

超级电容器电极材料的研究进展

唐宁, 郜康生, 曹飞, 陈毅兰, 胡勤政*

北部湾大学石油与化工学院, 广西 钦州

收稿日期: 2024年7月23日; 录用日期: 2024年9月6日; 发布日期: 2024年9月13日

摘要

超级电容器是一种先进的储能技术, 可以迅速将电力转化为可用的能量。它具有出色的功率密集性、快速充放电、超长的使用寿命、抗寒性强、节能环保的特性。被广泛应用于众多领域, 具有很大的潜力和前景。其中, 超级电容器的核心部件之一就是电极材料。在这篇文章中, 我们将探讨电极材料的基本概念、分类、性能、应用范围及未来的发展方向。

关键词

电极材料, 超级电容器, 能源存储

Research Progress of Supercapacitor Electrode Materials

Ning Tang, Kangsheng Gao, Fei Cao, Yilan Chen, Qinzhen Hu*

College of Petroleum and Chemical Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou Guangxi

Received: Jul. 23rd, 2024; accepted: Sep. 6th, 2024; published: Sep. 13th, 2024

Abstract

Supercapacitor is an advanced energy storage technology, which can quickly convert electricity into available energy. It has excellent power intensity, fast charge and discharge, long service life, strong cold resistance, energy saving and environmental protection. It is widely used in many fields and has great potential and prospect. Among them, one of the core components of supercapacitors is electrode materials. In this article, we will explore the basic concept, classification, properties, application scope and future development direction of this material.

Keywords

Electrode Materials, Supercapacitors, Energy Storage

*通讯作者。



1. 引言

随着化石燃料的日益枯竭和大量的环境污染问题,绿色环保能源成为人们研究的热点[1][2]。化石燃料的大量消耗,导致不完全燃烧产生大量的二氧化碳排放至空气中,不仅加剧了温室效应,还影响了生态系统的平衡。另外,化石燃料的燃烧还可能引起热污染和酸雨的形成。因为受传统化石能源短缺和环境污染的限制,人们开始寻找新型清洁能源来替代这些不可再生资源。尽管新能源和可再生清洁能源具有巨大的潜力,但由于地形、天气、昼夜交替等自然因素的影响,它们的能量输出往往是不稳定的,这就限制了它们在需要持续能源供应的储能系统中发挥作用[3]。因此,有必要开发具有不间断电源的高效储能器件[4]。当前,电化学储能系统主要由电池和超级电容器组成,两者之间以能量转换的形式,从而实现电能的存储[5][6]。其中,锂离子电子电池因为它体积能量密度和质量密度高、可使用次数多等特点,在可充电储能设备中得到广泛应用[7][8]。然而,锂离子电池因为制作材料价格高、功率密度低、具有安全风险等缺点限制了它的发展[9][10]。而具有高功率密度、可循环使用、稳定性好、充放电速度快的超级电容器则被研究人员认为是目前以至未来具有最大发展潜力的储能器件之一[11][12]。超级电容器作为一种能量载体,以其快速的充放电、高效率、长寿命等优势可以应用于我们生活中的各个领域。因此,全球各国都在不遗余力地投入超级电容器的研究和开发。在这篇综述中,我们系统地概述了用于超级电容器应用的电极材料发展的最新进展。

2. 超级电容器的概述

“超级电容器”,又称“电化学电容器”,是一种具有前瞻性的、符合可持续发展原则的储能设备。“超级电容器”一方面具有快速充放电的特点,另一方面又具有大的能量存储能力,其高的功率密度成为一种潜在的储能器件[13]。1962年,美国标准石油公司推出了一种全新的电化学双层电容器[14],它的工作电压高达6V,而且采用了先进的碳材料,使其成为一种可靠的设备。自1970年以来,金属氧化物和氮化物已经成为了用于制造高性能超级电容器的重要元素。在1979年,日本NEC公司发布了一款全新的超级电容器(Supercapacitor),它具有卓越的性能。这标志着超级电容器的商业化应用正式开始[15]。随着世界经济快速发展和科学技术的进步,高功率密度和能量密度的新型超级电容器成为人们不断突破的重点[16]。近年来,随着科研人员的不断创新,新型高功率、高能量密度的复合型电容器不断出现。目前,超级电容器已应用于仪器仪表、智能手表等小型电子设备,以及电动汽车、船舶和陆地风扇、太阳能路灯等大型设备[17]。

