

电极材料在柔性超级电容器中的进展

邢鑫鑫¹, 刘吉双², 朱岩¹, 郑德旭², 郭鑫¹,
吴飒建², 郭晓军¹, 张浩翔^{1*}, 刘生忠^{1,2,3*}

[1. 中国科学院大连化学物理研究所 大连清洁能源国家实验室, 辽宁 大连 116023; 2. 中核光电科技(上海)有限公司, 上海 201306; 3. 陕西师范大学 材料科学与工程学院、应用表面与胶体化学教育部重点实验室、陕西省先进能源器件重点实验室、陕西省先进能源技术工程实验室、先进能源材料研究所, 陕西 西安 710119]

摘要: 近年来, 柔性超级电容器的发展已成为电化学领域的研究热点之一。电极材料的选择和设计对提升柔性超级电容器的性能至关重要。在过去的几年中, 研究人员不断探索和开发不同的电极材料, 以满足柔性超级电容器对高能量密度、高功率密度、长循环寿命及良好柔性和可制备性的需求。该文总结了柔性超级电容器常见的电极材料的研究进展, 重点介绍高导电性的碳基材料, 高理论电容的金属氧化物, 环境友好的有机电极材料, 独特的结构和优异的电化学性的金属有机框架和新兴的二维过渡金属碳/氮化物材料在柔性超级电容器中的应用。最后提出了柔性超级电容器电极材料面临的一些挑战, 并对未来发展前景进行了展望。

关键词: 电极材料; 柔性; 超级电容器; 可穿戴

中图分类号: TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 06-1221-10

Progress of electrode materials in flexible supercapacitors

XING Xinxin¹, LIU Jishuang², ZHU Yan¹, ZHENG Dexu², GUO Xin¹, WU Sajian²,
GUO Xiaojun¹, ZHANG Haoxiang^{1*}, LIU Shengzhong^{1,2,3*}

[1. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. CNNP Optoelectronics Technology (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201306, China; 3. Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, Shaanxi Key Laboratory for Advanced Energy Devices, Shaanxi Engineering Lab for Advanced Energy Technology, Institute for Advanced Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, Shaanxi, China]

Abstract: In recent years, the development of flexible supercapacitors has become one of the research hotspots in the field of electrochemistry. The selection and design of electrode materials are critical to performance improvement of flexible supercapacitors. In the past few years, researchers have continuously explored and developed various new electrode materials to meet the needs of flexible supercapacitors with high energy density, high power density, long cycle life, and good flexibility and fabricability. In this review, the research progress of common electrode materials for flexible supercapacitors was summarized, while the application of carbon-based materials with high conductivity, metal oxides with high theoretical capacitance, environmental-friendly organic electrode materials, metal-organic frameworks with unique structures and excellent electrochemical properties, and emerging 2D transition metal carbon/nitride materials in flexible supercapacitors were mainly introduced. Finally, some challenges of electrode materials for flexible supercapacitors were presented, and the future development prospects were discussed.

收稿日期: 2024-04-17; 定用日期: 2024-06-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240310

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFE0138100); 国家自然科学基金项目 (22279140、U20A20252、U21A20102、62174103); 大连化学物理研究所创新基金项目 (DICP I202025、DICP I202032); 中科院大连清洁能源国家实验室合作基金项目 (DNL202015); 辽宁省自然科学基金项目 (2021-MS-016); 111 项目 (B1404); 榆林大学-大连清洁能源国家实验室合作基金 (YLU-DNL Fund 2022011); 知识创新工程项目 (Y261261606); 中央高校基本科研业务费专项资金 (GK202103106); 山西省科技厅项目 (20201101012)

作者简介: 邢鑫鑫 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: xingxinxin@dicp.ac.cn. 联系人: 张浩翔 (1992—), 男, 助理研究员, E-mail: haoxiangzhang@dicp.ac.cn; 刘生忠 (1963—), 男, 研究员, E-mail: szliu@dicp.ac.cn.

