超级电容器在器件设计以及材料合成的研究进展

季辰辰^{1*}, 米红宇¹, 杨生春^{2,3*}

1. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046;

2. 西安交通大学理学院材料物理系, 陕西省先进功能材料与介观物理重点实验室, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室(筹), 西安 710049;

3. 西安交通大学苏州研究院, 苏州纳米科技合作创新中心, 苏州 215000

* 联系人, E-mail: jichenchen2010@163.com; ysch1209@mail.xjtu.edu.cn

2018-08-11 收稿, 2018-09-30 修回, 2018-09-30 接受, 2018-12-14 网络版发表

新疆维吾尔自治区自然科学基金(2018D01C053)资助

摘要 便携电子产品的快速发展以及可再生能源系统的日益扩大, 意味着储电系统将在人类社会中扮演着越来越重要的作用. 近年来, 新一代的超级电容器在材料合成、器件的设计组装以及多功能器件的设计等方面取得了许多重大突破. 因此, 本文将从新材料的合成、新设备的设计组装以及多功能器件的研发等方面对超级电容器的最新研究进展进行总结. 首先, 对不同结构的超级电容器及其性能进行详细地讨论, 包括三电极(也称半电池)装置、两电极超级电容器、柔性固态超级电容器、纤维超级电容器以及微型(平面)超级电容器等. 通过对文献的综合分析, 突出介绍了超级电容器的设计原则; 其次, 对一些新兴电极材料的研发及其储电性能进行了讨论, 包括碳材料、双金属氧化物(NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 等)、过渡金属硫化物/硒化物/磷化物等正极材料以及VN, Fe_2O_3 等负极材料; 最后, 对下一代的多功能超级电容器, 包括自愈合超级电容器、自充电超级电容器、全方位-自适应-自充电超级电容器等器件的研究进展进行总结, 概括这一新兴技术领域的未来发展趋势及其关键技术挑战.

关键词 超级电容器, 器件结构, 电极材料, 多功能超级电容器

全球人口的快速增长, 加速了能源的使用与消耗. 由于煤、石油、天然气等传统化石能源的日益枯竭以及化石能源在使用时所造成的环境污染日趋严重, 因此, 开发清洁可再生能源对于促进人类社会的可持续发展以及改善人类的生存环境起着决定性的作用. 目前, 太阳能、风能和潮汐能等清洁可再生能源的开发和利用已经取得了一系列的成果, 然而这些技术面临的最大挑战源于该类能源的供给模式大多为间歇性的, 并且受到自然环境的严重制约, 存在着区域分配不平衡等问题. 因而, 开发高效、稳定和环境友好的能源存储装置对于促进可再生能源的有效利用至关重要^[1-13].

近年来, 超级电容器(SC)作为一种高效清洁的

能源存储元件, 因兼具传统电容器的大放电功率和电池的高能量密度等优势, 受到科研以及工业领域的广泛关注^[6]. 超级电容器与传统电容器以及电池的性能比较如图1所示. 从该图可以看出, 超级电容器的综合性能目前位于传统电介质电容器和电池之间^[8,13]. 与传统电介质电容器相比, 超级电容器具有较高的能量密度(比传统电介质电容器高出几个数量级); 与传统电池相比, 超级电容器的能量密度(1~10 Wh/kg)虽然相对较低, 但独特的储电过程使它们能够在短时间内存储或释放大容量电荷, 因此超级电容器相对于电池而言具有更高的功率密度(500~10000 W/kg)、更快的充放电速率(数秒)以及长循环寿命等优势^[6,9,14-18]. 因而, 超级电容器在存储间歇性脉冲

引用格式: 季辰辰, 米红宇, 杨生春. 超级电容器在器件设计以及材料合成的研究进展. 科学通报, 2019, 64: 9-34

Ji C C, Mi H Y, Yang S C. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 9-34, doi: 10.1360/N972018-00815

图1 (网络版彩色)超级电容器与其他储能器件的性能比较图^[19]

Figure 1 (Color online) Comparison of supercapacitors performance with other energy storage devices^[19]

能源时(太阳能、风能等)具有很好的应用前景^[1,10,11]. 此外, 超级电容器的高功率密度使其成为重要的备用电源, 用于解决瞬时高功率输出的需求. 对于混合动力汽车和电动汽车, 超级电容器可以为汽车的瞬时加速提供充分的功率输出, 同时, 汽车在制动时, 超级电容器可以重获电能, 从而能够有效节约能量并且在高频快速充放电的过程中起到保护电池的作用^[5].

1 超级电容器的基本原理

超级电容器是一种特殊的电容器, 其结构和储电机理完全不同于传统的静电电容器(图2(a)). 超级电容器主要由集流体、正/负电极材料、电解液以及隔膜所组成^[17,20~23]. 与传统的静电电容器相比, 超级电容器在构造上更类似于电池, 于正、负电极之间填充了电解液, 且电介质被隔膜所取代. 其中正、负电极主要起电子导体的作用, 电解液为离子导体, 隔膜用于防止正、负两极的直接接触, 阻止电子在两极之间的传输, 但同时又能起到保证离子自由通过的作用. 正是由于这种特殊的构造, 超级电容器在充电的过程中, 电荷在电极与电解液的界面处发生分离, 从而形成两个相互叠加的电场(双电层)^[6,24].

根据电荷存储机理, 超级电容器可以分为3种类型, 分别为双电层超级电容器(electrical double layer capacitor, EDLC)、赝电容(pseudo-capacitance)超级电容器以及混合超级电容器(hybrid supercapacitor)(图2(b)~(d))^[1,6,13,16,25,26].

1.1 双电层超级电容器

亥姆霍兹(Helmholtz)于19世纪首次提出双电层的概念与模型. 其原理为当某一电极浸润到电解液中, 电荷会在电极与电解液界面处自发的进行有序排列, 从而形成一层在电极(电子导体)表面, 另一层在电解液(离子导体)中的双电层, 这种模型也被称为Helmholtz双电层模型(图S1(a)). 由于该双电层在分子尺度被分开, 因而可以被认为是物理电容器^[8].

随后, Gouy和Chapman考虑电解液离子的热运动过程, 提出Gouy-Chapman双电层模型, 他们认为电解液离子在热运动的情况下会形成连续分布, 定义了扩散层的概念, 进而对亥姆霍兹双电层模型进行了补充(图S1(b))^[5]. 然而, 由于双电层的容量和两个分离电层之间的距离成反比, 因而当电解液离子非常接近电极表面时, 会产生非常大的容量, 所以Gouy-Chapman双电层模型会高估双电层的容量.

为此, Stern又将上述两种模型进一步结合起来, 从而更细致地将电解液离子的分布区域划分为Stern层(紧密层)和扩散层^[27]. Stern层(紧密层)类似于Helmholtz双电层模型, 只是Stern考虑到离子的不同尺寸以及这些离子与电极之间的相互作用, 将电解液离子在电极界面处的排布细分为内Helmholtz平面(IHP)和外Helmholtz平面(OHP), 外Helmholtz平面(OHP)分布的是非特性吸附的离子(通常为溶液中的阳离子), 在OHP上分布的阳离子大都被溶剂化, 因而相比于非溶剂化的阴离子, 溶剂化的阳离子往往都具有较大的半径. IHP分布的是特性吸附离子

图2 (网络版彩色)电容器示意图。(a) 静电电容器; (b) 双电层超级电容器; (c) 赝电容超级电容器; (d) 混合超级电容器^[1]

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of an electrostatic capacitor (a), electric double-layer supercapacitor (b), pseudocapacitor (c), and hybrid supercapacitor (d)^[1]

(阴离子)或溶剂分子,如图S1(c)所示^[5,28]。

由于双电层电容器的结构与物理平板电容器类似,因而双电层电容器的容量可以用平板电容器的计算方法求出,其关系式为

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A, \quad (1)$$

式中, C 为双电层电容; ϵ_r 为电解液介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; d 为双电层的有效厚度; A 为电解液能够到达电极表面形成双电层的有效面积^[5]。由于双电层所存储的电荷是通过离子的吸附作用形成的,因而,EDLC中的电荷转移是非法拉第过程,即在电极/电解液界面处不发生电子的转移,电荷的累积为静电过程^[29]。由于双电层在电极表面的形成与释放,仅仅只是电荷的重新排列,属于简单的物理吸附过程,因而通过双电层机理充电和放电的过程非常迅速,能够在短时间内完成,故双电层电容往往具有很高的功率密度。由式(1)可以看出,双电层的容量与电解液能够到达的电极表面形成双电层的有效面积成正比,因而,双电层电容器的电极材料往往选择具有

较大比表面积的多孔碳材料(图2(b))。

1.2 赝电容超级电容器

双电层电容是通过静电的形式存储电荷,发生的是非法拉第过程。赝电容也称为法拉第电容,即电极材料在外电流的作用下,与电解液发生快速可逆的法拉第氧化还原反应存储电荷^[5,6,20,29~31]。在此过程中电子穿过电极/电解液的界面,引起电极活性材料的价态发生改变。法拉第氧化还原反应可以在电极材料的表面和内部同时产生。图3为双电层电容与法拉第赝电容储电机理对比图。由于赝电容电极材料可以在多个价态之间发生转变,因而,赝电容电极材料往往比双电层电极材料具有更高的储电容量(10~100倍)^[6,16,22]。赝电容超级电容器的结构示意图如图2(c)所示,其中,正、负两极可以是同种赝电容电极材料,也可以是不同种类的赝电容电极材料,但电极材料的储电过程必须基于赝电容机理才可以归属于赝电容超级电容器。目前,赝电容电极材料包括过渡金属氧化物(RuO_2 , MnO_2 , NiO_x , CoO_x 等)以及导

图3 (网络版彩色)双电层电容(a)与赝电容储电(b)机理对比图^[32]

Figure 3 (Color online) Schematic of charge-storage mechanism for the electrical double-layer capacitance (a) and pseudocapacitance (b)^[32]

电聚合物等^[8,13,21,26,30,32,33].

1.3 混合超级电容器

混合超级电容器的储电过程同时包含双电层和法拉第赝电容等两种不同的储电机理,这种超级电容器包括单个电极同时利用两种不同的储电机理存储电荷所组成的装置或正、负两极分别利用不同的储电机理存储电荷所组成的装置.由于混合超级电容器在能量存储的过程中同时包含两种不同的储电过程,因而,这类装置往往兼有两种储电机理的优势,在实际应用的过程中表现出比容量高以及能量密度大等特点.目前,混合超级电容器主要包括以下几种类型: (1) 单个电极同时包含双电层机理和赝电容机理所组装的超级电容器; (2) 一个是双电层电容电极,另一个是赝电容电极或电池电极所组装的具有非对称结构的超级电容器,例如: 活性碳(AC)//锂离子电池电极(图1(d), 2(d))和碳材料//PbO₂等^[1]; (3) 一个是赝电容电极,另一个是电池电极所组装的具有非对称结构的超级电容器.这里,需要区分“混合”与“非对称(asymmetric)”超级电容器. “混合”超级电容器是指在储电的过程中同时利用两种不同的储电机理存储电荷而设计和组装的器件; 而“非对称”超级电容

器是根据正、负两极所采用的电极材料定义的,它涵盖了更广泛的电极组合,当正、负两极的电极材料性质相同而负载量不同,或两个电极使用不同的材料时,都可以认为是非对称超级电容器^[8,16,17,25,34,35].

2 超级电容器的类型

为了满足实际需要,超级电容器可以设计成不同的外形和构造.基于不同的结构,超级电容器可以分为以下几种类型: 三电极(也称半电池)装置、两电极超级电容器、柔性固态超级电容器、纤维超级电容器以及微型(平面)超级电容器等(图4)^[1,27].

2.1 三电极(半电池)装置

超级电容器以及电极材料的电化学性能主要采用三电极(图4(a))或两电极测试系统(图4(b))进行表征.通常,三电极装置不需要超级电容器的完整构造,适用于电极材料和电解质的快速筛选和表征以及电极材料基本电化学反应过程的研究^[27].三电极装置主要由工作电极、参比电极、辅助电极以及电解槽组成^[1].

2.2 两电极超级电容器

两电极超级电容器(图4(b))的结构与实际应用的

图4 (网络版彩色)三电极(半电池)装置(a), 两电极超级电容器(b), 柔性固态超级电容器(c), 纤维超级电容器(d), 平面(微型)超级电容器(e)的结构对比图^[1]

Figure 4 (Color online) Schematic diagrams of three-electrode (half-cell) system (a), two-electrode cell (b), flexible solid-state supercapacitor (c), fiber supercapacitor (d), and planar (micro-) supercapacitor (e)^[1]

超级电容器类似^[27]. 由于两电极体系测试出的比电容是由2个电容界面相互作用产生的, 因而该系统测试出的电容值常常低于三电极体系. 两电极超级电容器根据正、负电极采用同种或不同材料以及正、负电极中活性组分的质量是否相等, 可以进一步细分为对称超级电容器(symmetric supercapacitors)和非对称超级电容器(asymmetric supercapacitors, ASC). 其中, 非对称超级电容器能够显著改善超级电容器的运行电压以及能量密度, 受到科研领域的广泛研究与关注^[8,20,36].

