离的过程中，由于硅油不溶于水，当 PVP 从 PAN/PVP 纤维中去除后，它会扩散到碳纳米纤维的孔隙和层间，在高温碳化过程中，硅油的分解和挥发会形成中空多孔多层结构的碳纳米纤维。与纯 PAN 非中空结构碳纳米纤维相比，中空多孔多层结构的碳纳米纤维具有较高的比表面积($1120.3\text{m}^2/\text{g}$)，较大的孔容($0.307\text{cm}^3/\text{g}$)以及适合有机电解质的平均孔径(3.2nm)。经电化学测试表明，基于空心多孔多层碳纳米纤维电极的超级电容器在电流密度为 1A/g 时，其表现出较高的比电容(231.6F/g)、功率密度(15.1kW/kg)、能量密度(11.2Wh/kg)和优异的充放电效率(99.7%)。研究表明，这种外层和内芯相互连通多孔多层结构的碳纳米纤维电极材料，提高了电解质离子在碳层中的扩散速率，缩短了的双电层形成时间，进而保证了具有良好的电化学性能。An 等^[41]采用静电纺丝、水蚀刻辅助模板和酸处理的方法合成了活性介孔 PAN 基碳纳米纤维。当 PAN 与 PVP 的质量比为 6:4 时是合成 PAN 基碳纳米纤维最佳条件，其比表面积高达 $692\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 2.6nm ，介孔体积百分比为 43.9% ，将其作为超级电容的电极材料组装成超级电容器，经电化学测试表明，该电极具有优异的电化学性能，在电流密度为 0.2F/g 时，其比电容为 207F/g 、能量密度为 23.1Wh/kg ，经 3000 次充放电循环后，仍然有 93% 电容保持率。另外，PAN 基碳纳米纤维的多孔结构除 PAN/PVP 混纺外，还可以通过碳化其他聚合物混纺纤维如 PAN/CA、PAN/PMMA 进行调控^[37,42-44]。

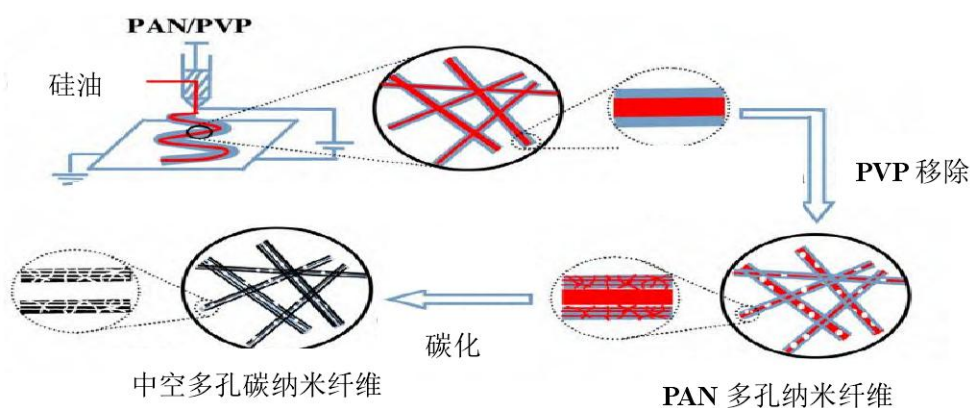


图 1 PAN 基中空碳纳米纤维的制备示意图^[40]

与软模板造孔相比,硬模板造孔往往具有孔隙大小易于控制、模板与碳结构之间无化学反应、甚至能实现对纤维直径的调节等优点。因而展现出更大优势,但其结构比较单一,大部分需要碳化后酸碱腐蚀去除^[45]。氯化锌(ZnCl_2)、碳酸钙(CaCO_3)和二氧化硅(SiO_2)等,都是常用的电纺碳纳米纤维造孔硬模板^[46-48]。Jiang 等^[49]曾报道了一种获得 PAN 基交联多孔碳纳米纤维的简便方法。在电纺前驱液中引入 ZnCl_2 ,将电纺后的复合纳米纤维进行预氧化、碳化和酸化,可以容易获得三维交联的富氮多孔碳纳米纤维。在 PAN 中引入 ZnCl_2 不仅充当模板剂以增加纳米纤维的比表面积,而且还充当交联剂以同步互连各个纳米纤维。因其扩大的比表面积和交联结构的协同效应,使得获得的 PAN 基多孔碳纳米纤维除了有更多电荷积累之外,还能使电子/离子在电解质-电极的界面快速转移和扩散。将所制备的 PAN 基碳纳米纤维作为超级电容器的电极,经电化学测试表明,在电流密度为 1.0A/g 时,该电极表现出 214F/g 的高比电容,经过 60000 次充放电循环后,电容保持率为初始的 97.3%,可以作为一种理想的电极材料。Zhang 等^[50]将 CaCO_3 纳米颗粒引入含有 PAN 的双组分溶剂(二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF))前驱液中,经电纺、碳化、酸化后,得到一维具有自支撑分层多孔结构的 PAN 基碳纳米纤维,其制备过程如图 2 所示。二元溶剂用于电纺前驱液,有利于将 CaCO_3 均匀分散在复合纳米纤维中。研究表明,THF 所占比例越大,分散越均匀,DMF/THF 的质量比为 3:1 时,其碳纳米纤维具有最高的比表面积($679\text{m}^2/\text{g}$)和合理的孔隙分布(3.7nm 左右)。在纳米纤维碳化过程中,纳米 CaCO_3 分解并释放出 CO_2 ,形成微孔和中孔,通过酸化除去 CaO 纳米颗粒产生大孔结构。该电极材料结合了分级多孔和高比表面积的特点,将其作为超级电容器的电极材料,经电化学测试表明,在电流密度为 0.5F/g 时,该电极比电容达到 251F/g ,经过 5000 次充放电循环后其电容为初始的 88%,表现出较高的循环稳定性。另外,Lei 等^[51]以 SiO_2 为模板,经高温碳化和碱腐蚀后,获得具有较大比表面积和发达孔隙结构的 PAN 基多孔碳纳米纤维。将其作为超级电容器的电极材料,经电化学测试表明,该电极材料表现出较高的比电容(0.2A/g , 242F/g)、优异的循环稳定性(5000 充放电循环后电容为初始 99%)。

综上所述,采用纯 PAN 基碳纳米纤维制作的电极材料的整体性能并不理想,为此需要对其进行结构优化。其中,采用模板法获得的 PAN 基多孔结构的碳纳米纤维,大大增强了电极材料对电解质中电荷的吸附与存储能力。此外,其多孔碳纳米纤维中的空隙结构还可以有效地缓冲充放电过程中电极材料体积的变化^[52]。

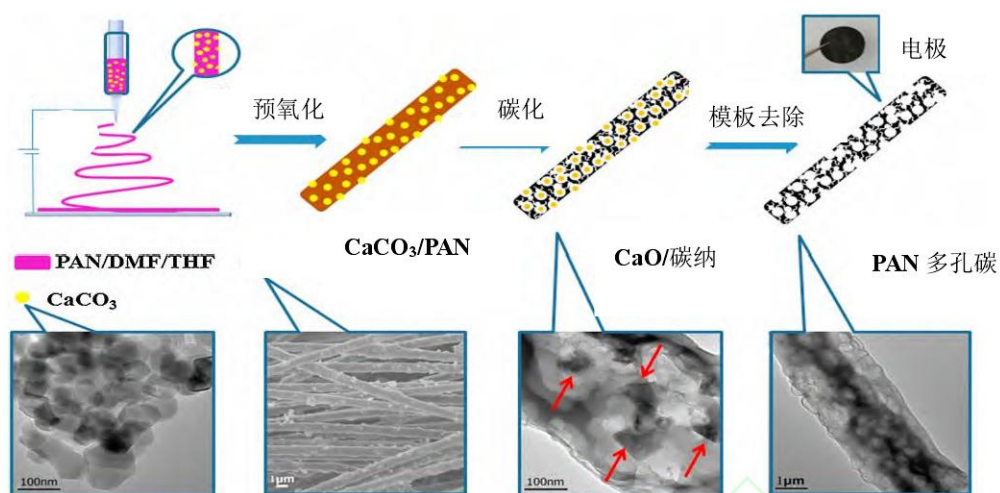


图 2 PAN 基碳纳米纤维合成示意图^[50]

1.2 活化法

活化处理也是提高碳纳米纤维电极材料电化学性能一种非常重要的方法，是通过物理和化学手段，在原材料上去除部分物质，进而在原材料表面出现多孔结构。静电纺丝制备的 PAN 基纳米纤维，在热处理过程中通过化学活化剂(氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸等)或氧化性气体(水蒸气、二氧化碳、空气等)活化处理得到多孔 PAN 基碳纳米纤维^[53-60]。用化学活化剂活化获得 PAN 基多孔碳纳米纤维，其实质是 PAN 基纳米纤维与化学活化剂混合浸渍后，化学试剂镶嵌在纳米纤维内部结构中，在惰性气体保护下经高温处理后开创出丰富的多孔结构。在化学活化剂中，用 KOH 作为化学活化剂活化纳米纤维最为广泛，KOH 与纳米纤维结合后，在高温下超过 700°C 以后，先是形成微孔，然后微孔逐步变成中孔和大孔结构，这是由于 700°C 以后形成连续的化学反应^[61-63]。一方面 KOH 与碳反应生成 K_2CO_3 的同时 H_2 溢出而产生孔隙，同时 K_2CO_3 分解产生的 CO_2 也能够进一步发展微孔；另一方面生成的 K_2CO_3 、 KO_2 与碳反应生成金属钾，当活化温度超过金属钾沸点(762°C)时，一部分钾蒸汽扩散入碳层促进孔结构的继续发展，经过洗涤后获得多孔碳纳米纤维。而水蒸气和 CO_2 能够活化获得多孔 PAN 基碳纳米纤维，是因为水蒸气和 CO_2 等氧化性气体在高温活化过程中与 PAN 基纳米纤维中碳原子进行热化学反应^[64-65]，碳原子被氧化生成气体向外逸出，并留下孔隙，随着活化温度的升高，活化反应向纵深发展，一方面活化气体向孔内扩散；另一方面与碳原子反应后的气体向孔外扩散，随着活化的进一步进行，孔径也越来越大。一般情况下，水蒸汽和 CO_2 活化往往需要较高的温度，且需要较长的活化时间，但是温度过高、时间过长，会造成孔结构塌陷。此外，温度过高会导致水蒸气和 CO_2 在孔隙入口处迅速反应，难以扩散到孔隙内部，导致活化后的多孔结构不均匀。对比两种活化方式，KOH 活化程度强于水蒸气、 CO_2 等，不需要太高的温度和太长的时间，并且可以制备特殊孔径结构的碳纳米纤维，但是也存在成本高、腐蚀设备、活化剂残留等问题。