面积和高导电性的电极材料, 微型器件的体积能量密度为 $6.3 \text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$, 90° 弯曲 1000 次后, 仍保留 97% 以上的初始电容, 证明了柔性电子器件的高灵活性和电化学稳定性。ZOU 等^[18]以氮硼烷为三官能团前驱体, 制备了高比表面积 ($249 \text{ m}^2/\text{g}$) 和丰富 B-N 基序的多孔石墨烯气凝胶, 在 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下对其进行了不同弯曲度的纤维超级电容器 (FSC) 测试, 结果表明, 恒流充放电 (GCD) 曲线几乎重合, 功率密度在 $22.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时, FSC 仍保留 $0.038 \text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的能量密度。HAN 等^[19]报道了一种具有最佳微/中/宏观孔隙率的氮掺杂石墨烯纤维电极, 可提高纤维内部界面对电荷存储积累, 促进离子传输。器件能量密度高达 $27 \mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, 均高于其他同类型光纤器件。石墨烯作为柔性超级电容器电极材料具有优异的电导率、大比表面积和优良的机械性能等优点, 但其制备成本高、易堆积、有限的电容量和与电解质的相容性等缺点也需要在实际应用中加以考虑和解决。

1.2 碳纳米管 (CNTs)

CNTs 具有大比表面积和优良的导电性, 能提供大量的电荷存储位点。CNTs 的结构包括 SWCNTs 和多壁碳纳米管 (MWCNTs), 均具有高导电性和独特的纳米结构。当施加电压时, CNTs 电极表面会吸附电解液中的阳离子或阴离子, 这些离子在电极表面排列, 形成一个紧密的电荷分离层来存储能量^[20]。结果表明, CNTs 具有较高的杨氏模量 ($\sim 1 \text{ TPa}$)、抗拉强度 ($\sim 150 \text{ GPa}$) 和良好的导电性 ($\sim 107 \text{ S}/\text{m}$)。2017 年, SONG 等^[21]通过 HNO_3 改性来增加 CNTs 表面的含氧基团, 使 CNTs 具有亲水性, 利用 CNTs 自发沉积在电池级铜箔表面, 形成了一层黑色致密的薄膜涂层, 以自组装碳纳米管 (SA-CNT) 为电极、聚乙烯醇-磷酸 (PVA- H_3PO_4) 凝胶为电解质, 制备了柔性超薄超级电容器 (0.238 nm), 器件在 $0.39 \text{ W}/\text{cm}^3$ 功率密度下具有 $0.58 \text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$ 的能量密度, 在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 弯曲状态下, 循环伏安 (CV) 曲线几乎重合, 表明柔性器件可任意弯曲而不影响性能。重复 $0^\circ\rightarrow 180^\circ\rightarrow 0^\circ$ 过程 5000 次后仍保留 91% 的 CV 初始电容, 表明超级电容器具有良好的柔性。2018 年, LI 等^[22]提出了一种通过电化学活化和冷冻干燥来制备新型纤维 CNTs 气凝胶的简便方法, 以偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物/1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (P(VDF-HFP)/EMIMBF₄) 离子凝胶为电解质, 制备的器件工作电压可达 3 V, 具有 $27.3 \text{ W}/\text{g}$ 的功率密度和 $29.6 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的超高能量密度, 在直线电机上往复运动进行了不同程度的弯曲测试, 在不同弯曲角度下的 CV 曲线未有明显变化, 弯曲至 180° , 循环 2000 次后, FSC 的电容保持率为 92.9%, GCD 曲线无明显变化, 具有良好的机械柔韧性。2021 年,

PAUL 等^[23]采用 B 和 N 共掺杂方法, 利用 CNTs 径向生长在碳布 (CC) 衬底上, 制备的 BNCNT-CC 电极显示高柔韧性, 制备的全固态超级电容器在 $25 \text{ W}/\text{cm}^3$ 比功率下的比能量为 $741.8 \text{ mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$, 且器件的 CV 曲线形状经过 100 次弯曲也保持不变, 不同弯曲角度的电化学交流阻抗 (EIS) 曲线几乎重合, 反映了电极的高柔韧性。CNTs 作为柔性超级电容器电极材料具有优异的电导率、大比表面积和优良的机械性能等优点, 但存在制备成本高、易形成束缚、离子扩散限制和与电解质不相容性等缺点。

