

引用格式:余翼星,杨萍萍,任富成,等. 锌离子电容器正极材料设计策略与研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(6): 15-24.
YU Yixing, YANG Pingping, REN Fucheng, et al. Design strategy and research progress in positive electrode materials for zinc-ion capacitors[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(6): 15-24.

锌离子电容器正极材料设计 策略与研究进展

Design strategy and research progress in
positive electrode materials for
zinc-ion capacitors

余翼星¹, 杨萍萍^{1*}, 任富成², 陶雯艳², 丁锐¹,
闫如玉¹, 陈杨¹, 谢佳乐^{1*}

(1 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500;

2 通威太阳能(成都)有限公司, 成都 610299)

YU Yixing¹, YANG Pingping^{1*}, REN Fucheng², TAO Wenyan²,
DING Rui¹, YAN Ruyi¹, CHEN Yang¹, XIE Jiale^{1*}

(1 School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum
University, Chengdu 610500, China; 2 Tongwei Solar(Chengdu)
Co., Ltd., Chengdu 610299, China)

摘要: 锌离子电容器是一种由电池型负极和电容型正极组成的混合型超级电容器, 具有高能量密度、高功率密度、高安全性、低成本等优点。锌离子电容器能量密度仍受限于正极材料的储能能力, 因此, 如何设计高比电容的正极材料是提高其能量密度的关键。本文首先对锌离子电容器的发展历程、结构和原理进行了概述, 并分析了限制锌离子电容器应用的原因; 其次, 系统归纳了典型碳基材料和赝电容材料作为正极材料的器件性能及其优点与不足; 再次, 选取代表性研究工作重点总结了纳米结构设计、复合材料构建、杂原子掺杂三种正极材料设计策略及研究进展; 最后, 对正极材料的发展前景进行了展望, 具体指出深入研究和发现新的电化学机理、开发新型高性能正极材料、探索有效的碳材料改性策略和研制功能性(如柔性)电极材料等研究方向, 为制备出具有优异电化学性能的正极材料提供重要思路。

关键词: 锌离子电容器; 正极材料; 纳米结构; 材料复合; 掺杂

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000586

中图分类号: TM911; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)06-0015-10

Abstract: Zinc-ion capacitor is a hybrid supercapacitor consisting of a battery-type negative electrode and a capacitor-type positive electrode, which has the advantages of high energy density, high power density, high safety, and low cost. Its energy density is still limited by the energy storage capacity of the positive electrode material. Therefore, how to design the positive electrode material with high specific capacitance is the key issue to improve the energy density of zinc-ion capacitors. Firstly, the development history, device structure and principles of zinc-ion capacitors were briefly summarized. Moreover, the reasons that limit the application of zinc-ion capacitors were analyzed. Secondly, the device performances, advantages, and shortcomings of typical carbon-based materials and pseudocapacitive materials as positive electrode materials were systematically summarized. Subsequently, the representative research work was chosen to summarize the design strategies and research progress of the positive electrode materials, including nanostructure design, composite material construction, and heteroatom doping. Finally, the development prospects of the positive electrode materials were discussed. It is pointed out that specific research directions are presented, including in-depth research and discovery of new electrochemical mechanisms, the development of new high-performance positive electrode materials, the exploration of effective

modification strategies of carbon materials, and the development of functional (such as flexible) electrode materials. These perspectives can provide important ideas for the preparation of positive electrode materials with excellent electrochemical performance.

Key words: zinc-ion capacitor; positive electrode material; nanostructure; material composite; doping

化石燃料的大量使用导致严重的环境污染和能源枯竭,迫使人们开发和利用可再生的清洁能源,如太阳能、风能、潮汐能等。然而,这些清洁能源存在间歇性输出和地理分布不均等问题,因此需要开发相应的储能器件来存储和合理利用清洁能源^[1-3]。目前开发的储能器件(如锂离子电池、超级电容器等)很难兼具高能量密度和高功率密度。电池型储能器件通常具有较高的能量密度,但功率密度低、循环稳定性差^[4];与电池不同的是,超级电容器具有极高的功率密度和优异的循环稳定性,但其能量密度低^[5]。混合型超级电容器由电池型负极和电容型正极组成,由于这两个电极在不同的电位范围内工作,拓宽了其工作电压窗口,从而提高了它的能量密度。同时,混合型超级电容器还具有超级电容器高功率密度和优异循环稳定性的优点。

目前,单价金属离子混合电容器已被广泛研究,如锂离子电容器^[6]、钠离子电容器^[7]和钾离子电容器^[8]。然而,传统混合型电容器中使用的Li,Na,K等碱金属具有高活性且有机电解质具有爆炸性,安全隐患较高。此外,锂的缺乏及其在地球上的分布不均匀使其成本较高^[9]。相比之下,使用水性电解液的锌离子电容器具有较高的安全性,且成本远低于锂离子电容器,有望成为未来重要的电化学储能器件。

本文首先对锌离子电容器的发展历程和结构进行概述;其次,重点综述了锌离子电容器的正极材料,并对正极材料的设计策略进行归纳。最后,对锌离子电容器正极材料未来的发展进行了评价和展望。

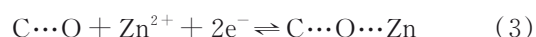
1 锌离子电容器的结构和原理

锌离子电容器是一种新兴的储能设备。2016年,Wang等^[10]报道了第一个用氧化碳纳米管正极和锌负机组装并使用ZnSO₄电解液的锌离子电容器。由于氧化碳纳米管正极的低比表面积(211 m²·g⁻¹),此电容器只具有53 F·g⁻¹的低比电容。2018年,Tang等^[11]使用具有高比表面积的多孔碳(3384 m²·g⁻¹)作为正极制备了比电容高达170 F·g⁻¹的锌离子电容器。2018年,含Zn²⁺的盐包水(water-in-salt)电解质被开发并用于锌离子电池,锌电极的稳定性和库仑效率得到提高^[12-13]。在随后的几年中,各种电极材料(如N掺杂多

