文章编号:1674-2869(2025)02-0167-07

# 聚酰亚胺/活性炭复合材料的制备及其电化学性能

徐可昕,祝 洋,徐 雪,黄华波*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要**:通过苝-3,4,9,10-四羧酸二酐与尿素在*N*,*N*-二甲基甲酰胺中的缩聚反应制得聚酰胺酸(PAA),然后将PAA与活性炭(AC)混合并进行热处理,最终获得聚酰亚胺/活性炭(PI/AC)复合材料。通过红外光谱和X射线衍射分析证实,AC不会影响PI的化学结构与排列方式。场发射扫描电子显微镜观察表明,PI/AC具有珊瑚状的三维结构,且AC颗粒均匀地分布在复合体系中。利用循环伏安、交流阻抗和恒电流充放电测试对复合材料的电化学性能进行了研究,结果表明,PI/AC复合材料在0.5 A·g$^{-1}$电流密度下的比电容为485 F·g$^{-1}$,显著高于PI(368 F·g$^{-1}$)和AC(275 F·g$^{-1}$),这得益于其均衡的电子/离子传导性。此外,PI/AC在1 000次充放电循环后电容保持率为81.3%,显示出优异的循环稳定性。PI/AC复合电极材料可以有效激发PI与AC的协同效应,获得理想的电化学性能。

**关键词**:聚酰亚胺;活性炭;复合电极材料;超级电容器
**中图分类号**:O633 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202408016

# Preparation and electrochemical properties of polyimide/activated carbon composites

*XU Kexin*, *ZHU Yang*, *XU Xue*, *HUANG Huabo**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract**: Polyamide acid (PAA) was synthesized via a polycondensation reaction of perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride and urea in *N*, *N*-dimethylformamide. Then, PAA was mixed with activated carbon (AC) and thermally treated to give the polyimide/activated carbon (PI/AC) composite material. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction analyses confirmed that AC does not affect the chemical structure and arrangement of PI. Field emission scanning electron microscopy revealed that PI/AC exhibits a coral-like three-dimensional structure with uniformly distributed AC particles. The electrochemical performance of the composite material was investigated using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and galvanostatic charge-discharge tests. The results showed that the specific capacitance of the PI/AC composite at a current density of 0.5 A·g$^{-1}$ is 485 F·g$^{-1}$, significantly higher than that of PI (368 F·g$^{-1}$) and AC (275 F·g$^{-1}$). This is attributed to its balanced electron/ion conductivity. Additionally, the PI/AC composite retained 81.3% of its capacitance after 1 000 charge-discharge cycles, demonstrating excellent cycling stability. This study confirmed that the PI/AC composite electrode material effectively harnesses the synergistic effects of PI and AC, achieving ideal electrochemical performance.

**Keywords**: polyimide; activated carbon; composite electrode materials; supercapacitor

**收稿日期**:2024-08-16
**基金项目**:国家自然科学基金(51602230)
**作者简介**:徐可昕,硕士研究生。Email:13596119794@163.com
***通信作者**:黄华波,博士,副教授。Email:hbhuang@wit.edu.cn
**引文格式**:徐可昕,祝洋,徐雪,等. 聚酰亚胺/活性炭复合材料的制备及其电化学性能[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(2):167-173.

