

非对称型超级电容器电极材料研究进展

段应娇 王 倩*

(西安工业大学材料与化工学院,西安 710021)

摘 要 非对称型超级电容器结合了双电层电容器和法拉第准电容器的优点,具备高能量密度和功率密度、循环寿命长等特性,成为近年来超级电容器领域的研究热点。非对称型超级电容器电极材料包括碳材料/过渡金属氧化物体系、碳材料/导电聚合物体系和金属氧化物/导电聚合物体系,综述了非对称型超级电容器电极材料的类型及研究进展。

关键词 非对称型超级电容器,电极材料,能量密度,功率密度,循环稳定性

Research progress on asymmetric supercapacitor electrode materials

Duan Yingjiao Wang Qian

(School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021)

Abstract Asymmetric supercapacitor, that combines the benefits of the electric double layer capacitor and the faraday eagle capacitor, has been the focus in the field of supercapacitor in recent years due to its high energy density and power density, excellent cycle life and etc. The types of asymmetric supercapacitor electrode materials including carbon/transition metal oxide systems, carbon/conductive polymer systems and metal oxide/conductive polymer systems were introduced, the research progress of electrode materials was commented.

Key words asymmetric supercapacitor, electrode material, energy density, power density, cyclic stability

近年来,能源危机问题十分突出,高效节能可持续发展理念成为发展的主题,人类对新型储能材料的需求变得更加迫切。目前,储能材料电池和传统超级电容器因储能密度过低已经不能满足高能脉冲应用体系所需要的最大峰值功率要求,而新型储能原件——超级电容器具有能量密度高、功率密度高、寿命长等优点,可以弥补电池和传统电容器的缺点,因此其应用非常广泛,如可用于降低地铁线路中的再生制动能量^[1]、提高风力发电机的性能^[2]等。

根据储能机理的不同,超级电容器分为双电层电容器^[3]和法拉第准电容器^[4]。双电层电容器通过溶液中化学性质不同的两相界面处所产生的正电荷与负电荷分布层形成的双电层储存电荷。法拉第准电容器是由电解液和活性电极材料在电极表面发生了快速、可逆的氧化还原反应形成的超级电容器,充放电过程是可逆的。无论哪一类超级电容器,电极材料的研究都尤为重要。双电层电容器的电极材料

主要由大比表面积的碳材料组成^[5]。法拉第准电容器的电极材料主要包括过渡金属氧化物和导电聚合物两大类^[6]。

1 非对称型超级电容器电极材料的类型及应用

与锂电池相比,尽管最先进的超级电容器具有优异的功率密度和循环寿命,但其能量密度还是受到限制。虽然双电层电容器和法拉第准电容器的能量密度远远大于传统的物理电容器,但是其能量密度远低于锂离子电池^[7]、镍氢电池^[8]等。为了弥补双电层电容器和法拉第准电容器的缺点,获得高能量密度和功率密度的超级电容器,一极为双电层电极而另一极为法拉第准电容电极的新型非对称型超级电容器应运而生。非对称型超级电容器综合了双电层电容器和法拉第准电容器的优点,可更好地满足实际应用中荷载对电源系统能量密度和功率密度

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51608412,61704133);陕西省自然科学基金基础研究计划(2016JQ2034);陕西省教育厅专项项目(17JK0086)

作者简介:段应娇(1994-),女,硕士研究生,从事纳米材料及电化学储能器件方面的研究。

联系人:王倩(1985-),女,讲师,从事环境能源材料方面的研究。

的要求。电极材料是保证非对称型超级电容器电化学性能的重要前提,非对称型超级电容器的电极材料主要包括碳材料/过渡金属氧化物体系、碳材料/导电聚合物体系和金属氧化物/导电聚合物体系等。