KOH 活化是制备 PAN 基多孔碳纳米纤维的一种有效的方法，一般是将纳米纤维浸泡在 KOH 溶液中，干燥后经高温处理。Shi 等^[66]提出了一种既环保又便捷的制备生物质基碳纳米纤维的方法。通过电纺 PAN 和酸化的大麻秸秆生物质的混合前驱液，可获得基于生物质的 PAN 基纳米纤维，其经高温碳化和 KOH 活

化得到基于生物质的 PAN 基碳纳米纤维。KOH 活化不仅可以改善其碳纳米纤维的孔结构提高比表面积，还能增加其表面官能团使其润湿性增强。与传统的纯 PAN 基碳纳米纤维相比，该生物基碳纳米纤维电导率高，比表面积大($2334.73\text{m}^2/\text{g}$)，电化学性能优良。将其作为超级电容器电极材料，经电化学测试表明，在电流密度为 1A/g 时，该电极材料比电容高达 244.8F/g ，在电流密度为 2A/g 时，经过 3000 次充放电后，比电容仍保持在初始的 96%，表现出较高的比电容和良好的循环稳定性。与之类似，Heo 等^[67]经过电纺、高温碳化、KOH 活化后成功合成了 PAN 基微孔碳纳米纤维，将其作为超级电容器电极材料，表现出优异的电化学性能。

CO_2 和水蒸气活化，一般是在高温碳化 PAN 基纳米纤维的过程中通入 CO_2 和水蒸气。Qian 等^[68]将煤经萃取后获得的高分子高碳含量沉积物和 PAN 共混，经静电纺丝、高温碳化、 CO_2 活化后得到 PAN 基活性碳纳米纤维。经研究发现，基于沉积物的 PAN 基活性碳纳米纤维的比表面积($1005\text{m}^2/\text{g}$)明显高于由纯 PAN 获得的碳纳米纤维的比表面积($688\text{m}^2/\text{g}$)。将其作为超级电容器的电极材料，经电化学测试表明，在电流密度为 1A/g 时，比电容达到 192.6F/g ，经过 1000 次充放电循环后，仍有 94.6% 的初始比电容。Jayawickramage 等^[69]以木质素与 PAN 电纺共混物为原料，将木质素与 PAN 按不同比例混合，通过静电纺丝、热稳定、碳化、 CO_2 活化后获得 PAN 基高石墨化和高导电性的活性碳纳米纤维。在活化过程中部分炭化木质素被去除，有助于其碳纳米纤维高比表面积和孔隙结构的形成，研究表明，在 PAN 与木质素质量比在 7:3 时制备的活性 PAN 基碳纳米纤维表面积为高达 $2370\text{m}^2/\text{g}$ ，中孔体积高达 $0.635\text{cm}^3/\text{g}$ 。将其作为超级电容器的电极材料，经电化学测试表明，在电流密度为 1A/g 时，该电极表现出较高的比电容(128F/g)、能量密度(59Wh/kg)以及功率密度(15kW/kg)。Kim 等^[70]通过对硅酸四乙酯和 PAN 混合溶液进行电纺，经高温碳化、水蒸气活化得到具有自支撑结构的 PAN 基多孔碳纳米纤维，其具有较高的表面积($1624\text{m}^2/\text{g}$)和较大的孔径(0.64nm 左右)。将其作为超级电容器的电极材料，经电化学测试表明，该电极在电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时表现出 220F/g 的高比电容。

综上所述，KOH、水蒸气、 CO_2 等活化剂都能够使 PAN 基碳纳米纤维产生多孔结构。通过高温活化不仅可以改善 PAN 基碳纳米纤维的孔结构提高比表面积，还能增加其表面官能团使其润湿性增强。与纯 PAN 基碳纳米纤维电极材料相比，活化后 PAN 基碳纳米纤维电极材料不仅有利于电解质离子的吸附，而且还有利于离子在微孔和介孔表面的扩散，将其作为超级电容器的电极材料，往往表现出较高的比电容和优异的循环稳定性。

2. 杂原子掺杂 PAN 基碳纳米纤维电极

用杂原子(N、O、B、S 等)掺杂碳骨架是提高 PAN 基碳纳米纤维电极性能的有效方法^[71-74]。PAN 基碳纳米纤维表面的疏水性增加了电解质离子与多孔的接触电阻，在很大程度上影响其电化学性能。然而在不破坏碳纳米纤维结构的基础上，通过杂原子将其电极表面功能化，一方面可以改变碳的表面极性和电子分布，有助于提高电解质与电极材料的润湿性和碳纳米纤维对电解液离子的吸附和脱附能力，另一方面杂原子可以充当氧化还原反应的活性位点，可以提供赝电容，增加所构造电极材料的比电容^[75]。通常，效果最好的就是氮原子掺杂^[76]，原因主要有以下几点^[77-80]：首先，氮的原子半径与碳原子相似，可以轻松替换晶

格中的碳,进而显著提高碳纳米纤维的电导率;其次,碳纳米纤维表面上的氮原子在水性电解质中容易形成氢键,大大提高了其与电解质的润湿性;最后,碳纳米纤维的表面氮原子,还可以充当电化学氧化-还原反应的活性位点并形成电子供体,为能量存储提供赝电容^[81-83]。碳纳米纤维的氮掺杂大致有2种方法,一种是在气态气氛中通过热处理来实现,例如,纳米纤维在高温碳化的过程中通入 NH_3 ^[84],这种方法往往需要很高的温度(通常高于 800°C)或难以控制氮原子的掺杂。另一种是在纺丝前驱液中引入氮源,例如三聚氰胺、尿素、聚苯胺和双氰胺等^[85-89]等,这些氮源的热解可以产生用于氮掺杂的活性物质,可通过处理温度轻松地控制^[90]。

Yan 等^[91]将电纺得到的 PAN/双氰胺复合纳米纤维进行碳化和 CO_2 活化,得到富含氮原子且具有交联结构的高度石墨化 PAN 基多孔分层碳纳米纤维,其制备过程如图3所示。在这项工作中,双氰胺用作氮添加剂和交联剂,其添加量的多少可以控制独特的键合结构和氮原子含量。独特交联结构 PAN 基碳纳米纤维的形成不仅可以充当促进快速电子转移的高速通道,而且还可以充当结构的加强点,以保护电极材料在连续充电/放电过程中不变形。该 PAN 基碳纳米纤维中除大量的 N 原子掺杂以及独特的纤维-纤维互连之外,还具有丰富的微孔/中孔/大孔的结构,这将有助于大大提高其电极材料的电化学性能,将其作为超级电容器的电极,在电流密度为 0.5A/g 时,该电极表现出较高的比电容(323F/g)、极好的倍率容量(20A/g 时为 230.1F/g)和优异的循环稳定性(10000 个循环后超过 95%)。此外,超级电容器在 162.5W/kg 的功率密度下可提供 14.3Wh/kg 的最大能量密度。Lu 等^[92]以 PAN 和三聚氰胺为原料,经电纺、预氧化、碳化后得到交联多孔 PAN 基碳纳米纤维。三聚氰胺改性的 PAN 基纳米纤维在碳化后有效地交联,形成含有微孔、介孔和大孔多级的合理孔道结构且氮掺杂量高达 14.3%。将其作为超级电容器电极材料,经电化学测试表明,该电极材料在电流密度为 0.05A/g 时,比电容值达 194F/g ,经过 1000 次循环充放电后的比电容仍然保持初始的 99.2%。Xu 等^[93]以 PVP 为芯层、PAN 为外层采用同轴静电纺丝结合 NH_3 活化法,制备了掺氮中空 PAN 基碳纳米纤维电极材料。将电纺得到的复合纳米纤维经水相相分离后,在 NH_3 气氛下高温碳化得到具有分层多孔高 N 掺杂的自支撑 PAN 基碳纳米纤维。因其独特的中空结构和较高的 N 掺杂水平(8.2%),将其作为超级电容器的电极材料,经电化学测试表明,该电极材料在电流密度为 0.2A/g 时比电容为 197F/g ,在 5A/g 的电流密度下,进行 1000 次循环后,其比电容仍然可以保持最高比电容的 98.6%,表现出优异的循环稳定性。此外,Zhao 等^[94]也报道了 PAN 基纳米纤维在高温碳化过程中引入 NH_3 , NH_3 与碳原子形成氨基团掺杂在 PAN 基碳纳米纤维中,将其作为超级电容器的电极材料表现出优异的电化学性能。

