



超级电容器百篇论文点评 (2015.11.1—2016.2.29)

郑超, 周洲, 李林艳, 陈雪丹, 刘秋香, 陈宽, 黄益, 乔志军, 傅冠生, 阮殿波
(宁波中车新能源科技有限公司超级电容研究所, 浙江 宁波 315112)

摘要: 该文是一篇近四个月的超级电容器文献评述, 我们以“supercapacitor”为关键词检索了 Web of Science 从 2015 年 11 月 1 日至 2016 年 2 月 29 日上线的超级电容器研究论文, 共有 830 篇, 选取了其中 100 篇加以评论。双电层超级电容器主要研究了新型多孔碳材料、石墨烯等材料可控制备对其性能的影响。赝电容超级电容器的研究主要集中在金属氧化物复合材料、导电聚合物复合材料、杂质原子掺杂碳材料和新型赝电容材料等 4 个方面。混合型超级电容器包括水系混合型超级电容器和有机系混合型超级电容器两个方面的研究。

关键词: 超级电容器; 双电层超级电容器; 赝电容超级电容器; 混合型超级电容器

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2016.03.015

中图分类号: TK 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2016) 03-367-17

Review of selected 100 recent papers for supercapacitors (Nov. 1, 2015 to Feb. 29, 2016)

ZHENG Chao, ZHOU Zhou, LI Linyan, CHEN Xuedan, LIU Qiuxiang, CHEN Kuan,
HUANG Yi, QIAO Zhijun, FU Guansheng, RUAN Dianbo

(Ningbo CRRC New Energy Technology Co., Ltd., Institute of Supercapacitors, Ningbo 315112, Zhejiang, China)

Abstract: This four months review paper highlights 100 recent published papers on supercapacitors. We searched the Web of Science and found 830 papers online from November 1, 2015 to February 29, 2016. 100 of them were selected to be highlighted. The researches of electrical double-layer capacitor (EDLC) are mainly focused on new carbon material designed preparation, such as porous carbon materials, graphene, and their effect on supercapacitor performance. The published papers of pseudocapacitor include four aspects, such as metal oxide composites, conductive polymer composite, heteroatom doping carbon materials and new type of pseudocapactive materials. Hybrid supercapacitor includes aqueous hybrid supercapacitor and organic hybrid supercapacitor.

Key words: supercapacitors; electrical double-layer capacitors; pseudocapacitors; hybrid supercapacitors

1 双电层超级电容器

1.1 多孔碳

DYATKIN 等^[1]以碳化钛为前驱体制备了低成本的大颗粒状碳化物衍生碳 (CDC), 粒径为 70 ~ 250 μm , 比表面积为 1800 m^2/g , 孔径主要分布在 0.67 nm。在有机电解液中 CDC 电极具有优异的倍

率性能, 在 250 mV/s 的扫速下比容量在 100 F/g 以上, 是一种非常具有应用前景的超级电容器电极材料。KIM 等^[2]以沥青为碳源, 中孔 SiO_2 为模板, 制备多级结构的活性炭。在制备过程中 KOH 活化除去模板, 同时通过化学刻蚀形成多级孔径结构的活性炭, 其中包括大孔、中孔和微孔。多孔孔径结构的活性炭不仅能减小离子扩散距离, 利于离子传输, 而且具有大的比表面积, 利于更多离子的吸附/脱附, 这种电极材料具有高的比容量和优异的倍率性能。ZHENG 等^[3]以草本植物芭蕉为碳前驱体, 芭蕉具有纳米、微米、毫米三个层次的结构, 通过碳化

收稿日期: 2016-03-15; 修改稿日期: 2016-03-25。

基金项目: 宁波市重大科技专项 (2013B6003)。

第一作者: 郑超 (1984—), 男, 博士, 研究方向为纳米碳材料制备及超级电容器电极制备、工艺等; 通讯联系人: 阮殿波, 教授级高级工程师, E-mail: ruandianbo@csrkap.com。

活化后制备了多级结构的碳材料。这种特定结构的碳材料应用于超级电容器表现出高的比容量和优异的循环性能。CHENG 等^[4]以棉花为碳前驱体,棉花由扭曲的管状纤维组成,经过碳化和 KOH 活化后形成碳纤维气凝胶。纤维管壁上具有丰富的中孔结构,碳纤维气凝胶比表面积在 1536 ~ 2436 m²/g,电导率约为 860 S/m。在 6 mol/L 的 KOH 电解液中,其电极比容量为 224 F/g (测试电流 100 A/g)。GALHENA 等^[5]以层间距可调的氧化石墨烯为电极材料,研究电极材料的微纳米孔在超级电容器中的储能机制。通过研究发现当氧化石墨烯的层间距与电解液中去溶剂化的离子大小相近时,比容量有显著增大。研究结果表明,电解液中的水和离子会去溶剂化进入电极材料中的微纳米孔,实现微纳米孔储能。CHEN 等^[6]通过 KOH 活化 C60 制备碳量子点,碳量子点的平均高度是 1.14 nm,平均宽度是 7.48 nm。退火后的碳量子点通过压缩制备成密度为 1.23 g/cm³ 的电极片,其体积比容量为 157.4 F/cm³,面积比容量为 0.66 F/cm²。JIANG 等^[7]通过水热组装的方法制备了氮掺杂的石墨烯/多壁碳纳米管复合纤维,这种复合纤维可以直接作为微型超级电容器的电极。研究复合纤维的几何尺寸与其储能性能间的关系发现,小管径的纤维具有高的体积比容量,大管径的纤维具有高的单位长度比容量。此外,这种纤维微型超级电容器易于集成形成超级电容器阵列,适用于不同的需求。WANG 等^[8]通过理论模型计算发现圆柱形的孔径更易于提升碳材料的质量比容量。为进行实际实验验证,制备了圆柱形孔径结构的碳纳米海绵,它的比表面积为 3464 m²/g,孔径主要分布在 7 nm 左右。在离子液体中,其比容量达到 290 F/g,当电压达到 4 V 时,比容量为 387 F/g,对应的质量能量密度为 204 W·h/kg。LONG 等^[9]采用直接热处理的方法用 KOH 浸泡的大豆合成了功能化多孔碳材料,这种材料具有三维相互连接的孔隙结构。由于杂原子(N、O)掺杂,加上高比表面积和高堆积密度(1.1 g/cm³)的互联多孔结构,使得所制备的多孔碳材料在 6 mol/L 的 KOH 溶液中具有 468 F/cm³ 的体积比容量以及良好的倍率性能和循环稳定性能(循环 10000 次后容量保持率为 91%)。更重要的是,将其组装成对称超级电容器,在 1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中产生的体积能量密度高达 28.6 W·h/L。CHENG 等^[10]以天然香菇为原料,采用两步活化的方法制备了分级多孔碳材料,其中

第一步是用 H₃PO₄ 将香菇活化,第二步是用 KOH 将得到的产物进一步活化。由此得到的碳材料具有丰富的微孔、中孔和大孔结构,比表面积高达 2988 m²/g,孔隙体积为 1.76 cm³/g。由于具有这种独特的多孔结构,其在水系和有机系电解液中分别表现出 306 F/g 和 149 F/g 的比电容。此外,在 6 mol/L 的 KOH 溶液中,在 30 A/g 的电流密度下,其容量保持率达到 77%,循环 15000 次后保持率为 95.7%,表明这种碳材料具有良好的倍率性能及优异的循环性能。与商业常用的活性炭 RP20 相比,不管是在水系和非水系电解液中,这种碳材料都是一种较为适合超级电容器用的电极材料。ZHANG 等^[11]研究了高介孔纳米碳材料以提高超级电容器的容量,该研究中采用一步烧结法合成高介孔纳米碳材料(比表面积高达 3000 m²/g),结果表明,采用介孔碳比例较高(76%)的纳米碳材料制成的超级电容器能够达到 215 F/g 的比容量,在电压窗口为 3.5 V 的 EMIMBF₄ 电解液中能达到 76 W·h/kg 的比能量。FERRERO 等^[12]用脱脂大豆进行水热碳化,得到高比表面积的微孔结构物质,用这种材料制成超级电容器电极在水系电解液中能够表现出较高的容量(250 ~ 260 F/g 在 H₂SO₄, 176 F/g 在 Li₂SO₄ 中)。此外,由于 Li₂SO₄ 电解液的电压窗口为 1.7 V,远高于 H₂SO₄ 的 1.1 V,因此采用前者的超级电容器能储存的能量比后者大 50%,在 2 kW/kg 下能达到 12 W·h/kg 的比能量。ZHENG 等^[13]采用 KOH 碱活化 C₇₀ 微管,得到具有耐高温和高容量的超级电容器,这是由于在碱活化过程中产生了大量微孔和大孔,引进了含氧官能团,与此同时导致易石墨化碳的形变和脱离。该超级电容器在 600 体现出最佳电化学性能,在 0.1 A/g 电流密度下达到 362.0 F/g 的容量,并且在 1 A/g 电流密度下循环 5000 次,容量保持率为 92.5%。ARIYANTO 等^[14]通过两种方式合成了壳核结构的多孔碳材料,并且通过控制温度调节壳核结构的厚度。结果表明,相比于传统的均一多孔碳材料,这种新型的复合型壳核结构多孔碳材料具有更好的容量保持率,这是由于核结构是由高容量的无定形结构组成,而壳结构则是由石墨化的材料构成。这种壳核结构多孔碳材料在 40 kW/kg 功率密度下能达到 27 W·h/kg 的比能量。ZHANG 等^[15]采用 K₂CO₃ 浸渍淀粉,通过简单的方法合成了分级多孔中空碳球(HCS),得到的 HCS 外壳高度石墨化,其表面具有丰富的含氧官能团。由于 K₂CO₃ 的

存在，使得在热处理过程中碳基体形成具有大量多级孔的结构。在制备过程中，升温速率较慢是制备空心球的关键；同时碳化时间起着重要作用，延长加热时间不仅可以提高孔隙度，还能增加壳体的石墨化程度。HCS-10 比表面积高达 $517.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔隙体积达到 $0.265 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，加上独特的空心及多孔结构使得其具有优异的超电容性能。在 6 mol/L 的 KOH 溶液中， 1.0 V 的电位窗口下，在慢扫速 5 mV/s 的扫速下，HCS-10 对称型电容器具有最大比电容，达到 317 F/g ，在快扫速 300 mV/s 的扫速下，其容量达到 222.2 F/g ，显示出良好的倍率性能。

1.2 石墨烯

YANG 等^[16]用一种不添加有害还原剂的温和方法，制备了三维还原氧化石墨烯 (RGO)/泡沫镍复合材料。石墨烯氧化物由泡沫镍在其 $\text{pH}=2$ 的水悬浮液中，在室温下直接还原制得，合成的 RGO 同时聚集在泡沫镍的支柱周围。这种 RGO/泡沫 Ni 复合材料被用作不含黏合剂的超电容器电极，并显示出其较高的电化学性能。其电容面密度易通过改变还原时间来得到不同 RGO 负载量来调整。当还原时间从 3 d 增加到 15 d 时，在 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下，复合物的容量面密度从 $26.0 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 增大至 $136.8 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 。温度被证明是影响还原效率的关键因素，在 70°C 还原 5 h 的复合物在 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下电容面密度为 $206.7 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ，且具有良好的倍率性能和循环稳定性， $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下循环 10000 次容量保持率为 97.4%，其表现出的电化学性能更优于环境温度下还原 15 d 的复合物。在 70°C 下将还原时间进一步延伸到 9 h， $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下电容面密度高达 $323 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ，同时仍保持了良好的倍率性能和循环稳定性。LEE 等^[17]在石墨烯保证重要属性未遭到破坏的情况下，在堆叠的石墨烯层中以物理结合的方式引入了单分散的聚吡咯 (PPy) 纳米微球，促进了一种独特的三维混合纳米结构的形成。这种石墨烯/PPy 微球 (GPPy) 纳米杂化物的电化学性能由其尺寸和含量决定。当 PPy 与石墨 (石墨烯前驱体) 质量比为 8 : 1 时，纳米混合物在氧化还原活性、电荷转移电阻以及比容量等方面具有最佳性能。交替层叠纳米杂化结构的填充密度随纳米微球含量的变化而变化，表明了其高体积容量的潜力。同时由于结构上的协同效应，该纳米复合物还表现出良好的长循环稳定性。以这种纳米杂化物组装成酸性电解质的柔性全固态电容器单体表现出良好的电化学性