近年来，全球的经济正在快速地发展，并带来了日益严重的环境及能源问题。因此，能量存储设备，如二次电池和超级电容器等，成为当前的热点研究领域[1]。二次电池（如锂电池等）具有较高的能量密度，但由于功率密度较低、充放电时间长以及大量使用有机电解液带来的环境污染与安全问题，使其应用与发展受到了一定限制[2]。超级电容器作为新型的储能器件，具有功率密度高、充放电速度快、循环寿命长、制备成本低等优点，并已在风力发电、轨道电车以及混合动力汽车等领域得到了很好的应用。目前，超级电容器研究领域存在的核心挑战是开发具有高比电容的电极材料[3]。目前商品化程度最高的超级电容器电极材料是双电层电容型的碳材料，由于碳材料只能通过载流子在电极材料的表面的物理吸附/脱附行为产生储能效应，故其比电容还不甚理想。另一类具有发展潜力的电极材料是赝电容型电极材料，其可以在电极材料表面或体相内发生高度可逆的化学氧化/还原反应，故一般比电容较高。目前报道的赝电容型电极材料主要为过渡金属氧化物，如镍系、钌系、钴系、锰系、钒系等氧化物[3-4]。然而，它们一般存在价格贵、合成工艺复杂等问题。此外，由于这些无机电极材料均来源于天然矿物，未来的过度开采也会造成资源短缺与环境破坏等严重后果。因此，有必要开发具有资源可持续性、环境友好性、结构多样性的有机电极材料[5]。聚酰亚胺（polyimide，PI）具有较高的能量密度，被认为是具有发展潜力的有机电极材料。这是因为其亚胺羰基能够在充放电过程中发生可逆的氧化/还原反应，从而实现较高的能量密度。同时，它还具有质量轻、氧化还原性稳定、能多电子反应和易制备等优点[6-7]。Haldar等[8]将具有氧化还原活性的PI共价有机框架与聚吡咯复合，获得了一种具有高能量密度（145 μW·h·cm$^{-2}$）的超级电容器电极材料。Huang等[9]制备了具有三维多孔纳米结构的PI/聚苯胺复合电极材料，并利用PI中的C═O基团与聚苯胺中的═N—基团之间的协同作用，实现了优异的电化学性能。但PI为电子绝缘体，其较差的导电性严重限制了电极材料电化学性能的发挥[10]。将PI与碳材料（如石墨烯和碳纳米管等）结合制备PI/碳纳米复合材料，可以赋予电极材料良好导电性，提升其电化学性能，但较高的价格及较复杂的制备工艺一定程度地制约了其大规模的生产和应用。

基于活性炭（activated carbon，AC）具有商业化程度高、价格低、比表面积大、导电性好等优点，本文提出了PI/AC复合电极材料：首先合成聚酰胺酸（polyamide acid，PAA）溶液，然后加入AC，并通过热处理得到PI/AC。在该复合材料体系中，PI通过活性羰基赋予电极材料较高的电化学氧化/还原活性（赝电容储能特性）；均匀分散的AC除了可以改善电极材料的导电性，促进PI释放理想的赝电容，还可以通过自身固有的双电层电容特性进一步提高电极材料的化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

苝-3,4,9,10-四羧酸二酐（perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride，PTCDA）（上海阿拉丁生化科技有限公司），尿素（上海阿拉丁生化科技有限公司），*N*,*N*-二甲基甲酰胺（*N*,*N*-dimethylformamide，DMF）（上海国药集团化学试剂有限公司），AC（福州益环碳素有限公司）。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 PI/AC复合材料的制备

将等物质的量的PTCDA（0.867 g）和尿素（0.133 g）依次加入20 mL的DMF中，磁力搅拌反应24 h，得到PAA溶液。将1 g的AC加入PAA溶液中，磁力搅拌使其混合均匀。然后，利用大量的无水乙醇析出中间产物聚酰胺酸/活性炭（polyamide acid/active carbon，PAA/AC）复合材料，抽滤，并用无水乙醇洗涤数次（直至洗涤液澄清），烘干。将PAA/AC放入坩埚中，并置于管式炉中，在氩气保护下，300 ℃热处理8 h，得到PI/AC复合材料。为便于对比，采用上述相同的方法制备了不含AC的纯PI粉末。

### 1.3 表 征

傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR）：将粉末样品与KBr混合后压制成薄片（5 MPa，2 min），并使用Thermo Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪分析产物成分。X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）分析：使用德国Brucker公司的D8ADVANCE型XRD对样品进行测试，分析样品的晶体结构。场发射扫描电子显微镜（field emission-scanning electron microscope，FE-SEM）：先将样品进行喷金处理，然后采用美国FEI公司的Tecnai G2F20型FE-SEM观察样品的形貌，加速电压为10 kV。