以上表明,通过在前驱液中引入氮源和碳化过程引入 NH_3 ,两种方法均可有效控制掺杂量,同时都有一定的造孔功能。对比两种方法可以看出,前驱液中引入氮源能将掺杂元素均匀分散在纤维中,而碳化过程引入 NH_3 的方法,掺杂元素由表及里地渗入到纤维中。研究表明,通过氮原子掺杂一方面可以改善的 PAN 基碳纳米纤维的润湿性能,使电解质与电极材料表面充分接触,降低电解质离子与电极之间的接触电阻,促进离子的快速吸附脱附性能;另一方面, PAN 基碳纳米纤维中掺杂成分与碳原子形成氨基团,其中具有氧化还原活性的吡啶氮(N-6)对电容的贡献和可以促进电子传输的季氮(N-4)对电导率的贡献产生协同效应。为此,氮原子的掺杂有助于极大改善 PAN 基碳纳米纤维电极的整体性能。

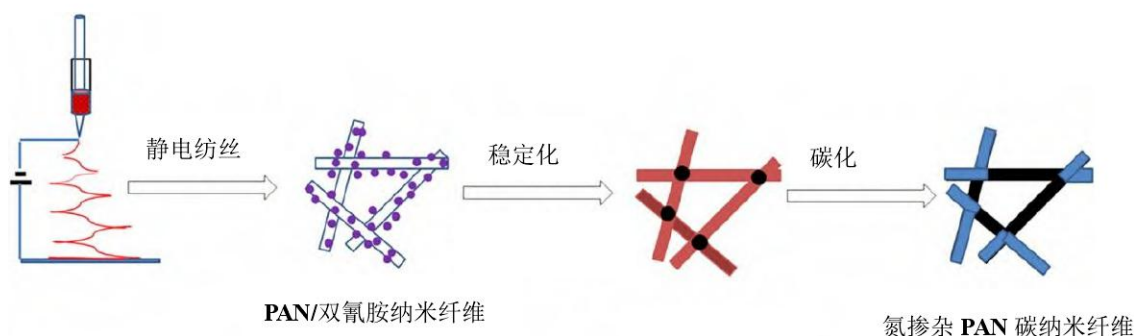


图3 N掺杂的PAN基交联碳纳米纤维的形成机理^[91]

3. 复合PAN基碳纳米纤维电极

碳系材料、导电聚合物和金属氧化物常常作为主要的超级电容器电极材料，在超级电容器中表现出各自良好的某些性能进而得到了广泛的应用。然而，单一的电极材料由于某些性能上的局限性已经不能满足目前对高性能超级电容器的要求，为此选择与其他电极材料进行复合，充分发挥各组分的优势，是制备高性能电极材料的必然方向。近年来，与电纺纳米纤维基底结合的复合电极材料已经被广泛研究，其中与PAN基碳纳米纤维复合电极材料研究的最为广泛和深入^[95-96]。PAN基碳纳米纤维具有良好的柔韧性和纳米级纤维网络结构稳定性，将其与三大电极材料复合后，电极材料的比电容、倍率性能和循环稳定性整体大幅提升^[96]，为高性能超级电容器的制备提供了可能。

3.1 碳系材料复合PAN基碳纳米纤维电极

碳系纳米材料如碳纳米管、石墨烯和衍生碳等，具有高比表面积、易被电解液吸收、高导电性、良好的电化学稳定性等优点，是双电层电容器常用的电极材料^[97-100]。然而，碳系材料单位比表面电容贡献值有限，且碳系材料的堆积密度较低，体积性能不理想。碳系材料与PAN基碳纳米纤维结合，往往是通过改变其复合碳纳米纤维的微观结构特征、增加活性组分等来大幅改善其整体电化学性能。一般情况下可通过电纺碳系纳米材料与PAN的混合前驱液，并结合高温碳化来获得其复合电极^[101]。

Kim等^[102]将正硅酸四乙酯和石墨烯引入PAN溶液中，经静电纺丝成功地获得其复合纳米纤维，经预氧化和碳化后，得到硅原子修饰的PAN/石墨烯基复合多孔电极。其中正硅酸四乙酯可以作为致孔物质和掺杂物质，促使其复合纳米纤维在碳化的过程中形成多孔结构和提供硅原子，石墨烯被用作电极的主要添加剂以提高复合电极材料的导电性；另外，PAN在电纺和碳化过程中具有良好的柔韧性和成纤能力。由于PAN、正硅酸四乙酯和石墨烯三者的结合可以充分发挥各自的优势，为此其复合电极材料具有良好的电化学性能。将质量分数3%的石墨烯和10%的正硅酸四乙酯制备的复合纳米纤维，作为超级电容器的电极，经电化学测试表明，该电极材料在功率密度为400-20000W/kg时，其最高的比电容为144.79F/g、最高的能量密度16.82Wh/kg，是理想的电极材料。Dai等^[103]在PAN溶液添加石墨烯和木质素，经电纺、碳化、活化后成功地制备了三维网络结构的PAN/石墨烯复合电极，其制备过程如图4所示。木质素在高温碳化的过程中热

解, 而石墨烯除了被用作电极的主要添加剂, 以提高复合电极材料的导电性和石墨化程度之外, 也可以作为氮/硫固定剂, 捕获碳化过程中木质素热解产生的 NH_3 和 SO_2 , 进而增加了 PAN/石墨烯复合纳米纤维中氮原子和硫原子的含量。其中石墨烯含量为 0.30% 时, 其 PAN/石墨烯复合纳米纤维表面积最大为 $2439\text{m}^2/\text{g}$, 将其作为超级电容器的电极材料, 在 6mol/L KOH 电解质的双电极系统中测试表明, 该电极材料表现出超高的比电容 267.32F/g , 在 5000 次充放电后, 比电容仍为初始为 96.7%, 此外, 还有较高的能量密度和功率密度分别为 9.28Wh/kg 、 493W/kg 。此外, Shi 等^[104]和 Zhou 等^[105]也通过类似的方法制备了 PAN/石墨烯基复合纳米纤维, 用于高性能超级电容器的电极材料。Zhou 等^[106]通过静电纺丝技术得到 PAN/乙酰酮镍复合纳米纤维, 在碳化的过程中乙酰丙酮镍热解为 NiO , 经 H_2 还原后获得镍纳米颗粒分布在纤维表面作为生长 CNT 的催化剂, 通过高温气相法在纤维表面接枝 CNT, 形成 PAN/CNT 复合纳米纤维, 将其作为超级电容器的电极材料, 经 KOH 水溶液为电解质的双电极系统中测试表明, 该电极材料在电流密度为 10mA/g 时其比电容为 173F/g , 在电流密度为 1000mA/g 时比电容可达到 120F/g 。

以上研究表明, PAN 在电纺和碳化过程中具有良好的柔韧性和成纤能力, 碳系材料可以提供较高的导电性。将碳系材料与 PAN 基碳纳米纤维复合, 可以充分发挥各组分的优势, 其二者的协同作用使其复合电极的比表面积、电化学性能均较纯 PAN 或者纯碳系电极材料明显改善。另外, PAN/碳系材料复合纳米纤维在制备时具有操作简单、环境友好、成分可控、原料易得和成本低廉等特点。为此, 碳系材料复合 PAN 基碳纳米纤维电极在超级电容器领域具有极大的应用前景。

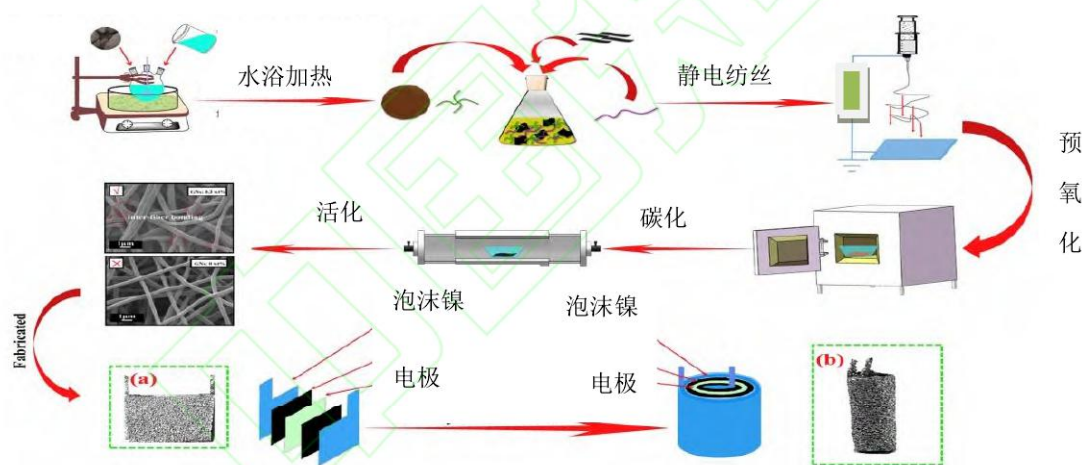


图 4 PAN/石墨烯复合电极材料的制备过程^[103]

3.2 金属氧化物复合 PAN 基碳纳米纤维电极

基于可变的氧化态、较高的比电容, 大多过渡金属化合物的电极可提供相对理想的电化学性能。过渡金属化合物作为电极材料必须满足至少三个重要的特性^[107-108], 首先, 它应具有良好的电导率以具有较高的比电容和较大的比能量密度; 其次, 该化合物的结晶相/形态在氧化态变化期间必须不改变以保证较高的电化学可逆性; 最后, 较小的电解质离子很容易插入金属化合物的晶格中, 从而具有较长的循环寿命。然而, 虽然大多数过渡金属氧化物满足以上条件, 但是制备电极材料过程中必须需要粘结剂将其粘结, 粘结剂的使用会导致电极材料储能密度降低、其内阻增加、循环使用寿命减少。此外, 在没有任何支撑结构的