孔碳、MXene、磷烯和TiN等)被用于锌离子电容器的正极材料^[14-17],同时柔性锌离子电容器也得以发展^[18]。最近,一些新的储能机理和材料合成策略也不断推动锌离子电容器的快速发展^[19-22]。

锌离子电容器结构如图1所示,一般以金属锌作为负极、多孔碳材料作为正极、含锌盐的溶液(如ZnSO₄,ZnCl₂和Zn(CF₃SO₃)₂)作为电解液^[23]。金属锌具有极高的理论比容量(823 mAh·g⁻¹)、较低的氧化还原电位(-0.76 V vs SHE)、储量丰富且安全性高等优点^[12]。就电解液而言,一般高浓度、大体积阴离子的电解液具有优异的电化学性能。例如,在Zn(CF₃SO₃)₂电解液中,水分子与大体积阴离子的强相互作用削弱了Zn²⁺与邻近水分子的相互作用,从而促进了锌负极的沉积/溶解过程,并抑制了锌负极析氢副反应以获得更宽的工作电压窗口^[24]。然而,使用高浓度的电解液将极大地增加成本;此外,当工作电压超过1.4 V时,ZnCl₂电解液稳定性较差^[25]。因此,从成本和电化学性能的权衡考虑,ZnSO₄电解液仍是锌离子混合电容器最常用的电解液。

充放电过程中,在锌负极发生可逆的溶解/沉积(式(1)),而在电容型正极发生静电吸附/脱附(式(2))或法拉第氧化还原反应(式(3))。与电池型的锌负极相比,电容型正极通过吸/脱附行为或赝电容效应来储存电荷,具有更好的倍率性能和循环稳定性,但容量相对锌负极较低,因此,正极材料的容量决定了器件的能量密度^[26]。影响正极材料容量的主要参数有活性表面积、孔径分布、材料导电性和表面氧化还原反应等,如图1所示。典型锌负极和活性炭正极在2 mol/L ZnSO₄电解液中10 mV·s⁻¹扫描速度下的工作电压窗口约为1.6~1.8 V,远高于水性碳对称电容器1 V的电压窗口^[27]。



得益于电池型负极和电容型正极的储能机制,锌离子电容器具有比双电层电容器更高的能量密度和比锌离子电池更高的功率密度。但在目前阶段,还存在一些缺点限制了锌离子电容器的实际应用:(1)使用寿命较短:由于锌枝晶的形成、锌的不可逆溶解和钝化等原因,锌离子电容器的循环寿命远低于商用电

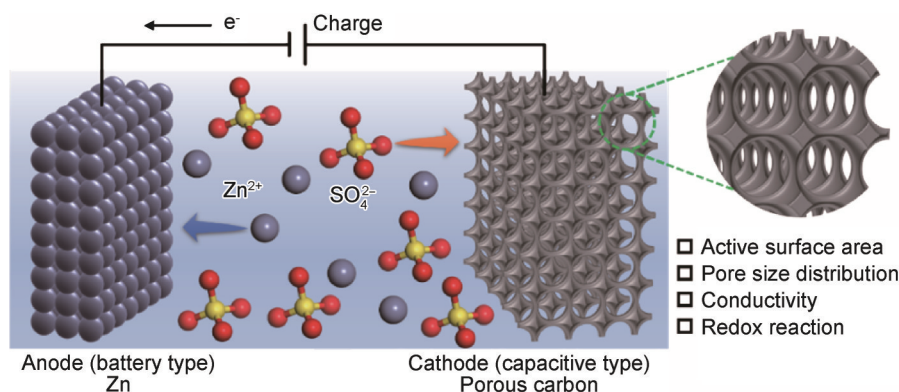


图 1 锌离子电容器结构示意图

Fig. 1 Scheme of structure of zinc-ion capacitors

化学双电层电容器(通常超过 10 万次充放电循环);(2)倍率性能差:锌的大原子质量和高正极性导致 Zn^{2+} 向电极中的扩散或插入缓慢,限制了锌离子电容器的倍率能力;(3)不平衡动力学:锌离子电容器由两个不同储能机制的电极组成,电池型电极的动力学迟缓导致两极间的动力学不平衡,阻碍了高性能锌离子电容器的实现。

2 锌离子电容器正极材料

电容型正极材料主要包括碳基材料和赝电容材料,表 1^[14,25,28-38]总结了近年来文献报道的锌离子电容器正极材料和器件性能。本节将分别综述碳基材料和各种赝电容材料(RuO_2 , MXene, TiN, 磷烯和聚苯胺)以及相应锌离子电容器的电化学性能。

2.1 碳基材料

碳基材料被广泛用作各种超级电容器的电极材料和锌离子电容器的正极材料,具有比表面积大、安全无毒、来源丰富、成本低、良好的电化学稳定性和较高的导电性等优点^[39]。碳基材料,如活性炭(activated carbon, AC),Dong 等^[28]以活性炭正极、金属锌负极和 ZnSO_4 电解液组装了可充电锌离子电容器。该器件在 0.2~1.8 V 的电压范围内工作,循环伏安曲线在 2~100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度下均有明显的氧化还原峰,且无明显变形,表明该体系具有快速的电化学反应动力学。器件能提供 121 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量、84 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度和 14.9 $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度。此外,器件具有良好的倍率性能,在 20 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下还能保持 41 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。同时,器件在 10000 次充放电循环后达到 91% 的高容量保持率。除活性炭之外,碳基材料还有多孔碳、碳复合材料、杂原子掺杂碳等,将在第三节“锌离子电容器正极材料设计策略”进行详细综述。