2.1. 超级电容器的分类

超级电容器由集流体、电活性材料、电解质和隔膜组成。电容器的工作电压是由电活性材料和电解质控制的。采用双电层电容技术,超级电容器中必不可少的部分是电极材料,它可以有效地将电解质和溶剂中的电荷隔离开来,从而实现高效的能量储存。三种类型的储能机制可以从文献[18]中得到证实,如下所示:

电双层电容(EDLC): 在电极和电解质的边界表面形成双层电荷,利用电极材料的高表面积和足够孔隙率实现高效的储能。

混合超级电容器(HSC): 将EDLC和CPs两种机制结合起来,采用不同的材料组合实现更高效的储

能[19] [20]。

赅电容(CPs): 利用法拉第氧化还原反应, 在电极和电解质之间形成电荷转移层, 从而实现储能[21] [22]。

2.1.1. 双电层电容器

双电层电容器(EDLC)在电极和电解质的边界表面形成双层电荷, 利用电极材料的高表面积和足够孔隙率实现高效的储能。电极大部分是由特殊的碳材料构成, 其中包括活性炭、石墨烯以及其他各种非金属元素, 它们的比表面积、孔隙率以及吸附能力都十分优异, 能够满足各种应用需求。此外, 金属氧化物, 如二氧化锰(MnO_2), 也是常用的双电层电容器材料, 它们通常具有更高的电容量, 但比碳材料更贵。常用的双电层电容器材料包括二氧化锰(MnO_2)、多壁碳纳米管(MWCNT)等。这些材料在电化学性能、耐久性、价格和可制备性方面存在差异, 因此需要根据具体应用场景选择最合适的材料。

2.1.2. 赅电容器

赅电容不仅具有传统电容器高功率密度、长循环寿命等优势, 而且还具有电池的高能量密度和氧化还原反应的特性。赅电容材料的种类很多, 包括二氧化钨、氧化铁、氧化锰等, 而它们的电化学特性也因材料不同而有所不同。在实际应用中, 赅电容材料可以用于制备高性能储能器件、电子元件等。另外, 研究人员也正在不断探索新型赅电容材料和制备方法, 以提高其性能和实现更广泛的应用。

2.1.3. 混合超级电容器

混合超级电容器也叫非对称超级电容器, 它一边具有双电层电容性质的电极材料通过可逆的物理吸附电解液离子以形成双电层来储存电荷, 另一边具有法拉第赅电容性质的电极材料通过高度可逆的化学吸脱附或快速可逆的氧化还原反应来储存电荷[23]。因此, 混合超级电容器是一种兼有以上两种电容器优点的新型电容器。

2.2. 超级电容器特点

超级电容器与传统的电容器和电池相比的特点如表 1 [24]所示。超级电容器具有: ① 高功率密度: 超级电容器能够在短时间内释放大能量, 提供瞬时大电流。② 寿命长: 超级电容器可以循环充放电数十万次甚至上百万次。③ 有较高的充电速度: 可以在几分钟甚至几秒钟内实现快速充电。④ 容量小: 超级电容器的尺寸一般比普通电池小得多。⑤ 可持续发展: 超级电容器的材料无毒无害, 绿色环保, 废料易清理。⑥ 超级电容器的充放电线路简单, 相对安全, 且使用寿命长, 不需要频繁维护。但其也有相应的缺点: ① 超级电容器价格高昂[25] [26]。② 单位工作电压较低。③ 电容器的材料安装位置存在缺陷。④ 超级电容器适用于直流条件下, 不适用于交流电压。⑤ 超级电容器的自放电率仍然相对较高, 自放电率可达 10%~40%。⑥ 内阻大: 超级电容器的内阻受到电极材料和电解质电阻的影响。