1.3 多孔碳材料

多孔碳材料具有作为超级电容器优选材料的许多优点。首先, 其大比表面积能增加电荷存储容量, 并提高能量密度, 成为超级电容器电极材料的理想选择。其中, 最常用的多孔碳材料是活性炭 (AC) 和介孔炭。AC 是使用最广泛的超级电容器电极材料, 具有孔结构丰富、价格低廉、环境友好、比表面积大和电化学稳定性好的特点。其表面的微孔径大多为 $2\sim 50 \text{ nm}$, 即少量的 AC 也具有巨大的比表面积, 可达 $500\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这一特性为与其他材料复合和掺杂提供了有利的框架结构。WEI 等^[24]以多孔 AC 为负极, 以石墨纳米片支撑的 CoMoS_4 (GN- CoMoS_4) 为正极, 制备了一种非对称全固体超级电容器。GN- CoMoS_4 和活性炭的多孔结构和良好稳定性使该超级电容器在 $900 \text{ W}/\text{kg}$ 时具有 $42.85 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的能量密度, 并在经过 8000 次循环后仍保持 93.2% 的超高循环稳定性。

多孔碳材料还具有多功能性, 其表面可进行多种官能团的修饰, 如氧、氮、硫等, 这些官能团能提供赝电容, 进一步提高材料的电化学性能。ZHU 等^[25]将稻草用 KOH 水溶液进行碱性预处理, 得到的黑液作为前驱体溶液, 经过高温煅烧制备了氮掺杂多孔碳 (N-BLPC)。N-BLPC 含有的含氧和含氮官能团能与 KOH 电解质相互作用, 改善了电极的润湿性, 并提供赝电容, 使该材料在 $0.5 \text{ A}/\text{g}$ 时表现出 $337 \text{ F}/\text{g}$ 的比电容。

多孔碳通常同时具有微孔、介孔和宏孔, 不同大小的孔结构可有效地提高电解液离子的传输速度和电荷存储能力。OUYANG 等^[26]以面粉和小苏打 (NaHCO_3) 的混合物为原料, 通过简单的一步热解法制备了三维分层多孔碳 (HPC)。在热解过程中, NaHCO_3 向 Na_2CO_3 转化时产生的 CO_2 气体形成宏观孔和介观孔, 同时生成的 Na_2CO_3 进一步与碳中间体在高温下反应, 最终形成微孔结构。HPC 在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 时具有 $350 \text{ F}/\text{g}$ 的高比电容和优异的电化学稳定性, 在 10000 次循环后电容保持率高达 97%。对称超级电容器具有 $27.4 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的超高能量密度, 远高于大

多数碳基超级电容器。ZHANG 等^[27]采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术, 以乙炔为碳前驱体, 在室温下制备了高孔碳纳米泡沫 (CNFs)。在 PECVD 等离子体中, 碳原子之间的三键和乙炔分子中的 C—H 键被断开, 并与其他有悬挂键的碳原子重新成键, 形成无定形的碳氢化合物结构。这些无定形碳氢化合物在等离子体中碰撞并相互结合, 形成球形的碳氢化合物纳米颗粒。真空等离子体诱导这些球形碳纳米颗粒的高活性表面相互结合, 形成了高度多孔的碳纳米颗粒网络。该材料在 1 A/g 电流密度下表现出 362.6 F/g 的高比电容, 在循环寿命测试中表现出超稳定性。