### 1.4 电化学性能测试

工作电极的制备：将活性材料（如PI/AC、PI和

AC）、黏结剂（聚四氟乙烯分散液）和导电填料（乙炔黑）以一定质量比例（7∶2∶1）混合均匀，并制成薄膜。在10 MPa压力条件下，将薄膜压制到不锈钢网上，即可制得电极。以上述制备的电极为工作电极、铂电极为对电极、Ag/AgCl电极为参比电极，以1 mol·L$^{-1}$的$Na_2SO_4$水溶液为电解液，在电化学工作站（CHI660E）上测试循环伏安（cyclic voltammetry，CV）、电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy，EIS）和恒电流充放电（galvanostatic charge/discharge，GCD）等电化学性能。CV测试：电位窗口为−1~0 V，扫描速率分别为5、10、20、50和100 mV·s$^{-1}$；EIS测试：交流振幅为10 mV，频率范围为$10^{-1}$~$10^5$ Hz；GCD测试：电位窗口为−1~0 V，电流密度为0.5、1.0、2.0、4.0、5.0、8.0和10.0 A·g$^{-1}$。

## 2　结果与讨论

### 2.1　FTIR与XRD表征

PI/AC和PI的FTIR谱图如图1（a）所示。对于PI，1 774和1 746 cm$^{-1}$处的2个吸收峰分别是亚胺羰基的对称拉伸和不对称拉伸的特征峰，表明在氩气保护下，300 ℃脱水8 h，可以成功形成酰胺环[11]；731、3 449和1300 cm$^{-1}$处的特征峰分别对应C═O的弯曲振动、N—H的拉伸振动和C—N的拉伸振动[12]：上述特征峰的出现表明成功制备了PI。PI/AC的FTIR特征峰与PI几乎一致，表明AC的加入不会影响体系中PI的生成。进一步通过XRD研究AC对PI排列结构的影响，如图1（b）所示。在AC的XRD图谱中，2$\theta$约为23.0°和43.0°处的宽衍射峰分别为碳材料固有的（002）和（101）晶面峰[13]。在PI的XRD图中，2$\theta$为12.5°、25.0°和27.5°处出现了3处尖锐的衍射峰，这是由于PI的分子结构中具有芘环大π键，分子链易发生有序堆积，并形成了晶体结构。PI/AC显示出与PI几乎一致的XRD图谱，说明复合体系中PI分子链的排列形式也不会受AC的影响。FTIR与XRD的测试结果也表明，PI/AC中PI和AC之间没有发生化学反应，二者为物理混合。

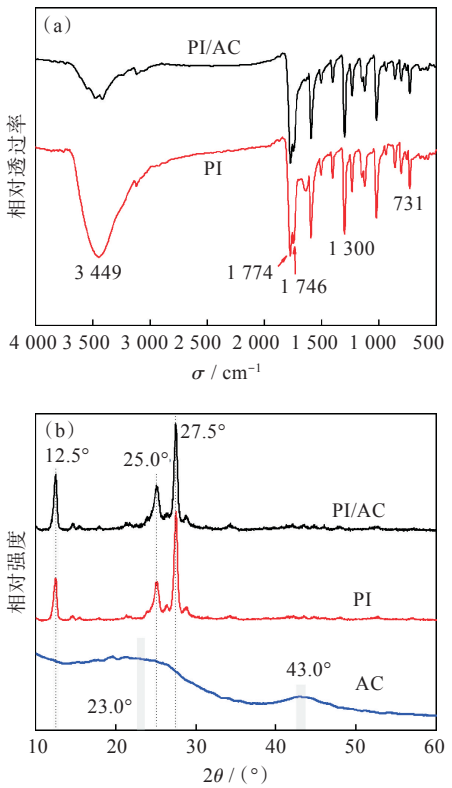


**图1　（a）PI和PI/AC的FTIR谱图，（b）AC、PI和PI/AC的XRD图**

Fig. 1　(a) FTIR spectra of PI and PI/AC, (b) XRD patterns of AC, PI and PI/AC

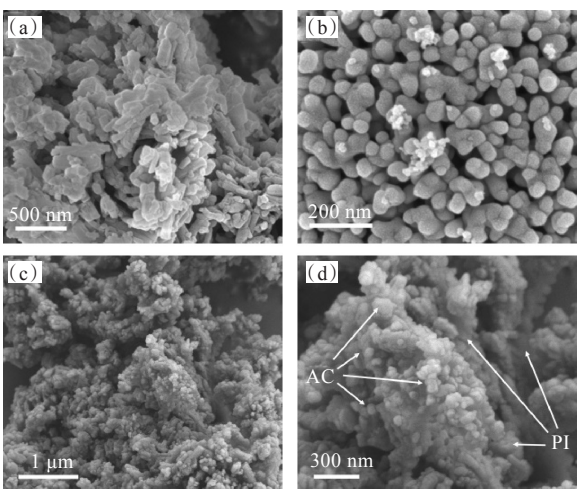


**图2　PI（a）和AC（b）的FE-SEM图；（c，d）PI/AC在不同放大倍数下的FE-SEM图**

Fig. 2　FE-SEM images of PI (a) and AC (b); (c, d) FE-SEM images of PI/AC at different magnifications