1.1 碳材料/过渡金属氧化物体系电极材料

在众多超级电容器电极材料中,碳材料以大比表面积、良好的电导特性以及低廉的成本脱颖而出,成为超级电容器工业生产的首选材料^[9-10]。用作超级电容器电极的碳材料主要包括活性炭(AC)^[11]、碳纳米管(CNT)^[12]、石墨烯^[13]、炭气凝胶^[14]等。而过渡金属氧化物是通过氧化还原反应来实现能量存储,具有较高的比电容。用于电极材料的过渡金属氧化物主要包括二氧化锰(MnO_2)^[15]、二氧化钌(RuO_2)^[16]、五氧化二钒(V_2O_5)^[17]和四氧化三钴(Co_3O_4)^[18]等。

1.1.1 C/ MnO_2 体系电极材料

MnO_2 由于工作电压大、成本低和环保被广泛应用于高性能超级电容器的准电容活性电极材料。用石墨烯/ MnO_2 体系电极材料组装的非对称型超级电容器,一般是以 MnO_2 为正极、石墨烯为负极。Gao 等^[19] 采用 3D 石墨烯水凝胶(GH)作为负极,以具有垂直取向的 MnO_2 纳米板($\text{MnO}_2\text{-NF}$)为正极组装了非对称型超级电容器。以 GH/ $\text{MnO}_2\text{-NF}$ 复合材料作为电极组装的非对称型超级电容器可以在宽电势窗口中可逆地循环,其功率密度为 1.0 kW/kg ,能量密度为 23.2 Wh/kg 。与基于 GH(能量密度 5.5 Wh/kg)和 $\text{MnO}_2\text{-NF}$ (能量密度 6.7 Wh/kg)的对称型超级电容器相比,非对称型超级电容器的能量密度明显提高。即使在 10.0 kW/g 的高功率密度下,非对称型超级电容器也能提供 14.9 Wh/kg 的高能量密度。非对称型超级电容器循环 5000 次后,其电容保持率为 83.4%,循环性能好。Cao 等^[20] 利用 MnO_2 作为正极、石墨烯作为负极,以 Na_2SO_4 水溶液为电解质组装了非对称型超级电容器。通过还原 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中的 KMnO_4 制备无定形 MnO_2 纳米颗粒,通过水合还原石墨氧化物片材制备石墨烯。用 MnO_2 /石墨烯电极材料组装的非对称型超级电容器可在 2.0 V 高电压条件下可逆地循环,在功率密度 100 kW/kg 条件下,其能量密度为 25.2 Wh/kg ,远高于基于 $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ (能量密度 $4.9\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)和石墨烯/石墨烯(能量密度 3.6 Wh/kg)的对称型超级电容器。此外,非对称型超级电容器循环 500 次后,其电容保持率为 96%。

Jin 等^[21] 报道了一种由还原石墨烯片(GR)/CNT/ MnO_2 组成的新型三元复合纸,其具有可控的结构,可用于超级电容器的柔性电极且具有优异的电化学性能。通过在柔性 CNT 上电化学沉积 MnO_2 制备复合纸,并在其表面进一步吸附 GR,提高了电极的表面电导率,并阻止了 MnO_2 纳米球与电极的分离。研究发现,GR 将复合纸的初始电化学电容从 280 F/g 提高到 486.6 F/g 。此外,三元复合纸在长时间的充电/放电循环之后电容非常稳定。以该三元复合纸作为电极,以水性电解质凝胶作为隔膜,组装了柔性 CNT/聚苯胺(PANI)/CNT/ MnO_2 /GR 非对称型超级电容器。非对称型超级电容器工作电压达到 1.6 V 时,其能量密度为 24.8 Wh/kg 。这种由多尺度组装而成的复合结构不仅可以提供负载 MnO_2 纳米球的稳定支架,而且还可以用于离子和电子传输的导电网络。因此,基于高性能新型电极材料的储能装置具有潜在的应用前景。