多孔碳材料原材料丰富、价格低廉, 且加工工艺相对简单, 具有成本效益, 并且大多来自生物质或工业废弃物, 具有可持续性和环保性, 有助于减少环境污染。ZHAO 等^[28]使用蚂蚁粉一步法高温煅烧, 制备了具有 N—O—S 杂原子掺杂的高表面积三维支架结构的多孔碳 (HPCs)。该法得益于蚂蚁外骨骼由几丁质组成, 几丁质是一种以韧性著称的改性多糖, 其性能优于植物表皮中的纤维素。在炭化过程中形成了三维支架结构, 蚂蚁粉中丰富的蛋白质和脂肪酸 (质量比高达 3:5) 有助于高多孔碳的生成。这种独特的元素组成提供了天然的模板和杂原子, 无需人工添加硬模板或化学物质, 形成分级多孔结构和共掺杂。其在 1 A/g 的电流密度下表现出 576 F/g 的比电容。XIE 等^[29]通过限制离子液体软模板策略加上原位 KOH 活化, 从廉价煤焦油中构建了三维互连片状多孔碳 (ISPCs)。制备的三维 ISPCs 是由大量短孔的薄碳纳米片组成, 比表面积高达 1593 m²/g。这得益于煤焦油中多环芳烃的黏性和热塑性特性。在热处理过程中, 芳烃易聚合, 可通过调整芳烃的聚合方向进一步转化为由二维碳片构成的三维碳材料。该材料在 100 A/g 时表现出 195 F/g 的良好倍率能力, 且在经过 10000 次充放电循环后仍具有良好的循环稳定性。

多孔炭材料作为目前发展较为成熟的超级电容器材料, 除了具有以上的优点外, 还有一些不可忽视的缺点, 如孔结构不均匀、导电性相对较低、制备工艺复杂、机械强度和稳定性差等, 需通过与其他材料复合、优化制备工艺和改进结构设计等方法来克服这些缺点, 以提升其在超级电容器中的性能。

2 过渡金属氧化物 (TMOs)

以上碳基框架的双层电容器由于其储存机制为物理静电吸附, 导致电极比电容相对较低, 相比之下, TMOs 不同价态之间会发生氧化还原反应, 通过化学方式储存能量^[30]。因此, 一些纳米结构的

TMOs 是柔性超级电容器的良好选择。常见的 TMOs 有 V₂O₅、MnO₂、RuO₂、Co₃O₄ 等。ZHOU 等^[31]利用 V₂O₅/聚吡咯 (V₂O₅/PI) 添加在活性炭布上, 制备的竹状超级电容器纳米材料与还原氧化石墨烯碳布 (rGO@ACC) 的负极制备的 ASC 具有 38.7 W·h/kg 的高能量密度; 不同弯曲角度下获得的 CV 曲线无明显差别, 具有优异的电化学和机械稳定性; 此外, 在 5000 次充放电循环后表现出优异的循环稳定性, 电容保持率为 91.1%。KO 等^[32]基于碳纳米管的塑料衬底制备了三维蜂窝多孔 MnO₂, 蜂窝 MnO₂/CNT 器件的最大能量密度为 7.2 W·h/kg, 功率密度高达 3.3 W/g, 当变化弯曲角度为 0°~80°时, CV 曲线呈矩形且几乎重叠。MnO₂/CNT 器件还具有足够的柔韧性和坚固性, 500 次弯曲循环后其电容保持率仍为初始的 87%, 足以承受长期和反复的弯曲。CHANG 等^[33]利用简单的水热合成法, 在高导电性的 GeP₅ 纳米片上原位引入超细的 RuO₂ 纳米颗粒, 构建了具有 0D/2D 异质结构的 GeP₅@RuO₂ 纳米复合材料, 制备的对称超级电容器能量密度高达 17.98 μW·h/cm², GeP₅@RuO₂ 微超级电容器在不同弯折半径状态下 (4~0.5 cm) CV 曲线无变化, 说明该器件在不同弯曲变形下具有良好的柔韧性。