2.2 赝电容材料

赝电容正极材料通常是通过可逆的法拉第反应而不是离子的吸/脱附来储存电荷,具有比碳材料更高的比电容,可以有效地提高锌离子电容器的能量密度^[36]。 RuO_2 由于其高比电容、良好的导电性和可逆充放电特性^[40],成为最佳选择之一。Dong 等^[29]采用非晶态 $\text{RuO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为正极材料,组装了能快速充放电、超长循环寿命的锌离子电容器,并在此基础上研究了 $\text{RuO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对 Zn^{2+} 的存储机理。器件在 0.4~1.6 V 的电压窗口内,能提供 122 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量,还可以实现 36 s 内快速充放电,具有 16.74 $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度和 82 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度。此外,动力学分析结果表明,该材料中 Zn^{2+} 的超快存储是由赝电容氧化还原反应引起的,该研究对大功率、安全的电化学储能技术的发展具有重要意义。

MXene 是通过从 MAX 相中选择性蚀刻 A 元素而产生的二维材料^[41],由于其优异的导电性、高比表面积和高赝电容特性等优点在储能领域受到广泛关注^[42-44]。这些优点有助于离子的快速移动和电子交换,并为法拉第反应、离子吸附或插层提供了丰富的活性位点,理论上可以实现较高的赝电容,具有比碳材料更好的储能能力,尤其适合作为电容型电极^[26]。因此,将 MXene 基电极材料作为锌离子电容器的正极材料可以获得较高的能量密度。基于过氧化氢可以降解 Ti_3C_2 MXene 的特点,Yang 等^[45]在可降解水凝胶电解质中以垂直沉积锌纳米片的 $\text{Zn}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 Ti_3C_2 MXene 为电极,设计了一种完全可降解 Zn-MXene 混合电容器,可以在不到 8 天的时间内实现所有组件的降解。 Ti_3C_2 MXene 的二维结构和丰富的表面活性位点使其能够高速率存储 Zn^{2+} ,从而在 0.5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下获得 132 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容,在 3 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 1000 次充放电循环后容量保持率为 82.5%。此外,器件还实现了 6.4 $\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$ 的极低自放电速率,其抗自放电性能优于

表 1 近年来锌离子电容器正极材料及器件性能总结

Table 1 Brief summary of positive electrode materials and device performances of zinc-ion capacitors in recent years

Positive electrode material	Electrolyte	Voltage/V	Energy density/ (Wh·kg ⁻¹)	Power density/ (kW·kg ⁻¹)	Cycling stability/%	Reference
AC	2 mol/L ZnSO ₄	0.2-1.8	84.0	14.9	91.0/10000	[28]
RuO ₂ ·H ₂ O	2 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.4-1.6	119.0	16.7	87.5/10000	[29]
MDC	1 mol/L ZnSO ₄	0.1-1.7	36.3	85.5	99.0/20000	[30]
MPC	3 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0-1.8	130.1	7.8	96.7/10000	[31]
GRPC-A13	2 mol/L ZnSO ₄	0.2-1.8	116.0	8.0	50.0/270000	[32]
PSC-600	1 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.2-1.8	147.0	15.7	92.2/10000	[33]
PNCNs	2 mol/L ZnSO ₄	0.15-1.70	198.2	5.5	118.2/10000	[34]
MCHSs	2 mol/L ZnSO ₄	0.2-1.8	129.3	13.7	96.0/10000	[35]
3D graphene@PANI	2 mol/L ZnSO ₄	0.3-1.6	205.0	45.8	80.5/6000	[36]
HNPC	1 mol/L ZnSO ₄	0-1.8	107.3	24.9	99.7/20000	[14]
LDC	1 mol/L ZnSO ₄	0.2-1.8	86.8	12.1	81.3/6500	[37]
P,B-AC	2 mol/L ZnSO ₄	0.2-1.8	169.4	20.0	88.0/30000	[38]
aMEGO	3 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0-1.9	106.3	31.4	93.0/80000	[25]

AC: activated carbon; MDC: MOF-derived carbon; MPC: MIL-47-derived porous carbon; GRPC-A13: glutinous rice derived graded porous carbon; PSC-600: pencil shaving derived porous carbon; PNSNs: nitrogen-doped porous carbon nanosheets; MCHSs: mesoporous hollow carbon spheres; HNPC: N-doped hierarchically porous carbon; LDC: layered B/N co-doped porous carbon; P,B-AC: phosphorus and boron co-doped AC; aMEGO: chemical activated graphene

绝大多数储能器件。

氮化钛(TiN)以优异的导电性受到储能领域的关注^[46-48]。Huang等^[17]以锌箔为负极、TiN作为正极制备了锌离子混合电容器。器件具有0.1~1.9 V的宽工作电压窗口,在0.2 A·g⁻¹和6.4 A·g⁻¹时分别显示出489.8 F·g⁻¹和171.1 F·g⁻¹的高比电容,并且具有优异的抗自放电性能,静置500 h后仍保持83.92%的电容。此外,Zn-TiN电容器在相对较小的0.2 A·g⁻¹电流密度下提供了极好的稳定循环性能,在循环约6700 h(超过9个月)后,电容保持率高达84.6%。

作为一种新兴的层状磷材料,磷烯及其衍生物具有优异的化学、物理、电子、力学性能,在应用于储能方面也具有巨大的潜力^[49]。Huang等^[16]采用电化学剥离法制备了一种高工作电压、抗自放电的FL-P基正极材料,在21 mol/L LiTFSI和1 mol/L Zn(CF₃SO₃)₂的盐包水电解质中,可以获得0.8~2.2 V的电压窗口,比电容高达304 F·g⁻¹。更重要的是,该器件还具有优异的抗自放电性能,在静置300 h后,容量保持率为76.16%。