Table 1. Comparison of supercapacitors, ordinary capacitors, and batteries

表 1. 超级电容器、普通电容器、电池的比较

参数	超级电容器	普通电容器	电池
能量存储	瓦 - 秒能量	瓦 - 秒能量	瓦 - 小时能量
充电方法	横越两端口的电压 (即用电池)	横越两端口的电压 (即用电池)	电流和电压
功率提供	快速放电, 线性或指数 电压衰减	快速放电, 线性或指数 电压衰减	在长时间内保持恒定电压
充电/放电时间	毫秒至秒	皮秒至毫秒	1 至 10 小时

续表

外形尺寸	小	小到大	大
重量	1 g 至 2 g	1 g 至 10 kg	1 g 至 >10 kg
能量密度	1 至 5 Wh/kg	0.01 至 0.05 Wh/kg	8 至 600 Wh/kg
功率密度	高, >4000 W/kg	高, >5000 W/kg	低, 100~3000 W/kg
工作电压	2.3 V 至 2.75 V (每节)	6V 至 800 V	1.2 V 至 4.2 V (每节)
寿命	≥10 万个周期	>10 万个周期	150 至 1500 个周期
工作温度	-40℃至+85℃	-20℃至+100℃	-20℃至+65℃

2.3. 电极材料的研究

2.3.1. 碳材料

碳是目前超级电容器电极材料中应用最广泛的电极材料。炭黑、气凝胶颗粒、活性炭和碳布都被用于制造双层电容器电极。碳因其低能量密度、高稳定性和令人满意的耐腐蚀性而成为使用最广泛的导电材料之一[27]。此外,通过在加热过程中使用氧化性化学物质,这一过程被称为活化,可以轻松地调整碳的孔隙度和形状。例如,已经产生了表面积高达 $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔碳材料[28]。碳纳米管(CNTs)、石墨烯、碳纳米、碳量子点等的结构具有优异的电子传递、高导电性和电解质可及性(图 1),因此被认为是潜在的电极生产材料。特别是二维石墨烯具有较高的比表面积[29]和存储能力[30],近年来的研究也取得了显著的进展。

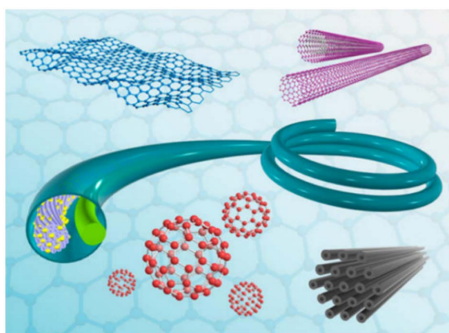


Figure 1. Carbon materials with different structural morphologies

图 1. 不同结构形态的碳材料

2.3.2. 金属化合物

金属化合物比容量大、工作电压宽、可逆的氧化还原反应、电导率高、稳定性强,使它成为了当今超级电容器的首选。赝电容不仅具有传统电容器高功率密度、长循环寿命等优势,而且还具有电池的高能量密度和氧化还原反应的特性。赝电容材料的种类很多,包括金属氧(氢氧)化物[31]、金属硫族化合物、金属氮化物等,而它们的电化学特性也因材料不同而有所不同。在实际应用中,赝电容材料可以用于制备高性能储能器件、电子元件等。另外,研究人员也正在不断探索新型赝电容材料和制备方法,以提高其性能和实现更广泛的应用。

2.3.3. 导电聚合物

导电聚合物是一类典型的赝电容材料,它能与阴离子、阳离子发生电化学掺杂或氧化还原反应。本

征共轭聚合物的电导率这一比率相对较低, 通常 $10^{-0} \leq 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [32] [33]。然而, 它们通过化学或电化学氧化还原后, 电导率可提高到 $104 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这个过程就是掺杂过程。掺杂剂的使用和掺杂水平的高低决定了导电聚合物的电导率。因此, 导电聚合物的复合材料如导电聚合物与金属化合物复合或导电聚合物和多糖类材料的复合具有优异的电化学性能[34] [35]。