目前, 超级电容器虽然具有较高的功率密度, 但与电池或燃料电池相比, 超级电容器的能量密度相对较低. 因此, 如何大幅度提高超级电容器的工作电压以及能量密度, 是进一步挖掘其应用潜力, 满足实际需求的关键. 超级电容器的能量密度(E)与比电容(C)和工作电压(V)的函数关系可用式(2)表示^[1,6,20,30,37~39]:

$$E = 0.5CV^2. \quad (2)$$

由上式可知, 提高装置的工作电压以及采用储电容量高的电极材料, 能够有效提高超级电容器的能量密度. 由于ASC充分利用两个电极材料的储能优势, 所得装置的电压是两个电极电位窗口的加和, 因而

ASC能够在更宽的电压区间内工作, 进而使超级电容器的能量密度得到显著提高^[38].

目前的研究结果表明, ASC在改善超级电容器的综合性能等方面具有显著优势, Fan等人^[37]在 Na_2SO_4 溶液中, 利用石墨烯/ MnO_2 复合材料作为正极材料、活性纳米碳纤维(ACN)作为负极材料, 组装了(-)ACN//石墨烯/ MnO_2 (+) ASC(图S2(a)). 该ASC充分利用石墨烯/ MnO_2 复合材料和ACN两种电极材料间的协同作用, 所得ASC表现出优异的储电性能. (-)ACN//石墨烯/ MnO_2 (+)ASC的运行电压可以达到1.8 V(图S2(b), (c)), 最大能量密度可以达到51.1 Wh/kg, 并具有良好的倍率性能(图S2(d)).同时, 该装置还具有良好的循环稳定性(经1000次的循环测试后, ASC的容量能够维持为初始容量的97%以上). Yan等人^[40]通过微波的方法制备具有分级结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /石墨烯复合材料, 并将其与多孔石墨烯组装为ASC. 组装后的(-)多孔石墨烯// $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /石墨烯(+)ASC能够在0~1.6 V之内稳定工作, 该ASC能够达到的最大比容量为218.4 F/g, 最大能量密度为77.8 Wh/kg. 同时, 该装置还具有良好的循环稳定性(经3000次的循环测试后, ASC的容量能够维持为初始容量的94.3%以上).

这些研究结果表明,非对称超级电容器能够充分利用不同材料的储能优势,进而有效提高超级电容器的工作电压、储电容量以及循环寿命等性能,这种特殊的结构对于实现超级电容器的高能量存储发挥着重要的作用。

此外,目前的报道还表明,在水系电解质中,ASC能够达到的最大工作电压为2.0 V,这一重要参数的实现,可以更好地满足电子产品需求,扩大超级电容器的潜在应用前景。Choi等人^[41]采用聚苯乙烯胶粒作为牺牲模板成功合成具有三维大孔结构的化学修饰石墨烯(e-CMG)材料(图S3(a)~(c)),随后又将 MnO_2 薄层沉积在e-CMG表面,从而制备了 $\text{MnO}_2/\text{e-CMG}$ 复合正极材料。

基于上述两种电极材料所组装的(-)e-CMG// $\text{MnO}_2/\text{e-CMG}$ (+)ASC(图S3(b))能够在0~2.0 V的电压范围内稳定工作,同时该ASC能够达到的最大能量密度为44 Wh/kg,最大功率密度为25 kW/kg,并具有良好的倍率性能以及循环稳定性(图S3(d))。这一研究结果表明作为超级电容器的新型结构,ASC能够显著提高装置的运行电压(最高可以达到2.0 V),在不

消耗功率密度的前提下,有效提高超级电容器的能量密度,因而该技术在高性能超级电容器的研发等方面具有重要的应用前景。

2.3 柔性固态超级电容器

为了满足柔性或可卷曲电子器件的发展,柔性固态超级电容器(FSASC)得到广泛的研究。柔性固态超级电容器通常由柔性电极、固态电解质、隔膜和柔性封装材料所组成(图4(c))。柔性固态超级电容器的结构与普通超级电容器类似,两者在构型上的主要区别在于柔性固态超级电容器要求所有的组成单元(电极、电解质、隔膜以及封装材料等)都应具有一定的柔性,同时,电解质还应呈固体状态(图5)^[11,16,27,42]。

最近,柔性电子器件得到广泛的研究(包括柔性显示器、电子皮肤、弯曲智能手机和多功能植入式医疗设备等),许多公司也推出柔性电子的概念和产品(图S4(a)),这意味着柔性设备正在引领电子产品的下一场革命。其中,LG电子推出了世界上第一款柔性智能手机:六英寸、轻弯曲的G Flex^[35]。虽然目前柔性电子产品取得很多令人满意的成就,然而构建

图5 (网络版彩色)普通超级电容器与柔性固态超级电容器的结构对比图^[42]

Figure 5 (Color online) Structural comparison between a traditional supercapacitor and a flexible solid-state supercapacitor^[42]

柔性可弯曲的能源存储器件仍然是推动这项技术向前发展的最大挑战^[24]。现阶段的电池、电容器等储能部件大多过于笨重,难以满足柔性的要求,为了实现电子器件的便携化,必须开发具备轻、薄、柔性等特征的储能器件,这些储能装置须满足在弯曲、扭转、拉伸、甚至长时间连续机械变形的条件下,仍然具有高功率和高能量输出的需求^[11,26]。柔性固态超级电容器研发的最大挑战在于设计与制造机械性能好以及能量密度与功率密度高的电极材料、开发兼容性好的电解液以及柔性储能器件的设计与组装等。除此之外,安全性也是需要考虑的重要参数^[14,26,27]。

柔性固态超级电容器的组成单元中,电极是其中的核心单元,决定柔性固态超级电容器性能的大小。根据柔性电极机械强度的大小,可以将电极进一步细分为独立自由式电极和柔性基底支撑式电极。两者最大的区别在于,前者活性组分之间的相互作用强,活性材料本身具有良好的机械强度,在弯曲等变形的过程中,仍然能够保有柔性的特点而不断裂。同时,由于活性组分还具有良好的导电性,因而活性材料本身还能够充当集流体的作用,在不提供支撑基底的情况下单独稳定工作。相对于前者,柔性基底支撑式电极虽然具有一定的柔性,但机械强度相对较差,需要外部提供基底才能保证电极在弯曲时不会脱落、碎裂,进而保证超级电容器各个元件都能够正常工作。这种电极中活性组分的导电性相对较弱,需要外部提供柔性集流体才能有效收集电荷,两者的结构如图S4(c), (d)所示。目前,由于石墨烯材料具有较好的电子导电性以及片层结构内部存在大量的作用力(如片层之间的范德华作用力、氢键等),因而该材料被广泛用于制作柔性电极^[10,15,39,43]。以下将简单介绍几种柔性电极以及柔性固态超级电容器的设计示例。

Choi等人^[44]利用离子液体修饰的石墨烯(IL-CMG)薄膜作为负极,利用 RuO_2 -IL-CMG复合物薄膜作为正极以及聚乙烯醇- H_2SO_4 作为固态电解质设计和制作柔性固态超级电容器(图S4(e), (f))。IL-CMG薄膜材料通过自组装的方式形成高度有序的层状宏观结构,并具有良好的导电性以及一定的机械支撑强度,可以直接充当集流体以及柔性电极的作用。所得到的(-)IL-CMG// RuO_2 -IL-CMG(+)FSASC具有1.8 V的工作电压,并具有较高的能量密度(19.7 Wh/kg)以及较高的功率密度(6.8 kW/g)。在经历了2000次的机械变形循环测试后(包括扭曲以及弯曲等),仍然能够

稳定工作,并保持良好的柔性特征。该装置构造简单,兼有能量密度和功率密度高、充放电速率快以及良好的循环稳定性等特点,为新型柔性固态超级电容器的发展提供了新的设计思路。

El-Kady等人^[45]利用DVD刻录机的光雕技术对氧化石墨烯薄膜进行激光还原,从而得到石墨烯薄膜(LSG)。所制备的薄膜材料具有良好的机械强度、较高的电子导电性(1738 S/m)以及较大的比表面积(1520 m^2/g),可以直接充当超级电容器的独立电极而不需要传统电极所必须使用的黏接剂以及集流体等额外组分和元件。由LSG柔性电极所组装的(-)LSG//LSG(+)柔性固态超级电容器在不同的电解液中均具有超高的能量密度,并具有较高的功率密度以及良好的循环稳定性等特点。此外,(-)LSG//LSG(+)柔性固态超级电容器在不同的弯曲变形条件下仍然具有稳定的电化学性能。这一研究结果表明,由LSG柔性电极所组装的柔性固态超级电容器在柔性可弯曲电子器件中具有有良好的应用前景(图S4(g), (h))。

二维材料具有柔性、轻薄、透明等优点,被认为是构建柔性超薄超级电容器的理想电极材料。探索和发现新型的、电化学活性高的二维赝电容材料对于提高柔性超薄超级电容器的能量密度至关重要^[14]。Wu等人^[46]合成了磷酸氧钒纳米片(VOPO_4)-石墨烯复合二维材料,所得到的样品仅仅只有6个原子层的厚度,适合做超薄柔性赝电容电极材料。该材料在水系电解质中,能够达到1.0 V的工作电压。基于该材料所设计的柔性固态超级电容器具有1.0 V的工作电压窗口,其面积比容量最大能够达到8360.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,并具有较高的能量密度(1.7 mWh/cm^2)以及较高的功率密度(5.2 mW/cm^2)等特点(图S4(i), (j))。这一研究结果表明,赝电容电极材料能够显著地改善柔性固态超级电容器的储电性能,同时上述结果还说明了二维材料在柔性固态超级电容器等方面具有良好的应用前景。

目前,柔性固态超级电容器得到广泛的研究,部分柔性器件甚至能够接近传统非柔性超级电容器的性能,达到实际应用的水平。和传统非柔性超级电容器类似,如何进一步提高这类储能器件的能量密度,是实现柔性固态超级电容器商业化发展的瓶颈问题。

2.4 纤维超级电容器

纤维超级电容器是一类特殊的储能器件,它们

的大小、尺寸以及重量通常都很小. 从形状上来看, 纤维超级电容器是一维的, 直径从微米到毫米不等^[27]. 根据组装方式, 纤维超级电容器可以分为以下3种类型: 扭曲纤维、同轴纤维以及一体化纤维超级电容器(图6)^[23].

扭曲纤维超级电容器通过将两个纤维电极以及夹在两个电极之间的隔膜或固态电解质通过直接扭曲在一起的方式而得到, 其结构如图6(a)所示^[47]. 对于该类纤维超级电容器而言, 由于2个纤维电极的直接接触面积十分有限, 从而导致了2个电极之间存在较大的电阻, 此外, 扭曲纤维超级电容器在弯曲或折叠的过程中, 2个纤维电极之间还可能发生相互分离, 最终导致电极稳定性的降低.

同轴纤维超级电容器通常由核心纤维电极、隔膜或固态电解质以及外层电极, 通过层层自组装的方式而得到, 其结构如图6(b)所示. 与扭曲结构相比, 同轴纤维结构能够为2个电极提供更大的接触面积, 从而显著降低了内部电阻^[47]. 然而, 如何在直径较小的纤维表面进行精确的铺层设计是该类纤维超级电容器设计和研发的难点与挑战. 此外, 对于上述两种结构的纤维超级电容器, 器件在组装的过程中, 隔膜或固体电解质的均匀涂覆对于避免2个电极之间的短路以及器件的稳定工作具有重要作用.

一体化纤维超级电容器中的微电极通常由微加工技术将电极材料加工到一根纤维基底上而得到. 随后, 再将电解质均匀涂覆在微电极表面, 最终制成纤维超级电容器, 其结构如图6(c)所示. 一体化纤维超级电容器的结构稳定, 在弯曲或折叠的过程中不会造成电极之间的短路. 此外, 在制作一体化纤维超级电容器的过程中, 不需要引入额外的黏接剂以及后续的组装工艺, 因而极大地降低了超级电容器的生产周期以及制作工序. 然而, 可用于纤维表面的微加工技术是该器件发展的最大瓶颈, 从而极大地限制了一体化纤维超级电容器的大规模生产^[27].

目前, 很多课题组尝试采用不同的加工技术或合成策略, 开发具有不同结构且性能稳定的纤维超级电容器, 试图进一步扩大纤维超级电容器的应用前景, 并取得了良好的效果^[48,49]. Qu课题组^[48]采用纺织法、水热法以及激光辅助还原法等合成策略, 利用石墨烯或氧化石墨烯独特的物理化学性质, 成功设计和制作了一系列的石墨烯基纤维, 所得到的纤维材料具有良好的柔性、拉伸性以及良好的导电性, 被广泛应用于储电器件、环境监测器以及信息表达等新兴技术领域, 并表现出良好的实际使用性能, 其中, 该课题组^[48]设计合成的具有核壳结构的全石墨烯基微纤维材料在全固态电解质中的质量比容量能够达到25~40 F/g, 其能量密度和功率密度分别可达 $0.4 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-7}$ Wh/cm²和 $6 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ W/cm², 除此之外, 该功能纤维材料还具有可编制性, 当纤维材料与其他织物编织在一起后, 并不影响其实际使用性能. Qu课题组^[48]还采用激光分段读写的方式对氧化石墨烯基微纤维进行微加工, 使激光还原的部分充当电极, 而未被还原的部分充当隔膜, 在充分利用氧化石墨烯具有良好的绝缘性的基础上, 有效防止了电极之间的短路等问题, 从而成功将一根石墨烯基纤维制作成具有串联效应或并联效应的柔性可穿戴装置(图S5). 他们开发和采用的一系列可用于纤维材料的微加工技术有效减少了纤维超级电容器的制作周期以及制作工序, 这对于推进纤维超级电容器的发展具有重要的意义.