尽管赝电容材料具有较高比容量,但是其倍率性能和循环稳定性相对碳材料较差,限制了赝电容材料在锌离子电容器中的实际应用,如何提高赝电容材料的倍率性能和循环稳定性是今后的主要研究方向。

3 锌离子电容器正极材料设计策略

由于赝电容材料的低倍率性能和较短的循环寿命限制了其在锌离子电容器中的实际应用,目前广泛应用的锌离子电容器电极材料还是碳材料。锌离子电容器在克服与碳正极相关的快速充放电性能和使用寿命有限方面仍然面临挑战,主要因为电解液和碳正极之间的浸润性较差,导致在高电流密度下的循环过程中比容量迅速降低^[38]。此外,碳正极有限的离子吸附能力严重限制了锌离子电容器的能量密度。因此,如何设计出具有高比电容且不降低碳材料电极长期耐久性的新型碳正极材料,已成为锌离子电容器碳正极材料设计的关键问题。目前,高性能锌离子电容器正极材料的设计策略主要分为纳米结构设计、复合材料构建和杂原子掺杂,本节将从合成方法和电化学性能方面对正极材料的设计策略进行综述。

3.1 纳米结构设计

原则上,增大碳材料的比表面积可以成比例地提高比电容,但实际上增大碳材料的比表面积仅可以获得有限的电容提高,目前已经发现微孔才是电容提高的关键^[50]。纳米结构工程是设计具有高比表面积和理想微孔结构的多孔碳材料,使碳材料的微孔与电解液之间具有更好的相容性,从而获得更高的比电容。

3.1.1 金属-有机骨架衍生碳

金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)

是一种高度有序的多孔无机-有机杂化材料,它可以由金属离子或团簇与有机配体通过化合键或氢键等键自组装而成。由 MOFs 制备的多孔碳材料具有孔结构可调、比表面积大、活性位点丰富等优点^[51],大量研究表明 MOFs 衍生多孔碳作为锌离子电容器正极材料具有广阔的应用前景。Xiong 等^[30]以 MOFs 衍生碳为正极、泡沫锌为负极,设计了大功率的锌离子电容器。MOFs 衍生多孔碳电极具有互连微孔结构($<10\text{ nm}$)和高比表面积($270\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),可以实现快速的离子扩散和电子传输,该电容器具有极好的倍率性能和 $85.5\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大功率密度,且具有 20000 次充放电循环后电容保持率为 99% 的超高循环稳定性。类似地,Wang 等^[31]以 MIL-47 MOF 为前驱体,结合化学活化法制备了一种新型的铅笔状纳米多孔碳(MIL-47-derived porous carbon, MPC)。MPC 具有高的比表面积($2125\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)以及 $1\sim120\text{ nm}$ 范围内均匀的孔径分布和丰富的含氧官能团(如 $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}$),因而具有优异的比电容和高能量密度。组装后器件具有较宽的工作电压窗口($0\sim1.8\text{ V}$),功率密度为 $180.3\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时可获得 $130.1\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度,即使在 $7.8\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度下能量密度仍可保持 $59\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时,该器件具有优异的循环稳定性, $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下进行 10000 次充放电循环后容量保持率高达 96.7%。

3.1.2 生物质衍生碳

生物质衍生碳材料可以通过简单的方法继承或形成独特的多孔和层状结构,作为电极材料可以获得较高的能量密度^[52-53]。Yao 等^[32]以糯米发酵产生的甜味物质为碳源,在氮气气氛下用 KOH 对发酵物活化,制备了一种新型的生物质衍生多孔碳材料(GRPC-A13)。发酵过程中,微生物不断分解淀粉产生 CO_2 气体,形成独特的多孔结构,获得的 GRPC-A13 具有丰富的微孔结构、较高的比表面积($1991\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和丰富的氧掺杂。以 GRPC-A13 为正极、锌箔和 2 mol/L ZnSO_4 分别为负极和电解质,组装的锌离子电容器在 $0.2\sim1.8\text{ V}$ 电压范围内可提供 $177\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高比容量,能量密度可达 $116\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。类似地,Li 等^[33]采用铅笔刨花制备的多孔碳作为正极材料,制备了性能优异的准固态锌离子电容器。经过高温炭化和 KOH 活化后,铅笔刨花的管状结构被腐蚀和膨胀,形成具有丰富微孔结构的碳材料 PSC-A600。由于 PSC-A600 独特的多孔结构和高比表面积($948\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),组装后的器件具有 $183.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高比容量,在 $136.1\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时可获得 $147.0\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, $65.4\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时可获得 $15.7\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大功率

密度,并具有优异的循环稳定性($10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下进行 10000 次充放电循环后容量保持率为 92.2%)。

3.1.3 其他纳米结构

邱介山团队^[34]报道了一种尿素介导的发泡策略,通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、尿素和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液的低温预发泡、干燥、高温退火和随后的酸蚀刻,有效合成由富氮介孔碳纳米片(nitrogen-doped porous carbon nanosheets, NPCNs)组成的多孔碳材料。它具有约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的横向尺寸, 55 nm 左右的厚度,丰富的微孔和中孔以及 9.7% (原子分数)的高氮掺杂量。NPCNs 在中孔和微孔以及 N 周围具有足够的物理和化学 Zn^{2+} 存储位点,还具有快速短程的电子/离子通道,因此具有优异的电化学性能。以 NPCNs 为正极材料的器件在 $0.2, 10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下分别可提供 $262\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $115\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量,此外,基于 NPCNs 的器件具有比不含 N 掺杂 NPCs 更好的循环稳定性。