与碳基材料相比, TMOs 具有较高的比容量, 能存储更多的电解质离子, 从而提高能量密度; 此外, 该材料具有丰富的可调控性, 可以通过调节材料的组成、晶体结构、形貌等参数来调控 TMOs 的电化学性能, 以满足不同应用的需求; TMOs 的原料过渡金属元素在地壳中相对丰富, 有利于降低制备成本。但同时缺点也比较明显, 如容量衰减过快, 在循环过程中可能会发生结构变化或溶解, 导致容量的衰减, 影响器件循环寿命; 存在体积膨胀的问题, 在充放电过程中, 部分 TMOs 会发生体积膨胀, 影响器件的性能和安全性; 部分 TMOs 的电导率较差, 可能限制了其充放电速率和功率密度; 对环境有一定的影响, 在制备和应用过程中可能产生有害废物, 对环境造成一定程度的污染。

3 有机电极材料

有机电极作为当前的热点, 具有多样化的分子结构、高理论比电容、轻量化和柔性、可加工性等优点。其中, 导电聚合物是有机电极材料中典型的代表^[34]。导电聚合物作为赝电容器的活性电极, 因其优良的导电性、电化学活性和高理论电容而受到广泛关注, 其中, 包括聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy) 和聚噻吩 (PTh) 等。PANI 被认为是最有前途的电极材料之一, 具有独特的氧化还原态和较高的理论电容。尽管 PANI 作为超级电容

器电极具有许多优点,但在实际应用中仍面临一些挑战。如 PANI 电极表现出较低的循环稳定性,随着循环次数的增加,电导率降低会导致比电容衰减;反应主要发生在材料表面,而不会扩散到材料内部,导致实际比电容远低于理论值。为了提高 PANI 电极的电化学性能,可合理设计和构建纳米结构电极,当活性材料达到纳米级尺寸时,可发生新的反应,从而提高材料的利用率。例如:SK 等^[35]通过化学氧化聚合法和生物分子维生素 C 制备了长而均匀 PANI 纳米管。维生素 C 的用量变化会影响 PANI 的形态,分子间氢键促进了棒状组装,形成了 PANI 纳米管,其电极在 0.5 mA 的电流时表现出优异的电容行为 (714.68 F/g),并具有良好的循环稳定性;MA 等^[36]通过软模板法及自组装过程的协同效应,制备了 PANI 球体、玫瑰状等多维纳米结构电极,其中, PANI 层状花纳米电极在 1.0 A/g 的电流密度下表现出最高的比电容 272 F/g。尽管这些纳米结构的 PANI 电极表现优异,但其实际应用仍受到电导率下降导致的低倍率性能以及体积变化导致的长期稳定性不足的限制。为进一步提升性能,可引入碳基体以适应结构变化并增强导电性^[37],该电极不仅因协同效应而具有高效的赝电容反应,而且由于基材的高电导率而具有更好的倍率性能,并且源自基体的优异机械性能,电极表现出超强的循环稳定性。

PPy 在超级电容器中具有巨大的潜力,具有成本低、合成简单、电导率良好 (10~50 S/cm)、热稳定性和柔韧性优异等特点。此外,不同的纳米微观结构使其在电化学性能上表现出多样性。充分利用纳米结构,可制备满足不同性能需求的超级电容器,如更高的储能容量和更好的机械稳定性。SHI 等^[38]通过简单的界面聚合法合成了具有出色弹性结构的 3D 纳米结构 PPy 水凝胶。由于其固有的高电导率和多孔互连网络,制得的 PPy 水凝胶电极在约 0.2 A/g 的电流密度下表现出 300~400 F/g 的高比电容,还可支撑 100 g 的质量而不破坏其海绵状结构,表现出卓越的机械性能。尽管 PPy 具有上述优点,但其比电容较小、循环寿命差的问题限制了其在超级电容器中的实际应用。因此,目前的研究主要集中在将 PPy 与碳材料复合,以提高其电容性能,特别是循环稳定性。此外,在 PPy 中加入多种金属氧化物以丰富电极材料的电荷存储能力,也是一个重要的研究方向。