### 2.2　FE-SEM表征

PI和AC的FE-SEM图如图2（a，b）所示。图中显示，PI为珊瑚状的三维纳米结构，而AC为粒径为30~50 nm的纳米颗粒。图2（c，d）为PI/AC在不同放大倍数下的FE-SEM图，清晰地观察到AC纳米颗粒均匀地分布在PI的三维结构中，这是由于PI/AC的制备过程中先将AC均匀混合于PAA溶液中，再进行后续脱水反应，有效防止了AC纳米颗粒的团聚（图3）。均匀分散的AC纳米颗粒不仅提高了AC在电化学充放电过程中的利用率，而且还赋予电极材料良好的电子传导性。因此，PI/AC具有的均匀三维纳米复合结构将会有利于其比电容的充分释放。

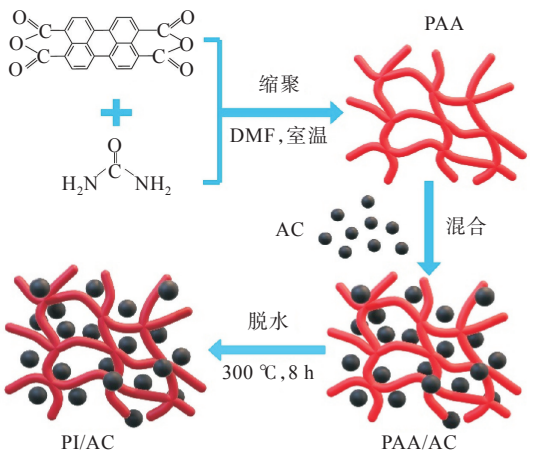


**图3 PI/AC的制备过程示意图**

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation process of PI/AC

## 2.3 电化学性能分析

图4(a)为AC、PI和PI/AC在5 mV·s$^{-1}$扫描速率下的CV曲线。可以看出，在−1~0 V的电位窗口内，AC的CV曲线呈矩形状，表明其为典型的双电容型电极材料。PI的CV曲线则表现出1对明显的氧化/还原峰，说明其亚胺羰基在充放电过程中发生可逆的氧化/还原反应，验证了其赝电容特性[6]。PI/AC复合材料的CV曲线也呈现出类似PI的氧化/还原峰，表明PI与AC复合后仍保持其赝电容特性。还可以观察到，PI/AC的氧化/还原峰的位置较PI发生了偏移：阳极峰向左偏移，而阴极峰向右偏移，即阳极与阴极峰之间的电压更小，表明PI/AC的极化更小[14]。这是由于PI/AC中的AC能够提高电极材料的导电性及电化学性能。此外，CV曲线的积分面积可以反映电极材料的比电容大小，面积越大，则比电容越大[15]。由图4(a)可以明显看到，PI/AC的CV曲线的面积最大，表明其比电容最高。进一步测试了PI/AC在不同扫描速率下的CV曲线，如图4(b)所示。当扫描速率从5 mV·s$^{-1}$增大到100 mV·s$^{-1}$时，PI/AC的CV曲线仍能呈现明显的氧化/还原峰，表明其具有良好的大电流充放电特性。CV曲线的阳极峰向右偏移，而阴极峰向左偏移，这是电极的内部阻抗造成的。此外，随着扫描速率的增大，CV曲线的面积也逐渐增大，表明PI/AC具有良好电荷传输能力及优异的电化学响应性。

图5(a)为AC、PI和PI/AC在频率从100 kHz变化到0.01 Hz条件下测得的EIS曲线。电极材料的EIS曲线一般在高频区域呈现出半圆状的弧形，而在低频区则呈现出一条近似垂直的斜线。高频区的半圆的左端与实轴的交点位置代表了电极材