能，最大功率密度为 $3.2 \text{ kW}/\text{kg}$ 或者 $0.7 \text{ kW}/\text{L}$ 功率密度下的 $8.4 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 或 $1.9 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{L}$ 。ZHAN 等^[18]研究了一种在纳米微孔均匀的绝缘基板上包覆三维 (3D) 石墨烯的方法。三维石墨烯是由金刚石无定形碳前驱体膜通过等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 的方法进行可控石墨化制得。这种等离子辅助的石墨化比简单的热态石墨化过程所制得的石墨烯质量更好。所得的三维石墨烯/无定形碳/氧化铝结构具有相当高的比表面积、良好的导电性和优良的化学稳定性，为电化学应用提供了良好的材料基础，因此 10 mm^3 的样品得到高达 2.1 mF 的容量。CHEN 等^[19]对超级电容器用石墨烯纤维 (GF) 的研究进展做了综述性分析，独特可控的纳米结构、高导电性、优异的机械柔韧性、重量轻且易于官能化等优点，使得石墨烯纤维显示出作为超级电容器活性物质的巨大潜力。这篇综述总结了超级电容器电极用石墨烯纤维的制备与应用方面的近期重大研究进展，给出了超级电容器的合成策略和应用，并提出了石墨烯纤维的未来展望。ZHANG 等^[20]提出，拥有足够数量的酸性含氧官能团 (如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$) 的石墨烯量子点 (GQDs) 可作为超级电容器用固液混合型电解质。此外，他们发现，GQDs 的离子电导率和离子捐赠的能力可以通过用 KOH 中和其酸性官能团来显著提高。这些被中和的 GQDs 作为液态或固态电解质大大提高了超级电容器的电容性能和倍率性能。其性能增强可以归因于弱酸性含氧官能团被中和后完全离子化。LIM 等^[21]提出在原子尺度上对氮掺杂的碳纳米管进行定位电化学剪裁制备石墨烯纳米带，研究结果表明碳纳米管上的氮掺杂位置最先开始被电化学剪裁，这种制备方法能可控制备出结晶度较为完整的石墨烯纳米带。这种石墨烯纳米带应用于超级电容器，表现出优异的倍率性能和超高的能量密度，经过 10000 次循环后容量的保持率为 96.2%。YUN 等^[22]对由微集成超级电容器 (MSC) 阵列在与其相同的可变形衬底上驱动弹性图形化石墨烯气体传感器的制造做了研究。集成的 MSCs 由聚苯胺包覆的多壁碳纳米管电极和聚 (乙二醇) 二丙烯酸酯、1-乙基-3-甲基咪唑双 (三氟甲基磺酰) 亚胺的离子凝胶电解质组成。可变形软降解树脂基底被设计用来抑制通过的 SU-8 下方刚性平台和聚合物包封狭长 Au 薄膜的蛇形电气连接插入的 MSCs 和气体传感器的外加应变。制备的 MSC 阵列在 50% 的单轴应变和 40% 的双轴向应变

下表现出稳定的电化学性能,1000次循环重复的单轴和双轴拉伸仍保持其初始特性。此外,通过与MSCs用蛇形连接集成,即使单向拉伸超过50%,图案化的石墨烯传感器仍能检测到超过50 min的NO₂气体。这项工作表明了通过无需外接长线连接电源集成的储能元件来驱动可伸缩环境传感系统在其发展上的根本性突破。SHA等^[23]结合传统的粉末冶金和化学气相沉积方法,开发了一种简单且可扩展的合成独立介孔三维石墨烯泡沫的方法。粉末冶金模板法制得的三维石墨烯泡沫(PMT-GFs)由多层石墨烯连接的颗粒状碳素壳构成,这种石墨烯具有1080 m²/g的高比表面积、结晶良好、13.8 S/cm的良好导电性以及结构力学强度高等优点。该PMT-GFs在去离子水的直接冲洗下没有被打破,并能够在压缩后恢复,这些性能表明其在如能量电极和机械阻尼等需要3D碳框架的领域有广阔的应用前景。XU等^[24]通过化学气相沉积方法制备了一种石墨烯薄膜,研究证实弯曲状态的石墨烯膜适合作为柔性电极进行应用。将弯曲的四层石墨烯薄膜附于聚二甲基硅氧烷薄膜基板上施加各种拉伸应变,并用原子力显微镜和拉曼光谱进行表征。2D带的小幅度红移和不可分辨D带表明,高达40%的外部拉伸应变仅引起内部不高于0.2%的局部应变,石墨烯薄膜并没有造成任何显著破坏。HAO等^[25]受烘焙面包的启发,开发了一种烘烤带有开放多孔网络的三维石墨烯层的新方法,孔隙尺寸在几十纳米到几百纳米的范围内,单层孔壁的厚度约为10 nm。这种连续的交联结构,不仅有效地克服了石墨烯薄片的重新堆叠和团聚,同时纳米片层间具有更多的通道供电子进出,从而减小阻力。与相同温度下制备还原氧化石墨烯(rGO)相比,这种独特的三维多孔结构的石墨烯层还含有4.3%的氮(1标准大气压下)。当该物质被用作超级电容器电极材料活性物质时,1 A/g电流密度下比容量(SC)高达231.2 F/g,大约是rGO的两倍,8000次循环后容量下降小于1.0%,表现出良好的循环稳定性,同时在500 W/kg的功率密度下可释放出32.1 W·h/kg的高能量密度。这使得其有望成为超级电容器电极材料的候选者。YUAN等^[26]利用4-碘苯基重氮盐共价键修饰氧化还原石墨烯,并结合芳基-芳基偶联反应制备多孔石墨烯框架结构。相较于氧化还原石墨烯,这种多孔石墨烯框架结构具有更高的比表面积和优异的导电性,应用于超级电容器时,表现出高的比容量和长

的循环使用寿命。GU等^[27]首先在氧化石墨烯的表面原位生长Fe₃O₄纳米颗粒,通过简单的热处理和酸洗处理掉Fe₃O₄纳米颗粒制备多孔石墨烯。这种多孔石墨烯材料比表面积为362 m²/g,比容量为128 F/g,是氧化还原石墨烯的2倍。HAN等^[28]研究报告了一种使用KOH作为活化剂的三态孔结构(微孔-中孔-大孔)开口碳纳米管(CNTs)。同在一般条件下[w(C)/w(KOH)=1 4, 900]对CNTs进行表面活化相比,在严苛的条件下[w(CNTs)/w(KOH)=1 10, 1000]对CNTs进行裁剪是可以实现的。强碱活化后,各种孔最先在表面形成,接着获得连接在各个孔的纵向开口结构。与其它用于制备开口和多孔的碳纳米管的方法相比,这种一步合成法更加经济且可扩展。按非定域密度泛函理论,从原始CNTs的部分开口处测得的微-中孔分布的峰值在孔径尺寸小于1 nm处,说明CNTs开口被扩大了。激活后观察到完全开口的痕迹表明,开口结构处的微孔增加了。此外研究发现多孔碳纳米管表现为三态孔结构,这种结构增大了比表面积、能量储存和吸附容量。制成基于有机电解液的超级电容器,其最大能量密度为50 W·h/kg,有作为超级电容器电极材料的潜力。

2 赝电容超级电容器

2.1 金属氧化物

YU等^[29]通过化学电镀和热退火氧化制备碳纳米管/NiO复合材料,在碳纳米管的表面包覆一层纳米片状NiO。这种复合电极材料比容量达到1177 F/g(电流密度2 A/g),1000次循环后其比容量的保持率为89.2%。LIU等^[30]通过液相激光刻蚀技术制备了柔性透明的Co₃O₄超级电容器,这种膜电容器的透光率达51%,能够实现0到150°的弯折。比容量达到177 F/g,单位面积比容量为6.03 mF/cm²,20000次循环后,容量基本不衰减。PHATTTHARASUPAKUN等^[31]以纳米棒状MnO₂为赝电容材料,以氧化的碳纳米片(OCNs)为导电剂。研究发现当w(MnO₂)/w(OCN)/w(PVDF)=60/30/10时,电极材料性能达到最优值(能量密度64 W·h/kg,功率密度3870 W/kg)。核壳结构的纳米电极材料作为一种高性能的储能材料已经得到广泛认可,然而以纳米线为核形成的核壳结构的材料还甚少被研究,尤其是其超容行为方面。YIN等^[32]以Co₃O₄纳米线为核(其中1/3 Co用Ni替代),

以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为壳（其负载量为 61%）制备出一种新型核壳结构电极材料 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。相较于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料， $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表现出更优异的电化学性能，其体积比容量增加 93%，循环性能也明显改善。从这个实验说明，内核与壳层对电极材料的电化学性能都有影响，而且通过理论模拟核/壳界面的能量变化可以揭示化学的本质变化。此外，作者针对非对称超级电容器的应用也进行了探讨。CHEN 等^[33]研究了常温条件下提高过渡金属掺杂氧化物 CoOOH 电容量的方法，通过简化的常温氧化法，实现氢氧化钴和 100 ~ 300 nm 的二元掺杂氧化物 $\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{OOH}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 纳米环在溶液中的组装。经过长时间反应后，他们观察到核壳型的纳米盘中， $\text{Co}(\text{OH})_2$ 核和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 壳发生了元素偏析， $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{OH})_2$ 纳米盘转变成了中空的 $\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{OOH}$ 纳米环。用典型的循环伏安法分析 $\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{OOH}$ 纳米盘和纳米环，电压扫描速度设置成 5 mV/s，电位窗口设置成 -0.2 ~ 0.7 V（相对饱和甘汞电极）。对比纳米盘和纳米环，后者的氧化还原峰有明显的增加。更强的氧化还原峰表明电容特性主要由法拉第反应控制，这和双电层的矩形峰有明显的区别。充放电电流密度为 1 A/g 时，纳米盘的形状转变为纳米环时，质量比电容量由 211.5 F/g 增加到 439.7 F/g。相比掺杂锰和铁，掺杂了镍的 CoOOH 纳米环展示出更好的电容性能，这部分增加的电容量归功于纳米环的多孔表面。在未掺杂过渡金属时，本身 CoOOH 纳米环的电容量就比 CoOOH 纳米盘要高，但是没有掺杂了镍之后提高的明显，这意味着纳米环形态和镍掺杂对电容量的提高都有贡献。ZHENG 等^[34]在层状多孔碳中插入 Co_3O_4 纳米柱阵列，作为一种高性能超级电容器用免黏结剂的三维电极。三维分层碳纳米结构不仅提供了分层的多孔通道，还拥有更高的电导率以及杰出的结构力学稳定性。在本研究中，根据蓝蝴蝶翅膀上的鳞片衍生出分层多孔氮掺杂碳和 Co_3O_4 纳米柱阵列。这些结构有更高的电容量。电流密度 0.5 A/g 时，质量比电容量达到 978.9 F/g，循环稳定性佳，2000 次循环后容量保持率为 94.5%，不需要牺牲功率密度就可以提高能量密度，碳化的鳞片状 Co_3O_4 复合物制成的超级电容器，其最大的能量密度达到 99.11 W·h/kg。PEI 等^[35]报道了一种能够提高在光电化学水分解反应和超级电容储能中的电化学反应效率的方法，这种方法可以同时提高电荷的