Peng课题组^[50]采用纺织法或湿化纺织法成功合成了一系列的功能纤维材料, 后经缠绕过程, 使超级电容器具有弹簧的结构, 从而成功实现了超级电容器的可拉伸性能. 设计合成了基于聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)材料的聚合物纤维, 所得纤维材料能够同时充当电子集流体元件、导线和储能活性材料的作用, 除此之外, 该纤维材料在实际测试的过程中还表现出高导电性、高柔性、高容

图6 (网络版彩色)纤维超级电容器的结构示意图. (a) 扭曲纤维超级电容器; (b) 同轴纤维超级电容器; (c) 一体化纤维超级电容器^[23,27]
Figure 6 (Color online) Schematic of twisted fiber supercapacitor (a), coaxial fiber supercapacitor (b) and all-in-one fiber supercapacitor (c)^[23,27]

量以及宽电位窗口等优势(8个串联装置的工作电压可达12.8 V, 其能量密度最高可达41.1 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$, 经400次的拉伸测试后, 其电化学储电容量没有明显变化), 在无额外的焊接条件下, 就能很好地实现各个器件的串联, 从而有效克服了纤维超级电容器的可拉伸强度低以及电化学性能差等问题(图S6)^[50]. Peng课题组^[50]通过采用不同的材料与微加工方法, 开发了新型的超级电容器结构, 有效提高了超级电容器的可拉伸性, 这些设计策略对于开发新型的柔性可拉伸纤维基超级电容器以及推进柔性拉伸超级电容器的发展具有重要的指导意义.

Gao课题组^[51]提出了一种同轴湿纺纤维电极的方法, 该方法可以连续纺织聚电解质包覆的石墨烯/碳纳米管同轴纤维, 所设计的纤维材料可以直接用作安全电极组装纤维超级电容器, 也可直接与各类织物编织在一起. 由于聚电解质壳层的存在, 提高了纤维超级电容器的稳定性、安全性以及电化学性能, 该超级电容器在固态电解质中的储电容量最高可达177 mF/cm^2 , 其能量密度最高可达3.84 mWh/cm^2 , 该工作为设计开发高能量密度以及安全可靠的纤维电极提供了有效的设计策略(图S7).

纤维超级电容器具有独特的线性纤维结构, 可以编织成各类的织物或纺织品, 在可穿戴电子设备中显示出巨大的应用潜力^[13]. 此外, 纤维超级电容器还提高了与智能电子纺织品的兼容性, 具有易于与其他可穿戴电子器件进行有效集成整合的优势^[22]. Wang课题组^[52]设计和制作了具有能量收集以及储存功能的电子纺织品. 通过将纳米发电机(TENG)与纤维超级电容器进行集成设计后, 所得到的可穿戴智能电子纺织品能够有效收集人体在运动时所产生的机械能, 并将能量存储至纤维超级电容器中(图S8(a)). 通过对普通纱线进行均匀金属镍涂层, 并进一步包覆还原氧化石墨烯(RGO)涂层后, 使普通纱线转换成导电材料以及电容电极, 在经过电容器的组装后, 制成具有储电性能好的纤维超级电容器(图S8(b)~(d)). 所得到的纤维超级电容器具有较高的比容量(72.1 mF/cm^2)、良好的循环稳定性(在经历了10000次的循环测试后, 其容量的保有率为初始容量的96%)、较高的能量密度(1.60 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$)、较高的功率密度(2.42 mW/cm^2)以及良好的柔性(在经历了1000次180°的弯曲往复测试后, 仍保持良好的柔性)等特点. 随后, 再将纤维超级电容器与发电机织布编织在

一起(图S8(e), (f)). TENG与普通棉布在不同频率下的接触分离过程, 可以有效产生电能, 并对纤维超级电容器进行充电(图S8(g)~(i)). 由于纤维超级电容器自身具有稳定的电化学储电性能以及可编织性, 因而与TENG织布之间具有良好的兼容性. 该工作设计和开发了制作纤维超级电容器的新方法, 与TENG结合所得到的电子纺织品经进一步的结构优化后, 有望设计成自产电-自储电一体化柔性可穿戴智能纺织品, 该工作对于可穿戴电子技术的研发起到一定的促进.

2.5 平面(微型)超级电容器

微型电子器件的快速发展, 加剧了对密集型平面(微型)超级电容器的需求^[16,27]. 平面(微型)超级电容器在各种应用中具有巨大的潜力, 或将取代电池或传统电容器. 平面(微型)超级电容器是一种新型的微储能器件, 需要将电极材料、电解质和集流体集成在同一平面上. 这种平面构型为电解质离子提供平面的通道, 促进离子在二维电极中的快速扩散^[10,14~16]. 此外, 当器件折叠或轧制时, 平面构型将不会影响离子的传输. 通常, 平面(微型)超级电容器具有结构紧密、轻薄、柔性和光学透明等优势^[10,27,42]. 然而, 传统的微制造技术由于成本过高、制作工艺复杂等原因, 从而限制了平面(微型)超级电容器的大规模生产. 因而, 设计和开发工艺简单、成本低廉的微制造技术将是推动平面(微型)超级电容器发展的最大挑战. 目前, El-Kady等人^[53]利用DVD刻录器的光雕技术在氧化石墨烯薄膜表面, 通过激光写入的方式, 制备了石墨烯基平面(微型)超级电容器(图7(a)~(c)). 所得储能装置在柔性基底上设计和生产, 与其他柔性电子器件之间具有良好的兼容性. 该工作所采用的微制造技术具有高密度直接读写的优势, 可以同时生产出多个储能器件(在30 min内, 生产出100多个平面(微型)超级电容器(图7(d), (e)), 且器件柔性好. 将储能器件小型化至微米尺度也将促进存储容量以及储能速率的进一步提高. 所得到的平面(微型)超级电容器的最大功率密度能够达到200 W/cm^3 , 从而表明该微制造技术以及所设计的平面(微型)超级电容器在快速储能等方面具有良好的应用前景(图7).

3 电极材料

超级电容器的电化学性能主要是由电极材料决

图7 (网络版彩色)平面(微型)超级电容器的制作流程图(a)~(c)和光学图像(d), (e)^[53]

Figure 7 (Color online) Schematic diagram showing the fabrication process for a planar (micro-) supercapacitor (a)~(c), and a photograph of a planar (micro-) supercapacitor (d), (e)^[53]

定的, 开发性能优异的电极材料是提高超级电容器储电性能的关键^[21,54]. 超级电容器的电极材料根据储电机理可以分为双电层电极材料以及赝电容电极材料; 根据电极材料的工作电压区间, 又可以将电极材料分为正极材料和负极材料. 本文将从正极材料和负极材料这个角度去分析电极材料目前的发展状况.

3.1 正极材料

3.1.1 碳材料

碳材料具有成本低、类型丰富(粉末、管、纤维、片层、薄膜、气凝胶、复合材料等)、易加工性、高导电性以及化学惰性物理化学性能, 是目前使用最广泛的电极材料之一(可以是正极也可以负极材料)^[9]. 在所有的碳材料中, 活性碳(AC)在超级电容器中得到最广泛的应用. 根据活化方法(物理活化或化学活化)可以对这类材料进行比表面积以及孔结构的可控生产, 进而进一步改善和提高了活性碳材料的电化学性能^[7,30,34]. 活性碳的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积能够达到2000 m²/g, 孔径分布在2~5 nm, 在有机电解液中的质量比容量能够达到

100~120 F/g. 然而, 活性碳超级电容器的能量密度相对较低, 约为4~5 Wh/kg.

除活性碳之外, 石墨烯^[20]、石墨烯基水凝胶^[12,55]、碳纳米管^[22,31,43]等碳材料在双电层电容器领域也得到了广泛研究, 并表现出良好的电化学性能^[6,30,33]. 目前的报道表明, 单层石墨烯的固有容量能够达到21 μF/cm², 该容量也是所有双电层碳材料比容量的上限值. 因此, 当石墨烯的所有表面都参与储电的过程, 不存在死体积的理想情况下, 石墨烯基双电层超级电容器的理论容量能够达到550 F/g^[10,31,45]. 石墨烯还具有较高的电子导电性、质量轻、易于加工成型以及良好的自组装性, 受到了科研人员的广泛关注^[30]. Ruoff课题组^[56]通过将微波剥离制备的氧化石墨烯(GO)样品在KOH溶液中进行活化处理(图S9(a)), 得到比表面积高达3100 m²/g的活化石墨烯样品(a-MEGO). 测试发现, 所得样品具有丰富的多孔结构(图S9(b)), a-MEGO材料的电化学测试结果表明, 该样品在BMIM BF₄/AN离子液体中的比电容可以达到166 F/g, 同时具有较高的功率密度(~250 kW/kg)和能量密度(70 Wh/kg), 从而表明石墨烯基碳材料具有

优异的双电层电容性能。

石墨烯表面存在丰富的 π - π 键、氢键以及范德华力,石墨烯或氧化石墨烯材料通常还具有良好的自组装性能,可以由分散液在水热或加热的条件下自发组装形成三维宏观多孔结构,从而进一步改善石墨烯材料的电化学性能^[55]。Xu等人^[57]通过自组装的技术,成功将氧化石墨烯(GO)组装成为具有三维立体结构的水凝胶(SGH),所得样品具有多孔的网络结构以及一定的机械强度(图S10(a)~(c)),并且三维结构的大小,可以通过调节反应条件得到有效控制(图S10(e), (f))。所得材料还具有良好的导电性以及较大的比表面积,对SGH材料进行电化学测试后发现(两电极对称装置,图S10(g)),该样品具有良好的双电层电容性能,SGH样品的比电容最高可以达到175 F/g(图S10(h), (i))。以上这些研究结果表明,新型碳材料的研发重点主要集中在控制碳材料的比表面积以及开发适合电解液离子扩散的孔结构等方面,这些因素对于进一步提高碳电极的电荷传输速度以及储电容量至关重要^[6]。

碳纳米管(CNT)是由单层或多层石墨片卷曲形成的具有一维结构的纳米碳材料,由于其独特的结构,碳纳米管常常表现出优异的物理化学性能,例如:优异的拉伸强度、超高的表面积、优异的导热性和导电性以及优异的电化学性能等^[58]。CNT的上述优势使其在电化学储能等领域得到广泛的研究。然而,CNT材料在实际使用的过程中,往往暴露出易团聚以及结构无序等问题,造成CNT的储电性能往往显著低于理论值,从而限制了CNT材料性能的充分发挥,因此,很多工作侧重于开发新型的制备工艺,试图维持CNT良好的结构特点和有序的多孔结构,Futaba等人^[58]利用液体的拉链效应将碳纳米管有序拉到一起,从而制备出取向均匀的高密度多壁碳纳米管材料,这一研究工作实现了在形状和结构可控的基础上制备宏观尺度的多壁碳纳米管材料。由于该方法没有破坏CNT的结构,并有效地将CNT的结构和特性保留在宏观尺度中,因而该方法得到的样品表现出良好的物理化学性能和储电性能,由上述材料所组装的超级电容器的能量密度最高可达69.4 W h/kg。近期CNT的研究重点侧重于开发CNT基的柔性或可拉伸的电极,Yu等人^[59]设计和制作了基于各向同性CNT薄膜的全方位可拉伸超级电容器,所得柔性拉伸器件具有低内阻、各向拉伸性以及良好的

机械性能和电化学稳定性。除此之外,当上述CNT薄膜电极与聚苯胺复合后,所得复合材料基的全方位可拉伸超级电容器的储电容量能够达到1147.12 mF/cm²,其能量密度和功率密度分别可达50.98 μ W h/cm²和28.404 mW/cm²。该器件还具有优异的机械性能,其拉伸强度最高可达200%(图S11)^[59],上述研究结果表明,CNT材料近年来在超级电容器领域除了充当电极活性组分外,利用其独特的物理化学性质,CNT在多功能、高强度、高性能的柔性拉伸储能电极的设计以及新型多功能储能器件的组装等方面具有十分广泛的应用前景。

3.1.2 赝电容正极材料

(i) 二氧化锰(MnO₂)。MnO₂材料具有电化学工作窗口宽、理论电容值高、环境友好、价格低廉等优点,在超级电容器等领域得到广泛研究^[12,32,54,60,61]。作为正极材料,MnO₂主要以赝电容的方式存储电荷,具体的过程为电解液中的质子或阳离子在MnO₂材料的表面进行吸附/脱附或嵌入/脱嵌至MnO₂材料的晶格中,引起锰离子在多个价态(Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III)以及Mn(VI)/Mn(IV)等)之间发生转变而存储电子^[6,12,62]。目前,具有不同形貌和结构的MnO₂材料被相继开发出来,其中包括纳米线、微米花、薄膜、纳米阵列以及纳米管结构等(图S12(a)~(e))^[34,60],它们的电化学性能也得到了全面的表征。这些研究结果表明,MnO₂材料的电化学性能(包括储电容量、倍率特性以及循环稳定性等),主要和晶体结构、颗粒尺寸、形貌、电子导电性以及比表面积等相关^[4,34]。MnO₂主要有以下几种晶体结构,包括 α 、 β 、 γ 、 δ 和 λ -MnO₂等^[21,54]。不同的晶体结构可以通过隧道尺寸的大小来描述,而隧道尺寸的大小则由八面体亚结构的数量决定,如图S12(f)所示^[6,32]。

目前的研究结果表明,MnO₂材料的储电过程主要是由质子或阳离子在MnO₂晶格中的嵌入/脱嵌行为决定的,当MnO₂的晶体结构中含有足够的隧道空间去容纳这些离子时,才会表现出较好的电化学性能。另外,MnO₂材料的电化学性能与样品的形貌也有密切的关系,不同的形貌会使材料具有不同的比表面积以及表面原子数量,同时,样品的形貌直接影响材料与电解质的相互作用,从而导致材料具有不同的电容性能。为此,如何使用新的制备工艺,使MnO₂材料具有适合电荷存储的晶体结构、较大的比表面积以及能够和电解液充分接触的形貌,是提升

MnO₂材料储电性能的关键^[34].