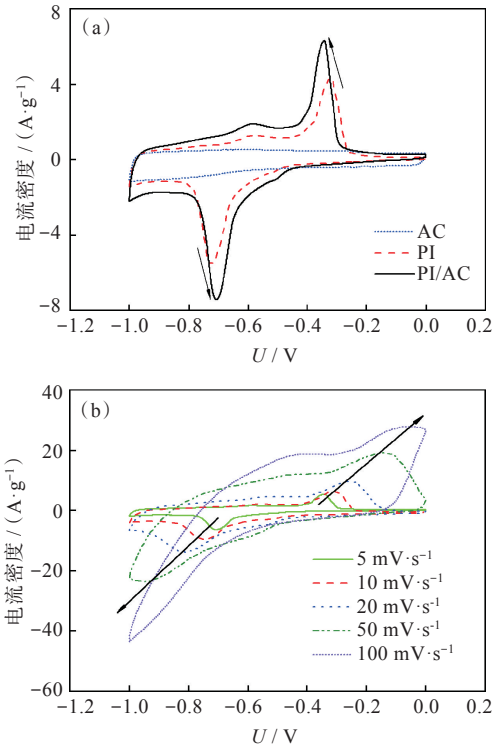


**图4 (a)AC、PI和PI/AC在5 mV·s$^{-1}$扫描速率下的CV曲线；(b)PI/AC在不同扫描速率下的CV曲线**

Fig. 4 (a)CV curves of AC, PI and PI/AC at various scan rate of 5 mV·s$^{-1}$; (b)CV curves of PI/AC at various scan rates

料的串联电阻($R_s$)，包括电极材料与电解液的本体电阻，以及体系内的接触电阻；半圆的拟合直径代表了电荷(电子/离子)在电极与电解液界面处的传输电阻($R_{ct}$)[13,16]。低频区斜线的斜率代表了电解液离子在电极材料中的扩散情况。通过等效电路和Zview软件对EIS曲线进行拟合，可以计算出样品的$R_s$和$R_{ct}$，计算结果如图5(b)所示。可以清晰地看到，AC的$R_s$(0.87 Ω)与$R_{ct}$(4.28 Ω)均最小，而PI的$R_s$(1.59 Ω)与$R_{ct}$(8.73 Ω)最大，这是由于AC是导电性良好的碳材料，而PI是绝缘的有机材料。与PI相比，PI/AC的$R_s$(1.23 Ω)与$R_{ct}$(6.67 Ω)均降低了，表明与AC复合，可以有效降低PI电极材料的电阻。

图5(c)为AC、PI和AC/PI低频区域$Z'$与$\omega^{-0.5}$的拟合直线图。进一步通过式(1)可以计算电解液离子在电极材料中扩散的Warburg系数($\sigma$)[17-18]：

$$Z'=R_0+R_{ct}+\sigma\omega^{-0.5} \quad (1)$$

式(1)中：$Z'$为阻抗曲线的实部，$R_0$为电解液的固有电阻(也称为欧姆电阻)，$\omega^{-0.5}$为角频率平方根的倒数。通过$Z'$和$\omega^{-0.5}$的线性拟合，可计算出AC、PI和PI/AC的$\sigma$分别为2.12、1.33和1.68。同时，电解液离子在电极材料中的扩散系数($D$)与$\sigma$之间的关系可以用式(2)表示[19]：

$$D = \frac{R^2T^2}{2A^2n^4F^4C^2\sigma^2} \quad (2)$$

式(2)中：$R$、$T$、$A$、$n$、$F$和$C$分别是气体常数、温度、电极-电解液的接触面积、电子传递数和法拉第参数，均为固定的常数。式(2)表明，$D$与$\sigma^2$成反比。这可能是由于PI虽然为电子绝缘体，但其分子结构中存在大量的C=O基团，对电解液具有较好的亲和力，因此促进了离子的扩散[20]，最终可能导致电解液离子在PI电极中扩散速度最快。AC对离子的传输有一定的负面影响的原因可能是由于AC具有较差的亲水性，造成了电解液离子在PI/AC电极中扩散速度较适中。因此，AC与PI的复合有效结合了两者优异的电子和离子传导性，从而有助于提升电极材料的电化学性能。