转移以及促进 TiO_2 纳米管阵列 (TNAs) 电极活性位点的产生。研究表明，从真空引起的缺陷自掺杂所导致增强的电荷转移可以极大地提高水分解性能和 TiO_2 纳米管阵列的初始电容。而沉积锰氧化物的种类，作为电化学活性位点，可以进一步提高其能量转换和存储效率。 MnO_x/TNAs 负极在 Na_2SO_4 电解液中有 0.56% 的光电转化效率。另外，这种复合电极在 5 mV/s 扫速下电容可达 12.51 mF/cm²，相当于原始 TNAs 电极的 3 个数量级。可为实现提高能源转换和储存装置的性能提供新的能源。电化学性能与生产成本是目前超级电容器实际应用中的主要问题。REN 等^[36]提供一种简单适用的方法，利用金属固有的还原特性与 KMnO_4 的氧化特性第一次通过氧化还原反应来制备混合金属氧化物。在室温条件下，泡沫镍在 KMnO_4 溶液中发生自反应，生长出应用于超级电容领域的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ 混合纳米片。这种纳米片具有较高的比电容 2937 F/g，组装的非对称固态电容器具有 91.13 W·h/kg 的超高能量密度（功率密度为 750 W/kg）；经过 25000 次充放电循环后容量保持率为 92.28%， $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 材料同样可通过上述原理进行制备。这种环保低成本的方法可以大规模的生产电极。WEI 等^[37]以 Cu_2O 纳米线为模板，采用液相离子交换法合成了过渡金属氧化物 (TMO) 分层碳纳米管 (HNT) 结构。这种方法制备的材料具有中空结构及二次支架管道，且管道的表面都是薄层纳米结构，这大大增加了电解质的表面接触面积及电化学反应的活性位点。为了验证这种材料的可靠性，多种具有代表性的过渡金属氧化物分层碳纳米管 (TMO HNTs) 等被合成，包括 CoO_x 、 NiO_x 、 MnO_x 、 ZnO_x 和 FeO_x ，它们的比表面积比相应的纳米管或纳米粒子要大得多。尽管碳材料具有循环稳定性好、功率密度高的双重优势，但是能量密度低使得它的应用受到了极大的限制。相反，金属氧化物由于具有高的能量密度使得它作为一种赝电容电极材料被广泛应用于超级电容器。然而，导电性差也成为金属氧化物能量储存方面的一个重要缺陷。LV 等^[38]在碳毡上合成了一种氮掺杂碳管/金纳米粒子掺杂二氧化锰 (NCTs/ANPDM) 复合物，将这种复合物组装成固态薄膜对称超级电容器 (SSC) 表现出优异的电化学性能，其能量密度达到 51 W·h/kg，循环 5000 次后容量保持率为 93%。此外，将此复合材料组装成非对称超级电容器 (ASC)，其中 Fe_2O_3 纳米棒为

另一极,在超快速 10 V/s 扫速下,循环 5000 次容量保持率为 97%。这是目前报道的最好固态薄膜超级电容器用金属氧化物电极材料。ZHU 等^[39]采用化学沉积法将纳米碳纤维沉积于经 NiO 纳米壁沉积的金属丝上,获得一种丝状复合材料。这种复合材料可直接作为电极材料组装成用于微电源的纤维超级电容器。三维 NiO 纳米壁在金属丝上的预沉积增加了 CNF 的沉积面积,电流密度为 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,电容器的面积电容可高达 12.5 mF/cm^2 。同时该纤维超级电容器可以有效地集成以满足一些扩大的能源和电力需求。KO 等^[40]制作了一种由柔性网状无黏结剂的 MnO_2/CNT 为电极,PVA- H_2SO_4 为电解质组装而成的可伸缩固态超级电容器。首先采用浸渍干燥法在商用无纺基材上涂一层多壁碳纳米管(MWCNT)随后将 MnO_2 电镀沉积于 CNT 薄膜上,形成一种柔性薄膜电极材料。这种特殊结构的电极材料使电容器的能量密度可达 7.2 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{Kg}$,功率密度为 3.3 kW/kg ,在 0.5 A/g 时比容量为 324 F/g 。同时在 10 A/g 大电流密度下 5000 次循环后容量几乎保持不变,表现出极佳的循环性能。NAGARAJU 等^[41]通过简单的两电极体系的电化学沉积方法制备了一种三维分层 Ni-Co 双氢氧化物纳米片(Ni-Co LDH NSs/CTs)。在 1 mol/L 的 KOH 电解液中,这种具有三维多孔框架结构的赝电容电极材料表现出良好的电化学性能,在 2 A/g 电流密度下其比容量可达到 2105 F/g 。另外这种双金属氢氧化物纳米材料的制备可以为低成本储能装置的应用提供一种理想的电极。LONG 等^[42]采用一种非常简单的方法制备了非晶结构的镍钴氧化物作为超级电容器的电极材料。这种非晶结构镍钴氧化物表现出良好的电化学性能:首先,这种独特的多孔结构可以有效地输送电解质和缩短离子扩散路径;其次,二元化合物和无定形的性质可以在氧化还原反应过程中引入更多的表面缺陷。其比容量高达 1607 F/g ,循环 2000 次后容量保持率为 91%。另外,非对称电容器的能量密度达到 28 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,当能量密度为 10 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 时,最大功率密度可达 3064 W/kg 。CHEN 等^[43]采用两步水热法合成出一种具有高比能量的球形 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。首先通过第一个水热法制备 MnCO_3 前驱体,其次由前驱体与高锰酸钾进行水热反应得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。结果表明,在第二步水热法反应中,温度对 MnO_2 的电容性能有显著影响。在 150 $^\circ\text{C}$ 下合成的 MnO_2 表现出良好的电化学特性,100 mA/g 时比容量为

328.4 F/g 。WANG 等^[44]采用一种简单易行的化学方法于泡沫镍上合成一种纳米花瓣状 Co_3O_4 ,通过扫描观察与电化学性能测试发现:在 6 mol/L 的 KOH 电解液中,电流密度为 4 A/g 时,纳米花瓣状的 Co_3O_4 具有较高的比容量为 2612.0 F/g ,经 2000 次(电流密度 30 A/g)充放电循环后,容量保持率为 85.3%。SUN 等^[45]采用水热法制备 Co_3O_4 纳米棒,在此过程中使用环境友好的去离子水而不是有机溶剂作为水热介质。所制备的 Co_3O_4 纳米棒由直径为 30 ~ 50 nm 的纳米颗粒组成,形成一指状的形态。采用循环伏安法(CV)在 2 mV/s 的扫速下,比电容达到 265 F/g ,在 50 mA/g 充放电电流密度下比电容达到 1171 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。同时这种 Co_3O_4 电极材料具有优异的循环稳定性和电化学可逆性。在超级电容器应用过程中,电极材料的表面结构对其电化学性能有重要的影响。如电极材料表面的碳涂层可以有效地改善电极表面的化学特性,电极导电性以及保护电极材料,从而增强电极材料的循环稳定性。然而制备环境友好的纳米材料仍然是研究人员所面临的挑战。BALASUBRAMANIAN 等^[46]采用一种绿色环保的方法制备一种碳包覆的花状 V_2O_5 纳米材料,这种材料的比容量可达 417 F/g ,2000 次连续充放电后容量保持率为 100%,几乎无衰减。由这种材料所制作的电容器在 2 mV/s 扫速下,比电容为 101 F/g 。CHENG 等^[47]通过一种有效的超临界二氧化碳辅助法将氧化镍(NiO)纳米颗粒均匀地分布在垂直取向的毫米级厚度的碳纳米管阵列(VACNTs)上。所制备的 VACNT/NiO 混合结构可作为无黏结剂、无添加剂的电极材料而应用于超级电容器领域。正是由于这种 NiO 和 VACNTs 的纳米多孔结构与一维平行的电子导电路径的协同效应,电容器的比电容可达到 1088.44 F/g 。更值得注意的是,这种非对称电容器的能量密度可达 90.9 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,功率密度为 3.2 kW/kg ;最大功率密度为 25.6 kW/kg 时,能量密度为 24.9 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,性能均优于 NiO 或 VACNTs 为基础的不对称电容器。另外此电容器在 5 A/g 电流密度下充放电循环 2000 次容量保持率可达 87.1%。ZHOU 等^[48]通过磷化反应将三维 Ni_2P 纳米片网络生长在泡沫镍的表面上,所产生的 Ni_2P NS/NF 表现出良好的电化学性能,在 6.0 mol/L 的 KOH 电解液中,采用循环伏安法在 50 mV/s 扫速下,比容量达到 2141 F/g ,大约是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ NS/NF (747 F/g) 的 3 倍之多, Ni_2P NS/NF 电极材料在 10 A/g 条件下充放

电循环 5000 次后，比电容为 1437 F/g。此外一种由 Ni₂P NS/NF 与 AC 电极组成的非对称电容器在 5 mV/s 扫速下比电容可达 96 F/g，能量密度可达 26 W·h/kg。

2.2 导电聚合物

BOOTA 等^[49]介绍了一种简单的原位聚合方法，成功将吡咯限制在 Ti₃C₂T_x 层间（聚吡咯/Ti₃C₂T_x）。该复合物用作超级电容器电极材料体积比电容可达 1000 F/cm³，循环 25 000 后保持率为 92%。良好的电化学性能和循环寿命归因于材料的自组装层状结构：PPy 在导电 Ti₃C₂T_x 单层间整齐排列，导致扩散途径缩短因而导电性更高、可逆还原反应和离子运输能力更快。WANG 等^[50]提出了一种新型氮掺杂石墨烯（NG）/聚丙烯酸/聚苯胺（NG-PAA/PANI）复合材料的制备方法，这种方法易于加工，可保证批量生产。通过限制碳布丝上无缺陷涂布来控制 PANI 的含量，然后调节 NG 含量来实现复合材料的最优比容量。当 CC 电极上 PANI 含量为 32%（质量分数），NG 含量为 1.3%（质量分数）时，在 0.5 F/g 下充放电容量可达到 521 F/g。由含量为 20%（质量分数）PANI 的 CC 电极制备的对称电容器的电容（68 F/g，测试电流密度 1 A/g）是之前报道的 PANI-CNT 复合材料柔性碳纳米管的 4 倍。GAWLI 等^[51]通过同时掺杂并优化强酸（HCl）和弱无机酸（phytic）实现了无机酸和弱有机酸两种酸的协同作用，得到了性能优越的超级电容器分子复合材料。在 1~40 A/g 范围内，复合材料在 40 A/g 循环 500 圈保持一个几乎恒定的高比电容 350 A/g。频率相关的电导率测量表明这种优化的双掺杂材料比单掺杂材料具有更强的金属性。HU 等^[52]报告了一种用于高性能柔性超级电容器的层状三维结构复合材料，该材料中聚苯胺纳米管紧密限制在还原石墨烯纳米片骨架内。组装的薄膜电极质量比电容和体积比电容分别达到 921 F/g、391 F/cm³。同时，超级电容器倍率性能（保持率约 75%，测试电流密度 20 A/g）和循环性能（循环 2000 次保持率为 100%，测试电流密度 10 A/g）相当优异，在折叠状态下结构稳定、几乎没有容量损失。KASHANI 等^[53]将聚吡咯 PPy 并入高导电性和高稳定性的纳米多孔石墨形成了一种新型三维互联纳米管石墨-PPy（nt-GPPy）混合物。这种双连续相纳米管混合材料具有很大的比表面积和很高的导电性，可以有效提高 PPy 超级电容器的比电容、循环性能和倍率性能。JEON 等^[54]研究了