用于制备具有不同形貌以及晶体结构的MnO₂材料的方法已被大量报道,例如:软模板法、硬模板法、水热法、微波法、电沉积法、静电纺丝法等^[34]. 近期,石墨烯材料的发现与发展,为材料的制备提供了新的合成策略. 牺牲石墨烯模板法是近几年才发展起来的一种全新的制备工艺,其原理是将产物原子或分子原位替换石墨烯片层中的碳原子. 由于通过原位替换的方式合成目标产物,因而该方法能够显著提高产物的比表面积等物理性质,最终实现电极材料电化学性能的明显改善. Chen等人^[63]采用石墨烯作为牺牲模板,通过原位替换的方式,使MnO₂材料保留了石墨烯的层状结构. 这一独特的结构使所得到的MnO₂正极材料表现出良好的电化学性能,其质量比电容最高能够达到206.2 F/g,在经历了1000次的循环测试后,MnO₂电极的容量能够维持在初始容量的80%以上,从而表明所合成的MnO₂材料具有良好的循环稳定性(图S13(a)). Zhao等人^[64]采用氧化石墨烯(GO)作为牺牲模板,通过原位替换碳原子的方式,合成了 δ -MnO₂材料,所得到的MnO₂材料复制了GO的片层结构,具有较大的比表面积(157 m²/g),并表现出良好的法拉第电容性能. 所制备的MnO₂材料的质量比电容最高可达1017 F/g,从而说明采用牺牲石墨烯模板制备MnO₂材料能够显著改善这类材料的赝电容性能(图S13(b)~(d)).

Xie等人^[65]采用氧化石墨烯水凝胶(graphene oxide hydrogel)作为牺牲模板,成功制备具有三维多孔结构的MnO₂材料,所得到的MnO₂材料复制了氧化石墨烯水凝胶的多孔结构,具有较大的比表面积(145 m²/g). 除此之外,该材料还表现出良好的电化学性能,其质量比电容最高可以达到218 F/g,并具有良好的倍率性能(当电流密度提高到15 A/g时,MnO₂电极的容量能够维持在初始容量的70%左右). 以上的研究表明,采用牺牲石墨烯模板法制备MnO₂电极材料,能够有效改善MnO₂材料的物理性质(比表面积)以及电化学储电性能,这种制备方法也为高性能MnO₂电极材料的研发提供可行的设计方案.

(ii) 双金属氧化物. 目前的研究表明,单金属氧化物的导电性能够通过合成双金属氧化物得到进一步的提高(2倍以上),随着材料电导率的提高,电极材料中电子传导的速率随之加快,从而有助于促使赝电容电极材料的倍率性能得到显著改善^[3,17,66].

同时,双金属氧化物的结构中往往含有更丰富的法拉第氧化还原活性位点,因而双金属氧化物的赝电容性能也比相应的单金属氧化物要高的多^[67]. 近期,具有尖晶石结构的NiCo₂O₄双金属氧化物正极材料得到了广泛的研究与应用^[17]. 相比于NiO或Co₃O₄,NiCo₂O₄材料的电导率最高,三者电导率的大小符合如下顺序: NiCo₂O₄>NiO>Co₃O₄. 同时,NiCo₂O₄材料中包含了Co⁴⁺/Co³⁺和M³⁺/M²⁺(M=Co或Ni)等丰富的法拉第反应位点,该材料相比于NiO或Co₃O₄,往往具有更好的电化学活性,在发生电化学反应的过程中,能够存储更多的电荷^[68]. 从结构上来看,NiCo₂O₄材料可以认为是由Co₃O₄晶体结构中的1个钴原子被1个镍原子取代而形成的. NiCo₂O₄与Co₃O₄在物理化学性质上的差异是由镍原子的取代而造成的,镍原子的尺寸小于钴原子,从而导致晶体结构发生微妙的变化,在这种结构中,缺陷的存在可能会对材料的电化学性能产生一定的影响^[3].

在碱性电解液中,NiCo₂O₄电极的工作电压窗口在0~0.55 V. NiCo₂O₄电极在碱性电解液中的赝电容性能可以通过图8来描述. 在充电-放电的过程中,NiCo₂O₄材料表面发生快速可逆的氧化还原反应,中心金属元素在多个价态之间发生转变,包括Co⁴⁺/

图8 (网络版彩色)NiCo₂O₄材料的储电机理示意图^[3]

Figure 8 (Color online) A schematic of the charge storage mechanism of NiCo₂O₄^[3]

Co^{3+} 和 $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 或 Ni) 等. 由于 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 或 Ni) 的氧化还原电势相距较近, 在 CV 曲线中, 多个氧化还原峰相互重叠, 最终只能观测到一对氧化还原峰的出现^[3].

目前, 具有不同形貌和结构的 NiCo_2O_4 材料被相继开发出来, 其中包括多孔网络结构、有序介孔结构、纳米片阵列结构、以镍网为基底所生长的纳米线结构、以碳纤维为基底所生长的纳米线结构以及空心海胆结构等(图 S14)^[62-68]. 其中, Yuan 等人^[69]合成具有多孔网络结构的 NiCo_2O_4 材料(图 S14(a)), 多孔网络结构有助于提高电解液离子在材料中的扩散作用, 因而该材料表现出良好的电化学性能(较高的质量比容量(587 F/g)、良好的倍率性能以及长程循环稳定性等). Lu 等人^[70]合成具有有序介孔结构的 NiCo_2O_4 材料(图 S11(b)), 作为超级电容器的正极材料, 表现出优异的电化学性能. 当电极材料高质量负载 ($>10 \text{ mg}/\text{cm}^2$) 时, 其比容量最高能够达到 $8.2 \text{ F}/\text{cm}^2$, 从而表明所合成的 NiCo_2O_4 材料具有实际应用的潜力. Liu 等人^[71]在泡沫镍基底上合成具有分级结构的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 核/壳双层纳米片阵列(图 S14(c)), 在 $2 \text{ mol}/\text{L}$ KOH 的电解液中, 该材料的比容量最大能够达到 $2.20 \text{ F}/\text{cm}^2$, 并具有良好的循环稳定性. Wang 等人^[68]在泡沫镍基底上合成了具有纳米线阵列结构的 NiCo_2O_4 样品(图 S14(d)), 所合成的电极材料具有一定的柔性, 在全固态电解质中, 具有良好的电化学性能(较高的比容量 $161 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 以及良好的循环稳定性等), 从而表明 NiCo_2O_4 材料在柔性全固态储能器件中, 也能充分发挥良好的储电性能.

Zhang 和 Lou^[72]以碳纤维为基底, 在其表面生长

了 NiCo_2O_4 纳米线(图 S14(e)), 所合成的 NiCo_2O_4 复合材料作为超级电容器的正极材料表现出良好的电化学性能(其质量比容量最高可以达到 $1023.6 \text{ F}/\text{g}$, 并具有良好的电化学稳定性). Lei 等人^[73]采用微波的方法制备了 NiCo_2O_4 材料, 所得到的材料呈三维花朵分级结构, 该材料在电流密度为 $1 \text{ A}/\text{g}$ 时的质量比容量最高可以达到 $1006 \text{ F}/\text{g}$, 并表现出良好的循环稳定性(经 1000 次的循环测试后, 容量能够保持在初始容量的 93.2% 以上), 从而说明所合成的 NiCo_2O_4 材料具有良好的赝电容性能. 本课题组^[74]前期通过水热法和高温煅烧等制备过程, 合成了具有分级空心海胆结构的 NiCo_2O_4 赝电容材料 (NiCo_2O_4 UHMS), 所得到的 NiCo_2O_4 UHMS 正极材料具有质量比容量高(当电流密度为 $0.5 \text{ A}/\text{g}$ 时的质量比电容能够达到 $942.2 \text{ F}/\text{g}$) 以及倍率性能好等特点. 为了进一步评价所合成的材料在全电池装置中的电化学性能, 将 NiCo_2O_4 UHMS 正极与 FeSe_2 SF 负极组装为 ASC. 测试发现, 所设计的 ASC 具有良好的电容性能(当电流密度为 $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的质量比容量能够达到 $71.7 \text{ F}/\text{g}$) 并具有能量密度 ($22.4 \text{ W h}/\text{kg}$) 和功率密度 ($6.5 \text{ kW}/\text{kg}$) 高等特点. 除此之外, 基于上述材料所设计的 $(-)\text{FeSe}_2//\text{NiCo}_2\text{O}_4(+)\text{FSASC}$ 表现出良好的柔性性能以及能量密度高 ($10.4 \text{ W h}/\text{kg}$) 等特点, 同时, 该 FSASC 还具有良好的电化学循环稳定性, 经 1000 圈的循环测试后, 该装置的容量能够保持在初始容量的 90% 左右(图 9)^[74]. 以上的研究结果表明, NiCo_2O_4 电极材料具有优异的电化学反应活性以及储电性能, 在实际应用的过程中, NiCo_2O_4 电极材料还表现出良好的倍率性能以及优异的循环稳定性等优势.

图 9 (网络版彩色) NiCo_2O_4 正极和 FeSe_2 负极材料的扫描电子显微镜(SEM)照片及 $(-)\text{FeSe}_2//\text{NiCo}_2\text{O}_4(+)\text{FSASC}$ 的组装示意图^[74]

Figure 9 (Color online) SEM images of the NiCo_2O_4 cathode and FeSe_2 anode material, and the schematic of the $(-)\text{FeSe}_2//\text{NiCo}_2\text{O}_4(+)\text{FSASC}$ ^[74]

除 NiCo_2O_4 之外,钒元素具有多个可变价态、能够充分参与表面/体相的法拉第氧化还原反应,因而钒基双金属氧化物赝电容正极材料也表现出良好的电化学性能,得到科研领域的广泛关注^[6,21]. Butt等人^[75]通过溶剂热的方法,在甲醇溶液中合成了具有分级结构的 ZnV_2O_4 材料,由于中心钒元素具有较高的氧化还原反应活性,因而所得到的 ZnV_2O_4 电极材料表现出优异的电化学性能,在2 mol/L KOH的电解液中,该材料的质量比电容能够达到360 F/g. Liu等人^[76]指出目前的双金属氧化物可以用如下化学式概括: $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$, 包括 AB_2O_4 , ABO_4 , $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ 等. 其中, A代表氧化态较低的金属原子, B代表氧化态较高的金属原子. 基于目前的研究结果发现, A元素对于赝电容的贡献起主导作用, 而B元素对于赝电容的贡献则影响较弱. 比较上述3种类型的双金属氧化物可知, $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ 型的双金属氧化物中, A组分所占的原子比例最高, 因而这种类型的双金属氧化物能够表现出更好的赝电容性能. 通过计算化合价可知, 这类材料要求中心B原子必须为5价. 从元素周期表的元素价态规律可以得知, 钒元素能够很好地满足这一要求, 从而形成 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ 型双金属氧化物. 为此, Liu等人^[76]合成了 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 复合材料. 其中, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 材料表现出优异的赝电容性能, 其质量比容量能够达到1181 F/g, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 材料的倍率性能较好, 但质量比容量只能达到505 F/g, 为了进一步提高该类材料的综合性能. 进一步合成 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 复合材料, 所得材料兼有两种组分的优势, 其质量比容量能够达到1284 F/g, 并具有更好的倍率性能以及循环稳定性. Zhang等人^[77]通过调节Ni/Co的原子比, 合成了 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 正极材料, 该材料很好地遗传了 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 材料的赝电容性能, 表现出良好的电化学活性, 其质量比容量能够达到1191.3 F/g. 这些研究结果说明, 钒基双金属氧化物电极材料具有优异的电化学储电性能. 同时, 通过控制元素钒的价态、结构以及组成成分可以有效地提高钒基双金属氧化物的储电容量、倍率性能以及循环寿命等赝电容性能.

除了上述这两类电极材料之外, 其他类型的双金属氧化物也被相继开发出来, 并表现出良好的赝电容性能. Niu等人^[78]通过液相的方法合成了 NiWO_4 电极材料, 所得到的电极材料具有良好的赝电容性能, 在0.5 A/g时的质量比容量能够达到586.2 F/g. Yu

等人^[79]通过水热的方法在碳布基底上生长了 NiFe_2O_4 ($\text{CC}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$)材料, 作为超级电容器的正极材料表现出优异的电化学储电性能, 在1 mol/L H_2SO_4 和6 mol/L KOH电解液中的质量比电容能够分别达到1135.5和922.6 F/g. 以上这些研究结果表明, 作为新型的赝电容电极材料, 双金属氧化物具有较高的电子导电性以及更好的法拉第氧化还原反应活性, 在实际应用的过程中, 表现出优异的储电性能. 双金属氧化物电极材料的应用对于高性能超级电容器的研发将发挥着重要作用.