情况下,金属氧化物普遍具有团聚的倾向,使得电极材料理化性能整体显著降低^[109]。为解决上述问题,近年来,不少研究者将金属氧化物与 PAN 等聚合物材料结合来合成复合材料,用作超级电容器的电极,不仅能提高了功率和能量密度,而且还能增加其使用寿命,使得整体性能得到极大的提高^[110-111]。目前研究的金属化合物主要有 MnO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 Co_3O_4 等^[112-115]。

RuO_2 理论比电容超过 700F/g,而且具有良好的循环稳定性,是电化学性能最好的过渡金属氧化物电极材料之一。但其丰度低、成本高、有毒等限制了它在电极方面的应用^[116-117]。Kim 等^[118]将 RuO_2 引入 PAN 与 PMMA 混合电纺前驱液中,利用静电纺丝技术结合高温碳化制备了分层多孔活化 PAN/ RuO_2 复合纳米纤维。其通过改变 PMMA 含量来控制该复合材料的微观结构的比表面积、孔径分布和孔隙率,在热处理过程中高碳化率的 PAN 容易转化为残余碳作为碳骨架存在,低碳转化率的 PMMA 作为致孔剂完全消失。因其较大的中孔结构和多孔碳纳米纤维上活性位点,将制备的复合材料作为超级电容器的电极,经电化学测试表明,该电极材料在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其比电容为 188F/g,经过 3000 次充放电后,其比电容保持率为初始的 81%。Jun 等^[119]通过电纺乙酰丙酮钌/PAN/PMMA 混合前驱液、经高温碳化、活化制备出多孔活化 RuO_2 /PAN 基复合纳米纤维。其发达的中孔结构为电荷扩散提供了低电阻,为离子传输提供了短路径,将其作为超级电容器的电极材料,经电化学测试表明,在 400-1000W/kg 的功率密度范围内,最大比电容为 150F/g,能量密度为 14-20Wh/kg,是理想的超级电容器电极材料。

V_2O_5 由于易于制备、多种氧化态以及能量密度大特别适合用于超级电容器电极^[121]。Choudhury 等^[120]经电纺、热稳定、高温碳化制备了 PAN 基碳纳米纤维纸,通过在其碳纳米纤维表面上原位水热沉积 V_2O_5 ,成功地制备了柔性 PAN/ V_2O_5 复合无粘结剂电极。PAN 基碳纳米纤维具有纤维级网状结构和良好的柔韧性,是 V_2O_5 的有效基体,在其表面化学沉积 V_2O_5 ,可以结合 PAN 基碳纳米纤维提供的双电层电容和 V_2O_5 提供的赝电容。将其作为超级电容器的电极,经电化学测试表明,在电流密度为 $1\text{A}/\text{g}$ 时,该电极材料表现出超高的比电容为 227F/g,经 1000 次充放电后,其比电容保持率为初始的 80%。此外,还表现出较高的能量密度和功率密度分别为 63.6Wh/kg、4554.6W/kg。Li 等^[121]利用静电纺丝技术结合溶剂热的方法制备了一种基于碳纳米纤维的柔性分级多孔 PAN/ V_2O_5 复合电极。其结合了精确控制的形态结构和具有优异导电性、柔韧性的所需基材,充分利用 V_2O_5 的高电化学活性和碳纳米纤维高电导率所产生的协同效应。经电化学测试表明,该电极表现出较高的能量密度和高功率密度分别为 22.3Wh/kg、1500W/kg。此外,还表现出相对良好的循环稳定性,在 $1\text{A}/\text{g}$ 的电流密度下,经 10000 次充放电后比电容为初始比电容的 89.7%。

MnO_2 理论比电容高达 1370F/g、成本低、多种氧化态以及较大的电位窗口而备受关注,是活性电极的理想候选材料^[103,122]。碳纳米纤维表面负载 MnO_2 是制备其复合电极的一种方式,Jeong 等^[123]在 PAN/ MnO_2 混合纺丝溶液中加入低碳化聚合物 PMMA,经电纺和高温碳化制备了柔性多孔 PAN/ MnO_2 基复合电极材料。以低碳化聚合物 PMMA 为添加剂,增强了 MnO_2 /PAN 复合电极材料的导电性和致孔性,提高了其比电容和倍率性能。经电化学测试表明,在电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,该电极比电容高达 183F/g。Lee 等^[124]利用静电纺丝技术结合高温碳化制备了具有中孔多层多孔 MnO_2 /PAN 复合电极材料。将 PMMA 引入 PAN 溶液有助于无定形 MnO_2 颗粒均匀分散,在高温碳化的过程中 PMMA 作为牺牲模板可以制备出可控、分层的多孔复合材料,这种空心结构有利于电解质从电极材料外部向内部扩散,促进离子快速扩散,降低电荷在

电解质中的扩散阻力。另外，负载在碳纳米纤维上的无定形 MnO_2 可以通过快速可逆氧化还原反应提高比电容和能量密度。将其复合材料作为超级电容器的电极，经电化学测试表明，在水性 KOH 电解质中，该电极材料在电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，比电容高达 $228\text{F}/\text{g}$ ，经过 1000 次充放电后，电容保持率为初始电容的 88%。Han 等^[125]报道了以 PI 和 PVP 衍生的多孔纳米纤维包覆 MnO_2 核壳型复合电极材料。对其拉曼光谱、X 射线衍射和扫描电镜分析表明， MnO_2 纳米颗粒能很好地被包覆在管状结构的碳纳米纤维上。将其作为超级电容器的电极，经电化学测试表明，该电极表现出优异的电化学性能。在扫描速率为 $10\text{mV}/\text{s}$ 时比电容高达 $456\text{F}/\text{g}$ ，能量密度为 $17.8\text{Wh}/\text{kg}$ ，功率密度为 $320\text{W}/\text{kg}$ ，3000 次充放电循环后容量保持率为 95.8%。研究表明，其优异的电化学性能主要是由于高比表面积、高导电性的碳基材料在电荷储存过程中具有加速电荷转移和促进反应动力学的动力。 MnO_2 与碳纳米纤维的紧密结合为电解质离子的吸附/解吸产生大量有效的活性中心，并为快速电子转移提供许多额外的界面面积。其独特的一维管状结构，电荷更容易沿轴向转移，空心结构有利于电解质离子的扩散。高度有序和分散的 MnO_2 具有良好的取向隧道，有利于离子的快速插入/提取，从而提高比电容。此外，还能够精确地调节内部电子或空位结构为提高单个活性中心的本征活性提供了途径。

Co_3O_4 理论上具有较高的比电容值，是极具潜力的电极材料^[126]。Abouali^[127]等利用静电纺丝结合高温碳化方法，将 CoO 纳米颗粒包裹在连续的 PAN 基碳纳米纤维中，其扫描电镜和透射电镜如图 5 所示。包裹在 PAN 基碳纳米纤维中的 Co_3O_4 周围形成的洋葱状石墨层，不仅改善了电极的电导率，而且阻止了 Co_3O_4 纳米粒子与碳纳米纤维的分离。将制备复合电极材料作为超级电容器的电极，经电化学测试表明，PAN 与 CoAc 的质量比为 4 : 3 时表现出最佳的电化学性能，在电流密度为 $1\text{A}/\text{g}$ 时，该电极材料表现出极高的比电容为 $586\text{F}/\text{g}$ ，在电流密度为 $2\text{A}/\text{g}$ 时，经过 2000 次充放电循环后其电容的保持率为初始的 74%。研究表明，该电极材料超高的比电容主要是由于 Co_3O_4 在 PAN 基碳纳米纤维基体中的均匀分散， Co_3O_4 提供的赝电容和 PAN 基碳纳米纤维提供双电层电容产生的协同效应所致。Li 等^[128]以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为原料合成了过渡金属 NiCo 碳酸盐氢氧化物电极材料，其结合非原位 X 射线吸收光谱(SXAS)和同步辐射 X 射线衍射(XRD)等，系统地研究了 NiCo 碳酸盐氢氧化物在循环伏安过程中的电子结构和几何结构的动态演变。首次揭示了在实际反应条件下，循环伏安循环初期 Co 离子的不可逆氧化还原诱导了 NiCo 碳酸盐氢氧化物纳米线的相变，形成了具有优异的高速储能能力的富氧空位的 NiCo 层状双氢氧化物纳米片。研究表明， NiCo 双氢氧化物纳米片中不饱和的 5 配位 Co 位具有最佳的氧化还原反应能垒。将其制备的电极材料经三电极电化学测试表明，该电极表现出较高的比电容和优异的循环稳定性。Sun 等^[129]将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 引入 PAN 溶液中，运用静电纺丝结合热处理的方法，成功地制备了具有高电化学性能的一维碳纳米纤维嵌入的非晶态 Co_3O_4 电极材料。将其作为超级电容器的电极材料，经电化学测试表明，该电极材料在电流密度为 $1\text{A}/\text{g}$ 时，表现出超高的比电容为 $1096\text{F}/\text{g}$ 。此外，在电流密度为 $5\text{A}/\text{g}$ 时，经 2500 次充放电循环后电容从初始的 $756\text{F}/\text{g}$ 降低为 $744\text{F}/\text{g}$ ，电容保持率高达 98.4%，而纯 PAN 电极材料，在相同的电流密度下，经 2500 次充放电循环后电容保持率仅为 71%，通过对比可以明显看出二者的差距。