喷雾辅助法制备的逐层组件（LBL），它由聚苯胺纳米纤维（PANI NFS）或常规聚苯胺和聚（丙烯酸）（PAA）组成，PAA 提供氢键和静电作用。检测表明，含有 PANI NFS 的薄膜在 PAA 分子量越高和 PAA 的 pH 值越低的情况下 LBL 薄膜越薄，且最薄的薄膜由类似常规聚苯胺组装方法得到。含 PANI NFS 的 LBL 膜是多孔的，而常规聚苯胺膜是非常致密的（分别为 0.28 g/cm³ vs. 1.33 g/cm³）。基于 PANI NFS LBL 膜电化学性能稳定，循环 1000 次后容量保持率为 94.7%。BOOTA 等^[55]利用废轮胎作为前驱体合成了高度多孔碳（1625 m²/g）并用作超级电容器的电极材料。这种碳的窄孔径分布和高比表面积使其具有很高的电荷存储容量，尤其是作为一个三维纳米支架聚合聚苯胺（PANI）时。该复合纸具有高度柔性和强导电性，在 1 mV/s 充电/放电下循环表现出 480 F/g 的电容，循环 10 000 次后保持率高达 98%。高电容和稳定的循环寿命归因于短扩散路径、均匀的聚苯胺涂层和通过 π - π 作用紧紧限制在轮胎衍生碳孔内的聚苯胺，聚苯胺在这样的状态下降解作用大大降低。YUAN 等^[56]通过静电共轭微孔聚合物 CMP/聚（乳酸）（PLA）的混合物制备发光、纳米纤维膜。所得纳米纤维膜具有高灵活性、高孔隙率和比表面积-体积比率的特点。CMP 基纳米纤维膜已被用作检测硝基芳族、苯醌蒸气以及氧化金属离子的传感器。4-碘苯基取代的石墨烯片被用作生长 CMP/石墨烯三明治模板。此外，通过热解富含碳的 G-CMP 混合物得到多孔层状二维碳纳米片。该碳纳米材料用于超级电容器表现出优异的电容性能，比没有石墨烯模板多孔碳所得碳纳米材料的电容高 48%。HUNAG 等^[57]使用未经处理过的碳布通过电化学方法在碳纤维的表面生成有序聚吡咯（PPy）纳米线（NWAs），形成由三维导电碳纤维骨架和在顶上有顺序的电活性聚合物纳米线的层状结构。该有序 PPy NWA 电极在 1 A/g 下的比电容高达 699 F/g，同时，表现出优异的倍率性能，在 10 A/g 和 20 A/g 下电容保持率分别为 92.4%和 81.5%。在 0.65 kW/g 下得到 164.07 W·h/kg 的高能量密度，甚至在 13 kW/g 的高功率密度下其能量密度还有 133.79 W·h/kg。LIU 等^[58]通过简单的条形-涂布方法制备了高度灵活、可弯曲的导电 RGO-PEDOT/PSS 复合材料薄膜。使用 RGO-PEDOT/PSS 组装的电极可弯曲，在卷绕情况下没有任何电化学性能损失。当复合材料载量为 8.49 mg/cm² 时电极在扫描速率

为 10 mV/s 下可以实现 448 mF/cm 的高面积比电容,说明其在实际应用中具有使用潜力。为了证明它的适用性,构建了一个卷绕超级电容器装置,举例说明了绿色 LED 灯在完全充电情况下可操作 20 s。XU 等^[59]通过控制 ANI 单体在石墨烯载体上的吸收,可以将 ANI 的聚合行为限定在石墨烯表面,接着石墨烯网络收缩,使得复合材料的密度达到 1.5 g/cm³。当 PANI 的负载量为 54% 时,这种无金属超级电容器电极材料体积比电容高达 800 F/cm³,这个数值远超过其它碳材料和导电聚合物,且接近 2D 金属复合物薄膜可以得到的体积比电容。更甚的是当电流密度增大 100 倍后,电容保持率为 66%。WANG 等^[60]制备了一种新型概念柔性超级电容器原型,它将电极-电解质-电极组件集成在一个独立的聚苯胺-聚乙烯醇-硫酸化学凝胶膜上(PANI-PCH)(所谓的所有功能于一身的超级电容器)。PCH 膜是先通过共价 PVA 聚合物链交联,然后进行膜浇铸制备而成。最后经由原位生长方法将聚苯胺电极材料嵌入在 PCH 膜中形成 PANI-PCH 复合膜,这两个嵌入式聚苯胺层和中间水凝胶组合即形成一个柔性超级电容器原型。JO 等^[61]介绍了用层层(LBL)组装法制备的基于还原石墨烯(rGO)纳米片的超薄超级电容器电极。rGO 作为导电聚合物,聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)使用光交联的重氮树脂(DR)组装而成。这种 rGO 超级电容器的混合薄膜在 20 mV/s 的扫描速率下显示出 354 F/cm³ 的电容,在 200 mV/s 的高扫描速率可维持 300 F/cm³ 的电容,优于许多其它薄膜超级电容器。LOEBLEIN 等^[62]开发了聚酰亚胺(PIS)和 3D-石墨烯(3D-C)混合体(3D-C/PI),它不仅可以保持 PIS 高热稳定性、高模量弹性和拉伸强度等优点,还有效克服了 PIS 导热性差,完全电绝缘的缺点。这个混合体使得导热性(1 个数量级)和电导率(10 个数量级)得到极大的增强,可承受各种弯曲和热循环且保持性能稳定,因而 3D-C/PI 薄膜有望被应用在柔性器件中。

2.3 杂质原子掺杂碳材料

LIU 等^[63]将天然蚕丝和氧化石墨烯(GO)经过热处理得到氮掺杂碳纤维(NCMF)复合材料,这种表面成褶皱状的材料比表面积高达 115 m²/g。作为无黏结剂电极材料应用于双电层电容器中,在 5 mV/s 的扫描速度下,比容量高达 196 F/g,这几乎是纯碳纤维容量(55 F/g)的 4 倍。此外,在 300 mV/s

的扫描速度下,NCMF 循环 10000 次后容量保持在 92 F/g。更重要的是 NCMF 全固态超级电容器能量密度高达 22.7 μW·h/cm²,功率密度达到 10.26 mW/cm²。明胶作为一种天然生物被成功用于制备具有层状沉积岩结构的富氧碳材料,ZHANG 等^[64]将这种材料用作超级电容器的电极材料,表现出超高倍率性能和优异的循环稳定性,在 1 A/g 的充放电电流密度下比电容达到 272.6 F/g,即使在 100 A/g 的大电流充放电电流密度下,比容量仍然十分可观,达到 197.0 F/g,容量保持率为 72.3%。这种优异的电化学性能主要归因于其独特的层状结构:具有大的比表面积(827.8 m²/g)和较高的氧含量(16.215%,质量分数),从而有效地实现了双电层电容和赝电容的协同作用。WAN 等^[65]发明了一种新的合成方法,叫做“碳化有限空间”,这种方法是基于共晶盐和双离子液体之间的特异性相互作用。首先将含氮双离子液体[1,4-二乙基-1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷咪唑-4,5-二氰基]合成碳-氮前驱体,将这种共晶盐作为可重复使用的模板,以制备片状结构的氮掺杂多孔碳材料。氮可以直接有效地结合到多孔碳上,形成具有合适的氮含量、可调的孔隙结构、可控的片层厚度以及高比表面积的碳材料。石墨烯由于价格昂贵以及资源短缺使得它的实际应用受到了限制,因此寻找低成本的石墨烯的替代品成为了目前科研工作者的主要课题。LING 等^[66]采用简单有效的方法实现了柔性硼酸/氮共掺杂的碳纳米片大规模生产,得到的纳米片厚度仅 5~8 nm,长宽比超过 6000~10000。这些掺杂的碳纳米片相较于传统产品优势在于他们可以较为容易地形成多层次的几何结构,如独立的柔性薄膜与超轻气凝胶复合材料,将此材料应用于超级电容器中表现出良好的电化学特性。同时,硼酸模板的可回收进一步减少了废物的排放和处理成本,使得其规模生产具有高效益和环境友好的特性。LIU 等^[67]制备的香蕉皮衍生氮掺杂多孔碳泡沫(N-BPPCF)作为无黏结剂的电极材料用于超级电容器中具有优异的性能,其比表面积高达 1357.6 m²/g,大的孔体积为 0.77 cm³/g,孔径分布在 3.9 nm,含有的超亲水性含氮官能团使其能够容易地接触到电解质,同时也方便电子和离子扩散。在 6 mol/L 的 KOH 水系电解质中,在 5 mV/s 的扫描速度下,N-BPPCF 电极材料比电容为 185.8 F/g,在 0.5 A/g 的电流密度下,其电容为 210.6 F/g,然而在相同的测试条件下,BPPCF 比电容分别为 125.5 F/g

和 173.1 F/g。结果表明，N-BPPCF 无黏结剂电极更适合作为高性能超级电容器电极材料。原子掺杂碳纳米材料将大大提高它们的理化性质，然而大规模工业生产掺杂纳米碳材料仍然是一个难题。SONG 等^[68]批量合成了一类新的氮掺杂碳纳米纤维（N-CNFs）气凝胶，其直径为几十到几百纳米，采用的是直接水热碳化模板法，其中超薄碲纳米线（TeNWs）作为模板，含氮碳化水合物作为碳源，经高温处理和 CO₂ 活化后，得到的 N-CNFs 具有高导电性和孔隙率，非常适合作为电催化及超级电容器的电极材料。LI 等^[69]采用简单的一步热解活化合成功能法将柳絮转化为多孔碳纳米片（PCNS），然后对其进行有效的氮硫共掺杂。由于柳絮纤维具有独特的空心和多层结构，因此通过调节原料与碱的质量比就可得到孔隙结构可控的碳材料。将此复合材料进行电化学测试，在 0.5 A/g 的电流密度下，比电容为 298 F/g，在 0.5 A/g 的电流密度下，比电容为 233 F/g，表现出良好的倍率性能。此外，该材料循环性能优异，经 10000 次循环后容量衰减只有 2%。LI 等^[70]通过一步法制备了氮掺杂活性炭（NACs）材料，得到的 NACs 比表面积高达 2900 m²/g，氮含量达到 4%（质量分数）。在有机电解液中，0.4 A/g 的电流密度下，NACs 的比容量达到 129 mA·h/g（185 F/g），同时表现出优异的倍率性能和循环稳定性。将 NACs 与 Si/C 复合材料应用于混合型超级电容器中，在功率密度为 1747 W/kg 时能量密度达到 230 W·h/kg，在 1.6 A/g 的电流密度下循环 8000 次容量保持率为 76.3%。近年来，低表观比表面积的氮掺杂碳材料的储能机理一直困扰着超级电容器领域的研究人员。WU 等^[71]通过热解富氮聚合物（三聚氰胺甲醛树脂和聚苯胺等）来制备碳复合材料以期探索这一科学问题。虽然得到的碳复合材料比表面积很小（不超过 60 m²/g），但是其面积比电容却异常高，达到 252 μF/cm²。材料表征和电化学测试结果表明，碳复合材料含有大量的超微孔，而它们不能被 N₂ 检测到，却对 CO₂ 与电解液离子无阻碍。这些超微孔在电荷存储过程中发挥主导作用，易于形成双电层电容储能机制。LIANG 等^[72]通过静电纺丝技术，采用石墨氮化碳（g-C₃N₄）纳米片作为牺牲模板及氮掺杂源制备了富氮介孔碳纳米纤维（NMCNFs）。结果表明，NMCNFs 薄膜具有较高的氮掺杂量（8.6%，质量分数）和大的比表面积（554 m²/g）。当直接用作超级电容器电极材料时，

