

综述与专论

超级电容器电极材料研究进展

张紫瑞^{1,2} 赵云鹏² 张 颖² 黄雨欣² 张子怡² 杜卫民^{1,2*}

(1. 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001; 2. 安阳师范学院化学化工学院, 安阳 455000)

摘 要 作为一种介于电池和传统电容器之间的新型储能装置, 超级电容器在性能方面很大程度上缩小了两者之间的差距。总结了适用于超级电容器的各种电极材料, 按照储能机理的差异对其进行分类, 总结了不同类型超级电容器的最新研究成果, 并举例说明了不同类型超级电容器的优缺点。

关键词 超级电容器, 电极材料, 储能机理, 研究进展

Research progress of electrode material of supercapacitor

Zhang Zirui^{1,2} Zhao Yunpeng² Zhang Ying² Huang Yuxin² Zhang Ziyi² Du Weimin^{1,2}

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455000)

Abstract As a new energy storage system device between a battery and a conventional capacitor, supercapacitors greatly reduce the gap in terms of performance. The various electrode materials applicable to supercapacitors were summarized, classified the supercapacitors according to the differences in energy storage mechanisms. The latest research results of various types of supercapacitors were introduced. It also illustrated the advantages and disadvantages of various types of supercapacitors.

Key words supercapacitor, electrode material, energy-storage mechanism, research progress

随着人类文明的不断进步, 化石燃料消耗量不断增加以及环境污染持续恶化。为了更好地解决这个问题, 亟需开发一种高效、清洁、可持续能源和先进的能源转换及储存技术^[1-2]。对于电能来说, 其存贮方式主要有两种: 一种是以间接方式将电能作为潜在的化学能存贮在某种元件中(比如电池), 该方式通过感应电流氧化活性反应物在不同两电极之间产生电势差, 这一过程称为法拉第过程即有电荷发生转移形成感应电流的过程; 另一种直接方式是以静电形式将正负电荷置于不同电极板之间来存贮电能, 这种方式是未产生感应电流的电能存贮过程, 属于非法拉第过程。这两种电能存贮方式的效率通常要比燃料燃烧系统高很多, 这也是电池受人们广泛使用的主要原因。但是, 由于电池的使用会给社会环境带来很大的污染问题, 并给人类造成一定程度

的危害^[3]。因此, 研究超级电容器作为新型储能设备成为迫切需要。

作为一类介于传统电容器与电池之间的新型能量存储系统^[4], 超级电容器的能量密度比传统电容器高, 功率密度和循环寿命比电池好, 这些优势使其吸引了大量关注^[5-6]。莱顿瓶是其最早的电容器原型。在 18 世纪中叶, 荷兰莱顿大学物理学教授马森布洛克与德国卡明大教堂副主教冯·克莱斯特几乎同时研制出了莱顿瓶^[7]。在 1957 年 Becker 申请第一个专利之后, 超级电容器逐渐引起人们注意并得到不断研究^[8]。直到 20 世纪 90 年代超级电容器被成功应用于混合动力交通工具时, 才引起人们更广泛的兴趣^[9]。鉴于近几年超级电容器的快速发展, 笔者对超级电容器的分类、电极材料、最新研究成果进行了总结和评述。

基金项目: 国家留学基金委-河南省地方合作项目(201708410285); 安阳市新能源汽车发展专项项目(2017-480-15)

作者简介: 张紫瑞(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事电化学研究。

联系人: 杜卫民(1975-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能纳米材料的合成及应用研究。

1 超级电容器分类与电极材料

作为一种储能装置,超级电容器的制作和组装与电池类似,包括两个集流体(涂覆有活性材料的电极)、电解质溶液和隔膜,以三明治结构组成一个简单的超级电容器。超级电容器的电容和电荷存储主要取决于所使用的电极材料。根据超级电容器储存电荷的机理不同,可以分为双电层超级电容器和法拉第超级电容器。

1.1 双电层超级电容器储能机理

双电层超级电容器产生电容的主要原因是在电极/电解液界面上由于静电作用发生电极电位的积累。电极电位的积累主要与电极材料表面的晶格缺陷或表面活性和电解质离子在电极表面的吸附作用有关。在充电过程中,由于外电压的作用使阴极聚集大量的电子,电解液中的正电荷在静电作用下往阴极移动,而负电荷往阳极移动,将电荷储存在电极/电解液界面上。在放电过程中,由于没有外加电压的作用,溶液中聚集在两极的正负电荷向溶液中运动使溶液成电中性,同时为了保持电荷平衡,负电极通过外电路释放电子回到正极形成电流。双电层超级电容器在充放电过程中没有电化学反应,没有发生电荷跨越电极/电解液界面的迁移,电解液中的离子以及离子浓度也没有发生改变,能量在静电作用下储存在电极/电解液界面。