Xia 等^[22] 使用水热处理方式合成了 MnO_2 /CNT 纳米复合材料。该纳米复合材料表现出 CNT 芯/ MnO_2 多孔护套的层次结构,有望作为超级电容器的电极材料。以 AC 为负极、 MnO_2 /CNT 纳米复合材料为正极, $1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解质,组装出 AC/ MnO_2 /CNT 非对称型超级电容器。在功率密度为 330 W/kg 条件下,非对称型超级电容器能量密度为 23 Wh/kg ,循环稳定性好。AC/ MnO_2 /CNT 非对称型超级电容器能量密度和功率密度高,具有广阔的应用前景。

1.1.2 C/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 体系电极材料

氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)为六方晶系层状结构,具有电化学氧化还原活性好、电容量高、成本低、环境友好的特点,但导电性差,导致其电极比容量低、超级电容器输出功率也很低。针对这一现状,掺入其他材料进行复合得到了广泛的研究。Tang 等^[23] 使用无添加剂的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /CNT 电极,通过两步法组装了高能量密度的超级电容器。纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /CNT 电极由在 Ni 泡沫(NF)表面生长出 CNT 束的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米薄片组成, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的面积质量负载可达 4.85 mg/cm^2 。纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /CNT/NF 电极材料表现出最高的比电容(3300 F/g^{-1})和最高的面积电容(16 F/cm^2)。以纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /CNT/NF 电极作为负极,AC 作为正极组装的非对称型超级电容器,其电压和能量密度分别为 1.8 V 和 50.6 Wh/k ,其能量密度比传统双电层电容

器高10倍以上。Rahul等^[24]通过化学共沉淀法制备同轴碳纳米管-氢氧化镍(CNT/Ni(OH)₂)复合材料。Ni(OH)₂的同轴涂层提供三维(3D)结构,便于电解液的进入。以同轴CNT/Ni(OH)₂复合材料为正极、还原氧化石墨烯(RGO)为负极,组装了非对称型超级电容器。尽管使用含水电解质,但非对称型超级电容器的操作电压也提高了1.8V,功率密度为1.8kW/kg时,其能量密度高达35Wh/kg。同轴金属氢氧化物CNT复合材料为制备新一代高能量、高功率密度超级电容器奠定了基础。

Ji等^[25]通过水热反应在超薄-石墨泡沫(UGF)的表面生长纳米孔Ni(OH)₂薄膜。将制备的Ni(OH)₂/UGF复合物作为超级电容器的电极,不需要添加粘合剂或金属集电体。高导电性3DUGF网络有助于电子传输,多孔Ni(OH)₂结构缩短了离子扩散路径,并有助于电解质离子的快速迁移。用Ni(OH)₂/UGF作为正极,活性微波剥离石墨氧化物(“a-MEGO”)作为负极,组装了非对称型超级电容器,其最高功率密度(44.0kW/kg)比非对称型超级电容器的最高功率密度高(可达27倍),而能量密度更高,循环10000次后,电容保持率为63.2%。

1.1.3 C/RuO₂ 体系电极材料

RuO₂是优良的电极材料,其法拉第氧化还原反应高度可逆,具有明显的电容特性。使用离子液体(IL)作为电解质是提高非对称型超级电容器能量密度非常有效的方法。然而,电解质中准电容金属氧化物的循环稳定性差,严重影响了非对称型超级电容器的性能。提高充放电过程中金属氧化物的结构稳定性是目前面临的最大挑战之一。Shen等^[26]制备了RuO₂纳米点/RGO复合材料,并使用优化的复合材料(质量分数20%的RuO₂/RGO)作为正极,以活性PANI衍生的碳纳米棒(APDC)作为负极,组装了非对称型超级电容器。非对称型超级电容器具有108Wh/kg的高能量密度,但循环稳定性差。为解决这个问题,采用源于葡萄糖的超薄碳层封装RGO上的RuO₂纳米点,形成RuO₂@C核/壳结构。通过保护碳壳,RuO₂@C/RGO/APDC非对称型超级电容器经过10万次循环后,仍具有优异的稳定性,其电容保持率为98.5%,电位窗口为3.8V时能量密度达103Wh/kg。