3.2 复合材料构建

3.2.1 与导电聚合物复合

碳材料和导电聚合物的复合材料是制备高性能新型电极材料的有效途径。聚吡咯(PPy)因其高理论比电容、良好的导电性以及低成本被广泛应用于电极材料^[54],但是其较差的循环稳定性、有限的活性位点及离子传输缓慢等缺点^[55-57],导致其实际应用受到阻碍。采用碳材料构建各种聚吡咯复合材料被认为是克服这些缺点的有效策略^[54,58]。Kinloch 团队^[59]采用一步电化学共沉积法制备了无黏结剂的电化学氧化石墨烯(electrochemical graphene oxide, EGO)和 PPy 复合材料。EGO 纳米片的加入改变了纯 PPy 电极的致密形态,使其具有多孔结构。基于 PPy/EGO 正极和 1 mol/L ZnCl_2 水溶液电解液的锌离子电容器在功率密度为 $0.34\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $12.4\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时分别表现出 $117.7\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $72.1\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度,并具有较好的循环稳定性(5000 次充放电循环后容量保持率为 81%)。

聚苯胺(PANI)是一种共轭导电聚合物,由于其易于合成、高导电性、高多重氧化还原态衍生的高赝电容和低成本,是一种很有前景的电极材料^[60],然而,在离子反复的嵌入/脱出过程中,PANI 通常会发生体积变化和结构破坏,导致循环寿命较差^[61]。石墨烯和 PANI 的复合材料具有优良的导电性和高机械强度的优点^[60-63],目前许多研究发现聚苯胺与氧化石墨烯复合材料的电化学性能很大程度上取决于合成方法^[61]。Wang 等^[36]通过水热辅助和化学原位聚合工艺合成了 3D 石墨烯@PANI 复合水凝胶,将 3D 多孔纳米结构与

水凝胶相结合,显著提高了电极与电解质之间的活性表面积。以此复合水凝胶为正极材料的锌离子电容器表现出 $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量、优异的倍率性能以及 6000 次充放电循环后 80.5% 的容量保持率。

3.2.2 与赝电容材料复合

MXene 作为锌离子混合电容器的正极电极材料具有广阔的前景,但是相邻的 MXene 纳米片在范德华力的作用下容易聚集和自堆叠^[64],这会缩短它们的层间距离,限制电解质离子的运输,阻碍 MXene 与电解质离子的接触^[26]。在密集堆叠的 MXene 纳米片之间插入纳米材料的方法可以有效地扩大层间距,从而提高 MXene 电极的离子嵌入和电荷存储的效率^[65]。曾玮团队^[66]使用多孔 3D 还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶作为框架来制备 MXene-rGO 气凝胶。它具有独特的多孔框架结构,不仅能很好地抑制 MXene 纳米片的堆积,而且还具有高导电性和优异的亲水性。在 2 mol/L ZnSO_4 电解质中,基于 MXene-rGO 气凝胶正极的锌离子混合电容器在 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $128.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容,在 75000 次充放电循环后具有 95% 的超高容量保持率。Zhang 等^[67]制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-PPy/Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料,其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层被 PPy 覆盖,然后与赝电容材料 Bi_2S_3 复合。 Bi_2S_3 和 PPy 分别在低电位和高电位下进行法拉第反应,从而抑制了电解质的分解,横向拓宽了工作电压窗口。使用低成本 ZnSO_4 作为电解质,器件的工作电压窗口可达 2.1 V ,表现出与电池相当的高能量密度($269.09 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),功率密度为 $1564.73 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。即使在 $12947.15 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高功率密度下,能量密度也保持在 $107 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,远超大多数的水性电容器。

3.2.3 与其他材料复合

有机小分子的引入不仅可以增加赝电容,还可以作为分子间隔物削弱石墨烯分子的相互作用,从而限制石墨烯纳米片的团聚和堆叠^[68-71]。Kang 等^[72]采用改进的溶剂热法,成功设计并合成了 7-氨基咪唑(7-Ai)有机分子和碳纳米管(CNTs)共修饰的还原氧化石墨烯(rGO)纳米复合材料。氧化还原活性 7-Ai 提供了丰富反应和储存位点,作为分子间隔物可以有效缓解 rGO 纳米片的团聚,而 CNTs 可以进一步限制石墨烯纳米片的团聚,同时凭借其优异的导电性、高的比表面积和构建稳定纳米结构的能力,增强纳米复合材料的储能性能^[73-74],该纳米复合材料在对称电容器中表现出优异的电化学性能。以最佳的 Ai-rGO/CNTs-30 电极为正极,Zn 箔为负极, 2 mol/L ZnSO_4 溶液为电解质组装的锌离子电容器在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下提供了 $183.86 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高比容量、 $163.63 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的

优异的能量密度和 $17.8 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的最高功率密度,在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 16000 次充放电循环后具有 87.12% 容量保持率。

3.3 杂原子掺杂

除纳米结构设计和复合材料的构建外,杂原子掺杂也是一种提高正极材料电化学性能的有效措施。N,B,P,S 等杂原子的掺杂可以改善活性炭的离子扩散性能、浸润性和导电性,从而提高碳材料的电化学性能^[38]。例如,Zhang 等^[14]通过在流动的 NH_3 下退火多孔碳(porous carbon, PC)合成了 N 掺杂多孔碳(HNPC)。实验结果和理论计算证明,N 掺杂会引起多孔碳电化学活性位点的增加以及表面浸润性和电子导电性的提高。以 HNPC 为正极的锌离子混合电容器在 $4.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时具有 $177.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,20000 次充放电循环后容量保持率为 99.7%。