2.3.4. 金属有机框架材料

金属有机骨架(MOFs)是一种新型多孔材料, 具有大的比表面积和独特的孔结构[36], 广泛应用于气体吸附、催化、传感器和药物递送等领域。沸石咪唑酸酯骨架(ZIF)是一种典型的 MOFs 材料, 具有卓越的热化学稳定性, 是一种优异的模板材料。然而, 由于 ZIF 较低的电导率和离子传输率, 限制了其在电化学储能领域的应用。ZIF-67 是一种以 Co 元素作为金属节点, 以 2-甲基咪唑作为有机配体交替进行连接的材料[37]。其不仅具有 MOFs 材料的优异性, 通过引入多价态的 V 元素还可制成过渡金属钒酸盐。当作为电极材料使用时, 该材料在 Co 和 V 的协同作用下能表现出十分优异的电化学性能。UIO-66 也是时间稳定性较好的 MOFs 之一, 它由对苯二甲酸的有机骨架链接错结点而成, 可以长期稳定存放, 具有可调控的氧化还原性质, 使其在电化学储能和电化学催化等方面具有应用潜力。

2.3.5. 共价有机框架材料

共价有机框架(COFs)有着显著的优点, 其中优良的自愈合能力和热力学控制的动态共价化学键参与其组装, 因而形成长范围有序的晶体结构。它们具有重量轻、孔隙率高, 拓扑结构多样, 可设计的开放式通道以及结构可调节的功能, 这些独特的特性使 COFs 应用广泛。例如可以应用于催化、储能、传感、气体储存和分离、药物输送等方面[38]。与金属有机框架材料(MOFs)不同的是, COFs 的密度通常较低, 它的结晶度是由合成 COFs 的可逆聚合反应的特性决定的, 这一特性对热力学控制聚合物的形成有很大帮助。此外, 共价有机框架材料 COFs 与其他材料相比, 它的孔隙率更高且可调节的孔径更大, 能更好地提高其产率及反应选择性[39] [40]。与此同时, COFs 因为其超高的理论比表面积和高的化学稳定性, 应用在超级电容器中为理想的电极材料。

2.3.6. 普鲁士蓝及其衍生物

1704 年, 柏林艺术家 Diesbach 意外发现普鲁士蓝, 它最初是由胭脂红(一种天然红色染料)与硫酸铁和氰化物混合制成。1814 年, Robert Porrett 等[41]首次通过电解 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 获得了 PB。由于当时的检测手段相对落后, 对 PB 晶体结构知之甚少。Keggin 和 Miles [42]于 1936 年提出了第一个关于 PB 结构的模型, 他们认为 PB 与 NaCl 晶体结构类似, Fe(II)和 Fe(I)位于面心立方晶格节点上, K^+ 或过剩的 Fe(III)离子(与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 相比)可能位于晶胞的 8C 位。然而该模型并未指出 C、N 原子所在的位置。1939 年, Emeleus 和 Anderson 等[43]提出了 PB 的另一结构模型, 该模型指出 PB 中的铁原子是等效的, 价态和电荷分布通过共振过程变得均匀, CN^- 位于沿晶格边缘的桥接位置, 但仍未确定过量 Fe(II)离子所在的位置。因此直到 1972 年, Ludi 和 GudeI 等才通过单晶电子和中子衍射技术精确测量了 PB 的详细结构信息。PB 是一种混合价氰化铁配位聚合物, 作为正极材料应用在超级电容器中, 具有高能量密度和长循环寿命的优点。NiCoHCF@PPy 微球的合成, 其可当做电极材料在超级电容器中, 具有高能量密度、长循环寿命的优点[44]。

2.3.7. MXene 二维层状材料

MXene 具有高密度和二维层状堆叠的结构特性, 对其进一步处理可以得到少层薄膜或褶皱的片层形貌, 并且充分利用 MXene 的功能表面, 能提高比容量; 此外通过凝胶组装法、冷冻干燥法、牺牲模板法等手段将 2D 片层加工成 3D 多孔框架将具有可调孔隙率和丰富活性位点[45], 以提高电解质离子的可及性从而更好地解决电极材料中离子和电子传输差的问题。Sun 等[46]制备了一种具有 PO 端基的 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$

电极, 每个 P 原子由三个 P-O 键和一个 P=O 悬空键连接, 与含有 -O 端基的 MXene 相比, 显著提升了载流子密度(4 倍)和电子导电性(300 K 下 12.3 倍), 该电极具有优秀的循环性能, 具备高容量和高速的储能性能。