1.1.4 C/V₂O₅ 体系电极材料

V₂O₅晶体具有层状结构,有利于离子的快速扩散,是一种优良的电极材料。Nagaraju等^[27]研究

了基于五氧化二钒纳米片(V₂O₅NS)和RGO电极的二维(2D)异质结构电极材料在非对称型超级电容器中的应用。结果表明:在电流密度1A/g条件下,2D V₂O₅NS和RGO/V₂O₅NS电极的比电容分别为253,635F/g。RGO/V₂O₅NS电极的比电容几乎是2D V₂O₅NS比电容的2.5倍。在非对称型超级电容器中,当电极功率密度为900W/kg时,2D V₂O₅NS和RGO/V₂O₅NS电极的能量密度分别为39Wh/kg和79.5Wh/kg。所以,使用纳米片异质结构电极材料组装的非对称型超级电容器,其能量密度和功率密度高于文献[28]报道的用V₂O₅电极组装的非对称型超级电容器。

Deng等^[29]通过水热法制备石墨烯/氧化钒(GR/V₂O₅)复合材料。以柔性GR纸作为粘合剂连接带状V₂O₅,组装了三维网络构架。通过超声波和真空干燥获得的GR/V₂O₅复合材料可以重塑为结构更紧凑的GR/V₂O₅柔性膜,GR/V₂O₅柔性膜的比电容达到358F/g。以GR/V₂O₅复合材料作为正极,GR作为负极组装了非对称型超级电容器。结果表明:非对称型电容器可以在0.5mol/L K₂SO₄电解质中以1.7V的电池电压可逆地充电;在功率密度为425W/kg时,其能量密度为26.22Wh/kg,远高于用GR/V₂O₅单片电极组装的对称型超级电容器的能量密度。此外,在电流密度为5A/g条件下,非对称型超级电容器循环1000次后,其电容保持率为90%。

1.1.5 C/Co₃O₄ 体系电极材料

Zhang等^[30]将水热法与煅烧处理相结合,成功合成了纳米线Co₃O₄。以Co₃O₄作为正极、AC作为负极、6mol/L KOH溶液为电解质,组装了非对称型超级电容器。通过循环伏安法和恒电流充放电法测试了非对称型超级电容器的电化学性能。结果表明:在0~1.5V电压范围内,非对称型超级电容器的比电容为81F/g,能量密度为24.9Wh/kg;循环5000次后初始容量仍保持90%,表现出良好的循环性能。

Xie等^[31]使用氧化石墨烯(GO)和钴盐作为前驱体,通过溶剂热法、冷冻干燥和热还原制备了嵌入型Co₃O₄纳米颗粒的三维石墨烯(3D Co₃O₄-RGO)气凝胶。在三电极系统中,3D Co₃O₄-RGO气凝胶在电流密度为0.5A/g条件下,比电容高达660F/g;在电流密度为50A/g条件下,电容保持率为65.1%。此外,课题组以分层多孔碳(HPC)为负极、3D Co₃O₄-RGO气凝胶为正极、6mol/L KOH

水溶液为电解质,组装了非对称型超级电容器。结果表明:在 0~1.5V 电压范围内,非对称型超级电容器功率密度为 340W/kg,能量密度为 40.65Wh/kg,循环 2000 次后电容保持率达到 92.92%,表现出高循环稳定性。