相比于单个杂原子掺杂,双杂原子掺杂可以更好地提高碳材料的电化学性能。Yu 等^[75]通过将 N 和 S 原子掺杂到橙皮衍生的多孔碳中,得到了促进离子吸附的 N/S 共掺杂多孔碳(NS-OPC)。密度泛函理论计算表明,N/S 共掺杂活性炭能有效降低离子在活性炭上的吸附能、促进离子的吸附/解吸,从而提高活性炭材料的电化学电荷存储。采用 NS-OPC 正极制备的锌离子电容器在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时具有 $128.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量以及 10000 次充放电循环后容量保持率为 86.2% 的良好循环稳定性。类似地,Lee 等^[38]采用一步掺杂焙烧法制备了 P 和 B 共掺杂活性炭(P,B-AC)。实验结果表明,在 AC 中引入 P 能提高电极表面的浸润性,从而提高倍率性能;而 B 掺杂能提高 AC 的电导率,从而提高比容量。以 P,B-AC 为正极的锌离子电容器在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时获得了 $169.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量和在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量保持率为 49% 的优异倍率性能。同时,在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行 30000 次充放电循环后具有 88% 的高容量保持率。

在碳骨架中掺杂杂原子不仅可以提供更多的赝电容活性位点,提高材料的电荷储存能力,还可以增加层间的静电排斥作用,以限制二维碳材料的堆积^[39]。Lu 等^[37]以丙烯腈共聚物为碳源,采用 H_3BO_3 引导的热解法制备了 N,B 双掺杂的层状多孔碳(LDC)。 H_3BO_3 晶体不仅作为生成二维层状多孔结构的插层剂和模板,还是将 B 引入碳基体的掺杂剂。掺杂的杂原子(B 和 N)不仅使碳骨架保持了层状结构,提高了多孔碳与电解液之间的浸润性,而且增加了有效活性位点。所制备的以 LDC 为正极的锌离子电容器,可以获得的最大能量密度和功率密度分别为 $97.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $12.1 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

综上所述,锌离子电容器正极材料的设计策略主要分为纳米结构设计、复合材料构建和杂原子掺杂。纳米结构设计可以合成具有高比表面积和丰富多孔结构的多孔碳,使孔与电解液离子之间具有良好的相容性;通过复合材料构建策略,将碳基材料与导电聚合物或赝电容材料复合,从而可以提高碳材料导电性和赝电容;通过杂原子掺杂策略,N,P,B等杂原子的掺杂可以提高碳材料的导电性和浸润性,同时还能够增加反应活性位点。这三种设计策略并无优劣之分,并且不同策略可以交叉应用,如NPCNs^[34],HNPC^[14],LDC^[37]材料在具有高比表面积和多孔纳米结构的同时也含有掺杂杂原子。

4 结束语

锌离子电容器结合了锌离子电池和超级电容器的优势,具有低成本、高安全性、较高的能量密度和功率密度的优点。正极材料的低比容量限制了锌离子电容器的能量密度,使用的正极材料主要有碳材料和赝电容材料。碳材料比表面积高、化学稳定性好且价格低廉,但是碳材料的低比电容限制了器件的能量密度;赝电容材料比电容较高,但是倍率性能和循环稳定性相对较差,阻碍了赝电容材料在锌离子电容器中的实际应用。因此,在设计高性能锌离子电容器正极材料方面仍有许多难题需要克服。从近年来研究来看,正极材料大部分是碳基材料,设计策略主要集中在纳米结构设计、复合材料构建和杂原子掺杂这三个方面。上述正极材料的设计策略能够有效提高其储能能力,在一定程度上显著提高了锌离子混合电容器的能量密度。

未来新型锌离子电容器正极材料可能的发展趋势主要包括以下方面:(1)深入研究其电化学机理。除了简单的离子吸附/解吸和法拉第氧化还原反应外,正极材料的其他电化学行为尚需进一步研究,这有利于进一步理解锌离子电容器的储能机理。(2)开发新型正极材料。使用高比电容的赝电容电极材料也是提高锌离子电容器能量密度的有效方法,但是其倍率性能和循环稳定性相对较弱,是今后的研究发展方向。(3)探索有效的改性策略。目前文献报道的碳材料大多都是多孔碳材料,对复合材料的构建还较少涉及,需要进一步探索,如导电聚合物或赝电容材料与碳材料的复合。(4)研制功能性电极材料。例如,柔性器件的开发对可折叠屏幕、电子手环等可穿戴电子产品具有重要意义,为此,需要开发相应的柔性电极材料。此外,其他器件(如微型器件、耐低/高温器件、

可降解器件)也是未来的研究热点,有必要开发相应的功能性电极材料。

参考文献

- [1] XUE T, FAN H J. From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO₂ flow battery: a brief story [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 194-201.
- [2] 王超君, 王楠, 陈翔, 等. 锌离子电容器正极材料研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(12): 51-59.
WANG C J, WANG N, CHEN X, et al. Research progress in cathode materials for zinc ion capacitors [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(12): 51-59.
- [3] JIN H L, LI J, YUAN Y F, et al. Recent progress in biomass-derived electrode materials for high volumetric performance supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(23): 1801007.
- [4] ZUO W H, LI R Z, ZHOU C, et al. Battery-supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(7): 1600539.
- [5] WANG Y G, XIA Y Y. Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(37): 5336-5342.
- [6] 王超君, 陈翔, 彭思侃, 等. 锂离子电池发展现状及其在航空领域的应用分析 [J]. *航空材料学报*, 2021, 41(3): 83-95.
WANG C J, CHEN X, PENG S K, et al. Recent advances in lithium-ion batteries and their applications towards aerospace [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(3): 83-95.
- [7] SUN Z Q, ZHU K J, LIU P, et al. Rapid kinetics of Na-ion storage in bimetallic sulfide composite [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 32-40.
- [8] LIU C, XIA Y, ZHANG Y, et al. Pseudocapacitive crystalline MnCo₂O_{4.5} and amorphous MnCo₂S₄ core/shell heterostructure with graphene for high-performance K-ion hybrid capacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 54773-54781.
- [9] JAVED M S, NAJAM T, HUSSAIN I, et al. Fundamentals and scientific challenges in structural design of cathode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(3): 2202303.
- [10] TIAN Y H, AMAL R, WANG D W. An aqueous metal-ion capacitor with oxidized carbon nanotubes and metallic zinc electrodes [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2016, 4(4): 34.
- [11] WANG H, WANG M, TANG Y B. A novel zinc-ion hybrid supercapacitor for long-life and low-cost energy storage applications [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 1-7.
- [12] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543-549.
- [13] ZHANG C, HOLOUBEK J, WU X Y, et al. A ZnCl₂ water-in-salt electrolyte for a reversible Zn metal anode [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(100): 14097-14099.
- [14] ZHANG H, LIU Q, FANG Y, et al. Boosting Zn-ion energy storage capability of hierarchically porous carbon by promoting