3. 应用领域

超级电容器因其独特的优势, 成为了新型储能元件的热门研究对象。在汽车、机械、电子、通讯、医学研究、军事科技、航空航天等领域得到越来越广泛的应用, 并且具有极大的应用价值(如表 2 所示)[47]。本文主要从超级电容器的交通运输、工业应用、消费电子产品等领域展开综述。

3.1. 交通运输

超级电容器以其独特的性能优势, 在交通运输领域展现出了广泛的应用前景。高功率密度与快速充放电: 允许车辆在极短时间内完成充电, 如超级电容有轨电车能在 30 秒内充电完毕, 极大提升运营效率。低温特性优异: 在各种极端气候条件下均能稳定工作, 确保车辆在野外救援等场景中的快速响应能力。长循环寿命: 延长了设备的使用寿命, 降低了维护成本, 适合高频次使用的交通运输场景。

3.2. 工业领域

超级电容器在工业领域的应用广泛且多样, 可以作为辅助能源和备用能源, 在需要高功率瞬时能量的场景中, 如汽车启动、工业电力控制, 数据中心, 医疗设备等, 超级电容器能够迅速提供所需电能, 这些应用推动了工业领域的节能减排和智能化发展。

3.3. 消费电子产品领域

与传统电池相比, 超级电容器的电容值高达数千帕, 充电和放电速度较快, 这些都是传统电池很难到达的高度。随着科学技术的进步, 超级电容器凭借着质量轻、储能多、可循环使用的特点, 已经可以陆续代替许多电子产品中的可充电电池。例如计算机、数码相机、电子玩具等。这些产品都离不开超级电容器的驱动。现如今, 探究怎样更好的提升超级电容器的性能这一课题备受研究人员的广泛关注。

Table 2. Application fields of supercapacitors

表 2. 超级电容器的应用领域

应用领域	应用装置	应用规格	备注
车载电子	行车记录仪、音响、车载充电、手机支架、报警器、储能元件	5.5 V:1.0 F、1.5 F、2.5 F、3.0 F、5.0 F、6.0 F 5.5 V:3.0 F、5.0 F、6.0 F	-40°C~+70°C 或 85°C 小型化、长续航、高可靠性要求
智能三表、工控	水电气表、集中器、转换器、物料分选机、交通电控箱	2.7 V/3.0 V:3.3 F、5 F、7 F、10 F、15 F、25	阀门开合供电、能量转换、串联使用提高输出电压及耐压、要求高可靠性、高转换效率
消费电子	蓝牙音箱、录音笔、手提工具、智能计时器、控温器	2.7 V:2 F、3.3 F、5 F、10 F、3.8 V:10 F 5.5 V:0.22 F、0.47 F、1.0 F、2.5 F、5.0 F	电源、能源回收释放、延时断电等要求长续航、低漏电流、低自放电
医疗	B 超机、宠物医疗设备、制氧机、负离子养生仪	5.5 V:0.22 F、0.47 F、1.0 F、1.5 F	

续表

网络通信、计算机	无线通信、定位导航、 HPLC 载波模块、LTU 线路 单元、智能网关	2.7 V:10 F、15 F 3.8 V:10 F、15 F 5.5 V:0.47 F、1.5 F、 2.5 F、5.0 F	能量转换，串联使用 提高输出电压及耐 压，要求高可靠性、 高转换效率
智能家居	LED 照明、开关、家电断电 数据保护、家电时钟维护	5.5 V:0.22 F、0.33 F、0.47 F、1.0 F、1.5 F	要求长续航、低漏电 流、低自放电

4. 发展趋势

超级电容器的问世，可以说便利了很多行业。其高功率密度、电容量高、循环寿命长、绿色环保的特性非常符合科学发展的要求。为秉持着绿色环保的可持续发展理念，超级电容器的应用范围也越来越广泛。除了日常生活中不可小觑的作用，超级电容器还具有高应用价值和市场潜力，在交通、电子设备、大型机械甚至军事科技等方面都拥有强大的力量。而现在超级电容器面临的成本仍然较高、单体电压较低、漏电流大的挑战，面对这些挑战，研究者们正不余遗力地攻克这一难题。超级电容器将在储存能量、降低能源消耗、最大限度地减少碳氢化合物燃料的使用和提高性能方面表现出色。