研究认为，金属氧化物通常电子传输速率和电化学反应动力学速率较慢，导致电极材料的功率性能不佳，另外在储能过程中，容易造成体积膨胀，使得循环稳定性较差。金属氧化物复合 PAN 基碳纳米纤维后可以最大程度的发挥各自的优势，例如金属氧化物具有较高的氧化还原活性可以提供较高的赝电容，PAN

基碳纳米纤维具有良好的柔韧性和纳米级网状结构，其除了是金属氧化物的有效基体外，还能提供稳定的双电层电容。另外，金属氧化物在碳纳米纤维的保护下，体积变化往往有限，在充放电循环过程中，这金属氧化物的结构稳定性和电极材料的循环可逆性大幅度改善。PAN 基碳纳米纤维与金属氧化物复合既拥有较高的氧化还原活性、稳定性、导电性、柔韧性，又能构筑多级结构促进电子和离子的快速传输，降低与电解质的接触电阻，以上优势极大的利于高性能超级电容器的制备。然而，大部分金属氧化物成本较高，这也限制了其在超级电容器中的广泛应用。因此，寻求电化学性能良好、价格低廉的金属氧化物也是研究的关键。

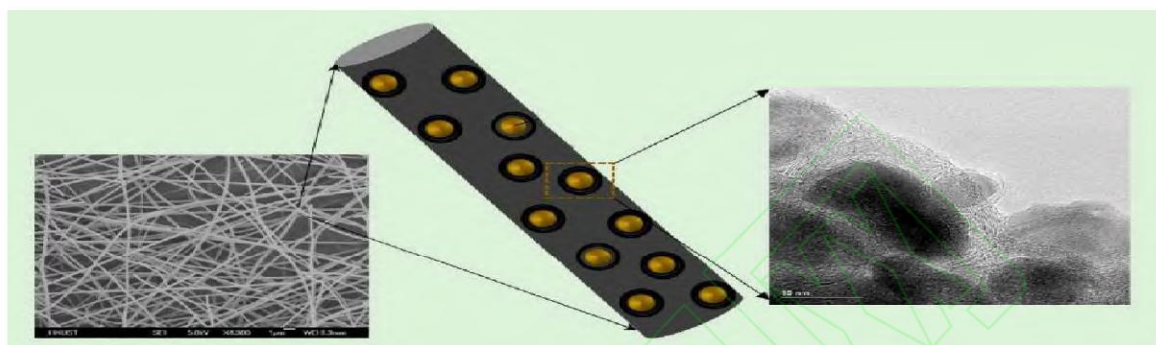


图 5 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PAN}$ 复合材料的 SEM 和 TEM 图像^[127]

3.3 导电聚合物复合 PAN 基碳纳米纤维电极

聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTH)等导电聚合物具有优异的导电性能，同时也能在氧化还原反应过程中储存较多电荷，是一种新型的具有高比电容的赝电容电极材料^[130-132]。然而在进行充放电的过程中，导电聚合物发生氧化-还原反应储存电荷时会引起体积变化，导致导电聚合物内部结构的破坏，极大的降低了超级电容器的循环稳定性和功率密度^[24,34]。另外，研究发现导电聚合物循环稳定性较差，将纯导电聚合物作为超级电容器的电极材料，经 1000 次充放电后电容保持率仅为初始电容的 70%^[133-135]。最后，导电聚合物还存在自身弹性不足、成纤能力较差等问题^[136]。导电聚合物复合 PAN 基碳纳米纤维电极材料，可以通过利用静电纺丝结合原位聚合、电化学沉积，气相沉积等获得，将其作为超级电容器的电极材料，除了可以轻松很弥补以上不足，还能使得电极材料具有理想的电化学性能^[137-138]。

Xue 等^[139]直接碳化电纺 PAN 基纳米纤维来制备交联结构的碳纳米纤维，与传统的碳纳米纤维制备方法相比，该方法避免了预氧化过程，并简化了形成交联结构的复杂参数。在碳纳米纤维的表面上涂覆 PANI，通过用水洗涤的方法来控制在 PAN 基碳纳米纤维上聚苯胺的负载量。聚苯胺作为导电聚合物提升了电极材料的导电性；另外，存在的交联结构在快速充放电过程中允许电子快速穿过整个结构电极。经电化学测试表明，PAN/PANI 复合电极材料在电流密度从 0.5A/g 增加到 800A/g 时表现出 49% 的优良倍率能力，远高于非交联结构的 PAN/PANI 复合电极材料 17% 倍率能力，在 10A/g 的电流密度下进行 10000 次充放电循环后，电容保持率为初始的 75.3%。Sun 等^[140]将电纺得到的 PAN 基纳米纤维，引入到含有 PANI 的溶液中，经预氧化和高温碳化后得到 PAN@PANI 复合电极，其合成过程如图 6 所示。该复合电极具有较高的表面积，快速的电子/离子传输动力和良好的机械柔韧性，同时 PANI 也是理想的富氮前体。将其作为超级

电容器的电极，经电化学测试表明，在电流密度 0.5A/g 时,比电容高达 275F/g，经过 10000 次充放电循环后其电容的保持率为初始的 95.3%。此外，还表现出较高的能量密度和功率密度分别为 8.9Wh/kg、2700W/kg。经研究表明，这些优异性能的实现可归因于精心设计的三维分层多孔结构、合适的氮掺杂、高比表面积、连续的传导途径，以及这些特征对 PAN 基碳纳米纤维与 PANI 复合电极的协同作用。

PANI、PPy、PTH 等是一类具有超高比电容的导电聚合物，PAN 基电纺纳米纤维用作导电聚合物的载体，将导电聚合物通过适当的方法涂覆在电纺纳米纤维的表面上，会产生显著的协同效应，其复合纳米纤维电极材料除了比表面积的增加、导电性提高之外，也实现了双层电容与赝电容的结合以及循环稳定性的改善。此外，导电聚合物形态结构控制困难的问题也得以解决。为此，导电聚合物复合 PAN 基碳纳米纤维电极，为高性能超级电容器电极材料的制备提供了无限可能。

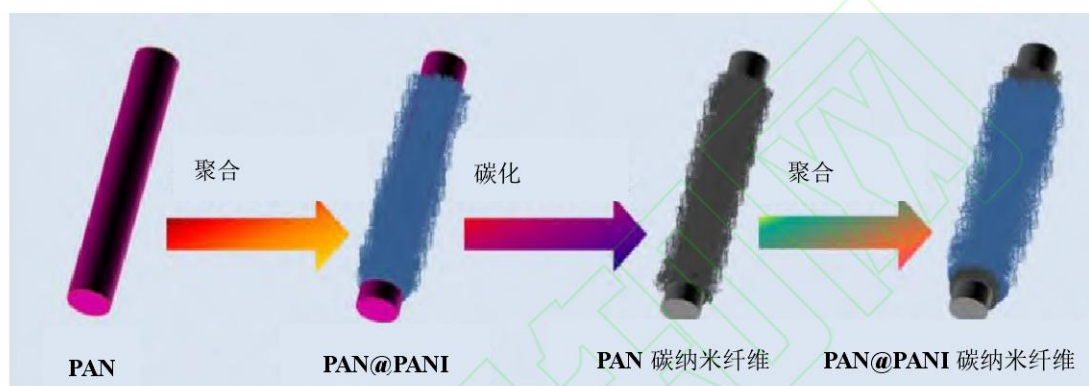


图 6 PAN/PANI 的复合电极制备原理图^[140]

4. 结语

PAN 因其成本低，可纺性好，产碳率高是最常用的碳纳米纤维的前驱体。经电纺制备的 PAN 基碳纳米纤维往往具有较大的比表面积、较高的机械强度、优异的纳米结构及良好的化学稳定性，在超级电容器中有广阔的应用前景。以 PAN 纳米纤维为基础，进行多方位电极材料的设计与合成是目前科研人员研究的热点。目前，对 PAN 基碳纳米纤维电极材料的电化学性能的改进方法主要集中在构造多孔结构、杂原子掺杂以及与三大电极材料复合等方面。多孔结构的 PAN 基碳纳米纤维因其高比表面积和丰富的孔隙结构，作为电极材料可以改善电子/离子的传输动力和提高碳纳米纤维对电解液的吸附/脱附能力；杂原子掺杂 PAN 基碳纳米纤维，不仅可以改变碳的表面极性和电子分布，提高材料的润湿性，还能实现双电层电容与赝电容的结合；PAN 基碳纳米纤维复合三大电极材料，能够充分发挥各组分的优势，弥补单一材料的不足，例如，与碳系材料复合可以提高导电性能和增加比容量，与导电聚合物和金属氧化物复合可以显著改善其循环稳定性。

目前，尽管相关研究取得巨大的研究进展。但依然存在着许多挑战。主要表现在：(1)静电纺丝技术制备纳米纤维的产率偏低，批量生产依旧是一个问题。(2)电极材料的微观和纳米结构的很难精确控制。(3)制备大部分的电极材料虽然整体具有相对良好的电化学性能，但是能量密度仍然很低。(4)大部分金属氧化物