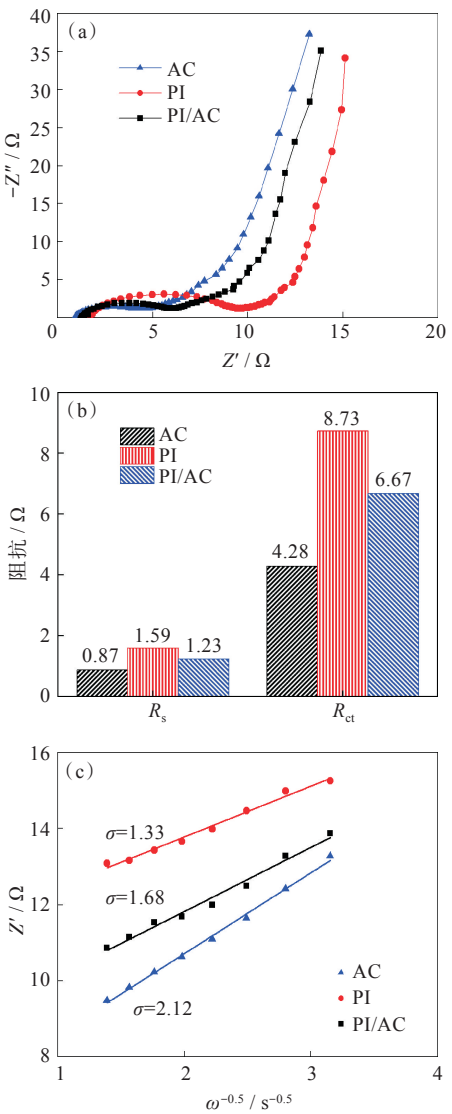


**图5　(a)AC、PI和PI/AC的EIS曲线；(b)等效电路及$R_s$和$R_{ct}$的拟合结果；(c)$Z'$和$\omega^{-0.5}$之间的线性拟合**

Fig. 5　(a)EIS plots of AC, PI and PI/AC; (b)The employed equivalent circuit and the fitted $R_s$ and $R_{ct}$; (c) Linear fitting between $Z'$ and $\omega^{-0.5}$

图6(a-c)显示了AC、PI和PI/AC样品在不同电流密度下的GCD曲线。AC的GCD曲线近似于对称的三角形，而PI与PI/AC的GCD曲线在充电(~0.4 V)和放电(−0.6~−0.8 V)过程中均呈现出充放电平台，这是由于AC为双电层电容型电极材料，而PI与PI/AC均具有赝电容特性。GCD曲线还显示出，在相同的电流密度下(如0.5 A·g$^{-1}$)，AC、PI和PI/AC的充电和放电时间依次递增，表明三者的比电容依次增加。进一步通过式(3)计算3种电极材料的比电容($C$，F·g$^{-1}$)[21-22]。

$$C = \frac{It}{m\Delta V} \quad (3)$$

式(3)中：$I$为电流，A；$t$为放电时间，s；$m$为活性物质质量，g；$\Delta V$为电压窗口，V。结果如图6(d)所示，可以看出，3种电极材料的比电容值均随电流密度的增加而下降，这主要是因为在大电流充放电条件下，电极材料中的电子转输和离子扩散速率无法快速满足所有活性材料充分完成电化学行为，即电流密度越大，电极中活性材料的利用率越低[20]。但是，在相同电流密度下，PI/AC的比电容明显高于AC和PI，比如，在电流密度为0.5 A·g$^{-1}$时，AC、PI和PI/AC的比电容分别为275、368和485 F·g$^{-1}$。PI/AC这种优异的比电容可能归因于AC均匀地分布于PI三维结构中，既改善了AC纳米颗粒的团聚，又赋予电极材料良好的导电性，充分激发了AC的双电层电容行为和PI的赝电容行为。在AC和PI的协同作用下，复合体系释放了理想的电化学性能。

图6(e)为AC、PI和PI/AC在电流密度为5.0 A·g$^{-1}$条件下充放电循环1 000次后的比电容保持率。由于在AC中发生的双电层电容行为是电极表面电荷的物理吸附/脱附过程，对电极材料破坏性小，故AC具有优异的充放电循环稳定性，循环1 000次后，其比电容保持率为98.7%。而PI的赝电容行为则涉及了分子链的可逆氧化/还原反应，分子链在充放电过程不断地膨胀和收缩，最终断裂并降解[3,21]。故PI的充放电循环稳定性不佳，循环1 000次后，其比电容保持率为65.9%。当PI与AC结合形成结构分布均匀的复合体系后，PI/AC电极材料在充放电循环1 000后，比电容保持率提升到81.3%，循环稳定性得到了极大改善。这可能是由于均匀分布的AC对PI分子链具有增强作用，同时还可以耗散体系内的破坏作用，使PI/AC复合体系可以一定程度上适应充放电循环过程中的体积膨胀和收缩。