NMCNFs 薄膜显示出较好的电容特性，包括高比电容（0.2 A/g 的电流密度下，比电容为 220 F/g）、高倍率性能（20 A/g 的电流密度下，容量保持率为 70%）以及优越的循环稳定性（10 A/g 的电流密度下，循环 1000 次容量仅衰减 3%）。目前多孔碳材料已被广泛应用于电池与超级电容器的电极制备，然而就双电层电容器来说，比电容最高也只有 200 F/g。LI 等^[73]将海带在 NH₃ 气氛下 700 °C 直接碳化制备多孔碳材料，得到的复合碳材料氧和氧含量较高，且具有三维结构，比表面积也大于 1000 m²/g。将这种多孔碳材料应用于双电层电容器中，表现出较高的体积比容量（>360 F/cm³）和优异的循环稳定性。这种拥有独特结构和功能的碳材料不仅制备方法简单，而且成本很低，在实际应用方面具有良好的前景。XIE 等^[74]将氧化石墨烯（GO）表面的不同含氧基团功能化后合成了高比例的吡啶和吡啶酮氮掺杂的石墨烯薄片。通过透射电镜（TEM）和原子力显微镜（AFM）表征确定合成的氮掺杂石墨烯 3~5 层，由 XPS 表征说明复合物含氮量为 6.8%~8%，通过拉曼光谱可以知道复合物表面具有不同的官能团。研究结果表明，在 N 原子掺杂过程中，GO 的去羧化是获得吡啶和吡啶酮氮掺杂复合物的关键因素。经电化学测试表明，相比一般的氮掺杂石墨烯，该复合物较为适合作为超级电容器电极材料，在 1 A/g 的电流密度下，比电容达到 217 F/g，在同样的电流密度下循环 500 次容量保持率为 88.8%。杂原子掺杂石墨型碳材料在能源领域的应用已受到科研工作者的广泛关注，由于掺杂能使石墨的结构与性能得到扩展，使得其在电化学领域，尤其超级电容器方面的应用越发显著。能量密度等各种电化学性能的提升使得超级电容器有望成为锂离子电池的补充或与之抗衡的新型储能器件。KUMAR 等^[75]综述了目前化学改性/掺杂石墨烯的最新进展以及总结了杂原子掺杂石墨结构的通用性。同时这篇综述也涵盖了过去四年在材料合成、电极制造以及性能指标方面的研究。碳基超级电容器可以提供高的功率密度，但与电池相比，其能量密度还远远不够。LIN 等^[76]发现氮掺杂的有序介孔碳在水系电解液中容量达到 855 F/g，而且能够快速地进行充放电。这种显著的电化学性能主要是因为氮相关缺陷的存在使得氧化还原反应变强，惰性石墨烯似层状碳转化为一种电化学活性物质，使得其导电性能不受影响。在水系电解质中，这种电化学电池

功率密度与寿命和碳基超级电容器相一致,能量密度达到 $41 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ($19.5 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{L}$)。

2.4 新型赝电容电极材料

MADAGONDA 等^[77]通过测量电解液的接触角,作为初步判断工具来评价 ZnFe_2O_4 纳米层基超级电容器的性能。这种超级电容器使用的电解液是 KOH 、 NaOH 和 LiOH 的混合物。他们用机械化学沉积的方式在不锈钢基底上长出 ZnFe_2O_4 纳米层,做法如下:将不锈钢板浸入 0.1 mol/L 的氯化锌和 0.2 mol/L 的氯化亚铁混合溶液中,在 55°C 下,以 55 r/min 速度旋转加热 3 h ,之后将沉积了 ZnFe_2O_4 纳米层的不锈钢基底放在密闭的熔炉内,在大气环境下, 550°C 热处理 5 h ,然后正常冷却至室温。通过 SEM 电镜照片可以看到 ZnFe_2O_4 纳米层笔直的长在不锈钢基底上,垂直高度在 $500 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$,薄片的平均尺寸约为 25 nm 。 ZnFe_2O_4 纳米层中多孔网络的存在使得 KOH (1 mol/L) 液滴完全被吸附到孔隙当中,证明了材料表面(接触角= 12°)超强的亲水性。另一方面, 1 mol/L 的 NaOH 、 LiOH 和纯水的接触角呈现增大趋势,分别为 35° 、 140° 、 147° 。电解液混合物也同样如此。这预示着, KOH 电解液中钾离子的吸收导致了更小水合离子的形成,这增强了 ZnFe_2O_4 纳米层中离子的插入,不像 NaOH 和 LiOH ,这两者形成的水合离子比较大,限制了插层过程的发生。这些现象与 ZnFe_2O_4 网络表面与不同电解液接触界面的性质改变有关。 ZnFe_2O_4 纳米层电极在 1 mol/L 的 KOH 电解液中展现了更好的表面润湿性能和超级电容器性能。电流密度为 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,接触角为 12° ,最大表面能为 $71 \text{ mJ}/\text{m}^2$,比电容量达到 $433 \text{ F}/\text{g}$ 。另一方面,该材料在其它电解液和电解液混合物中,接触角稍大,表面能更小。此外,使用混合型电解液得到的比电容量要比使用单一电解液时的比电容小。这意味着电解液中的杂质对超级电容器电化学性能有不利影响。在实验中,研究人员观察到,随着接触角的减小和电解液黏度的下降,电极比电容和能量密度在增加,这个结果是预先评价超级电容器中电极与电解液组合性能的基础。TANG 等^[78]研究了高性能超级电容器用 CuCo_2S_4 材料的简易合成,在不使用模板的情况下,通过简单的溶剂热法,在丙三醇中合成了 CuCo_2S_4 纳米颗粒材料,该材料显示了出色的电化学性能,在聚硫化物电解液中, $20 \text{ A}/\text{g}$ 的电流密度下,实现了 $5030 \text{ F}/\text{g}$ 的超高比电容量。为了评价该材料在超

级电容器上的潜在应用,分别使用水、乙二醇和丙三醇作为溶剂合成了 3 种 CuCo_2S_4 纳米颗粒材料,用泡沫镍作集流体,电极活性材料 CuCo_2S_4 的用量约为 5 mg ,每个工作电极的表面积为 1 cm^2 ,在三电极体系下使用聚硫电解液测试材料的电化学性能。在循环伏安测试中,当电位扫描速度为 $5 \text{ mV}/\text{s}$ 时,得到 3 种材料的比电容量为 $2737 \text{ F}/\text{g}$ 、 $3647 \text{ F}/\text{g}$ 和 $5148 \text{ F}/\text{g}$ 。为了进一步研究 CuCo_2S_4 电极的电化学性能,在不同电流密度下对上述 3 种环境下合成的 CuCo_2S_4 纳米颗粒材料进行恒电流充放电,电化学窗口设定为 $-0.25 \sim 4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)。在 $20 \text{ A}/\text{g}$ 的电流密度下,丙三醇中合成的 CuCo_2S_4 纳米颗粒材料的比电容量达到 $5030 \text{ F}/\text{g}$ 。在更高的 $70 \text{ A}/\text{g}$ 的电流密度下,比电容量也能达到 $1365 \text{ F}/\text{g}$,这些数据预示着 CuCo_2S_4 在超级电容器电极材料方面存在巨大应用潜力。WANG 等^[79]通过两步水热法,在三维石墨烯泡沫镍(GNF)上原位生长出具有六方锥微观结构的海胆状 NiCo_2S_4 (NCS-GNF)。石墨烯的出现改善了离子和电荷在 NiCo_2S_4 和泡沫镍之间的传输状况。作为一种不需要黏结剂的超级电容器电极材料,当电极密度为 $5.8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 时,在 $10 \text{ mA}/\text{g}$ 的电流密度下,其比电容量为 $9.6 \text{ F}/\text{cm}^2$,倍率性能和循环稳定性优异。电流密度提高到 $1.7 \text{ A}/\text{g}$ 时,质量比电容量为 $1650 \text{ F}/\text{g}$ 。之所以能有这么良好的性能,得益于 NCS-GNF 这种材料独特的微观结构。DAI 等^[80]研究了 KCu_7S_4 氧化还原活性材料在柔性全固态超级电容器中的电荷储存。通过理论和实验调查相结合,以柔性全固态超级电容器为研究载体,揭示了 KCu_7S_4 线的电荷存储机理。具有独特的双孔道结构的 KCu_7S_4 导电性能优异。电化学实验和 DFT 计算的结果表明,在 KCu_7S_4 电极中发生的氧化还原反应过程中,比锂离子的活性更高的钾离子的嵌入和脱出是储能过程能够稳定进行的主要原因。SEM 照片证实了 KCu_7S_4 线形成了多孔网状结构,这种网状结构中填充了大量的电解液,有利于离子和电子的快速迁移。以该材料制成的电极浸润在磷酸电解液中,能达到 $41 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的能量密度和 $0.5 \text{ kW}/\text{kg}$ 的功率密度,当功率密度提高到 $2.8 \text{ kW}/\text{kg}$ 时,能量密度仍能保持 $19 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。而且,这种全固态超级电容器在不同的弯曲程度下,保持了良好的电容特性,展示出强大的柔性。MA 等^[81]介绍了两步水热法和微波辅助加热法制备 $\text{SnO}_2/\text{MoS}_2$ 复合物。XRD 和 SEM 分析发现这种复合物由 MoS_2

纳米片层和平均尺寸在 3~4 nm 的超细 SnO₂ 颗粒组成,这些 SnO₂ 颗粒均匀的固定在 MoS₂ 纳米片层表面。为了评价复合物作为超级电容器电极的电化学性能,研究人员用三电极体系对该复合物做了循环伏安和恒流充放电测试。电化学窗口设定为 -0.8~-0.2 V,电位扫描速度为 5 mV/s。从 CV 曲线上可以看出,SnO₂/MoS₂ 复合物电极比单独的 SnO₂ 或 MoS₂ 拥有更高的电容量。提高扫描速度之后, CV 曲线的形状依然保持近似,电流电压响应特性对称,预示这种复合物的电容行为和可逆性优良。运用恒流充放电法测量复合物电极的比电容量。电压窗口保持不变,电流密度设定为 1 A/g。从充放电曲线上读取数据计算得到 SnO₂/MoS₂ 复合物的质量比电容为 159.22 F/g,高于单独的 SnO₂ 和 MoS₂ 电极,它们分别为 8.6 F/g 和 104.12 F/g。这个实验结果和循环伏安测试结果是相吻合的。LI 等^[82]研究了 Ni₃S₂ 层和 MoS₂ 层包裹的双层结构的纳米棒状碳材料在超级电容器中的应用。他们以高导电性的碳镍纳米棒作为前驱体和模板,使用简易水热法制备出这种材料。用这种材料制备的电极在 2 A/g 的电流密度下发挥出 1544 F/g 的质量比电容量。电流密度提高到 20 A/g 时,2000 次循环后,其质量比电容量仍能保持 92.8%。碳镍纳米棒作为主骨干在提高器件倍率性能方面起到至关重要的作用。同时,内部互相连接的 MoS₂ 纳米层为电解液在壳体上提供很多的可接触表面。YANG 等^[83]合理设计了一种高性能的纳米层基 CoMoO₄-NiMoO₄ 纳米管作为电化学电极,也是使用水热处理法合成的材料。这种纳米管有高度有序的超薄纳米层组成。当这种材料用作电化学电容器的电极时,纳米层基 CoMoO₄-NiMoO₄ 纳米管能够达到 751 F/g 的质量比电容量,此时的电流密度为 1 A/g。2000 次循环后,比电容量仍保持初始容量的 94%。该电极的能量密度可达到 30.86 W·h/kg,对应的功率密度为 0.27 kW/kg。当功率密度提高到 4.85 kW/kg 时,能量密度还有 16 W·h/kg。这种材料的杰出性能得益于两种活性材料的合理组合以及纳米管和纳米层之间独特的结构,该结构能够有效提高电解液的扩散速度,这样可以提高电子的传输速度。这样的实验结果预示着 CoMoO₄-NiMoO₄ 纳米管是一种有前景的电化学电容器电极材料。ZHU 等^[84]研究了乙炔黑(AB)修饰的 NiCo₂S₄ 中空微球作为不对称超级电容器电极材料。他们使用气泡软模板法和水热法制备了高