5. 结语

虽然说超级电容器是一种具有多方面优点的绿色环保储能器件，但仍然面临着成本高、能量密度低、自放电率高、工作电压较低的挑战。而受全球经济的快速发展和环境污染的影响，众多领域都离不开超级电容器的应用。因此，如何将超级电容器的优势发挥到最大，如何提高超级电容器的电极材料和电解液的电化学性能将是下一步的重点研究对象。

基金项目

感谢广西壮族自治区大学生创新创业训练计划项目的支持(202311607024 和 202311607023)和北部湾大学引进高层次人才科研启动项目的支持(2022KYQD16)。

参考文献

- [1] Wang, L., Jiao, Y., Yao, S., Li, P., Wang, R. and Chen, G. (2019) MOF-Derived NiO/Ni Architecture Encapsulated into N-Doped Carbon Nanotubes for Advanced Asymmetric Supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6**, 1553-1560. <https://doi.org/10.1039/c9qi00274j>
- [2] Ruan, Y., Wang, C. and Jiang, J. (2016) Nanostructured Ni Compounds as Electrode Materials Towards High-Performance Electrochemical Capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 14509-14538. <https://doi.org/10.1039/c6ta05104a>
- [3] Sun, J., Xu, C. and Chen, H. (2021) A Review on the Synthesis of CuCo₂O₄-Based Electrode Materials and Their Applications in Supercapacitors. *Journal of Materiomics*, **7**, 98-126. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.07.013>
- [4] Zheng, S., Li, X., Yan, B., Hu, Q., Xu, Y., Xiao, X., et al. (2017) Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article 1602733. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602733>
- [5] Yun, Q., Li, L., Hu, Z., Lu, Q., Chen, B. and Zhang, H. (2019) Layered Transition Metal Dichalcogenide-Based Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Materials*, **32**, Article 1903826. <https://doi.org/10.1002/adma.201903826>
- [6] Zhang, X., Lu, Q., Liu, H., Li, K. and Wei, M. (2020) Nature-Inspired Design of Ni/Carbon Microspheres for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Applied Surface Science*, **528**, Article 146976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146976>
- [7] Zhao, S., Wang, Z., He, Y., Jiang, B., Harn, Y., Liu, X., et al. (2016) Interconnected Ni(HCO₃)₂ Hollow Spheres Enabled by Self-Sacrificial Templating with Enhanced Lithium Storage Properties. *ACS Energy Letters*, **2**, 111-116.