- chemical adsorption [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (44): 1904948.
- [15] MAUGHAN P A, TAPIA-RUIZ N, BIMBO N. *In-situ* pillared MXene as a viable zinc-ion hybrid capacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136061.
- [16] HUANG Z, CHEN A, MO F, et al. Phosphorene as cathode material for high-voltage, anti-self-discharge zinc ion hybrid capacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(24): 2001024.
- [17] HUANG Z, WANG T, SONG H, et al. Effects of anion carriers on capacitance and self-discharge behaviors of zinc ion capacitors [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 133 (2): 1024-1034.
- [18] CHEN S M, MA L T, ZHANG K, et al. A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7784-7790.
- [19] SUN G Q, XIAO Y K, LU B, et al. Hybrid energy storage device: combination of zinc-ion supercapacitor and zinc-air battery in mild electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7239-7248.
- [20] YIN J, ZHANG W L, WANG W X, et al. Electrochemical zinc ion capacitors enhanced by redox reactions of porous carbon cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(37): 2001705.
- [21] HE S, MO Z, SHUAI C, et al. Pre-intercalation δ - MnO_2 zinc-ion hybrid supercapacitor with high energy storage and ultra-long cycle life[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 577: 151904.
- [22] XUE B C, XU J H, XIAO R. Ice template-assisting activation strategy to prepare biomass-derived porous carbon cages for high-performance Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140192.
- [23] WANG C, PEI Z X, MENG Q Q, et al. Toward flexible zinc-ion hybrid capacitors with superhigh energy density and ultralong cycling life: the pivotal role of ZnCl_2 salt-based electrolytes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60 (2): 990-997.
- [24] ZHANG N, CHENG F Y, LIU Y C, et al. Cation-deficient spinel ZnMn_2O_4 cathode in $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12894-12901.
- [25] WU S L, CHEN Y T, JIAO T P, et al. An aqueous Zn-ion hybrid supercapacitor with high energy density and ultrastability up to 80000 cycles[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(47): 1902915.
- [26] TANG H, YAO J, ZHU Y. Recent developments and future prospects for zinc-ion hybrid capacitors: a review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(14): 2003994.
- [27] ZHANG P, LI Y, WANG G, et al. Zn-ion hybrid micro-supercapacitors with ultrahigh areal energy density and long-term durability[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(3): 1806005.
- [28] DONG L, MA X, LI Y, et al. Extremely safe, high-rate and ultralong-life zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 96-102.
- [29] DONG L, YANG W, YANG W, et al. High-power and ultralong-life aqueous zinc-ion hybrid capacitors based on pseudo-capacitive charge storage [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11 (1): 94.
- [30] XIONG T, SHEN Y, LEE W S V, et al. Metal organic framework derived carbon for ultrahigh power and long cyclic life aqueous Zn ion capacitor[J]. *Nano Materials Science*, 2020, 2(2): 159-163.
- [31] LI H, WU J, WANG L, et al. A zinc ion hybrid capacitor based on sharpened pencil-like hierarchically porous carbon derived from metal-organic framework [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131071.
- [32] YAO L, JIANG J, PENG H, et al. Glutinous rice-derived carbon material for high-performance zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58: 106378.
- [33] LI Z, CHEN D, AN Y, et al. Flexible and anti-freezing quasi-solid-state zinc ion hybrid supercapacitors based on pencil shavings derived porous carbon[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 307-314.
- [34] SHANG P, LIU M, MEI Y Y, et al. Urea-mediated monoliths made of nitrogen-enriched mesoporous carbon nanosheets for high-performance aqueous zinc ion hybrid capacitors[J]. *Small*, 2022, 18(16): 2108057.
- [35] LIU P, LIU W, HUANG Y, et al. Mesoporous hollow carbon spheres boosted, integrated high performance aqueous Zn-ion energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 858-865.
- [36] HAN J, WANG K, LIU W, et al. Rational design of nano-architecture composite hydrogel electrode towards high performance Zn-ion hybrid cell[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 13083-13091.
- [37] LU Y, LI Z, BAI Z, et al. High energy-power Zn-ion hybrid supercapacitors enabled by layered B/N co-doped carbon cathode [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104132.
- [38] LEE Y G, AN G H. Synergistic effects of phosphorus and boron co-incorporated activated carbon for ultrafast zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (37): 41342-41349.
- [39] LIU Q, ZHANG H, XIE J, et al. Recent progress and challenges of carbon materials for Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(4): 521-539.
- [40] 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 & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3665-3675.
- [41] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (7): 992-1005.
- [42] ZHOU J, YU J, SHI L, et al. A conductive and highly deformable all-pseudocapacitive composite paper as supercapacitor electrode with improved areal and volumetric capacitance[J]. *Small*, 2018, 14(51): 1803786.
- [43] YANG C, TANG Y, TIAN Y, et al. Flexible nitrogen-doped 2D titanium carbides (MXene) films constructed by an *ex situ* sol-