成本较高,这也限制了与金属氧化物相关的电极材料在超级电容器中的广泛应用。(5)电纺纤维电极材料的电化学性能和机械性能与实际应用要求比还有一定差距。为了获得得更好性能的 PAN 基电极材料,以后的研究中应考虑以下几点:(1)获得适合规模化生产相关设备,实现能够连续、稳定、大量生产高性能的纳米纤维。(2)进一步研究相关原理、探索适宜参数条件、优化相关工艺、结合纺丝经验等,尽可能确保射流的稳定性和纳米结构的精确控制。(3)可以选择与 MOFs、COFs、MXene、金属氮化物、多组分金属氧化物及其一些高性能聚合物等进行复合,充分协同发挥各组分的优势,弥补自身的局限,进一步提高电极材料的综合性能,尤其是能量密度的提高。(4)将赝电容材料和双电层材料进行匹配构建不对称电容器,通过提升整个体系的电位窗口,在不牺牲功率密度及周期寿命的前提下达到提高能量密度的目的。(5)不断寻找甚至合成电化学性能良好、价格低廉的金属氧化物电极材料,替代一些价格昂贵的金属氧化物,使得金属氧化物复合 PAN 基碳纳米纤维电极可以在超级电容器中广泛应用。(6)设计并合成能够大幅改善电极材料比电容、倍率性能、循环稳定性的纳米结构材料,如管套管结构、纳米带、交联结构和中空多孔等。(7)探索与结合机械性能好的组分来增强材料的机械性能。(8)不断深入研究其它电极材料与 PAN 基碳纳米纤维复合电极的协同作用机制,为高性能复合电极材料的制备提供理论基础。

参考文献

- [1] SHEN L, YU L, YU X Y, et al. Self-templated formation of uniform NiCo_2O_4 hollow spheres with complex interior structures for lithium-ion batteries and supercapacitors [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015,54(6):1868-1872.
- [2] DING J, WANG H, LI Z, et al. Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy-power rivals lithium ion capacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015,8(3):941-955.
- [3] 杨乐, 余金河, 付蓉, 等. 超级电容器用 solvent-in-salt 型电解液的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 71 (6): 2457-2465.
YANG Le, YU Jinhe, FU Rong, et al. Research progress of solvent-in-salt electrolyte for supercapacitor[J]. *Chem Ind & Eng Prog*, 2020, 71 (6): 2457-2465.
- [4] LI L, ZHANG M, ZHANG X, et al. New Ti_3C_2 aerogel as promising negative electrode materials for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2017,364:234-241.
- [5] ZHANG S, ZHU J, QING Y, et al. Ultramicroporous carbons puzzled by graphene quantum dots: Integrated high gravimetric, volumetric, and areal capacitances for supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28(52):223-230.
- [6] YAN J, WANG Q, WEI T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014,4(4):43-49.
- [7] XIONG G, MENG C, REIFENBERGER R G, et al. A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014,26(1):30-51.
- [8] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors [J]. *Nature Energy*, 2016,1:1-10.
- [9] HE G, SONG Y, CHEN S, et al. Porous carbon nanofiber mats from electrospun polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate composite nanofibers for supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2018,53(13):9721-9730.
- [10] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014,7(5):1597-1614.
- [11] IKE IS, SIGALAS I, IYUKE S. Understanding performance limitation and suppression of leakage current or self-discharge in electrochemical capacitors: A review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016,18(2):661-680.

- [12] MAJURNDAR D, MANDAL M, BHATTACHARYA SK. V_2O_5 and its carbon-based nanocomposites for supercapacitor applications [J]. *Chemelectrochem*, 2019,6(6):1623-1648.
- [13] CHEN Z-X, LU H-B. Overview of graphene/polyaniline composite for high-performance supercapacitor [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013,34(9):2020-2033.
- [14] WU N, LOW J, LIU T, et al. Hierarchical hollow cages of Mn-Co layered double hydroxide as supercapacitor electrode materials [J]. *Applied Surface Science*, 2017,413:35-40.
- [15] LI Y, CAO L, QIAO L, et al. Ni-Co sulfide nanowires on nickel foam with ultrahigh capacitance for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,2(18):6540-6548.
- [16] LIN L Y, NING H M, SONG S F, et al. Flexible electrochemical energy storage: The role of composite materials [J]. *Composites Science and Technology*, 2020,192(19):DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108102.
- [17] YANG H Q, KOU S Q. Recent advances of flexible electrospun nanofibers-based electrodes for electrochemical supercapacitors: A minireview [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019,14(8):7811-7831.
- [18] NIE G D, ZHU Y, TIAN D, et al. Research progress in the electrospun nanofiber. Based supercapacitor electrode materials [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018,39(7):1349-1363.
- [19] GUPTA R, KUMAR R, SHARMA A, et al. Novel Cu-carbon nanofiber composites for the counter electrodes of dye-sensitized solar cells [J]. *International Journal of Energy Research*, 2015,39(5):668-680.
- [20] MOHAMED ISMAIL M, HEMAANANDHAN S, MANI D, et al. Facile preparation of Mn_3O_4 /rGO hybrid nanocomposite by sol-gel in situ reduction method with enhanced energy storage performance for supercapacitor applications [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2020,93(3):703-713.
- [21] GAN Y, WANG C, CHEN X, et al. High conductivity $Ni_{12}P_5$ nanowires as high-rate electrode material for battery-supercapacitor hybrid devices [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,392: DOI: 10.1016/j.cej.2019.123661.
- [22] TIAN D, LU X F, NIE G D, et al. Direct growth of $NiMnO$ nanosheets on flexible electrospun carbon nanofibers for high performance supercapacitor applications [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018,5(3):635-642.
- [23] Tian D, Lu X F, Nie G D, et al. Growth of polyaniline thorns on hybrid electrospun CNFs with nickel nanoparticles and graphene nanosheets as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2018,458:389-396.
- [24] LU X F, WANG C, FAVIER F, et al. Electrospun nanomaterials for supercapacitor electrodes: Designed architectures and electrochemical performance [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017,7(2):43-52.
- [25] PATIL J V, MALI S S, KAMBLE A S, et al. Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach [J]. *Applied Surface Science*, 2017,423:641-674.
- [26] YANGKAPSEUNG. Electrospun metal oxide/carbon nanofiber composite electrode for supercapacitor application [J]. *Applied Chemistry for Engineering*, 2015,26(3):239-246.
- [27] WU YZ, BOBBA CVR, RAMAKRISHNA S. Research and application of carbon nanofiber and nanocomposites via electrospinning technique in energy conversion systems [J]. *Current Organic Chemistry*, 2013,17(13):1411-1423.
- [28] WANG X, ZHANG W, CHEN M Z, et al. Electrospun enzymatic hydrolysis lignin-based carbon nanofibers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance [J]. *Polymers*, 2018,10(12):14-22.
- [29] HE G H, SONG Y H, CHEN S L, et al. Porous carbon nanofiber mats from electrospun polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate composite nanofibers for supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2018,53(13):9721-9730.
- [30] ZUSSMAN E, CHEN X, DING W, et al. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers [J]. *Carbon*, 2005,43(10):2175-2185.
- [31] YAN J, DONG K, ZHANG Y, et al. Multifunctional flexible membranes from sponge-like porous carbon nanofibers with high

- conductivity [J]. *Nature Communications*, 2019,10: 5584-5593.
- [32] ABOAGYE A, LIU Y Y, RYAN J G, et al. Hierarchical carbon composite nanofibrous electrode material for high-performance aqueous supercapacitors [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018,214:557-563.
 - [33] TAN Y T, LIN D S, LIU C, et al. Carbon nanofibers prepared by electrospinning accompanied with phase-separation method for supercapacitors: Effect of thermal treatment temperature [J]. *Journal of Materials Research*,2018,33(9):1120-1130.
 - [34] TIAN D, LU X F, LI W M, et al. Research on electrospun nanofiber-based binder-free electrode materials for supercapacitors [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020,36(2):2-16.
 - [35] PANI T K, SAHOO B B, SUNDARAY B. Carbon electrodes derived from polyacrylonitrile-polyethylene glycol blend for high-performance supercapacitor [J]. *Materials Research Express*, 2019,6(12): DOI: 10.1088/2053-1591/ab59e7.
 - [36] SHILPA, SHARMA A. Free standing hollow carbon nanofiber mats for supercapacitor electrodes [J]. *RSC Advances*, 2016,6(82):78528-78537.
 - [37] MA C, CHEN J N, FAN Q C, et al. Preparation and one-step activation of nanoporous ultrafine carbon fibers derived from polyacrylonitrile/cellulose blend for used as supercapacitor electrode [J]. *Journal of Materials Science*, 2018,53(6):4527-4539.,
 - [38] HE T S, YU X D, BAI T J, et al. Porous carbon nanofibers derived from PAA-PVP electrospun fibers for supercapacitor [J]. *Ionics*: 2020,26(8):4103-4111.
 - [39] HE T S, FU Y R, MENG X L, et al. A novel strategy for the high performance supercapacitor based on polyacrylonitrile-derived porous nanofibers as electrode and separator in ionic liquid electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2018,282:97-104.
 - [40] HE T S, SU Q Y, Yildiz Z, et al. Ultrafine carbon fibers with hollow-porous multilayered structure for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,222:1120-1127.
 - [41] AN G H, KOO B R, AHN H J. Activated mesoporous carbon nanofibers fabricated using water etching-assisted templating for high-performance electrochemical capacitors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016,18(9):6587-6594.
 - [42] ZAINAB G, BABAR A A, ALI N, et al. Electrospun carbon nanofibers with multi-aperture/opening porous hierarchical structure for efficient CO₂ adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020,561:659-667.
 - [43] ABEYKOON N C, BONSO J S, FERRARIS J P. Supercapacitor performance of carbon nanofiber electrodes derived from immiscible PAN/PMMA polymer blends [J]. *RSC Advances*, 2015,5(26):19865-19873.
 - [44] JOH H I, SONG H K, LEE C H, et al. Preparation of porous carbon nanofibers derived from graphene oxide/polyacrylonitrile composites as electrochemical electrode materials [J]. *Carbon*, 2014,70:308-312.
 - [45] GOPALAKRISHNAN A, SAHATIYA P, BADHULIKA S. Template-assisted electrospinning of bubbled carbon nanofibers as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Chemelectrochem*, 2017,5:531-539
 - [46] FAN Q, MA C, WU L, et al. Preparation of cellulose acetate derived carbon nanofibers by ZnCl₂ activation as a supercapacitor electrode [J]. *RSC Advances*, 2019,9(12):6419-6428.
 - [47] GOPALAKRISHNAN A, SAHATIYA P, BADHULIKA S. Template-assisted electrospinning of bubbled carbon nanofibers as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Chemelectrochem*, 2018,5(3):531-539.
 - [48] ZHOU D, DONG Y, CUI L R, et al. Synthesis of porous carbon/silica nanostructured microfiber with ultrahigh surface area [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014,16(12):1-9.
 - [49] JIANG Q, PANG X, GENG S, et al. Simultaneous cross-linking and pore-forming electrospun carbon nanofibers towards high capacitive performance [J]. *Applied Surface Science*, 2019,479:128-136.
 - [50] ZHANG L J, JIANG Y Z, WANG L W, et al. Hierarchical porous carbon nanofibers as binder-free electrode for high-performance supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,196:189-196.