1.2 双电层超级电容器电极材料

双电层超级电容器的电极材料主要为碳材料,其具有自然资源丰富、成本低、加工容易、无毒、比表面积大、电子传导性好、化学稳定性高、工作温度范围宽等优点,是目前工业化程度较高的电极材料。对于碳材料来说,影响其电化学性能的因素主要是比表面积、孔径分布、孔形状和结构、电导率和表面官能度。其中,比表面积和孔径分布是影响性能的两个重要因素。这里提到的比表面积并不是指电极材料的比表面积,而是定义为在电极材料与电解质离子接触部分的比表面积即有用比表面积(电化学活性表面积)。

值得注意的是,并非所有碳材料都可以作为超级电容器电极材料来使用。如 Conway 所建议的,适用于双电层超级电容器的碳材料具有 3 种性质:(1)高比表面积,大约 $1000\text{m}^2/\text{g}$;(2)在多孔基质中具有良好的颗粒内或颗粒间导电性;(3)在碳材料空隙内与电解液可达到良好的接触。根据这 3 个性

质,通常被用来作为双电层超级电容器电极材料的碳材料主要包括碳气凝胶^[10]、碳纳米管(CNT)^[11]和氮掺杂多孔碳^[12]等。

1.2.1 碳气凝胶

碳气凝胶是纳米多孔碳材料的一种,其具有比表面积高、孔径分布可控和导电性良好等特性,被认为是超级电容器一种优良的电极材料。碳气凝胶中的大孔可以保证离子的有效扩散,进一步提高了功率密度,中孔和小孔缩短了扩散距离和提高了比表面积,增加了能量密度^[13]。

制备碳气凝胶的方法多种多样,其中典型制备方法是通过间二苯酚与甲醛的缩聚,然后进行有机溶剂交换、超临界干燥,最后通过碳化得到碳气凝胶样品。但是,由于原材料昂贵、溶胶化过程耗时以及成本较高的超临界干燥过程等原因,该过程很难工业化生产。为了降低成本,采用廉价原材料如沥青来制备碳气凝胶是一个不错的选择^[14]。所制备的碳气凝胶经活化剂 KOH 处理得到多孔碳气凝胶。样品的循环伏安(CV)曲线呈现类矩形,没有氧化还原电位,说明材料具有良好的电容性和快速充放电性质。样品比电容随着电流密度的增加而减小。这是由于在碳材料微孔中离子扩散速率低而引起的^[15]。多孔碳气凝胶在 100A/g 时的比电容为 175.4F/g ,在电流密度为 1A/g 下经过 5000 周期后电容保持率为 91.8%,说明材料具有优异的倍率性能、电化学稳定性和较长的寿命^[14]。

通过改变制备条件可以进一步控制孔径大小以及材料的结构,从而提高碳气凝胶的电化学性质。比如:改变催化剂用量、热解温度、反应时间、反应温度以及活化方法。Yang 等^[16]就是通过改变间二苯酚与甲醛的缩聚时间改变碳气凝胶的孔径大小。该碳气凝胶具有丰富的中孔结构,随着缩聚反应时间的增加,孔径大小也不断增加,相应的比电容也不断提高。通过以上的分析证明,碳气凝胶具有良好的导电性、优异的稳定性、较长的寿命,是双电层超级电容器理想的电极材料。

1.2.2 碳纳米管

碳纳米管(CNT)是通过用单层或多层石墨烯卷曲而制成的中空管,其直径一般是纳米级别,有的比较大甚至能达到微米级。最早发现碳纳米管这种材料的是日本科学家 Iijima^[17],他于 1991 年首次正式提出。CNT 的制备方法多种多样,目前常用的主要有以下几种:电弧放电法、化学气相沉积法和激

光蒸发法。

由于 CNT 材料特殊的管状结构、大的比表面积以及稳定的物理化学性质和良好的导电性,被认为是超级电容器的理想电极材料之一。用氢气与甲烷的混合气通过化学气相沉积法制备的 CNT 膜,以 0.5mol/L H_2SO_4 作为电解液进行循环伏安测试,获得的最大比电容高达 105F/g^[18]。