1.2 碳材料/导电聚合物体系电极材料

1.2.1 C/PANI 体系电极材料

PANI 具有比容量大、易掺杂、稳定性好、易聚合、成本低等^[32-34]优点,作为电极材料广泛应用于超级电容器中。Shen 等^[35]通过化学发泡-热还原和 KOH 活化制备了活化的多孔石墨烯(aGNS),并利用界面聚合法合成了层状磺化石墨烯纳米片/羧基化多壁碳纳米管/聚苯胺(sGNS/cMWCNT/PANI)纳米复合材料,以 sGNS/cMWCNT/PANI 复合材料作为正极、aGNS 作为负极,组装了非对称型超级电容器。独特的结构、高电容性和互补的电位窗口,使得非对称型超级电容器可以在 1mol/L H₂SO₄ 电解质中以 1.6V 的电池电压可逆循环,在功率密度为 25kW/kg 时,其能量密度高达 20.5kW/kg。此外,非对称型超级电容器循环 5000 次后,其初始比电容仍保持 91%,具有优异的循环稳定性。Sharma 等^[36]通过原位化学聚合法成功合成了石墨烯氧化物纳米带(GONR)负载 PANI 纳米复合材料。通过循环伏安法和恒电流充放电法测试了 GONR/PANI 纳米复合材料的电化学性能。结果表明:GONR/PANI 纳米复合材料的比电容为 740F/g;电流密度为 2~20A/g 时,GONR/PANI 纳米复合材料也具有高比电容。研究表明,使用还原型氧化亚烷基纳米带(GONR/RGONR)作为负极、GONR/PANI 作为正极组装的非对称型超级电容器,其能量密度和性能都得到显著增加和提高。

Yu 等^[37]通过原位聚合法合成了分层多孔氮掺杂碳(HPC)/PANI 纳米复合材料。以尿素和碱处理的小麦粉作为碳前体,通过一步碳化制备了具有超大比表面积(1294m²/g)、相互连接的 3D 蜂窝状 HPC。HPC 和 HPC/PANI 电极(比表面积为 923m²/g)的比电容分别为 383,1080F/g。以 HPC/PANI 纳米复合材料为正极、HPC 为负极,1mol/L Na₂SO₄ 水溶液为电解质组装了非对称型超级电容器。在电位窗口为 0~1.8V 时,非对称型超级电容器比电容为 134F/g、能量密度为 60.3Wh/kg、功率密度为 18kW/kg,并且具有优异的循环稳定性,循环 5000 次后电容保持率为 91.6%。

1.2.2 C/聚吡咯体系电极材料

聚吡咯(PPy)是一种杂环共轭型导电聚合物材料,具有电导率高、氧化还原性好和环境适应性强、制备工艺成熟的特点^[38-39],已成为超级电容器电极材料研究的焦点之一。Fan 等^[40]通过原位氧化聚合合成了氧化石墨烯/聚吡咯(GO/PPy)复合材料,研究了 GO 与吡咯(Py)质量比对复合材料性能的影响。扫描电子显微镜分析表明,PPy 纳米粒子均匀地生长在 GO 片的表面,增加了复合材料的比表面积和电导率。当 GO 与 Py 质量比为 10:100 时,GO/PPy 复合材料电极具有最高比电容,为 332.6F/g。以 GO/PPy 复合材料作为正极、AC 作为负组组装了非对称型超级电容器。在 0~1.6V 电压范围内,非对称型超级电容器能够可逆地循环,其功率密度为 453.9W/kg、高能量密度为 21.4Wh/kg。此外,GO/PPy/AC 非对称型超级电容器显示出良好的速率和优异的循环耐久性。Zhu 等^[41]用 PPy/RGO 复合材料作为正极、衍生的氮掺杂碳纳米片(NCs)作为负组组装了非对称型超级电容器。PPy/RGO 和 NCs 的均相纳米片以及介孔结构可以促进电荷/离子快速迁移,并为离子吸附/交换提供更多的活性位点,提高了非对称型超级电容器的电化学性能。利用 PPy/RGO 和 NCs 电极的高电容性,以聚乙烯醇/氯化锂凝胶为电解质组装的非对称型超级电容器,在工作电压 1.6V 条件下,能量密度保持在 9.5Wh/kg,功率密度为 6.56kW/kg,循环 1 万次后电容保持率为 88.7%,表现出优异的循环稳定性。Peng 等^[42]通过化学氧化法合成了 RGO/CNT/PPy 复合材料。在含 K⁺的电解质中,RGO/CNT/PPy 复合材料的可逆性和稳定性得到提高。在制备电极时加入炭黑 XC-72 可以提高 RGO/CNT/PPy 的比电容和循环稳定性。通过电位偏差应力测试,评估了各种电位窗口中 RGO/CNT/PPy+XC-72 复合材料的电荷储存稳定性。结果表明,以 Mn₃O₄ 为正极、RGO/CNT/PPy+XC-72 为负组组装的非对称型超级电容器,在电池电压为 1.6V 时,其能量密度为 14W/kg、功率密度为 6.62kW/kg;充放电循环 3250 次后,该非对称型超级电容器显示出良好的充放电循环稳定性和在 NaNO₃ 中理想的电容性能。