- vothothermal method with extraordinary volumetric capacitance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(31): 1802087.
- [44] GUAN Y F, ZHAO R, CONG Y, et al. Flexible Ti_3C_2 MXene film: synthesis, electrochemical performance and capacitance behavior[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433(2): 133582.
- [45] YANG Q, HUANG Z, LI X, et al. A wholly degradable, rechargeable Zn- Ti_3C_2 MXene capacitor with superior anti-self-discharge function[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8275-8283.
- [46] YANG P, CHAO D, ZHU C, et al. Ultrafast-charging supercapacitors based on corn-like titanium nitride nanostructures[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(6): 1500299.
- [47] LU X, LIU T, ZHAI T, et al. Improving the cycling stability of metal-nitride supercapacitor electrodes with a thin carbon shell[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(4): 1300994.
- [48] LU X, WANG G, ZHAI T, et al. Stabilized TiN nanowire arrays for high-performance and flexible supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(10): 5376-5381.
- [49] BATMUNKH M, BAT-ERDENE M, SHAPTER J G. Phosphorene and phosphorene-based materials-prospects for future applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8586-8617.
- [50] SHAO H, WU Y C, LIN Z, et al. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(10): 3005-3039.
- [51] LIU Y, WU L J. Recent advances of cathode materials for zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108290.
- [52] BI Z, KONG Q, CAO Y, et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16028-16045.
- [53] WANG J S, ZHANG X, LI Z, et al. Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227794.
- [54] AFZAL A, ABULAIWI F A, HABIB A, et al. Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: technological advances and challenges[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 352: 174-186.
- [55] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 1-12.
- [56] WANG K, WU H, MENG Y, et al. Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors[J]. *Small*, 2014, 10(1): 14-31.
- [57] HUANG Y, LI H, WANG Z, et al. Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 422-438.
- [58] PENG C, JIN J, CHEN G Z. A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 525-537.
- [59] YANG J, CAO J, PENG Y, et al. Unlocking the energy storage potential of polypyrrole *via* electrochemical graphene oxide for high performance zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 516: 230663.
- [60] WANG D W, LI F, ZHAO J, et al. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper *via in situ* anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1745-1752.
- [61] HU N, ZHANG L, YANG C, et al. Three-dimensional skeleton networks of graphene wrapped polyaniline nanofibers: an excellent structure for high-performance flexible solid-state supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 19777.
- [62] YU P, ZHAO X, LI Y, et al. Controllable growth of polyaniline nanowire arrays on hierarchical macro/mesoporous graphene foams for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 37-45.
- [63] WANG Y, YANG X, PANDOLFO A G, et al. High-rate and high-volumetric capacitance of compact graphene-polyaniline hydrogel electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(11): 1600185.
- [64] YAN J, REN C E, MALESKI K, et al. Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(30): 1701264.
- [65] ZHOU Y, MALESKI K, ANASORI B, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-reduced graphene oxide composite electrodes for stretchable supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3576-3586.
- [66] WANG Q, WANG S, GUO X, et al. MXene-reduced graphene oxide aerogel for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitor with ultralong cycle life[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(12): 1900537.
- [67] ZHANG W W, GAO X F, YANG X Y, et al. Further elevating the energy density of aqueous zinc-ion hybrid capacitors toward batteries through voltage-window-expansion engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141824.
- [68] KHALID M, HASSAN A, HONORATO A M, et al. 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid on reduced graphene oxide layers as a metal-free electrode material for supercapacitor applications[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 847: 113193.
- [69] SONG B, CHOI J I, ZHU Y, et al. Molecular level study of graphene networks functionalized with phenylenediamine monomers for supercapacitor electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(24): 9110-9121.
- [70] ZHOU C, GAO T, LIU Q, et al. Preparation of quinone modified graphene-based fiber electrodes and its application in flexible asymmetrical supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 336: 135628.
- [71] YANG L, ZHUO K, XU X, et al. Anthraquinone-modified nitrogen-doped graphene aerogel for boosting energy density of supercapacitors by self-matching of capacity[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 393: 139057.
- [72] ZHANG W Y, LI X A, KANG H W, et al. Redox-active 7-aminoindole and carbon nanotubes co-modified reduced graphene oxide for Zn-ion hybrid capacitors with excellent energy density and super-long cycling stability[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 562: 232789.
- [73] MOHAMMADI A, ARSALANI N, TABRIZI A G, et al. En-

- gineering rGO-CNT wrapped Co_3S_4 nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 66-80.
- [74] DING B, GUO D, WANG Y, et al. Functionalized graphene nanosheets decorated on carbon nanotubes networks for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 398: 113-119.
- [75] YU J, JIA X F, PENG J X, et al. Synergistic effect of nitrogen-sulfur codoping on honeycomb-like carbon-based high-energy-density zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(5): 2728-2738.

高素质应用型复合人才校企联合培养”项目(QYGG004,QYGG010);四川省产教融合示范项目“四川省光伏产业产教融合综合示范基地”资助(川财教【2022】106号);四川省自然科学基金项目(2022NSFSC1272);西南石油大学启航计划项目(2021QHZ018)

收稿日期:2023-08-30;修订日期:2024-02-19

通讯作者:杨萍萍(1989—),女,助理研究员,博士,研究方向为新能源储能器件,联系地址:四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学新能源与材料学院(610500),E-mail:pingspingyang@swpu.edu.cn;谢佳乐(1987—),男,副研究员,博士,研究方向为光电催化和柔性储能器件,联系地址:四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学新能源与材料学院(610500),E-mail:jialexie@swpu.edu.cn

基金项目:成都市鼓励校地校企合作培养产业发展人才项目“太阳能产业

(本文责编:寇凤梅)