1.2.3 氮掺杂多孔碳

对于碳材料来说,提高其比电容的方法主要有两种:一是增大比表面积;二是向碳材料表面或结构中掺杂杂原子,进一步提高材料的导电性以及电解液接触的润湿性等性能。其中,氮原子作为杂原子的掺杂多孔碳材料最受人们的青睐。原因是氮元素在元素周期表中属于第 V A 族元素,半径与碳十分接近,因此,在碳材料中掺入氮原子后晶格变化尽可能小。而且氮原子上孤对电子作为载流子,将增加多孔碳材料的载流子数,进而使多孔碳材料的导电性能增加^[19]。氮原子掺杂在多孔碳材料结构中后,多孔碳材料的结晶度会受到影响并增加晶格缺陷,从而提高材料在电化学或电催化反应中的活性。材料表面含氮元素基团的增加能够改善材料的表面亲水性能,使电极材料与电解液接触更充分。总之,氮是众多掺杂碳材料的元素中最理想的候选者^[20]。

常用的制备氮掺杂多孔碳的方法一般有两种。一种是用氨、胺、脲或吡啶对碳材料进行后处理,在碳材料的表面上引入氮掺杂基团^[21];另一种是原位均匀掺杂,即使用含氮元素的碳前体包括聚苯胺、三聚氰胺、聚吡咯等来制备氮掺杂多孔碳材料,这种方法比较容易得到成本较低、效率高并且含氮量高的材料^[22]。

1.3 法拉第超级电容器(赝电容器)

法拉第超级电容器又称赝电容器,其电极材料主要为可以发生法拉第反应的过渡金属化合物和导电聚合物。在工作过程中,电极材料会快速发生可逆的法拉第反应,电荷会跨越电极/电解液界面发生迁移来实现电荷的储存与释放。主要的反应类型有 3 种,(1)可逆吸/脱附;(2)氧化还原反应;(3)可逆掺杂-脱掺杂。这些过程不仅扩展了工作电压范围,而且提高了装置的比电容。由于反应过程发生在电极附近的表面和内部,其能量密度和电容值远大于双电层电容器。据 Conway 等^[23]所报道,法拉第超级电容器的电容通常是双电层电容

器的 10~100 倍。

1.3.1 过渡金属化合物

早期研究的法拉第电容器电极材料主要集中于 RuO_2 ^[9]。然而,由于 RuO_2 价格昂贵以及有毒的性质,限制了其在实际中的应用以及工业化生产。因此,人们开始寻找其他廉价安全的过渡金属化合物来代替 RuO_2 。一些含有锰、钴、镍元素的系列化合物,如 MnO_2 ^[24]、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[25] 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[26],由于成本低和特殊的电化学性质被人们视为 RuO_2 的最优代替品。例如:利用简单的化学沉积法制备的 MnO_2 薄膜最大比电容可达到 1517F/g^[27];利用简单水热法制备的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列薄膜具有丰富的孔结构和较大的比表面积^[28]。当电流密度在 2A/g 时,其比电容达到 1017F/g,说明该材料的赝电容性质与 RuO_2 相当甚至更好。

对于法拉第超级电容器的电极材料来说,提高其电容的方法主要有两种:即增加材料的比表面积和增加法拉第反应。相对于单金属化合物而言,双金属化合物,如 CoMoO_4 ^[29]、 CoNi_2S_4 ^[30]、 NiCo_2O_4 ^[31] 和 NiCo_2S_4 ^[32] 等材料,由于两种过渡金属在氧化还原反应上的协同效应,具有以下的应用优势,如丰富了金属氧化还原反应,提高了材料的电化学活性。

双金属化合物的制备方法有多种,包括水热法、溶剂热法、共沉淀法、电化学沉积法、溶胶-凝胶法和静电纺丝法等。例如:通过简单溶剂热法成功合成了 CoNi_2S_4 双金属化合物纳米颗粒^[33]。在电流密度为 1A/g 时,材料比电容最大为 1169F/g。但是,由于其导电性要比碳材料差,导致其在电流密度为 4A/g 的情况下,进行 2000 周期的充放电测试后的比电容只有 377.7F/g。这也说明了碳电极材料与法拉第电极材料具有各自的优缺点。