1.3 金属氧化物/导电聚合物体系电极材料

在酒石酸存在的条件下,Sun 等^[43]通过无化学模板法合成了 PANI 纳米管;以过硫酸铵为氧化剂,在羧甲基纤维素钠存在条件下,通过水热法合成了

三氧化钨(WO_3)棒模板。利用 PANI 纳米管作为正极、 WO_3 棒作为负组组装了具有高能量密度的 PANI/ WO_3 非对称型超级电容器。用 PANI/ WO_3 作为电极材料组装的非对称型超级电容器其工作电压为 2.0V,在充电/放电电流密度为 0.25A/g 条件下,能量密度为 41.9Wh/kg,比电容为 151F/g,功率密度为 261W/kg。此外,该超级电容器在 1mol/L H_2SO_4 电解质中显示出优异的充放电循环性能,循环 1 万次后电容保持率为 71%。Mak 等^[44]通过静电纺丝和快速化学聚合法合成了五氧化二钒纳米纤维(VNF)和聚苯胺纳米纤维(PANF)。在 3mol/L KCl 水溶液中以对称(VNF-VNF,PANF-PANF)和非对称(VNF-PANF)构型评价纳米纤维的电化学性能。循环伏安法和恒电流充放电法测量结果表明,VNF 和 PANF 在电极/电解质界面处表现出赝电容性能。以 VNF-PANF 作为电极材料组装的非对称型超级电容器的能量密度为 0.22kW/kg、功率密度为 26.7Wh/kg,高于以 VNF-VNF 作为电极材料组装的对称型超级电容器(功率密度 5.2Wh/kg,能量密度 0.22kW/kg)。此外,VNF-PANF 非对称型超级电容器在循环 2000 次后,电容保持率为 73%。

Zhou 等^[45]开发了一种由 PPy 均匀生长在三维镍泡沫表面的 CoO 纳米线阵列,以提高非对称型超级电容器电极的赝电容性能。电极结构利用了 PPy 的高导电性和有序介孔纳米线中的短离子扩散途径,使 CoO 和 PPy 具有高电化学活性。这些优点与 CoO 和 PPy 之间的协同作用使非对称型超级电容器具有高比电容(2223F/g,接近理论值)、良好的速率和循环稳定性(循环 2000 次后电容保持率为 99.8%)。以混合阵列作为正极、AC 膜作为负极,在最大电压 1.8V 条件下,非对称型超级电容器表现出高能量密度(43.5Wh/kg)和高功率密度(5500W/kg),循环 20000 次仍具有高循环稳定性。Tao 等^[46]组装了固态高性能柔性非对称型超级电容器。非对称型超级电容器阳极由有机-无机材料组成,其中 PPy 均匀地包裹在生长在碳布表面的 MnO_2 纳米花上,阴极由碳布上的 AC 制成。非对称型超级电容器的功率密度为 0.9mW/cm²、面积电容为 1.41F/cm²、能量密度为 0.63mWh/cm²。高性能非对称型超级电容器在柔性电子和电动车辆中具有潜在的应用潜力。Grote 等^[47]开发的三维复合电极材料是具有定制功能的独立开放式核/壳纳米管阵列。以纳米 PPy 为负极、纳米 MnO_2