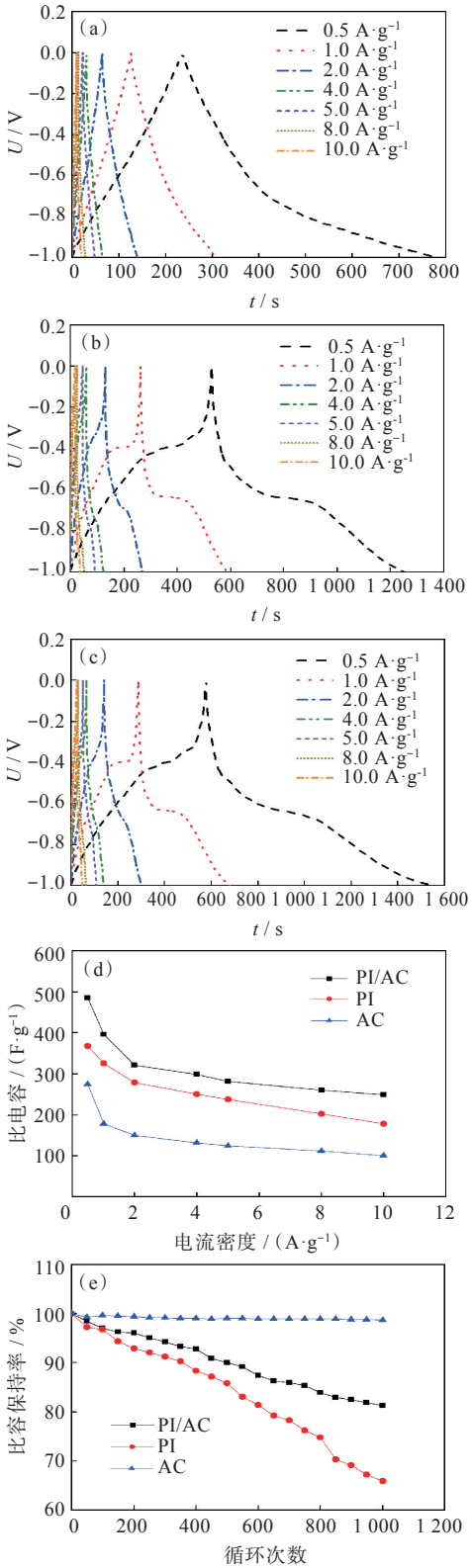


图6 AC(a)、PI(b)和PI/AC(c)在不同电流密度下的GCD曲线;(d)AC、PI和PI/AC在不同电流密度下的比电容;(e)AC、PI和PI/AC在电流密度为5.0 A·g$^{-1}$条件下充放电循环1 000次后的比电容保持率

Fig. 6 GCD profiles at various current densities for AC (a), PI (b) and PI/AC (c); (d) The calculated specific capacitances at various current densities for AC, PI and PI/AC; (e)Specific capacitance retentions of AC, PI and PI/AC after 1 000 charging/discharging cycles at 5.0 A·g$^{-1}$

## 3 结 论

本研究首先合成了PAA的DMF溶液,然后通过溶液复合和高温脱水工艺,成功制备了PI/AC复合电极材料,并系统地研究了其结构和电化学性能。研究结果表明,AC纳米颗粒均匀分布在PI的三维纳米结构中,且AC不会改变PI的化学结构与分子链的排列方式。PI/AC复合材料在0.5 A·g$^{-1}$电流密度下的比电容达到485 F·g$^{-1}$,显著高于单一PI(368 F·g$^{-1}$)和AC(275 F·g$^{-1}$)。此外,PI/AC在1 000次充放电循环后仍保持81.3%的比电容,显示出良好的循环稳定性。

### 参考文献


[1] OYEDOTUN K O, IGHALO J O, AMAKU J F, et al. Advances in supercapacitor development: materials, processes, and applications [J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52(1): 96-129.