(iii) 过渡金属硫化物/硒化物/磷化物. 过渡金属硫化物/硒化物/磷化物具有较小的带隙, 它们的导电性往往比相应的氧化物要高的多, 因而过渡金属硫化物/硒化物等材料也表现出优异的赝电容性能, 得到广泛的研究^[80,81]. Gao等人^[82]设计和合成了 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_{1.097}\text{-rGO}$ 双金属硫化物复合材料, 测试发现, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_{1.097}\text{-rGO}$ 复合材料具有良好的电化学性能, 在0.5 A/g时的质量比容量能够达到1152 F/g. 从而说明金属硫化物具有良好的赝电容性能以及较高的法拉第氧化还原反应活性. Mi等人^[83]利用泡沫镍作为基底, 通过离子交换反应, 合成了具有鸟巢结构的 $\text{Ni}@\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{S}_2$ 电极材料(图S15(a), (b)). 同时, 将所合成的 $\text{Ni}@\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{S}_2$ 电极(正极)与活性碳电极(负极)组装为(-)活性碳(AC)// $\text{Ni}@\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{S}_2$ (+)ASC. 电化学测试结果表明, 所组装的器件具有较高的质量比容量(122 F/g)、较高的功率密度以及能量密度等. 该ASC在充电完成后, 能够驱动发光二极管(LED)灯正常工作(图S15(c), (d)), 以上的研究结果表明过渡金属硫化物赝电容电极材料具有良好的赝电容性能, 达到实际应用的条件.

Lou课题组^[84]采用两步溶剂热的方法合成了具有空心套球结构的 NiCo_2S_4 (图S16(a), (b))赝电容正极材料, 所合成的材料具有独特的结构以及含有丰富的法拉第反应活性位点等优势, 作为超级电容器的正极材料表现出良好的赝电容性能, 其中, 所制备的 NiCo_2S_4 (图S16(a), (b))电极在1 A/g时的质量比容量可以达到1036 F/g, 由 NiCo_2S_4 电极与石墨烯/碳球复合材料而组装的(-)石墨烯/碳球// NiCo_2S_4 (+)ASC也表现出良好的电化学性能, 其能量密度和功率密度分别能够达到42.3和476 W/kg(图S16(c), (d)). 这一研究结果也表明, 金属硫化物赝电容电极材料的电化学性能与材料的结构和形貌也有密切的关系, 设计

和合成增强材料与电解质之间相互作用的新型结构,对于金属硫化物电极材料赝电容性能的充分发挥起着重要作用。

Wei等人^[85]在泡沫镍基底上合成了具有鸟巢结构的 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiS}$ 复合材料,并进一步通过阳离子交换反应,制备了 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{Co}_9\text{S}_8$ 复合材料。此外,通过阴离子交换反应,制备了 $\text{NiS}@\text{NiSe}_2$ 复合材料,通过对上述3种材料进行电化学表征后发现,材料的电化学性能通过离子交换后,得到大幅度地提高。 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiS}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{Co}_9\text{S}_8$ 、 $\text{NiS}@\text{NiSe}_2$ 三种复合电极材料在0.5 A/g时的质量比电容依次为2440、6427和7717 F/g。这些材料具有优异的电化学性能可能是由于3种电极材料在充放电的过程中,硫化物或硒化物材料发生相变,转化为相应的氢氧化物和单质硫/硒,从而进一步增强了电极材料的反应活性和储电性能。上述实验结果也表明过渡金属硫化物或硒化物具有优异的赝电容性能。值得注意的是,通过阴离子交换反应将材料进一步硒化后,所得到的电极材料的赝电容性能得到显著地提高,表明金属硒化物赝电容正极材料在提升电极材料储电性能等方面具有一定的潜力。Banerjee等人^[80]在碳纤维纸表面合成了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 空心纳米线阵列,该电极材料具有良好的电化学性能(较大的面积比容量、良好的倍率性能以及循环稳定性等)。由 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 正极材料与活性碳负极材料所组装的ASC具有良好的电化学性能,其质量比容量最高可以达到674 F/g,从而表明金属硒化物具有优异的赝电容性能。Guo等人^[86]在泡沫镍基底上生长 NiSe 纳米线,通过离子交换反应,合成了 $\text{Ni}@\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}$ 三元硒化物,该三元硒化材料从 NiSe 母体材料中保留了纳米线的结构(图S17(a)~(d)),与活性碳负组组装成ASC后(图S17(e)),所得到的(-)活性碳// $\text{Ni}@\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}$ (+)ASC的质量比容量能够达到86 F/g,并具有良好的循环稳定性、较高的能量密度(17 W h/kg)、功率密度(1526.8 W/kg)以及良好的倍率性能(图S17(f)~(g))等。

Yang等人^[87]在泡沫镍表面合成了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 材料,所得到的电极材料具有良好的电化学性能,其质量比容量能够达到1528 F/g,同时还具有良好的倍率性能以及循环稳定性(该电极在经历了5000次的充电-放电循环后,其容量的保有率为初始容量的92%)。由 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ 正极材料与活性碳负极材料所组装的(-) $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ //活性碳(+)ASC具有较高的功率密度(16

kW/kg)、能量密度(45 W h/kg)以及良好的循环稳定性(图S18(a), (b))。同时该装置也能够为LED等用电器供电,使其正常工作(图S18(c)~(d))。

Xia等人^[88]在碳纤维表面合成了 $(\text{Ni},\text{Co})_{0.85}\text{Se}$ 三元硒化物,所合成的三元材料具有类似金属的导电性以及较强的电化学活性。经测试后发现,所得到的电极材料具有良好的电化学性能,其面积比容量能够达到2.33 F/cm²,并具有良好的倍率性能以及循环稳定性。与多孔石墨烯薄膜组装为ASC后,所得装置的运行电压能够达到1.8 V,并具有较高的面积比容量以及能量密度。该装置还兼有良好的循环稳定性如当经历了10000次的循环测试后,其容量的保有率为初始容量的85%。

Liang等人^[89]通过等离子体磷化法设计和合成了 NiCoP 纳米片正极材料,所得磷化物正极材料具有良好的电化学活性和稳定性,该材料在三电极体系下测得的储电容量能够达到194 mAh/g,由上述材料所组装的(+)NiCoP//Graphene(-)ASC的储电容量以及能量密度分别可以达到43.8 mAh/g和32.9 Wh/kg,该结果优于目前文献[90]报道的 NiCo_2S_4 或 NiCo_2O_4 基的非对称超级电容器(图S19)。

以上这些研究结果表明,过渡金属硫化物/硒化物/磷化物赝电容正极材料具有优异的赝电容性能,将电极材料进一步硫化、硒化或磷化后,能够显著提高电极材料的电化学反应活性和储电性能。将过渡金属硫化物/硒化物/磷化物赝电容正极材料组装到ASC中,有助于改善和提高ASC的储电容量、能量密度、功率密度以及循环稳定性,这些特性对于新型电极材料的设计以及高性能超级电容器的发展具有重要的指导意义。

3.2 负极材料

超级电容器的结构可以是对称的也可以是非对称的。对称超级电容器的正极和负极采用相同的电极材料,装置的工作电压为电极材料的工作电压。ASC的正极与负极采用不同的电极材料,装置的运行电压是2个电极电位窗口的加和,因而ASC能够有效提高超级电容器的输出电压以及能量密度。正极与负极材料的选择对于提高ASC的性能(运行电压、能量密度、质量比容量、功率密度等)非常关键。各种赝电容电极材料(包括正极材料和负极材料)在水体系中的电位窗口如图10(a)所示,各种正极材料和

图10 (网络版彩色)各种赝电容电极材料在水溶液中的电位窗口(a)及阳极(负极)、阴极(正极)材料的比容量比较图(b)^[62]

Figure 10 (Color online) Potential window of various pseudocapacitive electrode material in aqueous electrolyte(a) and the specific capacitance of the selected anode and cathode materials (b)^[62]

负极材料的质量比容量如图10(b)所示. 由图可知, 目前, 负极材料所能达到的质量比容量远远小于正极材料^[90].

通常, 超级电容器由电解液、离子渗透隔膜以及由隔膜分离的两个电极所组成, 其电池电容(C_{cell})的大小可用如下关系式表示^[91]:

$$C_{\text{cell}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}, \quad (3)$$

式中, C_+ 和 C_- 分别代表正极电容和负极电容. 由式(3)可知, ASC的比容量是由容量较小的电极决定的, 这也说明了开发和采用质量比容量高的负极材料(能够与正极材料相匹配)是提高ASC储电容量以及能量密度的关键.

3.2.1 碳负极材料

碳材料是基于双电层机理存储电荷, 静电的吸附和脱附过程可以在任何的电位区间内发生, 因而碳材料除了可以充当正极材料, 也能够充当负极材料. 目前, 大多数的ASC都是基于碳负极材料设计的, 这些碳负极材料包括活性碳^[92]、活性纳米碳纤维^[37]、石墨烯或还原氧化石墨烯^[40,93,94]、氮掺杂碳纤维^[95]、石墨烯基气凝胶^[94]等. 碳材料物理化学性质稳定, 因此碳基超级电容器往往都具有较长的使用寿命. Gao等人^[94]合成了具有三维网络结构的多孔石墨烯水凝胶材料(GH), 并将其作为负极, 与 MnO_2 正极材料组装为(-)GH// MnO_2 (+)ASC(图S20). 由于GH材料在负电压区间内能够稳定存储电荷, 因而所设计的ASC具有2.0 V的工作电压窗口. 当功率密度为1.0 kW/kg时, 该ASC的能量密度可以达到23.2 W h/kg. GH负极材料的物理化学性质稳定, 这促使所设计的

ASC具有较长的使用寿命, 在经历了5000次的测试周期后, (-)GH// MnO_2 (+)ASC的储电容量保持为初始容量的83.4%.

3.2.2 赝电容负极材料

在实际应用的过程中, 碳负极材料往往表现出质量比容量低(通常低于120 F/g)以及体积能量密度低等缺点, 这严重制约了碳基超级电容器的发展^[96]. 因此, 开发具有储电容量高的新型负极材料, 对于进一步提高超级电容器的电化学性能非常关键. 赝电容负极材料通常都具有较高的质量比容量, 这有助于提高超级电容器的储电性能以及能量密度等特性^[97]. 然而, 相比于赝电容正极材料, 赝电容负极材料的研究相对较少. 目前, 具有赝电容性能的负极材料仅仅包括VN, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH, Bi_2O_3 , Bi_2WO_6 , WO_3 , TiN等^[62,96].

(i) 氮化钒(VN). VN材料的理论电容值高, 并具有高度可逆的法拉第氧化还原响应, 作为ASC的负极材料, 表现出良好的电化学储电性能^[96]. Lu等人^[97]在柔性碳布集流体表面包覆了电极活性材料, 并将VN作为负极材料, VO_x 作为正极材料(图S21(a)~(c)), 所得到的VN负极在-1.2~0 V的负电压区间内能够稳定存储电荷, 该负极材料的质量比容量能够达到298.5 F/g, 由VN负极所组装的(-)VN// VO_x (+)FSASC具有1.8 V的工作电压窗口(图S21(d)~(f)), 并表现出良好的电化学性能, (-)VN// VO_x (+)FSASC的质量比容量能够达到60.1 F/g, 最大能量密度为0.61 mWh/cm³, 并具有良好的电化学循环稳定性(当经历了10000次的循环测试后, FSASC的容量能够维持在初始容量的87.5%以上). 同时所设计的FSASC还具

有良好的柔性,可以反复折叠和弯曲而不影响电化学性能的充分发挥(图S21(e)).这一研究结果表明,VN负极材料具有良好的电化学性能,VN负极材料的采用可以有效提高FSASC的输出电压以及改善FSASC的电化学储电性能.上述研究结果还表明VN赝电容负极材料在柔性固态超级电容器等方面也具有良好的应用前景.

Wang等人^[96]采用VN负极材料与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 正极材料,设计和组装了 $(-)\text{VN}/\text{Co}(\text{OH})_2(+)\text{ASC}$.测试发现,所设计ASC具有1.6 V的输出电压,能够达到的最大质量比容量、最大能量密度以及最大功率密度依次为62.4 F/g, 22 Wh/kg, 15.9 kW/kg.所设计的ASC还表现出良好的循环稳定性(当经历了3000次的测试周期后,该ASC的容量能够维持在初始容量的94.3%).这一研究结果表明,VN负极材料能够与不同的赝电容正极材料相互匹配,VN负极材料在不同的电极组合下,均能充分发挥赝电容的储电优势,从而说明VN负极材料在高性能能源存储等方面具有良好的应用前景.

本课题组^[98]前期采用溶剂热法,制备了具有分级空心微米球结构(HHMS)的 $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 正极材料,再对上述材料进行氮化处理,通过结构遗传的方式,制备了具有HHMS结构的Ni/VN复合负极材料.其中,金属镍纳米颗粒均匀分散于VN的框架结构中,同时,VN与金属镍导电颗粒通过界面作用紧密地连接在一起,这种结构也有助于传导VN和金属Ni颗粒之间的界面电子,从而有助于提高材料的导电性.另外,

$\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 材料的分级空心微米球结构被保留到Ni/VN复合材料中,该结构有助于提高电解液离子在VN组分中的扩散作用.基于这样的设计,VN负极材料的常见问题(导电性差、电解液在活性组分中的弱扩散能力以及活性组分与导电添加剂之间的弱相互作用)能够被同时解决.相比于VN纯相材料,Ni/VN复合材料具有更高的质量比容量以及更好的倍率性能.由 $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 正极材料和Ni/VN复合负极材料所组装的 $(-)\text{Ni}/\text{VN}/\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2(+)\text{ASC}$ 能够在0~1.6 V之间正常工作,在0.25 mA/cm²时的比电容能够达到65.7 F/g,该ASC能够达到的最大能量密度和最大功率密度分别为23.3 Wh/kg和7.1 kW/kg.同时,所设计的ASC还具有良好的循环稳定性,经1000次的充电-放电循环测试后,该装置的容量保持在初始容量的87%左右.另外,ASC的串联装置经充电后,能使LED正常工作,从而表明所设计的ASC具有实际应用的潜力.这一研究中关于结构遗传以及金属镍纳米导电颗粒增强电极材料电化学性能等合成策略对于设计新型的ASC电极材料具有一定的指导意义,说明通过合理的结构设计以及采用新颖的合成方法可以进一步提到VN负极材料的电化学储电性能(图11)^[98].