PTh 由于其较高的导电性 (300~400 S/cm),被广泛应用于超级电容器领域。PTh 既可发生 *n* 型掺杂,也可发生 *p* 型掺杂,但作为超级电容器电极的 PTh 通常采用 *p* 型掺杂。PTh 的电学性能也与其形态结构密切相关。PATIL 等^[39]采用化学浴沉积

(CBD) 法制备了 PTh 薄膜电极,在 5 mV/s 的扫描速率下的最大比电容为 300 F/g。由 PTh 和石墨组成的不对称器件展现出优异的超级电容特性。尽管可通过改变 PTh 的结构来优化其电化学性能,但由于功率密度和比电容的快速衰减,PTh 的电化学性能仍不如 PANI 或 PPy。为了克服这些缺点,目前,通常是将 PTh 与碳材料或其他电化学活性成分 (如金属氧化物或导电聚合物) 组合起来制备电极材料。

本课题组开发了对二氨基偶氮苯 (P-Azo) 有机电极材料,有机分子中的 N=N 直接与苯环连接形成大的 π 共轭,使其具有较低的最低未占据分子轨道能级 (LUMO),有利于电子转移并增加有机分子的电导率^[40],在电流密度为 0.1 mA/cm² 时,P-Azo/MgCl₂/AC 面积比容量为 1195.88 mF/cm²,且经 80000 次弯曲循环后电容保持率为 90.7%。该柔性超级电容器和钙钛矿太阳能电池 (PSC) 耦合 (图 2a),制备的光可充电超级电容器可实现 7% 的整体能量转换效率。此外,本课题组采用三硫氰酸有机小分子电极材料,利用 C=S 活性位点实现快速充放电。制备的 TCA/AC 柔性超级电容器在电流密度为 0.1 mA/cm² 时,面积比容量为 1188.6 mF/cm²,循环 80000 次后的容量保持率为 94.2%,并测试了与太阳能电池相连的充放电曲线 (图 2b)。

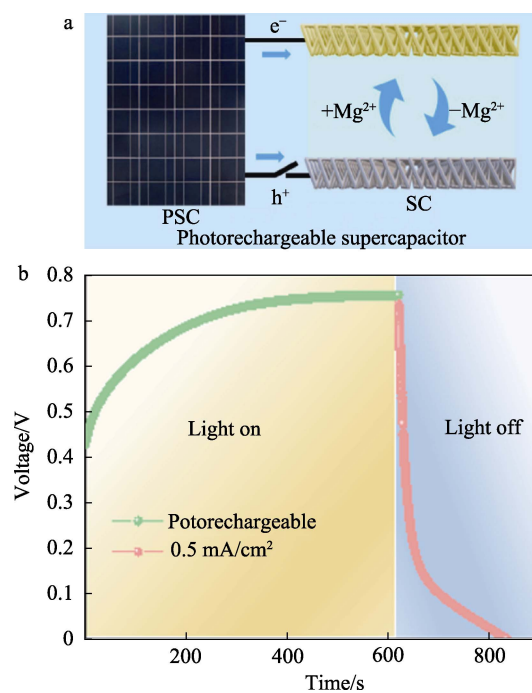


图 2 光充电超级电容器的工作原理 (a) 及其 GCD 曲线 (b)^[40]
Fig. 2 Working principle (a) and GCD curve (b) of photo-rechargeable supercapacitor^[40]

在有机电极材料领域,导电聚合物因其与金属或半导体相似的电学特性及与聚合物相关的吸引力

特性而备受关注。由于低成本、易于合成、良好的环境稳定性和高机械性能等优势,导电聚合物在超级电容器中受到了广泛关注。尽管纯导电聚合物具有许多独特的性质,但其单独作为电极活性材料并不理想^[41]。为了提高导电聚合物基超级电容器的电化学性能和稳定性,尝试与其他活性材料复合,合成二元甚至三元复合电极材料,其中,主要包括碳材料和金属氧化物。

4 金属有机框架化合物 (MOFs)