为正极组装的非对称型超级电容器其电位窗口增加到 1.7V 时,能量密度为 27.2Wh/kg、功率密度为 24.8kW/kg。

Wang 等^[48]利用超薄花瓣状 MnO_2 纳米片为正极,碳纳米管嵌入聚丙烯腈基碳纳米纤维(CNT-CNF)网络作为负极,组装了 MnO_2 /CNT-CNF 非对称型超级电容器。在 2.0V 高电压条件下,以 MnO_2 /CNT-CNF 电极材料组装的非对称型超级电容器比电容为 93.99F/g,能量密度为 52.22Wh/kg,电化学性能优于以 C/ MnO_2 ^[49]为电极材料组装的非对称型超级电容器。 MnO_2 /CNT-CNF 非对称型超级电容器具有优异的循环稳定性,循环 2000 次后初始比电容仍保持 92%。

2 结语

从电极材料的分类出发综述了非对称型超级电容器的研究进展。以金属氧化物为正极,碳材料为负极的非对称型超级电容器具有优良的电化学性能。近年来的研究发现,过渡金属氧化物、碳材料和导电聚合物所构成的复合电极材料也具有能量密度高、功率密度高、循环稳定性好的特点,为研究新型超级电容器奠定了基础。非对称型超级电容器电化学性能优于对称型超级电容器,也是目前超级电容器研究的热点之一。

参考文献

- [1] Teymourfar R, Asaei B, Iman-Eini H, et al. Stationary supercapacitor energy storage system to save regenerative braking energy in a metro line[J]. *Energ Convers Manage*, 2012, 56(2):206-214.
- [2] Chowdhury M M, Haque M E, Gargoom A, et al. Performance improvement of a grid connected direct drive wind turbine using super-capacitor energy storage[C]. *Innovative Smart Grid Technologies (ISGT)*, 2013 IEEE PES. IEEE, 2013:1-6.
- [3] Wei L, Yushin G. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(4):552-565.
- [4] Boukredimi D, Allouche H. Accurate quasi static capacitance for abrupt homojunction under forward and reverse polarization[J]. *B Mater Sci*, 2013, 36(2):251-258.
- [5] Sattarahmady N, Vais R D, Heli H. Fibroin nanofibrils as an electrode material for electrical double-layer biosupercapacitor applications[J]. *J Appl Electrochem*, 2015, 45(6):577-583.
- [6] Zhang Y Q, Li L, Shi S J, et al. Synthesis of porous Co_3O_4 nanoflake array and its temperature behavior as pseudo-capacitor electrode[J]. *J Power Sources*, 2014, 256(1):200-205.
- [7] Wu H B, Chen J S, Hng H H, et al. Nanostructured metal ox-