为了获得电化学性能更优异的电极材料,人们开始致力于将碳材料与过渡金属化合物进行复合后的电化学性能研究^[34-35]。碳材料通常具有高导电性、成本低、大的表面积和良好的稳定性等优点,是与金属化合物形成复合材料的最佳选择对象。但是碳材料的比电容较低(100~300F/g 左右),不能满足工业发展需求。当其与金属化合物形成复合材料后,可以大大提高材料的导电性和循环稳定,从而提高整体的电化学性能。因此,采用简单的物理方法构建了 CoNi_2S_4 /石墨烯纳米复合材料^[30]。实验结果发现,当石墨烯与 CoNi_2S_4 纳米颗粒的质

量比为 5% 时,合成的纳米复合材料具有最佳的电学性质,比同样条件下 CoNi_2S_4 纳米颗粒的比电容大很多。这些结果表明,碳材料与过渡金属化合物的复合材料在超级电容器领域有很大的发展潜力。

1.3.2 导电聚合物

导电聚合物是具有共轭 π 键的聚合物通过掺杂形成的一类特殊高分子材料,其结构由聚合物链和非键合的阴离子(p-型掺杂)或阳离子(n-型掺杂)两部分组成^[36]。常用的导电聚合物主要有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚呋喃等。其中,PPy 和 PANI 作为赝电容器超级电容器电极材料的研究最为广泛^[37]。利用电沉积法合成的 PANI 纳米锥最高比电容可达 751.3F/g ^[38]。但是导电聚合物在持续的充放电过程中体积会发生大幅度的伸缩或膨胀,所以其循环稳定性比较差^[29-31]。因此,导电聚合物常与其他电极材料复合来使用,例如:以 Ni/石墨烯/ MnO_2 作为阴极、Ni/石墨烯/PPy 作为阳极组装了非对称超级电容器^[39]。该电容器在 1.8V 高电压条件下充放电测试 10000 周期后,其电容量衰减仅为 9.8%。因此,导电聚合物复合材料在超级电容器的应用上具有一定的潜力和价值。

2 混合型超级电容器

虽然双电层超级电容器和法拉第超级电容器的能量密度远远大于传统电容器,但是和电池相比其还是很低的。为了进一步提高其能量密度和电化学性能,最新发展了混合型超级电容器。这类新型超级电容器的一个电极依靠双电层原理储存能量,另一个电极则通过法拉第反应来储存能量,获得的能量密度有明显提高。

基于 Nb_2O_5 @C 核壳纳米晶体和商业活性炭(MSP-20)分别为正极和负极材料的混合超级电容器表现出较高的能量密度和功率密度(最高分别为 63Wh/kg 和 16528W/kg)。用一维 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 纳米棒为正极材料和氮掺杂的石墨烯为负极材料组成的混合型超级电容器在功率密度为 750W/kg 时,能量密度高达 70Wh/kg ,这比大多数的电容器都要高^[40]。因此,混合电容器不仅缩小了电池和传统电容器的差距,也集中体现了二者的优点,既具有电容器较长的循环寿命和稳定性,又具有电池高能量密度的特点。因此,混合型电容器具有很大的发展潜力成为未来的能源存储设备。

3 结语与展望

总之,随着社会的进步,超级电容器也在不断地创新与发展。在保留传统电容器优点的前提下,不断提高其能量密度使其达到甚至超越电池水平。而混合超级电容器的出现将使超级电容器成功实现优于传统超级电容器和电池的性能。但是,目前还不足以完全取代电池,仍需要人们不断地探索,寻找更合适的材料和方法对超级电容器进一步提升优化,以满足未来社会的能源需求。

参考文献

- [1] Chen H, Cong T N, Yang W, et al. Progress in electrical energy storage system: a critical review[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(3): 291-312.
- [2] Liu B, Tan D, Wang X, et al. Flexible, planar-integrated, all-solid-state fiber supercapacitors with an enhanced distributed-capacitance effect[J]. Small, 2013, 9(11): 1998-2004.
- [3] Liu G, Yu Y, Hou J, et al. An ecological risk assessment of heavy metal pollution of the agricultural ecosystem near a lead-acid battery factory[J]. Ecological Indicators, 2014, 47(161): 210-218.
- [4] Conway B E. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(6): 1539-1547.
- [5] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-377.
- [6] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4245-4270.
- [7] Conway B E. Electrochemical supercapacitors[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Press, 1999, 1-9.
- [8] Becker H I. Low voltage electrolytic capacitor: US, US2800616A[P]. 1957-07-23.
- [9] Kötz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(13): 2483-2498.
- [10] Fang B, Binder L. A modified activated carbon aerogel for high-energy storage in electric double layer capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 616-622.
- [11] Barisci J N, Wallace G G, Baughman R H. Electrochemical characterization of single-walled carbon nanotube electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(12): 4580-4583.
- [12] Morishita T, Tsumura T, Toyoda M, et al. A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons[J]. Carbon, 2010, 48(26): 2690-2707.