MOFs 是一类具有多孔的无机-有机杂化材料,是由有机配体、强过渡金属以及氧/氮之间的键形成的^[42-43]。这些有机配体中除了拥有丰富的碳以外,也含有磷和氮等杂原子。YAN 等^[44]利用手风琴状 Ni-MOF 电极与活性炭组装超级电容器,其最大能量密度在功率密度为 231.2 mW/cm² 时为 4.18 mW·h/cm³。即使弯曲到 180°, CV 曲线也没有明显的变化,说明超级电容器在弯曲时仍保持良好的电化学稳定性。CHENG 等^[45]利用镍金属框架 (Ni-MOF) 和 RGO 形成的球-片-球结构与聚吡啶织物电极构建了柔性器件 (AAFSC),其功率密度为 3.07 mW/cm² 时的能量密度为 7.72 mW·h/cm²。经过 1500 次充放电循环后仍有 70% 的容量保持率。KSHETRI 等^[10]报道了在高柔性和导电性的 MXene-碳纳米纤维垫 (MX-CNF) 上合理设计了钴金属有机框架 (Co-MOF) 结构。该结构与 MnO₂@Co₃O₄-PC@MX-CNF 电极制备了工作电压窗为 1.5 V 的器件 (FW-HSC),其在 832.4 W/kg 的功率密度下可提供 72.5 W·h/kg 的能量密度,具有 90.36% 的电容保持率,在不同角度 (45°、90°和 150°) 弯曲时, CV 形状几乎重合,说明器件具有良好的柔韧性。WANG 等^[46]将 (NH₄)₂S₂O₈ 和 AgNO₃ 作为 PPy 的共氧化剂,成功地在二维柱状 ZnCo-MOF 表面聚合了 PPy。然后,原位引入氧化还原剂茜素红 S (ARS),得到 ZnCo-MOF/PPy/Ag₂O (MPA) 三元复合材料。MPA/Ag₂O-4 (AgNO₃ 浓度为 4 mmol/L) 和活性炭组装的非对称超级电容器在 501.74 μW/cm² 的功率密度下,器件的能量密度达到 82.23 μW·h/cm²。此外,器件具有优异的柔韧性 (弯曲 180°后电容保持率基本不变)。YAN 等^[47]通过静电纺丝炭化共沉淀法制备了一种独立、可折叠、导电的醋酸纤维素基金属有机骨架复合材料 (Ni/Co LDH@Co/Zn NC@CDCP-N),基于该电极的非对称超级电容器 (FASC) (H-Ni/Co LDH@Co/Zn NC@CDCP-N//CDCP-N FASCs) 在 1 A/g 时,其比电容为 175.2 F/g,在高功率密度 (985.5 W/kg) 时具有优异的能量密度 (54.8 W·h/kg)。

无论怎样折叠、扭曲和滚动, CV 曲线形状基本保持不变,表明 FASC 在实际应用中具有较高的柔性和结构稳定性。JIA 等^[48]利用阳极电沉积 (AED) 法,将 [Ni₃(C₃₂H₁₆N₁₆)]_n 的酞菁基二维导电 MOF (NiPc-MOF) 在泡沫镍 (NF) 上原位生长。NiPc-MOF@NF 超级电容器的面积功率密度为 160 μW/cm²,在 0°~90°的弯曲角度下, CV 曲线没有明显变化,说明该器件能适应不同场景的应用。和大多数碳材料相似, MOFs 具有非常大的比表面积和丰富的孔隙,可提供大量的活性表面用于电荷储存,有利于电解质的渗透和电荷的传输,从而提高超级电容器的电容量; MOFs 的结构可通过选择合适的有机配体和金属离子来调控,能实现设计定制的电极材料,以满足不同应用场景的需求。但同时 MOFs 在长时间循环过程中可能发生结构破坏或溶解,导致超级电容器的循环稳定性较差,使用寿命低,且制备工艺复杂,需要精确控制反应条件和选择合适的配体,而且反应时间长,增加了制备的难度和成本;较低的电导率限制了电荷在材料中的传输速率,从而影响了超级电容器的电化学性能;一些 MOFs 材料可能在电解质中溶解,导致材料的失效和超级电容器性能的降低;甚至一些 MOFs 材料可能在高温下发生热分解或失去结构稳定性,限制了其在高温环境下的应用,要获得高性能的 MOFs 电极材料,需要在材料设计和制备工艺等方面进行持续的改进和研究。