- ide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(8): 2526.
- [8] Lapcevic V. Charger for NiMH batteries based on buck dc/dc converter[J]. *Serbian J Electrical Eng*, 2014, 11(3): 477-490.
- [9] Titirici M M, White R J, Brun N, et al. Sustainable carbon materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 44(1): 250-290.
- [10] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, et al. Cheminform abstract: carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. *Cheminform*, 2015, 43(2): 4828-4850.
- [11] Wang G, Wang H, Lu X, et al. Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(17): 2676-2682.
- [12] Kim Y S, Kumar K, Fisher F T, et al. Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(1): 15301.
- [13] Huang X, Qi X, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(2): 666-686.
- [14] Pan J F, Wu Renping, Zheng Z Q. Study on the adsorption characteristics of inorganic activated charcoal gel on formaldehyde[J]. *Struct Chem*, 2013, 32(3): 335-340.
- [15] Yu P, Zhang X, Wang D, et al. Shape-controlled synthesis of 3D hierarchical MnO_2 nanostructures for electrochemical supercapacitors[J]. *Cryst Growth Des*, 2013, 9(1): 528-533.
- [16] Zhu Y, Ji X, Pan C, et al. A carbon quantum dot decorated RuO_2 network: outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(12): 3665-3675.
- [17] Vernardou D, Sapountzis A, Spanakis E, et al. Electrochemical activity of electrodeposited V_2O_5 coatings[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 160(1): 6-9.
- [18] Xia X H, Tu J P, Zhang Y Q, et al. Freestanding Co_3O_4 nanowire array for high performance supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(5): 1835-1841.
- [19] Gao H C, Xiao F, Ching C B, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO_2 [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, 4: 2801-2810.
- [20] Cao J Y, Wang Y M, Zhou Y, et al. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO_2 and graphene electrodes[J]. *J Electroanal Chem*, 2013, 689: 201-206.
- [21] Jin Y, Chen H Y, Chen M H, et al. Graphene-patched CNT/ MnO_2 nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(8): 3408-3416.
- [22] Xia H, Huob C. Electrochemical properties of MnO_2 /CNT nanocomposite in neutral aqueous electrolyte as cathode material for asymmetric supercapacitors[J]. *Inter J Smart Nano Mater*, 2011, 2(4): 283-291.
- [23] Tang Z, Tang C, Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /carbon nanotube electrodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(6): 1272-1278.
- [24] Rahul R, Salunkhe, Lin J J, et al. Large-scale synthesis of coaxial carbon nanotube/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ composites for asymmetric supercapacitor application[J]. *Nano Energy*, 2015, 11(59): 211-218.
- [25] Ji J Y, Zhang L L, Ji H X, et al. Nanoporous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6237-6243.
- [26] Shen B S, Zhang X, Guo R S, et al. Carbon encapsulated RuO_2 nano-dots anchoring on graphene as electrode for asymmetric supercapacitor with ultralong cycle life in ionic liquid electrolyte[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(21): 8180-8189.
- [27] Nagaraju D H, Wang Q X, Beaujuge P, et al. Two-dimensional heterostructures of V_2O_5 and reduced graphene oxide as electrodes for high energy density asymmetric supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(40): 17146-1715.
- [28] Rui X H, Lu Z Y, Yin Z Y, et al. Oriented molecular attachments through sol-gel chemistry for synthesis of ultrathin hydrated vanadium pentoxide nanosheets and their applications[J]. *Small*, 2013, 9(5): 716-721.
- [29] Deng L, Gao Y, Ma Z, et al. Free-standing graphene/vanadium oxide composite as binder-free electrode for asymmetrical supercapacitor[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 505: 556-565.
- [30] Zhang C, Xie L, Song W, et al. Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on Co_3O_4 /AC materials[J]. *J Electroanal Chem*, 2013, 706(10): 1-6.
- [31] Xie L J, Su F Y, Xie L F, et al. Self-assembled 3D graphene-based aerogel with Co_3O_4 nanoparticles as high-performance asymmetric supercapacitor electrode[J]. *Chemsuschem*, 2015, 8(17): 2917-2926.
- [32] Zhang H, Zhao Q, Zhou S, et al. Aqueous dispersed conducting polyaniline nanofibers: promising high specific capacity electrode materials for supercapacitor[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(23): 10484-10489.
- [33] Makhno S N, Konoshchuk N V, Chernyavska T V, et al. Electrophysical properties of polyaniline doped with heteropoly acids[J]. *Russ J Appl Chem*, 2013, 86(12): 1880-1884.
- [34] Qiang Z, Liang G, Gu A, et al. Hyperbranched polyaniline: a new conductive polyaniline with simultaneously good solubility and super high thermal stability[J]. *Mater Lett*, 2014, 115(2): 159-161.
- [35] Shen J L, Yang C Y, Li X W, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on nano-architected polyaniline/graphene/carbon nanotube and activated graphene electrodes[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(17): 8467-8476.
- [36] Sharma R K, Sahu V, Grover S, et al. Asymmetric supercapacitive characteristics of PANI embedded holey graphene nanoribbons[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3(7): 1155.
- [37] Yu P P, Zhang Z M, Zheng L X, et al. A novel sustainable flour derived hierarchical nitrogen-doped porous carbon/polyaniline electrode for advanced asymmetric supercapacitors[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(20): 1601111-1601120.