(ii) 铁基负极材料. Fe_2O_3 材料具有理论电容值高(3625 F/g)、工作电压窗口低、氧化还原活性高、成本低、热稳定性好、耐腐蚀以及环境友好等优点,在超级电容器等储能领域表现出良好的应用前景^[21].Wang课题组^[99]采用柔性集流体,结合具有纳米管结构(NTs)的 Fe_2O_3 负极材料与具有纳米线结构(NWs)的

图 11 (网络版彩色) $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ 正极和Ni/VN负极材料的SEM图片以及 $(-)\text{Ni}/\text{VN}/\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2(+)$ ASC的组装示意图^[98]

Figure 11 (Color online) SEM images of the $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ cathode and Ni/VN anode material, and the schematic illustration of the $(-)\text{Ni}/\text{VN}/\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2(+)$ ASC^[98]

MnO₂正极材料(图S22(a)~(c)), 设计和组装了(-)Fe₂O₃//MnO₂(+)FSASC. 经电化学表征后发现, Fe₂O₃负极材料的采用显著地提高了超级电容器的运行电压, 所设计的(-)Fe₂O₃//MnO₂(+)FSASC具有1.6 V的工作电压窗口. 由于Fe₂O₃负极材料具有良好的储电性能, 所组装的(-)Fe₂O₃//MnO₂(+)FSASC的能量密度能够达到0.55 mW h/cm³(图S22(d)). 此外, 该(-)Fe₂O₃//MnO₂(+)FSASC还具有良好的柔性, 可以反复折叠和弯曲而不影响储电性能. 这一研究结果表明, Fe₂O₃负极材料具有良好的电化学活性, 能够有效提高FSASC的工作电压以及能量密度, 同时, Fe₂O₃负极材料在固态电解质中仍然能够很好地发挥储电优势, 从而表明Fe₂O₃负极材料在新型高性能超级电容器的研发等方面具有实际应用的潜力.

Tang等人^[90]通过水热的方法, 在碳纤维表面生长了具有纳米线结构的Fe₂O₃材料, 所得电极材料在-1.35~0 V的电压区间内具有良好的电容响应信号(图S23). 此外, 所合成的Fe₂O₃材料还表现出优异的赝电容性能(在2 A/g的电流密度下, 其质量比容量能够达到908 F/g). 基于Fe₂O₃负极材料所设计的(-)Fe₂O₃//NiO(+)ASC具有良好的电化学性能, 其质量比容量最高可以达到240 F/g, 在功率密度为1400 W/kg时的能量密度能够达到105 Wh/kg. 从而说明由Fe₂O₃负极材料所组装的(-)Fe₂O₃//NiO(+)ASC的储电性能明显优于活性碳负极的ASC性能, 甚至超过商业化的Ni-MH电池. 这一研究结果表明, Fe₂O₃负极材料具有法拉第氧化还原反应活性高等储能优势, Fe₂O₃负极材料的采用能够有效提高ASC的储电容量以及能量密度等电化学性能, 为超高能量密度的新型超级电容器的研发奠定实验基础^[83].

(iii) 其他赝电容负极材料. MoO₃负极材料具有资源丰富、价格低廉、电化学活性好以及价态多等优势, 得到广泛的关注^[100]. Peng等人^[100]设计合成的MnO₃纳米带负极材料在1 mol/L硫酸电解液中表现出良好的赝电容性能, 该材料与聚苯胺负极材料所组装的ASC的储电容量能够达到518 F/g, 其工作电压、功率密度以及能量密度依次可以达到2 V, 254 W/kg和71.9 Wh/kg, 从而表明MoO₃赝电容负极材料具有良好的储电性能, 适用于酸性电解液, 这为设计酸性条件下的ASC具有重要意义. 除此之外, 三价Bi₂O₃材料由于其成本低、无毒以及存在多个相态等优势, 被广泛应用于染料敏化太阳能电池、催化剂、

气体传感器、燃料电池和超级电容器等领域. Shinde等人^[101]设计合成了一系列具有不同形貌的Bi₂O₃材料, 其中具有金盏花(marigold)结构的Bi₂O₃材料表现出最优的电化学储电性能, 该材料在6 mol/L KOH电解液中的质量比容量可达447 F/g, 经历了5000次充放电测试后, 该材料的容量能够维持在初始容量的85%. 除此之外, 该负极材料与锰(II)碳酸量子点/镍氢-锰(II)-碳酸盐(MnCO₃QDs/NiH-Mn-CO₃)复合材料所组装的ASC的能量密度能够达到51 Wh/kg, 并具有良好的循环稳定性(经历5000次充放电后, 该器件的容量能够维持在初始容量的81%), 从而表明该材料具有良好的电化学储电性能^[101].

4 电解质

作为主要的组成部分, 电解质对超级电容器的性能也发挥着重要作用^[15,20]. 前面已经提到, 如果将超级电容器设计成非对称结构或混合结构可以提高装置的输出电压. 除此之外, 开发和使用新型的电解质, 也可以有效提高装置的工作电压, 从而进一步提高超级电容器的能量密度. 如果电极材料在超级电容器的电压区间内不发生任何分解反应, 那么装置的输出电压很大程度上依赖于电解质的分解电压. 水系电解质的分解电压为1.23 V, 因而水系超级电容器的工作电压通常在1.0~1.3 V^[16,20], 而有机电解液和离子液体(IL)超级电容器的工作电压通常可以达到3.5和4.5 V^[6]. 电解质的类型除了可以决定超级电容器的工作电压之外, 还能够影响装置的其他一些性能, 如功率密度、充放电速率、内阻、循环寿命、工作温度区间等. 除此之外, 电极材料的老化以及失效等问题也与电解质的电化学分解有关^[1]. 一些新型的超级电容器, 如柔性、固态或微型超级电容器的发展也极大地依赖于新型电解质的研发. 通常, 理想的电解质应该满足如下要求: (1) 较宽的工作电位窗口; (2) 离子电导率高; (3) 电化学稳定性好; (4) 对超级电容器的内部组件具有惰性(集流体和封装材料等); (5) 不易挥发和不易燃烧; (6) 环境友好以及成本低等^[1,6]. 目前, 已经得到广泛使用的电解质主要包括以下几类: 液体电解质、固态或半固态电解质以及氧化还原型电解质等^[1,6]. 作为液体电解质的一种, 水系电解质具有离子导电性好、价格低廉、易于封装等优势, 这也是目前研究最为广泛的电解质之一, 水系电解质包括酸性电解质(H₂SO₄水溶液)、碱性电解质

(KOH, NaOH, LiOH等水溶液)和中性电解质(Na_2SO_4 水溶液)^[6]. 非水系液体电解质包括有机电解质, 如TEABF₄/CAN, 离子液体[EMIM][BF₄]以及上述混合物[EMIM][BF₄]+ACN等. 固态或准固态电解质主要由聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、无机电解液(LiS-P₂S₅)等组成. 氧化还原电解质主要由水系电解液(KI)、有机电解液((Et₄N)₂B₁₂F₁₁H/PC)、离子液体电解质([EMIM][I]+[EMIM][BF₄])以及一些包含了KI的凝胶电解质PVA/KI+H₂O等(图S24)^[1,6].

5 超级电容器的发展趋势

超级电容器具有优异的储电性能, 在能源存储和转化等方面表现出良好的应用前景. 今后, 超级电容器的发展除了要求器件自身具有稳定和高效的储电能力之外, 还希望超级电容器具有多功能性(自愈合、自产电、柔性、智能以及光学透明性等), 从而在智能轻薄电子以及柔性可穿戴电子等方面得到更好的应用(图5(a), (b))^[102]. Huang等人^[103]通过包覆磁铁以及包覆具有自愈合功能的聚合物(聚氨酯)外壳, 使纤维超级电容器具有自愈合的功能. 磁铁的磁力协助破损电极重新连接, 从而实现超级电容器的电化学性能得到重新恢复, 而聚氨酯外壳有助于器件机械性能的愈合(图S25(c)), 在发生意外机械损伤后, 具有自愈合功能的超级电容器能够将电子导电性以及机械强度自发地愈合恢复, 从而不需要外在人力维护的情况下, 自修护并正常工作. 除此之外, 超级电容器也能够与纳米发电机结合, 从而有效收集人体在行走、摆臂、慢跑等过程中所产生的生物机械能, 并将这类能源转化成化学能收集到超级电容器中, 为用电器供电. Wang课题组^[52]以及Jung等人^[104]结合能量收集装置(摩擦起电纳米发电机, TENG)以及能量存储装置(超级电容器)设计了可穿戴自充电储能器件, 该装置可以收集人体运动过程中所产生的机械能, 并将能量转化成电能收集到柔性超级电容器中(图S25(d)). 这一结合为可穿戴电子技术的实际应用奠定基础, 所得到的集成装置能够将人体随机产生的机械能转化为电能, 存储到超级电容器中随时为移动电子设备供电(图S25(e), (f)). 近期还开发了将压电效应纳米发电机与超级电容器结合的集成器件, 这类装置的优势在于压电效应纳米发电机能够穿插到超级电容器的结构中, 在不影响产电与储电性能的前提下减少电子元件的数量.

Wang课题组^[105]设计了压电效应驱动的自充电超级电容器, 该装置直接将机械能转化为电化学能量存储起来, 一个电子元件同时包含了纳米发电机、超级电容器以及电源管理系统, 可以直接当做独立电源使用, 在手掌的拍击下, 该装置发生机械变形从而完成自我充电的过程(图S25(g)). 另外, Wang课题组^[106]还设计和制作了能够结合能量收集装置和储能装置为一体的全方位-自适应-自充电超级电容器装置, 制作流程图如图S25(h)所示. 所设计的一体化超级电容器具有100%的拉伸强度、高度的柔性以及超高的电化学稳定性, 能够根据人体皮肤的状况自我调节装置的形状, 从而能够在复杂的机械变形条件下收集人体随机产生的运动能量, 然后将能量转化为化学能直接存储在超级电容器中, 从而实现可穿戴电子设备的持续自供电功能. 此外, 超级电容器还能够与各类生物传感器(如模拟人体皮肤的压力传感器以及用于运动障碍诊断的多功能电子贴片等)连用, 协助生物传感器从人体采集各种生理信息. 超级电容器与各类生物传感器结合的过程中, 主要起着保证智能电子器件的独立运行以及驱动传感器正常工作等作用. Hwang等人^[107]报道了一种自供电压力传感器贴片, 该电子装置包含了应变柔性传感器、柔性摩擦起电纳米发电机以及柔性超级电容器等单元, 所设计的自供电压力传感器贴片可以用于检测人体皮肤的应力变化, 从而有效提供疾病诊断等临床信息. 该器件具有灵明度高、可拉伸以及光学透明等特点. 与超级电容器以及纳米发电机结合后, 该传感器还具有超低功耗以及自我驱动的优势(图S25(i), (j)). 除此之外, 目前很多的研究工作还将超级电容器与太阳能电池集成整合, 用于太阳能的收集和存储. Fu等人^[108]设计了一种结合了染料敏化太阳能电池和超级电容器的集成储能光纤, 该集成装置可以用于太阳能的能量转换和存储, 并表现出良好的性能, 该集成光纤的总能量转换效率高达2.1%. 储能器件还具有重量轻、柔性好、廉价以及兼容性强等优势. Peng课题组^[109]采用金属钛线作为基底, 将钛线一侧经过化学修饰后, 在与CNT纤维进行缠绕制作成为太阳能电池, 而钛线的另一侧则与CNT纤维直接组装制成纤维柔性超级电容器, 该集成线性器件可以同时实现光电转化和能量存储, 并表现出1.5%的高光电转换和存储效率. 此外, 该线性器件通过一定的编制技术可以与电子纺织品结合, 用于便携式微电子设备

和柔性自供电系统等领域^[109]。以上这些研究结果表明,超级电容器正向着多功能、自充电、智能等方向发展,相信不久的将来新型多功能超级电容器的问世将会引领电子产品的重大变革,使人们的生活方式更加美好。

6 小结

超级电容器是一类新兴的电化学储能器件,具有充放电速度快、功率密度高以及使用寿命长等优势,近年来受到科研以及工业领域的广泛关注。本文着重介绍了超级电容器的最新研究进展,包括新型器件的组装与关键核心技术、新材料的研发以及多功能超级电容器的设计等。根据储电机理,超级电容器可以分为双电层超级电容器、赝电容超级电容器和混合超级电容器等。其中,混合超级电容器在能量存储的过程中同时运用双电层和法拉第赝电容等两种不同的储电过程,这类装置往往兼有两种储电机理的优势,在实际应用的过程中表现出比容量高以及能量密度大等特点。因而,设计组装混合超级电容器将成为提高超级电容器电化学储电性能的一种有效策略。