- [51] FAN L, YANG L, NI X, et al. Nitrogen-enriched meso-macroporous carbon fiber network as a binder-free flexible electrode for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2016,107:629-637.
- [52] LI Z, ZHANG J W, YU L G, et al. Electrospun porous nanofibers for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Science*, 2017,52(11):6173-6195.
- [53] KIM C H, YANG C M, KIM Y A, et al. Pore engineering of nanoporous carbon nanofibers toward enhanced supercapacitor performance [J]. *Applied Surface Science*, 2019,497: DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143693.
- [54] PERANANTHAN S, BONSO J S, FERRARIS J P. Supercapacitors utilizing electrodes derived from polyacrylonitrile fibers incorporating tetramethylammonium oxalate as a porogen [J]. *Carbon*, 2016,106:20-27.
- [55] ABEYKOON N C, GARCIA V, JAYAWICKRAMAGE R A, et al. Novel binder-free electrode materials for supercapacitors utilizing high surface area carbon nanofibers derived from immiscible polymer blends of PBI/6FDA-DAM: Daba [J]. *RSC Advances*, 2017,7(34):20947-20959.
- [56] KIM C, YANG K S. Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning [J]. *Applied Physics Letters*, 2003,83(6):1216-1218.
- [57] MA C, WANG R, XIE Z, et al. Preparation and molten salt-assisted KOH activation of porous carbon nanofibers for use as supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017,24(6):1437-1445.
- [58] MA C, LI Y, SHI J, et al. High-performance supercapacitor electrodes based on porous flexible carbon nanofiber paper treated by surface chemical etching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,249:216-225.
- [59] LIU Y, LIU Q, LIN W, et al. Advanced supercapacitors based on porous hollow carbon nanofiber electrodes with high specific capacitance and large energy density [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020,12(4):4777-4786.
- [60] LI X, TIAN X, YANG T, et al. Coal liquefaction residues based carbon nanofibers film prepared by electrospinning: An effective approach to coal waste management [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019,7(6):5742-5750.
- [61] LILLO-RODENAS MA, CAZORLA-AMOROS D, LINARES-SOLANO A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH - an insight into the chemical activation mechanism [J]. *Carbon*, 2003,41(2):267-275.
- [62] RAYMUNDO-PINERO E, AZAIS P, CACCIAGUERRA T, et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation [J]. *Carbon*, 2005,43(4):786-795.
- [63] YOON S H, LIM S, SONG Y, Et al. KOH activation of carbon nanofibers [J]. *Carbon*, 2004,42(8):1723-1729.
- [64] Azargohar R, Dalai A K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008,110(3):413-421.
- [65] LI Q. Preparation of biomass activated carbon by steam activation [J]. *Journal of Southeast University*, 2009,39(5):1008-1011.
- [66] SHI G F, LIU C, WANG G Y, et al. Preparation and electrochemical performance of electrospun biomass-based activated carbon nanofibers [J]. *Ionics*, 2019,25(4):1805-1812.
- [67] HEO Y J, LEE H I, LEE J W, et al. Optimization of the pore structure of PAN-based carbon fibers for enhanced supercapacitor performances via electrospinning [J]. *Composites Part B-Engineering*, 2019,161:10-17.
- [68] QIAN W, LI X, ZHU X, et al. Preparation of activated carbon nanofibers using degradative solvent extraction products obtained from low-rank coal and their utilization in supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2020,10(14):8172-8180.
- [69] JAYAWICKRAMAGE RAP, BALKUS K J, FERRARIS J P. Binder free carbon nanofiber electrodes derived from polyacrylonitrile-lignin blends for high performance supercapacitors [J]. *Nanotechnology*, 2019,30(35):9-18.
- [70] KIM C H, YANG C M, KIM Y A, et al. Pore engineering of nanoporous carbon nanofibers toward enhanced supercapacitor performance [J]. *Applied Surface Science*, 2019,497:8-16.

- [71] YANG T, LI R, LONG X, et al. Nitrogen and sulphur-functionalized multiple graphene aerogel for supercapacitors with excellent electrochemical performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,187:143-152.
- [72] LIU D, YU S, SHEN Y, et al. Polyaniline coated boron doped biomass derived porous carbon composites for supercapacitor electrode materials [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015,54(50):12570-12579.
- [73] LI R, HU Z, SHAO X, et al. Large scale synthesis of nico layered double hydroxides for superior asymmetric electrochemical capacitor [J]. *Scientific Reports*, 2016,6:18737-18745.
- [74] DOU S, HUANG X, MA Z, et al. A simple approach to the synthesis of bcn graphene with high capacitance [J]. *Nanotechnology*, 2015,26(4): DOI: 10.1088/0957-4484/26/4/045402.
- [75] LIU Y, ZHANG Z, FANG Y, et al. Ir-driven strong plasmonic-coupling on ag nanorices/W₁₈O₄₉ nanowires heterostructures for photo/thermal synergistic enhancement of H₂ evolution from ammonia borane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,252:164-173.
- [76] WANG C, QIU F, DENG H, et al. Study on the aqueous hybrid supercapacitor based on carbon-coated NaTi₂(PO₄)₃ and activated carbon electrode materials [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017,75(2):241-246.
- [77] LIN T, CHEN IW, LIU F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage [J]. *Science*, 2015,350(6267):1508-1513.
- [78] WANG K, LI L, ZHANG T, et al. Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability [J]. *Energy*, 2014,70:612-617.
- [79] XIN G, WANG Y, JIA S, et al. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon from polyaniline with an template for high-performance supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2017,422:654-660.
- [80] MONDAL AK, KRETSCHMER K, ZHAO Y, et al. Naturally nitrogen doped porous carbon derived from waste shrimp shells for high-performance lithium ion batteries and supercapacitors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017,246:72-80.
- [81] NA W, JUN J, PARK J W, et al. Highly porous carbon nanofibers Co-doped with fluorine and nitrogen for outstanding supercapacitor performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5(33):17379-17387.
- [82] CAI J, NIU H, LI Z, et al. High-performance supercapacitor electrode materials from cellulose-derived carbon nanofibers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(27):14946-14953.
- [83] RAMAKRISHNAN P, SHANMUGAM S. Nitrogen-doped porous multi-nano-channel nanocarbons for use in high-performance supercapacitor applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016,4(4):2439-2448.
- [84] BIANCO G V, LOSURDO M, GIANREGGARIO M M, et al. Exploring and rationalising effective N-doping of large area cvd-graphene by NH₃ [J]. *physical chemistry chemical physics*, 2014,16(8):3632-3639.
- [85] LI M, XUE J. Integrated synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon from melamine resins with superior performance in supercapacitors [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014,118(5):2507-2517.
- [86] GUO H-L, SU P, KANG X, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1(6):2248-2255.
- [87] HAN J, XU G, DING B, et al. Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,2(15):5352-5357.
- [88] LUO W, WANG B, HERON C G, et al. Pyrolysis of cellulose under ammonia leads to nitrogen-doped nanoporous carbon generated through methane formation [J]. *Nano Letters*, 2014,14(4):2225-2229.
- [89] SHI Q, ZHANG R, LU Y, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbons based on cyanamide as the dopant for supercapacitor [J]. *Carbon*, 2015,84:335-346.
- [90] JIANG Q, LIU M, SHAO C, et al. Nitrogen doping polyvinylpyrrolidone-based carbon nanofibers via pyrolysis of g-C₃N₄ with