- [13] Wang D, Li F, Liu M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(2): 373-376.
- [14] Yuan Y, Zhang C, Wang C, et al. Amphiphilic carbonaceous material-based hierarchical porous carbon aerogels for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 19(2): 619-627.
- [15] Lv Y, Zhang F, Dou Y, et al. A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(1): 93-99.
- [16] Yang I, Kim S G, Kwon S H, et al. Pore size-controlled carbon aerogels for EDLC electrodes in organic electrolytes[J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(6): 665-672.
- [17] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [18] Krivchenko V A, Maksimov Y M, Podlovchenko B I, et al. Electrochemical activation of carbon nanowalls[J]. *Mendeleev Communications*, 2011, 21(5): 264-265.
- [19] Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction [J]. *Science*, 2009, 323(5915): 760-764.
- [20] Chen A, Li Y, Yu Y, et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres for supercapacitors application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688(54): 878-884.
- [21] Chen A, Li Y, Liu L, et al. Controllable synthesis of nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres using ionic liquids as template for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393(6): 151-158.
- [22] Deng Y, Xie Y, Zou K, et al. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(87): 1144-1173.
- [23] Conway B E, Birss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitors for energy storage by supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66(1-2): 1-14.
- [24] Lu M, Lu Y, Qiu K, et al. One-pot synthesized ultrathin MnO_2 nanorods as advanced electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2016, 166(32): 255-258.
- [25] Patil U M, Nam M S, Sohn J S, et al. Controlled electrochemical growth of $\text{Co}(\text{OH})_2$ flakes on 3D multilayered graphene foam for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19075-19083.
- [26] Du H, Jiao L, Cao K, et al. Polyol-mediated synthesis of mesoporous $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ with enhanced supercapacitance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(14): 6643-6648.
- [27] Tian Y, Liu Z, Xue R, et al. An efficient supercapacitor of three-dimensional MnO_2 film prepared by chemical bath method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 671(55): 312-317.
- [28] Zhang Y, Xia X, Kang J, et al. Hydrothermal synthesized porous $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoflake film for supercapacitor application [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(32): 4215-4219.
- [29] Xu X, Shen J, Li N, et al. Microwave-assisted synthesis of graphene/ CoMoO_4 nanocomposites with enhanced supercapacitor performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616(21): 58-65.
- [30] Du W, Wang Z, Zhu Z, et al. Facile synthesis and superior electrochemical performances of CoNi_2S_4 /graphene nanocomposite suitable for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25): 9613-9619.
- [31] Xiong Wei, Gao Yongsheng, Wu Xu, et al. Composite of macroporous carbon with honeycomb-like structure from mollusc shell and NiCo_2O_4 nanowires for high-performance supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(21): 19416-19423.
- [32] Chen W, Xia C, Alshareef H N. One-step electrodeposited nickel cobalt sulfide nanosheet arrays for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9531-9541.
- [33] Du W, Zhu Z, Wang Y, et al. One-step synthesis of CoNi_2S_4 nanoparticles for supercapacitor electrodes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(14): 6998.
- [34] Leela M R A, Gowda S R, Shaijumon M M, et al. Hybrid nanostructures for energy storage applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(37): 5045-5064.
- [35] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [36] MacDiarmid A G. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers (Nobel lecture) [J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2001, 40(14): 2581-2590.
- [37] 方偃, 陈晓红, 宋怀河, 等. 竹炭/聚苯胺复合材料作为超级电容器电极材料的研究[J]. *炭素技术*, 2015, 34(3): 15-17.
- [38] Yu M, Ma Y, Liu J, et al. Polyaniline nanocone arrays synthesized on three dimensional graphene network by electrodeposition for supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2015, 87(67): 98-105.
- [39] Zhang Z, Chi K, Xiao F, et al. Advanced solid-state asymmetric supercapacitors based on 3D graphene/ MnO_2 and graphene/poly-pyrrole hybrid architectures [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(24): 12828-12835.
- [40] Sankar K V, Seo Y, Lee S C, et al. Redox additive-improved electrochemically and structurally robust binder-free nickel pyrophosphate nanorods as superior cathode for hybrid supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8045-8056.

收稿日期: 2018-06-21

修稿日期: 2018-09-12