基于不同的结构,超级电容器可以分为:三电极(也称半电池)装置、两电极超级电容器、柔性固态超级电容器、纤维超级电容器以及微型(平面)超级电容器等。其中,两电极超级电容器的结构与实际应用的超级电容器类似,这种结构根据正、负极采用同种或不同材料以及正、负电极中活性组分的质量是否相等,可以进一步细分为对称超级电容器和非对称超级电容器。非对称超级电容器能够显著改善超级电容器的运行电压以及能量密度,是一种有效提高超级电容器电化学性能的有效策略,受到科研领域的广泛研究与关注。柔性或可卷曲电子器件的发展,促使柔性固态超级电容器(FSASC)得到广泛的研究。柔性固态超级电容器的结构与普通超级电容器类似,两者在构型上的主要区别在于柔性固态超级电容器要求所有的组成单元(如电极、电解质、隔膜以及封装材料等)都应具有一定的柔性,同时,电解质还应呈固体状态。柔性固态超级电容器研发的最大挑战在于设计与制造机械性能好以及能量密度与功率密度高的电极材料、开发兼容性好的电解液以及柔性储能器件的设计与组装等。除此之外,安全性也是需要考虑的重要参数。柔性超级电容器需要满足弯曲或折叠等机械需求,传统的电极在上述过程中容易造

成活性组分的脱落,传统的电极涂覆方法在柔性超级电容器中不再适用,因而开发设计电极材料与集流体一体化的新型柔性电极将是柔性超级电容器设计的难点与挑战。新型柔性电极的设计与制备将依赖于新型的加工技术,目前的3D打印、真空溅射、激光还原、喷墨打印等加工技术相信会对柔性电极的设计产生重要的影响作用。

纤维超级电容器是一类特殊的储能器件,它们的大小、尺寸以及重量通常都很小。从形状上来看,纤维超级电容器是一维的,直径从微米到毫米不等。由于纤维超级电容器具有独特的线性纤维结构,可以编织成各类的织物或纺织品,在可穿戴电子设备中显示出巨大的应用潜力。然而,可用于纤维表面的微加工技术以及如何在直径较小的纤维表面进行精确的铺层设计是该器件发展的最大瓶颈,从而极大地限制了纤维超级电容器的大规模生产。平面(微型)超级电容器是一种新型的微储能器件,需要将电极材料、电解质和集流体集成在同一平面上。这种平面构型为电解质离子提供平面的通道,促进离子在二维电极中的快速扩散。然而与纤维超级电容器类似,传统的微制造技术由于成本过高、制作工艺复杂等原因,从而限制了平面(微型)超级电容器的大规模生产。因而,设计和开发工艺简单、成本低廉的微制造技术将是推动平面(微型)超级电容器发展的最大挑战。

开发性能优异的电极材料也是提高超级电容器储电性能的另一关键途径。 NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 等双金属氧化物材料的电化学测试结果表明,单金属氧化物的导电性以及法拉第氧化还原活性能够通过合成双金属氧化物得到进一步的提高(2倍以上),这一研究结果也预示着控制材料的晶体结构、元素的价态、结构以及组成成分是提高双金属氧化物的储电容量、倍率性能以及循环寿命等赝电容性能的重要方式。除此之外,阴离子交换反应也是改善过渡金属元素法拉第氧化还原反应活性的途径之一。研究发现,过渡金属硫化物/硒化物具有较小的带隙,它们的导电性往往比相应的氧化物要高的多,因而过渡金属硫化物/硒化物等材料也表现出优异的赝电容性能,得到广泛的研究。目前对过渡金属磷化物材料储电性能的研究报道较少,作为阴离子,磷化物中的磷元素对化合物中金属元素的电子结构,键长以及化合价均有影响,因此,研究磷化物材料的电化学性能对于进一步提高超级电容器的电

化学性能、了解该类材料的储电特性,调节过渡金属材料的法拉第反应活性、电荷的有效存储等均有重要的意义。

除此之外,负极材料的开发研究对于提高超级电容器的性能(如运行电压、能量密度、质量比容量、功率密度等)也发挥着重要的作用。ASC的比容量是由容量较小的电极决定的,目前已经开发出的各类负极材料所能达到的质量比容量远远小于正极材料,这也说明了开发和采用质量比容量高的负极材料(能够和正极材料相匹配)是提高ASC储电容量以及能量密度的关键。VN负极材料的理论电容值高,并具有高度可逆的法拉第氧化还原响应,表现出良好的电化学储电性能。 Fe_2O_3 材料具有理论电容值高(3625 F/g)、工作电压窗口低、氧化还原活性高、成本低、热稳定性好、耐腐蚀以及环境友好等优点,在超级电

容器等储能领域表现出良好的应用前景。然而,上述赝电容负极材料的储电性能仍然难以与各类正极材料相匹配,从而极大地限制了超级电容器电化学性能的充分发挥,与赝电容正极材料的研发类似,合成双金属复合材料或者通过阴离子交换反应合成相应的化合物进一步增强或改善此类负极材料的法拉第氧化还原反应活性以及电子导电性,或许有助于进一步增强VN或铁基负极材料的赝电容储电性能。

超级电容器独特的储电性能,在能源存储和转化等方面表现出良好的应用前景。今后,超级电容器将朝着多功能的方向发展,如自愈合、自产电、柔性、智能以及光学透明性等,从而在未来智能轻薄电子中发挥更好的作用,使得人们的生活更轻便、更智能、更环保,生活质量以及生活方式得到显著的改善。

参考文献

- 1 Zhong C, Deng Y, Hu W, et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 7484–7539
- 2 Lu X, Yu M, Wang G, et al. Flexible solid-state supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2160–2181
- 3 Wu Z, Zhu Y, Ji X. NiCo_2O_4 -based materials for electrochemical supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14759–14772
- 4 Wei W, Cui X, Chen W, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1697–1721
- 5 Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2520–2531
- 6 Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828
- 7 Sun M H, Huang S Z, Chen L H, et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3479–3563
- 8 Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, et al. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1777–1790
- 9 Wang Q, Yan J, Fan Z. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: Design, progress, challenges and opportunities. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 729–762
- 10 Wang X, Chen Y, Schmidt O G, et al. Engineered nanomembranes for smart energy storage devices. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 1308–1330
- 11 Wang Y, Zeng J, Li J, et al. One-dimensional nanostructures for flexible supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 16382–16392
- 12 Zhai T, Lu X, Wang F, et al. MnO_2 nanomaterials for flexible supercapacitors: Performance enhancement via intrinsic and extrinsic modification. *Nanoscale Horiz*, 2016, 1: 109–124
- 13 Cai X, Peng M, Yu X, et al. Flexible planar/fiber-architected supercapacitors for wearable energy storage. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 1184–1200
- 14 Peng X, Peng L, Wu C, et al. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3303–3323
- 15 Zheng Y, Yang Y, Chen S, et al. Smart, stretchable and wearable supercapacitors: Prospects and challenges. *CrystEngComm*, 2016, 18: 4218–4235
- 16 Tyagi A, Tripathi K M, Gupta R K. Recent progress in micro-scale energy storage devices and future aspects. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22507–22541
- 17 Chen D, Wang Q, Wang R, et al. Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: A review. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10158–10173

- 18 He Y, Chen W, Gao C, et al. An overview of carbon materials for flexible electrochemical capacitors. *Nanoscale*, 2013, 5: 8799–8820
- 19 Salunkhe R R, Kaneti Y V, Kim J, et al. Nanoarchitectures for metal-organic framework-derived nanoporous carbons toward supercapacitor applications. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2796–2806
- 20 Tan Y B, Lee J M. Graphene for supercapacitor applications. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14814–14843
- 21 Xia X, Zhang Y, Chao D, et al. Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications. *Nanoscale*, 2014, 6: 5008–5048
- 22 Gulzar U, Goriparti S, Miele E, et al. Next-generation textiles: From embedded supercapacitors to lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 16771–16800
- 23 Yu D, Qian Q, Wei L, et al. Emergence of fiber supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 647–662
- 24 Shao Y, El Kady M F, Wang L J, et al. Graphene-based materials for flexible supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3639–3665
- 25 Wang Y, Song Y, Xia Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5925–5950
- 26 Li L, Wu Z, Yuan S, et al. Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2101–2122
- 27 Liu L, Niu Z, Chen J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4340–4363
- 28 Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev*, 2004, 104: 4245–4270
- 29 Bose S, Kuila T, Mishra A K, et al. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 767–784
- 30 Huang X, Qi X, Boey F, et al. Graphene-based composites. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 666–686
- 31 Lei Z, Zhang J, Zhang L L, et al. Functionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1891–1930
- 32 Zhang Y, Sun C, Lu P, et al. Crystallization design of MnO_2 towards better supercapacitance. *CrystEngComm*, 2012, 14: 5892–5897
- 33 Yu Z, Tetard L, Zhai L, et al. Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 702–730
- 34 Huang M, Li F, Dong F, et al. MnO_2 -based nanostructures for high-performance supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21380–21423
- 35 Zhang YZ, Wang Y, Cheng T, et al. Flexible supercapacitors based on paper substrates: A new paradigm for low-cost energy storage. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5181–5199
- 36 Cong H P, Chen J F, Yu S H. Graphene-based macroscopic assemblies and architectures: An emerging material system. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7295–7325
- 37 Fan Z, Yan J, Wei T, et al. Asymmetric supercapacitors based on graphene- MnO_2 and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2366–2375
- 38 Zhang L L, Zhou R, Zhao X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5983–5992
- 39 Zhang M, Hou C, Halder A, et al. Graphene papers: Smart architecture and specific functionalization for biomimetics, electrocatalytic sensing and energy storage. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 37–60
- 40 Yan J, Fan Z, Sun W, et al. Advanced asymmetric supercapacitors based on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ graphene and porous graphene electrodes with high energy density. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2632–2641
- 41 Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities. *ACS Nano*, 2012, 6: 4020–4028
- 42 Wang X, Shi G. Flexible graphene devices related to energy conversion and storage. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 790–823
- 43 Mao S, Lu G, Chen J. Three-dimensional graphene-based composites for energy applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 6924–6943
- 44 Choi B G, Chang S J, Kang H W, et al. High performance of a solid-state flexible asymmetric supercapacitor based on graphene films. *Nanoscale*, 2012, 4: 4983–4988
- 45 El-Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 2012, 335: 1326–1330
- 46 Wu C, Lu X, Peng L, et al. Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors. *Nat Commun*, 2013, 4: 2431–2437
- 47 Dong L, Xu C, Li Y, et al. Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage a review by category. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 4659–4685
- 48 Liang Y, Wang Z, Huang J, et al. Series of in-fiber graphene supercapacitors for flexible wearable devices. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2547–2551

- 49 Meng Y, Zhao Y, Hu C, et al. All-graphene core-sheath microfibers for all-solid-state, stretchable fibriform supercapacitors and wearable electronic textiles. *Adv Mater*, 2013, 25: 2326–2331
- 50 Wang Z, Cheng J, Guan Q, et al. All-in-one fiber for stretchable fiber-shaped tandem supercapacitors. *Nano Energy*, 2018, 45: 210–219
- 51 Kou L, Huang T, Zheng B, et al. Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics. *Nat Commun*, 2014, 5: 3754
- 52 Pu X, Li L, Liu M, et al. Wearable self-charging power textile based on flexible yarn supercapacitors and fabric nanogenerators. *Adv Mater*, 2016, 28: 98–105
- 53 El-Kady M F, Kaner R B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nat Commun*, 2013, 4: 1475–1483
- 54 Chen K, Xue D. Materials chemistry toward electrochemical energy storage. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7522–7537
- 55 Xu Y, Shi G, Duan X. Self-assembled three-dimensional graphene macrostructures: Synthesis and applications in supercapacitors. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1666–1675
- 56 Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 57 Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 2010, 4: 4324–4330
- 58 Futaba D N, Kenjihata T, Yamada T, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nat Mater*, 2006, 5: 987–994
- 59 Yu J, Lu W, Pei S, et al. Omnidirectionally stretchable high-performance supercapacitor based on isotropic buckled carbon nanotube films. *ACS Nano*, 2016, 10: 5204–5211
- 60 Zhang K, Han X, Hu Z, et al. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 699–728
- 61 Yang P, Xiao X, Li Y, et al. Hydrogenated ZnO core-shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems. *ACS Nano*, 2013, 7: 2617–2626
- 62 Nithya V D, Arul N S. Review on α - Fe_2O_3 based negative electrode for high performance supercapacitors. *J Power Sources*, 2016, 327: 297–318
- 63 Chen S, Zhu J, Wang X. From graphene to metal oxide nanolamellas: A phenomenon of morphology transmission. *ACS Nano*, 2010, 4: 6212–6218
- 64 Zhao G, Li J, Jiang L, et al. Synthesizing MnO_2 nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors. *Chem Sci*, 2012, 3: 433–437
- 65 Xie X, Zhang C, Wu M B, et al. Porous MnO_2 for use in a high performance supercapacitor: Replication of a 3D graphene network as a reactive template. *Chem Commun*, 2013, 49: 11092–11094
- 66 Wang Y, Cheng K, Cao D, et al. Preparation of NiCo_2O_4 nanosheet arrays and its high catalytic performance for H_2O_2 electroreduction. *Fuel Cells*, 2015, 15: 298–305
- 67 Wang Q, Liu B, Wang X, et al. Morphology evolution of urchin-like NiCo_2O_4 nanostructures and their applications as pseudocapacitors and photoelectrochemical cells. *J Mater Chem*, 2012, 22: 21647–21653
- 68 Wang Q, Wang X, Liu B, et al. NiCo_2O_4 nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2468–2473
- 69 Yuan C Z, Li J, Hou L, et al. Polymer-assisted synthesis of a 3D hierarchical porous network-like spinel NiCo_2O_4 framework towards high-performance electrochemical capacitors. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11145–11151
- 70 Lu Q, Chen Y, Li W, et al. Ordered mesoporous nickel cobaltite spinel with ultra-high supercapacitance. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2331–2336
- 71 Liu X, Shi S, Xiong Q, et al. Hierarchical NiCo_2O_4 @ NiCo_2O_4 core/shell nanoflake arrays as high-performance supercapacitor materials. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 8790–8795
- 72 Zhang G, Lou X W. Controlled growth of NiCo_2O_4 nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors. *Sci Rep*, 2013, 3: 1470–1475
- 73 Lei Y, Li J, Wang Y, et al. Rapid microwave-assisted green synthesis of 3D hierarchical flower-shaped NiCo_2O_4 microsphere for high-performance supercapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 1773–1780
- 74 Ji C, Liu F, Xu L, et al. Urchin-like NiCo_2O_4 hollow microspheres and FeSe_2 micro-snowflake for flexible solid-state asymmetric supercapacitor. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5568–5576
- 75 Butt F K, Tahir M, Cao C, et al. Synthesis of novel ZnV_2O_4 hierarchical nanospheres and their applications as electrochemical supercapacitor and hydrogen storage material. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 13635–13641
- 76 Liu M C, Kong L B, Kang L, et al. Synthesis and characterization of $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (M=Ni or Co) based nanostructures: A new family of high performance pseudocapacitive materials. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 4919–4926