倍率乙炔黑修饰的 NiCo₂S₄ 中空微球(AB-NiCo₂S₄)。这种复合物结合了乙炔黑高导电特性和纳米花瓣组装的 NiCo₂S₄ 独特的中空微纳米结构,具有丰富的孔隙和高导电性。根据电化学测试结果,在电流密度为 2 A/g 时,该材料的质量比电容量为 768 F/g,在 20 A/g、50 A/g 和 100 A/g 的电流密度下,容量保持率分别为 92.2%、80.1%和 70.3%。文中也提到了 AB-NiCo₂S₄ 的组装机理。以 AB-NiCo₂S₄ 中空微球作为电极正极,活性炭作为电极负极,这样组装成的不对称超级电容器的能量密度达到 24.7 W·h/kg,功率密度达到 428 W/kg。如果功率密度降到 17.12 kW/kg,那么能量密度仍能保持在合理的水平,达到 7.1 W·h/kg,5 A/g 的电流密度下循环 5000 次,容量保持率为初始容量的 105.6%。LIU 等^[85]研究氮掺杂石墨烯气凝胶支撑尖晶石型 CoMn₂O₄ 纳米颗粒作为一种有效的氧化还原反应催化剂。他们通过简易的两步水热法在三维氮掺杂石墨烯(NGA)表面生长出尖晶石型 CoMn₂O₄(CMO)。NGA 不仅保持了石墨烯的固有特性,而且为支撑尖晶石型 CoMn₂O₄ 提供了丰富的孔结构,因此非常适合作为氧化还原反应的电化学催化剂载体。文中通过 XRD、SEM、TEM、拉曼光谱、氮气吸脱附测量仪、XPS 这些仪器分析了 CMO/NGA 的结构、形貌和孔隙特性。通过循环伏安法、交流阻抗法、圆盘电极测量法,在 0.1 mol/L 的 KOH 电解液中分析了催化剂的电催化活性。CMO/NGA 混合物展示了积极的初始电位和半波电势,更快的充放电速度,并且它的电催化性能可比拟商品化的铂碳催化剂(20%,质量分数),更倾向于直接的四电子反应路径,乙醇抗性和耐久性都比较强,这些都是由于 NGA 独特的三维褶皱多孔结构,提供了超大的比表面积和更快的电子传输速度以及与 CMO 的协同共价交联作用。ZHU 等^[86]找到了一种大规模制备均一的 NiCo₂O₄ 纳米颗粒的方法,该纳米颗粒具有超级电容特性。这种方法结合了球磨法和热处理法两种加工方法。制备出的 NiCo₂O₄ 纳米颗粒尺寸约为 20 nm,极其微小。测量这种材料的质量比电容量,1 A/g 的电流密度下为 720.04 F/g,20 A/g 的电流密度下为 477.36 F/g。2000 次循环后容量保持率在 97.3%,证明其循环稳定性很好。NiCo₂O₄ 纳米颗粒由于超小的纳米尺寸,为电极和电解液的接触提供了更多的面积,氧化还原反应过程中的电子和离子传输得以加快。制备这种纳米颗粒的方法简单有效,可以

大规模工业化生产,可作为高性能的电化学电容器的电极材料。

3 混合型超级电容器

3.1 水系混合型超级电容器

JAGADALE 等^[87]采用了一种简易经济的手段制备了 CoMn 层状双氢氧化物 (LDH), 并以其为电极材料组装了非对称超级电容器。研究表明, $\text{Mn}(\text{OH})_6$ 可以在 LDH 中提供出色的可逆性能和极高的电化学活性。在泡沫 Ni 上涂覆的 $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 的摩尔比为 9:1 的 LDH 薄膜电极具有最大的比容量, 0.7 A/g 时为 1062.6 F/g, 并且循环稳定性极佳, 5000 次充放电循环后的容量保持率达 96.3%, 这表明 LDH 薄膜可以最小化晶格间的不匹配从而获得优良的循环稳定性。与活性炭匹配组装的非对称超级电容器 2500 W/kg 时的能量密度可达 4.4 W·h/kg, 5000 次充放电循环后的容量保持率为 84.2%。SUNDARAM 等^[88]分别使用不同的浸出液和合成的类似物制备了电解 MnO_2 (EMD), 将其应用在水系非对称电容器上, 电解液为 2 mol/L 的 NaOH 水溶液。电容器的电压可达 1.6 V, 浸出液制备的 EMD 的容量为 50 F/g, 而合成液制备的样品容量较低, 为 25 F/g。此外, 由于制得的 EMD 样品具有纳米纤维结构, 经过 2000 次循环后电容器的容量几乎没有衰减, 这也意味着这种使用廉价、低级别的锰源所制备的材料可能具有广阔的应用前景。KIM 等^[89]制备了一种介孔结构的有机混合赝电容电极材料, 其可以很好得提供离子和电子通路, 从而获得高倍率性能。这种混合材料是一种包含苯醌-氢醌的赝电容材料与导电聚合物 PPy 的复合产物, 其具有有序的 3D 多孔结构, 体积比容量可达到 130 F/cm³, 经过 10000 次充放电循环后容量保持率仍有 75%, 和其它无序结构的材料相比, 其倍率性能十分优异。LI 等^[90]合成了 3D 花瓣状分级结构的 Ni/Co LDH 微球纳米薄片, 其具有的极大比表面积、超薄结构和各组分之间的增强效果使这种材料具有优异的电化学性能, 1 A/g 时的容量可达 2228 F/g。他们还用这种复合材料作为正极, 组装了全固态柔性超级电容器, 1.53 kW/kg 时的质量比能量可以达到 165.51 W·h/kg。MAHMOOD 等^[91]使用金属有机结构的干凝胶制备了纳米多孔碳与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 纳米颗粒的复合电极材料。这种 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 的混合物在 1 A/g 时的容量为 600 F/g, 8 A/g 时仍有 500 A/g, 倍率性能

极佳。对组装的水系非对称超级电容器进行测试, 功率密度为 388.8 W/kg 时的质量比能量可达 17.496 W·h/kg。ZHANG 等^[92]使用 Ni/ MnO_2 -滤纸为正极, Ni/AC-滤纸为负极, PVA 为隔膜, Na_2SO_4 为电解质组装了非对称全固态超级电容器。电化学测试结果表明, 这种体系的电容器具有极佳的电化学性能, 5 mV/s 时的比容量可达 1900 mF/cm², 20 mA/cm² 电流密度下循环 1000 次后的容量保持率为 85.1%, 体积能量密度可以达到 0.78 mW·h/cm³, 此外还具有十分优异的柔韧性。最后他们还将其作为电源应用在了一个发光二极管指示器上。YU 等^[93]用一步法在导电碳纤维上阵列生长了超薄 MnO_2 纳米片, 2.5 A/g 时的容量可达 634.5 F/g。此外采用石墨烯为负电极组装成全固态非对称超级电容器, 电化学性能测试表明, 电容器的比容量为 87.1 F/g, 质量能量密度达到 27.2 W·h/kg, 3000 次循环后容量保持率为 95.2%, 具有良好的循环稳定性。PENG 等^[94]组装了一种新型的非对称超级电容器, 正极为花瓣状 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 纳米薄板, Ni 沉积的多孔碳网络结构复合材料为负极, 2 mol/L 的 KOH 水溶液为电解液。由于正、负极材料具有的独特结构和高容量特性, 组装后电容器的工作电压窗口为 1.6 V, 400 W/kg 时的质量比能量为 21.1 W·h/kg。此外循环性能十分优异, 5000 次循环后容量保持率为 93.8%。HU 等^[95]制备一种高柔韧性的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米混合物纸, Mn_3O_4 纳米纤维在 rGO 薄板中均匀分散, 沉积密度可以达到 0.71 g/cm³。他们将其与经电化学还原的 rGO 纸 (负极) 相匹配后组装成柔性非对称超级电容器。电化学测试结果表明, 体积比容量为 54.6 F/cm³, 体积能量密度和功率密度也分别达到 0.0055 W·h/cm³ 和 10.95 W/cm³。

3.2 有机系混合型超级电容器

SATISH 等^[96]将人的头发经过前处理和 NaOH 活化后制成活性炭 (ACHH), 比表面积可以达到 1116 m²/g, 大部分的孔径分布在 100~200 nm, 完全可以满足电极材料需要, 使用半电池测试表明, ACHH 在 100 mA/g 时的容量为 115 F/g。组装成对称型电容器后能量密度可以达到 19.2 W·h/kg, 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 组装成非对称混合型电容器后, 最高的能量密度可达 22.5 W·h/kg, 功率密度可达 2 kW/kg。DONG 等^[97]开发了用于合成三价 Ti 自掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粒子的新型应用技术。从 Ti_2O_3 开始, 随后与 Li_2CO_3 进行固态反应生成 Ti^{3+} 自掺杂

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粒子。 Ti^{3+} 的存在可提高导电性，并且 Li^+ 和电子的传输路径缩短，这样可以允许运输中的 Li^+ 和电子表现出更快的动力学，从而提高功率。以 Ti^{3+} 自掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粒子作为插入型负极和从花生壳获得的活性炭组成的混合LIC电化学性能得到很大提高，比能量达到 $67\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，功率密度达到 $8000\text{ W}/\text{kg}$ 。ZHAO等^[98]使用石墨烯/TaC/Ta线电极和中空碳球作为固态电解质组装成锂离子电池。器件在 $10\text{ A}/\text{g}$ 时的容量可以达到 $593\text{ F}/\text{g}$ ，循环稳定性极佳，8000次循环后容量保持率为91.2%。此外其工作电压可以达到 3 V ，因而具有很高的能量密度，为 $132\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，功率密度也可以达到 $3.17\text{ kW}/\text{kg}$ 。SUNDARAM等^[99]合成了一种钠金属基磷酸盐($\text{NaMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{PO}_4$)，对材料的晶体及电子结构进行了分析，并以之为电极与碳电极组装成了混合型超级电容器。电化学性能测试表明，该混合型电容器的CV曲线表现出非对称的氧化还原峰，为明显的赝电容特性，比容量为 $40\text{ F}/\text{g}$ 。此外循环稳定性良好，长期充放电循环后容量保持率达95%，库仑效率达92%。HAO等^[100]针对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 体系设计了一种数学模型，以用来研究恒流充放电模式下活性炭电极的厚度对电容器性能的影响。研究表明，当活性炭电极的厚度逐渐加厚，电容器的容量增加却变得缓慢，这种现象被进一步模拟后发现其与混合型电容器容量的恢复以及寿命增加有着极为重要的联系。此外，通过验证试验表明，这一模型对于优化 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 混合型电容器的参数设计是行之有效的。