- <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00582>
- [8] Liu, M., Wang, Q., Liu, Z., Zhao, Y., Lai, X., Bi, J., *et al.* (2020) In-situ N-Doped Mnco₃ Anode Material via One-Step Solvothermal Synthesis: Doping Mechanisms and Enhanced Electrochemical Performances. *Chemical Engineering Journal*, **383**, Article 123161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123161>
- [9] Natarajan, S., Ulaganathan, M. and Aravindan, V. (2021) Building Next-Generation Supercapacitors with Battery Type Ni(OH)₂. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 15542-15585. <https://doi.org/10.1039/d1ta03262c>
- [10] Mu, Y., Wang, L., Zhao, Y., Liu, M., Zhang, W., Wu, J., *et al.* (2017) 3D Flower-Like MnCO₃ Microcrystals: Evolution Mechanisms of Morphology and Enhanced Electrochemical Performances. *Electrochimica Acta*, **251**, 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.104>
- [11] Wang, G., Yan, Z., Wang, N., Xiang, M. and Xu, Z. (2021) Nio/Ni Metal-Organic Framework Nanostructures for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 9034-9043. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01628>
- [12] Adhikari, S., Selvaraj, S., Ji, S. and Kim, D. (2020) Encapsulation of CO₃O₄ Nanocone Arrays via Ultrathin Nio for Superior Performance Asymmetric Supercapacitors. *Small*, **16**, Article 2005414. <https://doi.org/10.1002/sml.202005414>
- [13] Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009) Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chemical Society Reviews*, **38**, 2520-2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>
- [14] 孙世雄. 非对称电容器电极材料的制备及电化学电容性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [15] 朱伟伟. 膨胀石墨电极材料的制备及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2021.
- [16] 李青. 三维花状金属氧化物纳米材料的合成及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [17] Liu, S., Wei, L. and Wang, H. (2020) Review on Reliability of Supercapacitors in Energy Storage Applications. *Applied Energy*, **278**, Article 115436. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115436>
- [18] 彭辉. 聚合物基特殊结构碳纳米材料构筑新型超级电容器研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2016.
- [19] Şahin, M., Blaabjerg, F. and Sangwongwanich, A. (2022) A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies*, **15**, Article 674. <https://doi.org/10.3390/en15030674>
- [20] Lamba, P., Singh, P., Singh, P., Singh, P., Bharti, Kumar, A., *et al.* (2022) Recent Advancements in Supercapacitors Based on Different Electrode Materials: Classifications, Synthesis Methods and Comparative Performance. *Journal of Energy Storage*, **48**, Article 103871. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103871>
- [21] Pershaanaa, M., Bashir, S., Ramesh, S. and Ramesh, K. (2022) Every Bite of Supercap: A Brief Review on Construction and Enhancement of Supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, **50**, Article 104599. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104599>
- [22] Kumar, S., Saeed, G., Zhu, L., Hui, K.N., Kim, N.H. and Lee, J.H. (2021) 0D to 3D Carbon-Based Networks Combined with Pseudocapacitive Electrode Material for High Energy Density Supercapacitor: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **403**, Article 126352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126352>
- [23] Liu, Y., Shearing, P.R., He, G. and Brett, D.J.L. (2021) Supercapacitors: History, Theory, Emerging Technologies, and Applications. In: Gao, Y.-J., Song, W.X., Liu, J.L. and Bashir, S., Eds., *Advances in Sustainable Energy*, Springer International Publishing, 417-449. https://doi.org/10.1007/978-3-030-74406-9_15
- [24] 华经产业研究. 2021 年中国超级电容器行业现状、市场竞争格局及重点企业分析[EB/OL]. https://mbd.baidu.com/newspage/data/landingsuper?sid_for_share=&isBdbboxFrom=1&pageType=1&urlext=%7B%22cuid%22%3A%22_uSQi_ayS8_t8HaB0uSOila8vagNaSaWliHCi08ABiKk0qqSB%22%7D&context=%7B%22nid%22%3A%22news_10075988865649352227%22.%22sourceFrom%22%3A%22search%22%7D, 2022-09-07.
- [25] Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z. (2013) Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials*, **4**, Article 1300816. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300816>
- [26] Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y. and Ding, Y. (2009) Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science*, **19**, 291-312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>
- [27] Wei, Y.-Z., Fang, B., Iwasa, S. and Kumagai, M. (2005) A Novel Electrode Material for Electric Double-Layer Capacitors. *Journal of Power Sources*, **141**, 386-391. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.001>
- [28] Pan, Z., Lu, Z., Xu, L. and Wang, D. (2020) A Robust 2D Porous Carbon Nanoflake Cathode for High Energy-Power Density Zn-Ion Hybrid Supercapacitor Applications. *Applied Surface Science*, **510**, Article 145384. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145384>
- [29] Li, Z., Li, L., Li, Z., Liao, H. and Zhang, H. (2016) Ultrathin Carbon Gauze for High-Rate Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **222**, 990-998. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.067>