- 77 Zhang J, Yuan B, Cui S, et al. Facile synthesis of 3D porous $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoroses and 2D $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ nanoplates for high performance supercapacitors and their electrocatalytic oxygen evolution reaction properties. *Dalton Trans*, 2017, 46: 3295–3302
- 78 Niu L, Li Z, Xu Y, et al. Simple synthesis of amorphous NiWO_4 nanostructure and its application as a novel cathode material for asymmetric supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 8044–8052
- 79 Yu Z Y, Chen L F, Yu S H. Growth of NiFe_2O_4 nanoparticles on carbon cloth for high performance flexible supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10889–10894
- 80 Banerjee A, Bhatnagar S, Upadhyay K K, et al. Hollow $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ nanowire array on carbon fiber paper for high rate pseudocapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 18844–18852
- 81 Lu T, Dong S, Zhang C, et al. Fabrication of transition metal selenides and their applications in energy storage. *Coord Chem Rev*, 2017, 332: 75–99
- 82 Gao Y, Mi L, Wei W, et al. Double metal ions synergistic effect in hierarchical multiple sulfide microflowers for enhanced supercapacitor performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 4311–4319
- 83 Mi L, Wei W, Huang S, et al. A nest-like $\text{Ni}@\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{S}_2$ electrode for flexible high-performance rolling supercapacitor device design. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20973–20982
- 84 Shen L, Yu L, Wu H B, et al. Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties. *Nat Commun*, 2015, 6: 6694–6701
- 85 Wei W, Mi L, Gao Y, et al. Partial ion-exchange of nickel-sulfide-derived electrodes for high performance supercapacitors. *Chem Mater*, 2014, 26: 3418–3426
- 86 Guo K, Cui S, Hou H, et al. Hierarchical ternary Ni-Co-Se nanowires for high-performance supercapacitor device design. *Dalton Trans*, 2016, 45: 19458–19465
- 87 Yang J, Yuan Y, Wang W, et al. Interconnected $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ nanosheets as cathode materials for asymmetric supercapacitors. *J Power Sources*, 2017, 340: 6–13
- 88 Xia C, Jiang Q, Zhao C, et al. Asymmetric supercapacitors with metal-like ternary selenides and porous graphene electrodes. *Nano Energy*, 2016, 24: 78–86
- 89 Liang H, Xia C, Jiang Q, et al. Low temperature synthesis of ternary metal phosphides using plasma for asymmetric supercapacitors. *Nano Energy*, 2017, 35: 331–340
- 90 Tang Q, Wang W, Wang G. The perfect matching between the low-cost Fe_2O_3 nanowire anode and the NiO nanoflake cathode significantly enhances the energy density of asymmetric supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6662–6670
- 91 Hou Y, Chen L, Liu P, et al. Nanoporous metal based flexible asymmetric pseudocapacitors. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10910–10916
- 92 Zhang B H, Liu Y, Chang Z, et al. Nanowire $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ from a hydrothermal method as a cathode material for aqueous asymmetric supercapacitors. *J Power Sources*, 2014, 253: 98–103
- 93 Luan F, Wang G, Ling Y, et al. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode. *Nanoscale*, 2013, 5: 7984–7990
- 94 Gao H, Xiao F, Ching C B, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO_2 . *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 2801–2810
- 95 Long C, Qi D, Wei T, et al. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3953–3961
- 96 Wang R, Yan X B, Lang J, et al. A hybrid supercapacitor based on flower-like $\text{Co}(\text{OH})_2$ and urchin-like VN electrode materials. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12724–12732
- 97 Lu X, Yu M, Zhai T, et al. High energy density asymmetric quasi-solid-state supercapacitor based on porous vanadium nitride nanowire anode. *Nano Lett*, 2013, 13: 2628–2633
- 98 Ji C, Bi J, Wang S, et al. Ni nanoparticle doped porous VN nanoflakes assembled into hierarchical hollow microspheres with a structural inheritance from the $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ cathode material for high performance asymmetric supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 2158–2168
- 99 Yang P, Ding Y, Lin Z, et al. Low-cost high-performance solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO_2 nanowires and Fe_2O_3 nanotubes. *Nano Lett*, 2014, 14: 731–736
- 100 Peng H, Ma G, Mu J J, et al. Low-cost and high energy density asymmetric supercapacitors based on polyaniline nanotubes and MoO_3 nanobelts. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10384–10388
- 101 Shinde N M, Xia Q X, Yun J M, et al. Polycrystalline and mesoporous 3-D Bi_2O_3 nanostructured negatodes for high-energy and power-asymmetric supercapacitors: Superfast room-temperature direct wet chemical growth. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 11037–11047
- 102 Li N, Yang G, Sun Y, et al. Free-standing and transparent graphene membrane of polyhedron box-shaped basic building units directly

- grown using a NaCl template for flexible transparent and stretchable solid-state supercapacitors. *Nano Lett*, 2015, 15: 3195–3203
- 103 Huang Y, Huang Y, Zhu M, et al. Magnetic-assisted, self-healable, yarn-based supercapacitor. *ACS Nano*, 2015, 9: 6242–6251
- 104 Jung S, Lee J, Hyeon T, et al. Fabric-based integrated energy devices for wearable activity monitors. *Adv Mater*, 2014, 26: 6329–6334
- 105 Ramadoss A, Saravanakumar B, Lee S W, et al. Piezoelectric-driven self-charging supercapacitor power cell. *ACS Nano*, 2015, 9: 4337–4345
- 106 Guo H, Yeh M H, Lai Y C, et al. All-in-one shape-adaptive self-charging power package for wearable electronics. *ACS Nano*, 2016, 10: 10580–10588
- 107 Hwang B U, Lee J H, Trung T Q, et al. Transparent stretchable self-powered patchable sensor platform with ultrasensitive recognition of human activities. *ACS Nano*, 2015, 9: 8801–8810
- 108 Fu Y P, Wu H G, Ye S, et al. Integrated power fiber for energy conversion and storage. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 805–812
- 109 Chen T, Qiu L, Yang Z, et al. An integrated “energy wire” for both photoelectric conversion and energy storage. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11977–11980

补充材料

- 图 S1 Helmholtz, Gouy-Chapman 以及 Stern 的双电层模型
- 图 S2 (–)ACN//石墨烯/MnO₂(+)ASC 的组装示意图及其电化学性能
- 图 S3 聚苯乙烯胶粒作为牺牲模板合成具有三维大孔结构的化学修饰石墨烯薄膜的制备流程图及其电化学性能
- 图 S4 柔性超级电容器的结构设计示意图
- 图 S5 氧化石墨烯基微纤维超级电容器的组装设计示意图
- 图 S6 PEDOT-S:PSS 纤维超级电容器的组装设计示意图
- 图 S7 纤维超级电容器可编制性示意图
- 图 S8 自产电-储电电子织物示意图
- 图 S9 α -MEGO 样品的制备流程图及其 TEM 图像
- 图 S10 SGH 样品的制备流程图及其电化学性能展示
- 图 S11 碳纳米管基可拉伸超级电容器及其电化学性能
- 图 S12 MnO₂ 材料形貌及其晶体结构
- 图 S13 石墨烯牺牲模板法制备 MnO₂ 纳米片的流程图及其性能表征
- 图 S14 NiCo₂O₄ 材料形貌展示
- 图 S15 Ni@Ni_{1.4}Co_{1.6}S₂ 电极材料的形貌及结构
- 图 S16 具有空心套球结构 NiCo₂S₄ 的反应机理流程图及性能表征
- 图 S17 以泡沫镍为基底生长金属硒化物以及离子交换反应示意图及性能表征
- 图 S18 (–)Co_{0.85}Se//活性碳(+)ASC 的组装示意图及性能表征
- 图 S19 NiCoP 正极材料及(+)NiCoP//石墨烯(–)ASC 的形貌与性能展示
- 图 S20 (–)GH//MnO₂(+)ASC 的组装示意图
- 图 S21 (–)VN//VO_x(+)FSASC 的形貌与性能展示
- 图 S22 (–)Fe₂O₃//MnO₂(+)FSASC 的组装示意图与性能展示
- 图 S23 Fe₂O₃//NiO(+)ASC 的组装示意图及 CV 曲线
- 图 S24 电化学超级电容器电解质的分类
- 图 S25 多功能超级电容器结构展示

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责。

Summary for “超级电容器在器件设计以及材料合成的研究进展”

Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs

Chenchen Ji^{1*}, Hongyu Mi¹ & Shengchun Yang^{2,3*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

² Ministry of Education Key Laboratory for Non-equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

³ Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Suzhou Academy of Xi'an jiaotong University, Suzhou 215000, China

* Corresponding authors, E-mail: jichenchen2010@163.com; ysch1209@mail.xjtu.edu.cn

Due to the global warming and energy depletion issues, developing sustainable and renewable energy resources has become a critical concern among researchers. The constantly growing demand for energy has urged researchers to develop highly improved energy storage devices. In relation to relevant energy storage systems, supercapacitor technology has drawn burgeoning interest in recent years owing to its environmentally safe and cost effective advantages. Especially, its high power density (>10 kW/kg), fast charge/discharge characteristics, and excellent cycle stability are highly beneficial in storing renewable energy. Currently, the rapid development of portable electronic devices and the expanding renewable energy systems have paved the way for energy storage systems to play an important role in human society. Many significant breakthroughs for the next-generation supercapacitors have been achieved in terms of material synthesis, device innovations, and multifunctional device designs. Therefore, this paper summarizes the latest progress on new materials and novel device assemblies. First, to fully assess the effect of device assembly on supercapacitor performance, five types of supercapacitor structures and their assembly principles are discussed in detail, including the three-electrode (also known as semi-battery) device, two-electrode supercapacitor, flexible solid-state supercapacitor, fiber supercapacitor, and planar (micro-) supercapacitor. Among them, the three-electrode system and the two-electrode device are still the most widely used types at present. The three-electrode cell is suitable for characterizing electrode materials or investigating the electrochemical storage processes. The structure of a two-electrode system is closer to an actual supercapacitor. Other specially designed cells, which are fabricated with the aim of meeting the requirements of flexible and lightweight energy sources, have also been proposed in recent years. The results indicate that the structural innovative design could provide a fascinating way to enhance the energy density of devices while also holding huge potential to enhance the compatibility between supercapacitor component and various portable or wearable electronic devices. A careful interpretation and rigorous scrutiny of the electrochemical characteristics of every supercapacitor is also conducted in this work. Moreover, the design principles for enhancing the supercapacitor performance are highlighted through a comprehensive analysis of the literature. The main challenges in the structural innovations for enhancing the electrochemical performance are analyzed. The solutions to overcome these challenges are proposed. Second, supercapacitors still suffer from a lower energy density compared with Li-ion batteries. Among various efforts to build high-performance supercapacitors in recent years, major improvements have been made in electrode materials with rational designs. This review article also examines the latest methodologies and performance evaluation metrics for several emerging electrode materials in terms of their improved electrochemical properties, including carbon materials, binary transition metal oxides (NiCo_2O_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, and $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, among others), transition metal chalcogenides/selenide/phosphide positive electrodes, and VN, Fe_2O_3 negative electrode materials. This paper also highlights the electrode material design principle, which is the fundamental understanding of the relationships between structural design, structural properties and components of electrode materials and their electrochemical performances. Moreover, we also summarized the latest contributions and progress in multifunctional supercapacitors, which include the transparent flexible supercapacitor, self-healable supercapacitor, piezoelectric supercapacitors, self-charging supercapacitors, and so on. Several methods to realize the abilities of transparent, folded, wearable, self-healable, and even self-chargeable supercapacitors with almost no performance degradation are discussed. This paper also analyzes the compatibility of a multifunctional supercapacitor with industrial manufacturing, and offers a paradigm for developing portable and wearable energy storage devices and systems. Furthermore, the operating principles, system design/engineering, and the rational optimization of the multifunctional supercapacitors are also analyzed in this review. Finally, the major challenges faced by next-generation supercapacitors, along with the future research prospects, are discussed at the end of the paper.

supercapacitors, device structures, electrode materials, multifunctional supercapacitors

doi: 10.1360/N972018-00815