参考文献

- [1] DYATKIN B, GOGOTSI O, MALINOVSKIY B, et al. High capacitance of coarse-grained carbide derived carbon electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306 : 32-41.
- [2] KIM M H, KIM K B, PARK S M, et al. Hierarchically structured activated carbon for ultracapacitors[J]. Scientific Reports, 2016, 6 : 21182-21187.
- [3] ZHENG K W, FAN X R, MAO Y Z, et al. The well-designed hierarchical structure of musa basjoo for supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2016, 6 : 20306-20311.
- [4] CHENG P, LI T, YU H, et al. Biomass-derived carbon fiber aerogel as a binder-free electrode for high-rate supercapacitors[J]. Journal of Physical Chemistry, 2016, 120 : 2079-2086.
- [5] GALHENA D T L, BAYER B C, HOFMANN S, et al. Nanometer pores by *in situ* tuning of interlayer constrictions[J]. ACS Nano, 2016, 10 : 747-754.
- [6] CHEN G X, WU S L, HUI L W, et al. Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes[J]. Scientific Reports, 2016, 6 : 19028-19036.
- [7] JIANG W C, ZHAI S L, QIAN Q H, et al. Space-confined assembly of all-carbon hybrid fibers for capacitive energy storage: Realizing a built-to-order concept for micro-supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9 : 611-622.
- [8] WANG X H, ZHOU H T, SHERIDAN E, et al. Geometrically confined favourable ion packing for high gravimetric capacitance in carbon-ionic liquid supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9 : 232-239.
- [9] LONG C L, JIANG L L, WU X L, et al. Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance supercapacitors[J]. Carbon, 2015, 93 : 412-420.
- [10] CHENG P, GAO S Y, ZANG P Y, et al. Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage[J]. Carbon, 2015, 93 : 315-324.
- [11] ZHANG H T, ZHANG X, MA Y W, et al. Enhanced capacitance supercapacitor electrodes from porous carbons with high mesoporous volume[J]. Electrochimica Acta, 2015, 184 : 347-355.
- [12] FERRERO G A, FUERTES A B, SEVILLA M, et al. From soybean residue to advanced supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2015, 5 : 16618.
- [13] ZHENG S S, JU H, LU X, et al. A high-performance supercapacitor based on KOH activated 1DC-70 microstructures[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5 (22) : 1500871.
- [14] ARIYANTO T, DYATKIN B, ZHANG G R, et al. Synthesis of carbon core-shell pore structures and their performance as supercapacitors[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 218 : 130-136.
- [15] ZHANG Y Q, JIA M M, GAO H Y, et al. Porous hollow carbon spheres: Facile fabrication and excellent supercapacitive properties[J]. Electrochimica Acta, 2015, 184 : 32-39.
- [16] YANG J, ZHANG E, LI X, et al. Direct reduction of graphene oxide by Ni foam as a high-capacitance supercapacitor electrode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (3) : 2297-2305.
- [17] LEE Y, CHOI H, KIM M S, et al. Nanoparticle-mediated physical exfoliation of aqueous-phase graphene for fabrication of three-dimensionally structured hybrid electrodes[J]. Scientific Reports, 2016, 6 : 19822.
- [18] ZHAN H, GARRETT D J, APOLLO N V, et al. Direct fabrication

- of 3D graphene on nanoporous anodic alumina by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19822.
- [19] CHEN L, LIU Y, ZHAO Y, et al. Graphene-based fibers for supercapacitor applications[J]. *Nanotechnology*, 2015, 27(3), doi: 10.1088/0957-4484/27/3/032001.
- [20] ZHANG S, LI Y, SONG H, et al. Graphene quantum dots as the electrolyte for solid state supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19292.
- [21] LIM J, NARAYAN M U, KIM N Y, et al. Dopant-specific unzipping of carbon nanotubes for intact crystalline graphene nanostructures[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10364-10372.
- [22] YUN J, LIM Y, JANG G N, et al. Stretchable patterned graphene gas sensor driven by integrated micro-supercapacitor array[J]. *Nano Energy*, 2015, 19: 401-414.
- [23] SHA J, GAO C, LEE S K, et al. Preparation of three-dimensional graphene foams using powder metallurgy templates[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1411-1416.
- [24] XU P, KANG J, SUHR J, et al. Spatial strain variation of graphene films for stretchable electrodes[J]. *Carbon*, 2015, 93: 620-624.
- [25] HAO J, LIAO Y, ZHONG Y, et al. Three-dimensional graphene layers prepared by a gas-foaming method for supercapacitor applications[J]. *Carbon*, 2015, 94: 879-887.
- [26] YUAN K, XU Y, JOHANNES U, et al. Straightforward generation of pillared, microporous graphene frameworks for use in supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(42): 6714-6721.
- [27] GU X Y, HU M, DU Z S. Fabrication of mesoporous graphene electrodes with enhanced capacitive deionization[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 183-191.
- [28] HAN J, KIM W, KIM H K, et al. Longitudinal unzipped carbon nanotubes with high specific surface area and trimodal pore structure[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 8661-8668.
- [29] YU W, LI B Q, DING S J. Electroless fabrication and supercapacitor performance of CNT@NiO-nanosheet composite nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27: 75605-75612.
- [30] LIU X Y, GAO Y Q, WANG G W. Flexible, transparent and super-long-life supercapacitor based on ultrafine Co₃O₄ nanocrystal electrodes[J]. *Nanoscale*, 2016, 7: 4227-4235.
- [31] PHATTHARASUPAKUN N, WUTTHIPROM J, CHIOCHAN P, et al. Turning conductive carbon nanospheres into nanosheets for high-performance supercapacitors of MnO₂ nanorods[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 2585-2588.
- [32] YIN X S, TANG C H, ZHANG L Y. Chemical insights into the roles of nanowire cores on the growth and supercapacitor performances of Ni-Co-O/Ni(OH)₂ core/shell electrodes[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21566.
- [33] CHEN Y H, ZHOU J F, PIERCE M, et al. Enhancing capacitance behaviour of CoOOH nanostructures using transition metal dopants by ambient oxidation[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20704-20711.
- [34] ZHENG Y C, LIA Z Q, XU J, et al. Multi-channelled hierarchical porous carbon incorporated Co₃O₄ nanopillar arrays as 3D binder-free electrode for high performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 94-107.
- [35] PEI Z X, ZHU M S, HUANG Y, et al. Dramatically improved energy conversion and storage efficiencies by simultaneously enhancing charge transfer and creating active sites in MnO_x/TiO₂ nanotube composite electrodes[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 254-263.
- [36] REN Z H, LI J P, REN Y Q, et al. Large-scale synthesis of hybrid metal oxides through metal redox mechanism for high-performance pseudo capacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, doi:10.1038/srep20021.
- [37] WEI W, WANG Y C, WU H. Transition metal oxide hierarchical nanotubes for energy applications[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(2): 02LT01.
- [38] LV Q Y, WANG S, SUN H Y. Solid-state thin-film supercapacitors with ultrafast charge/discharge based on N-doped-carbon-tubes/Au-nanoparticles-doped-MnO₂ nanocomposites[J]. *Nano Letters*, 2016, 16: 40-47.
- [39] ZHU G Y, CHEN J, ZHANG Z Q, et al. NiO nanowall-assisted growth of thick carbon nanofiber layers on metal wires for fiber supercapacitors[J]. *Chemical Communications*, 2016, 13(52): 2721-2724.
- [40] KO W Y, CHEN Y F, LU K M, et al. Porous honeycomb structures formed from interconnected MnO₂ sheets on CNT-coated substrates for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 18887-18893.
- [41] NAGARAJU G, RAJU G S R, KO Y H, et al. Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: A cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 812-825.
- [42] LONG C, ZHENG M T, XIAO Y, et al. Amorphous Ni-Co binary oxide with hierarchical porous structure for electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(44): 24419-24429.
- [43] CHEN Y, QIN W Q, FAN R J, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of spherical alpha-MnO₂ for supercapacitors[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(12): 9760-9765.
- [44] WANG H J, ZHOU D, LI G H, et al. Facile fabrication of cobalt oxide nanoflowers on Ni foam with excellent electrochemical

- capacitive performance[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15 (12) : 9754-9759.
- [45] SUN S J, ZHAO X Y, YANG M, et al. Facile and eco-friendly synthesis of finger-like Co_3O_4 nanorods for electrochemical energy storage[J]. *Nanomaterials*, 2015, 5 (4) : 2335-2347.
- [46] BALASUBRAMANIAN S, PURUSHOTHAMAN K K. Carbon coated flowery V_2O_5 nanostructure as novel electrode material for high performance supercapacitors[J]. *Electrochemical Acta*, 2015, 186 : 285-291.
- [47] CHENG J, ZHAO B, ZHANG W K, et al. High-performance supercapacitor applications of NiO-nanoparticle-decorated millimeter-long vertically aligned carbon nanotube arrays via an effective supercritical CO_2 -assisted method[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (47) : 7381-7391.
- [48] ZHOU K, ZHOU W J, YANG L J, et al. Ultrahigh-performance pseudocapacitor electrodes based on transition metal phosphide nanosheets array *via* phosphorization : A general and effective approach[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (48) : 7530-7538.
- [49] BOOTA M, ANASORI B, VOIGT C, et al. Pseudocapacitive electrodes produced by oxidant-free polymerization of pyrrole between the layers of 2D titanium carbide (MXene)[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 : 1517-1522.
- [50] WANG Y, TANG S, VONGEHR S, et al. High-performance flexible solid-state carbon cloth supercapacitors based on highly processible N-graphene doped polyacrylic acid/polyaniline composites[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 : 12883.
- [51] GAWLI Y, BANERJEE A, DHAKRAS D, et al. 3D polyaniline architecture by concurrent inorganic and organic acid doping for superior and robust high rate supercapacitor performance[J]. *Scientific reports*, 2016, 6.
- [52] HU N, ZHANG L, YANG C, et al. Three-dimensional skeleton networks of graphene wrapped polyaniline nanofibers : An excellent structure for high-performance flexible solid-state supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 : 19777.
- [53] KASHANI H, CHEN L, ITO Y, et al. Bicontinuous nanotubular graphene-polypyrrole hybrid for high performance flexible supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 19 : 391-400.
- [54] JEON J W, KWON S R, LI F, et al. Spray-on polyaniline/poly (acrylic acid) electrodes with enhanced electrochemical stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (43) : 24150-24158.
- [55] BOOTA M, PARANTHAMAN M P, NASKAR A K, et al. Waste tire derived carbon-polymer composite paper as pseudocapacitive electrode with long cycle life[J]. *Chem. Sus. Chem.*, 2015, 8 (21) : 3576-3581.
- [56] YUAN K, GUO-WANG P, HU T, et al. Nanofibrous and graphene-templated conjugated microporous polymer materials for flexible chemosensors and supercapacitors[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (21) : 7403-7411.
- [57] LIU Y, WENG B, RAZAL J M, et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitor from large free-standing graphene-PEDOT/PSS films[J]. *Scientific reports*, 2015, 5 : 17045.
- [58] XU Y, TAO Y, ZHENG X, et al. A Metal-free supercapacitor electrode material with a record high volumetric capacitance over 800 F/cm^3 [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (48) : 8082-8087.
- [59] HUANG Z H, SONG Y, XU X X, et al. Ordered polypyrrole nanowire arrays grown on a carbon cloth substrate for a high-performance pseudocapacitor electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (45) : 25506-25513.
- [60] WANG K, ZHANG X, LI C, et al. Chemically crosslinked hydrogel film leads to integrated flexible supercapacitors with superior performance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (45) : 7451-7457.
- [61] JO K, GU M, KIM B S. Ultrathin supercapacitor electrode based on reduced graphene oxide nanosheets assembled with photo-cross-linkable polymer : Conversion of electrochemical kinetics in ultrathin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (23) : 7982-7989.
- [62] LOEBLEIN M, BOLKER A, TSANG S H, et al. 3D graphene-Infused polyimide with enhanced electrothermal performance for long-term flexible space applications[J]. *Small*, 2015, 11 (48) : 6425-6434.
- [63] LIU R L, PAN L X, JIANG J Z, et al. Nitrogen-doped carbon microfiber with wrinkled surface for high performance supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 : 21750-21750.
- [64] ZHANG L L, LI H H, SHI Y H. A novel layered sedimentary rocks structure of the oxygen-enriched carbon for ultrahigh-rate-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 : 4233-4241.
- [65] WAN M M, SUN X D, LI Y Y, et al. Facilely fabricating multifunctional N-enriched carbon[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 : 1252-1263.
- [66] LING Z, WANG Z Y, ZHANG M D, et al. Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived B/N co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 : 111-119.
- [67] LIU B Z, ZHANG L L, QI P R, et al. Nitrogen-doped banana peel-derived porous carbon foam as binder-free electrode for supercapacitors[J]. *Nanomaterials*, 2016, 6 : 1-18.