[2] SHAH S S, NIAZ F, EHSAN M A, et al. Advanced strategies in electrode engineering and nanomaterial modifications for supercapacitor performance enhancement: a comprehensive review [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 79: 110152.

[3] RADHAKRISHNAN S, PATRA A, MANASA G, et al. Borocarbonitride-based emerging materials for supercapacitor applications: recent advances, challenges, and future perspectives [J]. Advanced Science, 2024, 11(4): 2305325.

[4] 武比,秦丽溶,赵建伟,等. CoO@NiMo-O(P)分级复合材料的制备及其超级电容性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5727-5735.

[5] HUANG J H, DONG X L, GUO Z W, et al. Progress of organic electrodes in aqueous electrolyte for energy storage and conversion [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2020, 59(42): 18322-18333.

[6] HUANG G X, ZHANG Y, WANG L, et al. Fiber-based $MnO_2$/carbon nanotube/polyimide asymmetric supercapacitor [J]. Carbon, 2017, 125: 595-604.

[7] GAO X, CHEN Y, GU C J, et al. Non-conjugated diketone as a linkage for enhancing the rate performance of poly(perylenediimides) [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(37): 19283-19289.

[8] HALDAR S, RASE D, SHEKHAR P, et al. Incorporating conducting polypyrrole into a polyimide COF for carbon-free ultra-high energy supercapacitor [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(34): 2200754.

[9] HUANG H B, WU K J, MA R P, et al. Incorporating polyimide cathode materials into porous polyaniline

xerogel to optimize the zinc-storage behavior [J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(12): 103878.

[10] JIANG B, HUANG T, YANG P, et al. Solution-processed perylene diimide-ethylene diamine cathodes for aqueous zinc ion batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 598: 36-44.

[11] 肖娴，徐小尘，李琇廷，等. 含聚醚链段聚酰亚胺膜的制备及气体分离性能[J]. 高分子学报，2022，53(5)：505-513.

[12] WANG J, LIU H C, DU C Y, et al. Towards high performance polyimide cathode materials for lithium-organic batteries by regulating active-site density, accessibility, and reactivity [J]. eScience, 2024, 4(4): 100224.

[13] YANG Q Y, HUANG J, TU J Y, et al. A micropore-dominant N, P, S-codoped porous carbon originating from hydrogel for high-performance supercapacitors mediated by phytic acid [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 316: 110951.

[14] FU Y Q, WEI Q L, ZHANG G X, et al. High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous $MnO_x$ nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(26): 1801445.

[15] HUANG H B, WANG Y C, HU J J, et al. Polyaniline-poly (styrene sulfonate) hydrogel derived hierarchically porous N, S-codoped carbon for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(7): 8916-8931.

[16] ZHAI Z Z, REN B, XU Y L, et al. Nitrogen self-doped carbon aerogels from chitin for supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2021, 481: 228976.

[17] SANTA-CRUZ L A, TAVARES F C, LOGUERCIO L F, et al. Electrochemical impedance spectroscopy: from breakthroughs to functional utility in supercapacitors and batteries: a comprehensive assessment [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2024, 26(40): 25748-25761.

[18] GUO Z C, WANG J P, MU J B, et al. Ag nanodots-induced interfacial fast electronic/ionic diffusion kinetics of carbon capsule supported $CoMn_2O_4$ for high-voltage supercapacitors [J]. Fuel, 2024, 357(Part B): 129818.

[19] 罗剑，田宝妍，吕彦，等. 锰氧化物/N-掺杂碳复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2024，46(4)：382-389.

[20] LIU Y N, LU Y Y, KHAN A H, et al. Redox-bipolar polyimide two-dimensional covalent organic framework cathodes for durable aluminium batteries [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2023, 62(30): e202306091.

[21] LIU G Q, WANG G R, JIN Z L. Superficially activating strategies to elevate the supercapacitor performance of nano-cube nickel cobalt-Prussian blue[J]. Electrochimica Acta, 2024, 502: 144832.

[22] 何清，牟雨航，孟辰尧，等. CNT@Ni-MOFs的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 武汉工程大学学报，2024，46(3)：258-266.

本文编辑：苗　变