- [30] Bao, W., Yu, B., Li, W., Fan, H., Bai, J. and Ren, Z. (2015) CO₃O₄/Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotubes: An Innovative Ternary Composite with Enhanced Electrochemical Performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **647**, 873-879. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.128>
- [31] Sun, J., Wu, C., Sun, X., Hu, H., Zhi, C., Hou, L., *et al.* (2017) Recent Progresses in High-Energy-Density All Pseudo-capacitive-Electrode-Materials-Based Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 9443-9464. <https://doi.org/10.1039/c7ta00932a>
- [32] Cuentas-Gallegos, A.K., Lira-Cantú, M., Casañ-Pastor, N. and Gómez-Romero, P. (2005) Nanocomposite Hybrid Molecular Materials for Application in Solid-State Electrochemical Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, **15**, 1125-1133. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400326>
- [33] Park, J.H., Ko, J.M., Park, O.O. and Kim, D. (2002) Capacitance Properties of Graphite/Polypyrrole Composite Electrode Prepared by Chemical Polymerization of Pyrrole on Graphite Fiber. *Journal of Power Sources*, **105**, 20-25. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00915-6](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00915-6)
- [34] Zhou, K., He, Y., Xu, Q., Zhang, Q., Zhou, A., Lu, Z., *et al.* (2018) A Hydrogel of Ultrathin Pure Polyaniline Nanofibers: Oxidant-Templating Preparation and Supercapacitor Application. *ACS Nano*, **12**, 5888-5894. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02055>
- [35] Huang, H., Abbas, S.C., Deng, Q., Ni, Y., Cao, S. and Ma, X. (2021) An All-Paper, Scalable and Flexible Supercapacitor Based on Vertically Aligned Polyaniline (PANI) Nano-Dendrites@fibers. *Journal of Power Sources*, **498**, Article 229886. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229886>
- [36] Li, B., Wen, H., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G. and Chen, B. (2016) Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Advanced Materials*, **28**, 8819-8860. <https://doi.org/10.1002/adma.201601133>
- [37] Zhu, J., Shen, X., Kong, L., Zhu, G., Ji, Z., Xu, K., *et al.* (2019) MOF Derived Cop-Decorated Nitrogen-Doped Carbon Polyhedrons/Reduced Graphene Oxide Composites for High Performance Supercapacitors. *Dalton Transactions*, **48**, 10661-10668. <https://doi.org/10.1039/c9dt01629e>
- [38] Ding, S. and Wang, W. (2013) Covalent Organic Frameworks (COFs): From Design to Applications. *Chemical Society Reviews*, **42**, 548-568. <https://doi.org/10.1039/c2cs35072f>
- [39] Zhao, X., Pachfule, P. and Thomas, A. (2021) Covalent Organic Frameworks (COFs) for Electrochemical Applications. *Chemical Society Reviews*, **50**, 6871-6913. <https://doi.org/10.1039/d0cs01569e>
- [40] Côté, A.P., Benin, A.I., Ockwig, N.W., O'Keeffe, M., Matzger, A.J. and Yaghi, O.M. (2005) Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science*, **310**, 1166-1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [41] Herren, F., Fischer, P., Ludi, A. and Halg, W. (1980) Cheminform Abstract: Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, FE₄(FE(CN)₆)₃.XH₂O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. *Chemischer Informationsdienst*, **11**, 956-959. <https://doi.org/10.1002/chin.198028083>
- [42] Keggin, J.F. and Miles, F.D. (1936) Structures and Formulæ of the Prussian Blues and Related Compounds. *Nature*, **137**, 577-578. <https://doi.org/10.1038/137577a0>
- [43] Ivanov, V.D. (2019) Four Decades of Electrochemical Investigation of Prussian Blue. *Ionics*, **26**, 531-547. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03292-y>
- [44] Wu, S., Feng, Q., Zhou, S., Zhao, H., Xu, X., Su, Q., *et al.* (2021) Core-Shell Shaped Ni₂cohcF@ppy Microspheres from Prussian Blue Analogues for High Performance Asymmetric Supercapacitors. *Nanotechnology*, **32**, Article 445402. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac17c2>
- [45] Wei, Y., Zhang, P., Soomro, R.A., Zhu, Q. and Xu, B. (2021) Advances in the Synthesis of 2D Mxenes. *Advanced Materials*, **33**, Article 2103148. <https://doi.org/10.1002/adma.202103148>
- [46] Sun, B., Lu, Q., Chen, K., Zheng, W., Liao, Z., Lopatik, N., *et al.* (2022) Redox-Active Metaphosphate-Like Terminals Enable High-Capacity Mxene Anodes for Ultrafast Na-Ion Storage. *Advanced Materials*, **34**, Article 2108682. <https://doi.org/10.1002/adma.202108682>
- [47] 深圳荣乐电子. 超级电容器的应用领域有哪些? 风华超级电容器有什么特性? [EB/OL]. <http://www.rongledz.com/xingvezixun/39-369.html>, 2022-05-05.