- tunable chemical states and capacitive energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2020,330: DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135212.
- [91] YAN S, TANG C, ZHANG H, et al. Free-standing cross-linked activated carbon nanofibers with nitrogen functionality for high-performance supercapacitors [J]. *Nanotechnology*, 2020,31(2): DOI: 10.1088/1361-6528/ab4536.
- [92] LU J J, YING Z R, LIU X D, et al. Preparation of cross-linked porous carbon nanofiber networks by electrospinning method and their electrochemical capacitive behaviors [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015,31(11):2099-2108.
- [93] XU Q, YU X, LIANG Q, et al. Nitrogen-doped hollow activated carbon nanofibers as high performance supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015,739:84-88.
- [94] ZHAO L, QIU Y, YU J, et al. Carbon nanofibers with radially grown graphene sheets derived from electrospinning for aqueous supercapacitors with high working voltage and energy density [J]. *Nanoscale*, 2013,5(11):4902-4909.
- [95] ZHANG L F, ABOAGYE A, KELKAR A, et al. A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications [J]. *Journal of Materials Science*, 2014,49(2):463-480.
- [96] NATARAJ S K, YANG K S, AMINABHAVI T M. Polyacrylonitrile-based nanofibers a state of the art review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012,37(3):487-513.
- [97] HOSSEINI SR, GHASEMI S, VANDAT Y. The effect of electro-polymerization method on supercapacitive properties of poly (o-anisidine)/CNT nanocomposites [J]. *Synthetic Metals*, 2018,246:16-22.
- [98] YILMAZ M, HSU S H, RAINA S, et al. Integrated photocapacitors based on dye-sensitized TiO₂/FTO as photoanode and MnO₂ coated micro-array cnts as supercapacitor counter electrode with BF₄ electrolyte [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2018,10(6): DOI: 10.1063/1.5050038 .[99] WANG X, ZHANG W, CHEN M, et al. Electrospun enzymatic hydrolysis lignin-based carbon nanofibers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance [J]. *Polymers*, 2018,10(12):1306-1320.
- [100] LAI C, ZHOU Z, ZHANG L, et al. Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2014,247:134-141.
- [101] TIAN D, LU X, LI W, et al. Research on electrospun nanofiber-based binder-free electrode materials for supercapacitors [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020,36(2): DOI: 10.3866/PKU.WHXB201904056.
- [102] KIM S Y, YANG K, KIM B H. Enhanced electrical capacitance of heteroatom-decorated nanoporous carbon nanofiber composites containing graphene [J]. *Electrochimica Acta*, 2014,137:781-788.
- [103] DAI Z, REN P G, AN Y L, et al. Nitrogen-sulphur Co-doped graphenes modified electrospun lignin/polyacrylonitrile-based carbon nanofiber as high performance supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2019,437: DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226937.
- [104] SHI H H, JANG S, UGALDE A R, et al. Hierarchically structured nitrogen-doped multi-layer reduced graphene oxide for flexible intercalated supercapacitor electrodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020,3(1)987-997.
- [105] ZHOU Z, WU X F. Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization [J]. *Journal of Power Sources*, 2013,222(15):410-416.
- [106] ZHOU Z, WU X F, FONG H. Electrospun carbon nanofibers surface-grafted with vapor-grown carbon nanotubes as hierarchical electrodes for supercapacitors [J]. *Applied Physics Letters*, 2012,100(2):411-422.
- [107] ZHAO J S, TIAN Y, LIU A F, et al. The NiO electrode materials in electrochemical capacitor: A review [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019,96:78-90.
- [108] BLACHOWICZ T, EHLMANN A. Recent developments in electrospun ZnO nanofibers: A short review [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2020,15:66-72.
- [109] JIANG J, LI Y Y, LIU J P, et al. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy

- storage [J]. *Advanced Materials*, 2012,24(38):5166-5180.
- [110] WU Z, LI L, YAN J M, et al. Materials design and system construction for conventional and new-concept supercapacitors [J]. *Advanced Science*, 2017,4(6):1-48.
- [111] JIANG J, LI Y, LIU J, et al. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2012,24(38):5166-5180.
- [112] CHANG D R, HEO G S. Fabrication and electrochemical characterization of carbon nanofibers by electrospinning with various MnO_2 contents [J]. *E-Polymers*, 2011,7:175-183.
- [113] WANG J G, YANG Y, HUANG Z H, et al. A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon- MnO_2 nanofiber electrodes [J]. *Carbon*, 2013,61:190-199.
- [114] CHEN I L, CHEN T Y, WEI Y C, et al. Capacitive performance enhancements of RuO_2 nanocrystals through manipulation of preferential orientation growth originated from the synergy of pluronic F127 trapping and annealing [J]. *Nanoscale*, 2014,6(5):2861-2871.
- [115] LEE H, KIM Y J, LEE D J, et al. Directly grown Co_3O_4 nanowire arrays on ni-foam: Structural effects of carbon-free and binder-free cathodes for lithium-oxygen batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,2(30):11891-11898.
- [116] ZHAO L, YU J, LI W, et al. Honeycomb porous MnO_2 nanofibers assembled from radially grown nanosheets for aqueous supercapacitors with high working voltage and energy density [J]. *Nano Energy*, 2014,4:39-48.
- [117] SUGIMOTO W, YOKOSHIMA K, MURAKAMI Y, et al. Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides [J]. *Electrochimica Acta*, 2006,52(4):1742-1748.
- [118] KIM B H, KIM C H, LEE D G. Mesopore-enriched activated carbon nanofiber web containing RuO_2 as electrode material for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016,760:64-70.
- [119] JUN Y R, KIM B H. Effects of heat treatment on the hierarchical porous structure and electro-capacitive properties of RuO_2 /activated carbon nanofiber composites [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016,37(11):1820-1826.
- [120] CHOUDHURY A, KIM J H, YANG K S, et al. Facile synthesis of self-standing binder-free vanadium pentoxide-carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,213:400-407.
- [121] LI L, PENG S, WU H B, et al. A flexible quasi-solid-state asymmetric electrochemical capacitor based on hierarchical porous V_2O_5 nanosheets on carbon nanofibers [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015,5(17): 753-762 .
- [122] GUO W, YU C, Li S, et al. Strategies and insights towards the intrinsic capacitive properties of MnO_2 for supercapacitors: Challenges and perspectives [J]. *Nano Energy*, 2019,57:459-472.
- [123] JEONG J H, KIM B H. Synergistic effects of pitch and poly(methyl methacrylate) on the morphological and capacitive properties of MnO_2 /carbon nanofiber composites [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018,809:130-135.
- [124] LEE D G, KIM J H, KIM B H. Hierarchical porous MnO_2 /carbon nanofiber composites with hollow cores for high-performance supercapacitor electrodes: Effect of poly(methyl methacrylate) concentration [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,200:174-181.
- [125] HAN N K, CHOI Y C, PARK D U, et al. Core-shell type composites based on polyimide-derived carbon nanofibers and manganese dioxide for self-standing and binder-free supercapacitor electrode applications [J]. *Compos Sci Technol*, 2020,196: DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108212
- [126] KIM S G, JUN J, KIM Y K, et al. Facile synthesis of Co_3O_4 -incorporated multichannel carbon nanofibers for electrochemical applications [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020,12(18):20613-20622.
- [127] ABOUALI S, GARAKANI M A, ZHANG B, et al. Electrospun carbon nanofibers with in situ encapsulated Co_3O_4 nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(24):13503-13511.
- [128] LI S, ZHANG Y, LIU N, et al. Operando revealing dynamic reconstruction of nico carbonate hydroxide for high-rate energy

- storage [J]. *Joule*, 2020,4(3):673-687.[129] SUN X W, LI C P, HUANG G F, et al. Preparation of amorphous cobalt/carbon nanofibers composite as binder-free and conductive-free electrode materials for high supercapacitor [J]. *Journal of Materials Science-Materials In Electronics*, 2017,28(17):12448-12457.
- [130] LU C, CHEN X. Electrospun polyaniline nanofiber networks toward high-performance flexible supercapacitors [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019,4(11): DOI: 10.1002/admt.201900564.
- [131] ABDAL M, Edris N, Kulandaivalu S, et al. Supercapacitor with superior electrochemical properties derived from symmetrical manganese oxide-carbon fiber coated with polypyrrole [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018,43(36):17328-17337.
- [132] IBANEZ MARIN F, MORALES-VERDEJO C, CAMARADA M B. Composites of electrochemically reduced graphene oxide and polythiophene and their application in supercapacitors [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017,12(12):11546-11555.
- [133] TAO R, NING H, FANG Z, et al. Homogeneous surface profiles of inkjet-printed silver nanoparticle films by regulating their drying microenvironment [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017,121(16):8992-8998.
- [134] KIM M, LEE C, JANG J. Fabrication of highly flexible, scalable, and highperformance supercapacitors using polyaniline/reduced graphene oxide film with enhanced electrical conductivity and crystallinity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014,24(17):2489-2499.
- [135] YANG C, SHEN J, WANG C, et al. All-solid-state asymmetric supercapacitor based on reduced graphene oxide/carbon nanotube and carbon fiber paper/polypyrrole electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,2(5):1458-1464.
- [136] JALIL N A, ABDAL M, AZMAN NHN, et al. Polyaniline and manganese oxide decorated on carbon nanofibers as a superior electrode material for supercapacitor [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020,867: DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114188.
- [137] MAO X W, HATTON T A, RUTLEDGE G C. A review of electrospun carbon fibers as electrode materials for energy storage [J]. *Current Organic Chemistry*, 2013,17(13):1390-1401.
- [138] CHEN S L, HE S J, HOU H Q. Electrospinning technology for applications in supercapacitors [J]. *Current Organic Chemistry*, 2013,17(13):1402-1410.
- [139] XUE G, ZHONG J, CHENG Y, et al. Facile fabrication of cross-linked carbon nanofiber via directly carbonizing electrospun polyacrylonitrile nanofiber as high performance scaffold for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,215:29-35.
- [140] SUN H, LI S, SHEN Y, et al. Integrated structural design of polyaniline-modified nitrogen-doped hierarchical porous carbon nanofibers as binder-free electrodes toward all-solid-state flexible supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2020,501: DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144001.