- [68] SONG L T , WU Z Y , LIANG H W , et al. Macroscopic-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels by template-directed hydrothermal carbonization of nitrogen-containing carbohydrates[J]. *Nano Energy* , 2016 , 19 : 117-127.
- [69] LI Y J , WANG G L , WEI T , et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors[J]. *Nano Energy* , 2016 , 19 : 165-175.
- [70] LI B , DAI F , XIAO Q F. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Science* , 2016 , 9 : 102-106.
- [71] WU X Z , ZHOU J , XING W , et al. Insight into high areal capacitances of low apparent surface area carbons derived from nitrogen-rich polymers[J]. *Carbon* , 2015 , 94 : 560-567.
- [72] LIANG Q H , YE L , XU Q , et al. Graphitic carbon nitride nanosheet-assisted preparation of N-enriched mesoporous carbon nanofibers with improved capacitive performance[J]. *Carbon* , 2015 , 94 : 342-348.
- [73] LI J , LIU K , GAO X. Oxygen-and nitrogen-enriched 3D porous carbon for supercapacitors of high volumetric capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2015 , 7 : 24622-24628.
- [74] XIE B Q , CHEN Y , YU M Y , et al. Carboxyl-assisted synthesis of nitrogen-doped graphene sheets for supercapacitor applications[J]. *Nanoscale Research Letters* , 2015 , 10 (1) : 1031.
- [75] KUMAR N A , BAEK J B. Doped graphene supercapacitors[J]. *Nanotechnology* , 2015 , 26 (49) : 492001.
- [76] LIN T Q , CHEN I W , LIU F X , et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. *Science* , 2015 , 350 : 1508-1513.
- [77] MADAGONDA V M , SAGAR B C , SANDIP P K , et al. Contact angle measurements : A preliminary diagnostic tool for evaluating the performance of ZnFe₂O₄ nano-flake based supercapacitors[J]. *Chemical Communications* , 2016 , 52 (12) : 2557-2560.
- [78] TANG J H , GE Y C , SHEN J F , et al. Facile synthesis of CuCo₂S₄ as a novel electrode material for ultrahigh supercapacitor performance[J]. *Chemical Communications* , 2016 , 52 (7) : 1509-1512.
- [79] WANG X L , XIA X J , BEKA L G , et al. *In situ* growth of urchin-like NiCo₂S₄ hexagonal pyramid microstructures on 3D graphene nickel foam for enhanced performance of supercapacitors[J]. *RSC Advances* , 2016 , 6 (12) : 9446-9452.
- [80] DAI S G , XU W N , XI Y , et al. Charge storage in KCu₇S₄ as redox active material for a flexible all-solid-state supercapacitor[J]. *Nano Energy* , 2016 , 19 : 363-372.
- [81] MA L , ZHOU X P , XU L M , et al. Microwave-assisted hydrothermal preparation of SnO₂/MoS₂ composites and their electrochemical performance[J]. *Nano : Brief and Reviews* , 2016 , 11 (2) : 87-94.
- [82] LI L Q , YANG H B , YANG J , et al. Hierarchical carbon@Ni₃S₂@MoS₂ double core-shell nanorods for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta* , 2016 , 4 (4) : 1319-1325.
- [83] YANG Q , LIN S Y. Rationally designed nanosheet-based CoMoO₄-NiMoO₄ nanotubes for high-performance electrochemical electrodes[J]. *RSC Advances* , 2016 , 6 (13) : 10520-10526.
- [84] ZHU Y R , JI X B , WU Z B , et al. NiCo₂S₄ hollow microsphere decorated by acetylene black for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta* , 2015 , 186 : 562-571.
- [85] LIU Y S , LI J , LI W Z , et al. Nitrogen-doped graphene aerogel-supported spinel CoMn₂O₄ nanoparticles as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources* , 2015 , 299 : 492-500.
- [86] ZHU Y X , CHEN J , ZHAO N N , et al. Large-scale synthesis of uniform NiCo₂O₄ nanoparticles with supercapacitive properties[J]. *Materials Letters* , 2015 , 160 : 171-174.
- [87] JAGADALE A D , GUAN G Q , LI X M. Ultrathin nanoflakes of cobalt-manganese layered double hydroxide with high reversibility for asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources* , 2016 , 306 (29) : 526-534.
- [88] SUNDARAM M M , BISWAL A , MITCHELL D , et al. Correlation among physical and electrochemical behaviour of nanostructured electrolytic manganese dioxide from leach liquor and synthetic for aqueous asymmetric capacitor[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 2016 , 18 (6) : 4711-4720.
- [89] KIM S K , CHO J , MOORE J S , et al. High-performance mesostructured organic hybrid pseudocapacitor electrodes[J]. *Advanced Functional Materials* , 2016 , 26 (6) : 903-910.
- [90] LI T , LI G H , LI L H , et al. Large-scale self-assembly of 3D flower-like hierarchical Ni/Co-LDHs microspheres for high-performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2016 , 8 (4) : 2562-2572.
- [91] MAHMOOD A , ZOU R Q , WANG Q F , et al. Nanostructured electrode materials derived from metal-organic framework xerogels for high-energy-density asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2016 , 8 (3) : 2148-2157.
- [92] ZHANG L C , ZHU P L , ZHOU F G , et al. Flexible asymmetrical solid-state supercapacitors based on laboratory filter paper[J]. *ACS Nano* , 2016 , 10 (1) : 1273-1282.
- [93] YU N , YIN H , ZHANG W , et al. High-performance fiber-shaped all-solid-state asymmetric supercapacitors based on ultrathin MnO₂ nanosheet/carbon fiber cathodes for wearable electronics[J]. *Advanced Energy Materials* , 2016 , 6 (2) : 1501458.

- [94] PENG H, MA G F, SUN K J, et al. A novel aqueous asymmetric supercapacitor based on petal-like cobalt selenide nanosheets and nitrogen-doped porous carbon networks electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297 : 351-358.
- [95] HU Y T, GUAN C, FENG G X, et al. Flexible asymmetric supercapacitor based on structure-optimized Mn_3O_4 /reduced graphene oxide nanohybrid paper with high energy and power density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (47) : 7291-7299.
- [96] SATISH R, ARAVINDAN V, LING W C, et al. Macroporous carbon from human hair : A journey towards the fabrication of high energy Li-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182 : 474-481.
- [97] DONG S Y, WANG X Y, SHEN L F, et al. Trivalent Ti self-doped $Li_4Ti_5O_{12}$: A high performance anode material for lithium-ion capacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 757 : 1-7.
- [98] ZHAO L W, LI H L, LI M J, et al. Lithium-ion storage capacitors achieved by CVD graphene/TaC/Ta-wires and carbon hollow spheres[J]. *Applied Energy*, 2016, 162 : 197-206.
- [99] SUNDARAM M M, WATCHARATHARAPONG T, CHAKRABORTY S, et al. Synthesis, and electronic structure of sodium metal phosphate for use as a hybrid capacitor in non-aqueous electrolyte[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44 (46) : 20108-20120.
- [100] HAO C L, WANG X F, YIN Y J, et al. Modeling and simulation of a lithium manganese oxide/activated carbon asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45 (1) : 515-526.

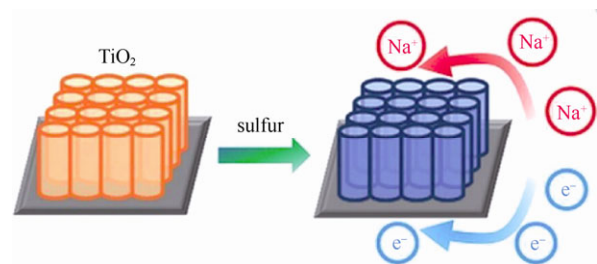
资讯聚焦

Advanced Materials 期刊三月份锂/钠离子电池学术突破汇总（三）

（上接第 334 页）

中国科学技术大学与德国普朗克固态研究所的研究者认为，一个具有优异性能的电极，必须具有三个畅通的传输通道，分别是集流体和活性物质间良好的电子传导通道，活性物质内部良好的离子传导通道和良好的电解液渗透通道。构建具有 3D 渗透通道的电极是提高电池输出性能的关键举措，但是由于正极材料制备过程复杂，构造 3D 渗透的网络通道电极常用于负极上。由此，研究者们利用新颖的雾化静电沉积技术构造出了内部联通的三维结构的 $Na_3V_2(PO_4)_3$ (NVP) 钠离子电池正极。因为 NVP 和 RGO-CNT 是直接沉积到导电碳网上，因此该电极不仅具有良好的电导率，而且不需要导电剂与黏结剂，所制备的电极展现出良好的电化学性能。将该电极作为钠离子电池正极材料时，以 30C 电流密度放电时，克容量达到 109 mA·h/g，接近 NVP 的理论容量。当达到 100C（充放电时间为 36 s，电流密度为 11 A/g）电流密度时，仍保持有 82 mA·h/g 的比容量，以 10C 倍率循环测试 2000 次后，容量保持率为 96%。由于 NVP 既可以作为钠离子电池的正极材料，又可以充当负极材料，研究人员还以该方法制备电极作为正负极构成钠离子全电池，工作电压为 1.7 V，仍保持着良好的倍率性能和循环寿命。这种巧妙的三维电极构造方法有望于更进一步拓宽至其它电池材料（如 $LiFePO_4$ ）的应用。

5.S 掺杂的 TiO_2 纳米管阵列展现出优异的储钠性能



由于锂离子电池负极石墨材料具有较窄的层间距，无法进行钠离子的可逆嵌脱，因此对于钠离子电池的负极材料的研究也变得十分必要。 TiO_2 具有较高的理论比容量 355 mA·h/g，较宽阔的钠离子脱嵌通道 0.372 nm*0.378 nm，是作为钠离子电池负极材料的候选材料之一，但是由于 TiO_2 的电导率低，即便做一层碳包覆的纳米结构或者纳米片，也无法完全发挥其电化学性能。近日，苏州大学和德国普朗克固态研究所研究人员开发了一种阳极氧化制备硫掺杂的 TiO_2 纳米管阵列，该自支撑的阵列管道结构不仅可以提供更多的反应活性表面，而且 S 掺杂可以大幅度提高电子电导率（提升了 3 个数量级），因此，该结构的 TiO_2 具有强大的储钠性能，小电流密度下克容量最高达 320 mA·h/g，接近理论克容量，以 3.35 A/g（10C）的电流密度循环 4000 次后容量保持率为 91%。

（来源：材料牛 <http://www.cailiaoniu.com/9014.html>）