5 二维材料 MXene

新兴的二维材料 MXene 因其优异的电子导电性、丰富的表面基团、良好的机械性能而被广泛应用于储能设备^[49-50]。LIU 等^[51]采用绿色、高离子导电性、耐低温的 MSA/PVA 水凝胶作为电解质,使甲磺酸 (MSA) /PVA 离子预插在 Ti₃C₂T_x 层中,形成多孔褶皱电极,降低了 MXene 的堆积效应,柔性器件在功率密度为 497 μW/cm² 时面积能量密度达到 239 μW·h/cm²,在弯曲不同角度 (0°~80°) 时, CV 几乎保持不变。而且,在 0°~90°弯曲 1000 次测试中, CV 曲线基本保持不变,具有良好的灵活性。PATHAK 等^[52]设计了一种 Ti₃C₂T_x MXene 取向中空碳纤维 (MX/HCF),在 MX/HCF 上生长钒掺杂磷化钴纳米棒阵列,制得了复合材料 V-CoP@MX/HCF, V 掺杂调节了导电和柔性 MX/HCF 上生长的 CoP 纳米棒的表面结构和电子环境。以该电极为正极、Co-CNT@CNF 为负极,组装了柔性超级电容器 (V-CoP@MX/HCF//Co-CNT@CNF),该器件在 800.12 W/kg 时具有高能量密度 (功率密度 72.4 W·h/kg),在 0°、60°、90°和 120°弯曲条件下, CV 曲线变化不明显。LIU

等^[53]使用 $K_4Fe(CN)_6$ 作为氧化还原添加剂, 与 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 凝胶电解质制备了指尖交叉 Zn^{2+} 杂化微型超级电容器 (MSCs), 在功率密度为 $6.85 W/cm^3$ 时的最高能量密度为 $494.65 mW \cdot h/cm^3$, 在 $0^\circ \sim 150^\circ$ 弯曲 1000 次后, 仍具有几乎恒定的体积电容, 表明器件具有优异的柔韧性。DING 等^[54]提出了一种壳聚糖 (Chitosan) 诱导自组装策略, 将 MXene 构建成具有三维有序和多孔结构的柔性 $Ti_3C_2T_x@Chitosan$ 薄膜, 组装的柔性对称超级电容器可获得 $143.2 \mu W \cdot h/cm^2$ 的超高功率密度, CV 曲线在不同的弯曲角度和时间下表现出良好的一致性, 具有理想的柔韧性。ZHOU 等^[55]使用 MXene 纳米片和纤维素纳米纤维通过聚乙烯亚胺诱导的静电自组装策略分层组装成高性能复合薄膜, 其具有更高的机械强度、导电性和高柔韧性。

本课题组利用对苯二异氰酸酯将 $Ti_3C_2T_x$ 与 1-羟基萘醌 (HA) 或 1-氨基-4-溴萘醌-2-磺酸钠 (ABS) 进行共价交联, 制备了有机-无机杂化电极, $Ti_3C_2T_x$ -ABS//AC 在 $0.25 mA/cm^2$ 电流密度下的面积比容量为 $1686.7 mF/cm^2$, 并测量了不同光强下超级电容器光充电的 GCD 曲线 (图 3a), 该可充电的超级电容器可作为自供电设备, 与手机、汽车等结合 (图 3b)^[56]。在此基础上, 为提高有机分子在 MXene 上的负载量, 使用低 LUMO 能级窄带隙和多个活性位点的硫基分子, 通过静电吸附原位聚合将其接枝到 MXene 上。利用活性炭和聚丙烯酰胺制备的超级电容器在电流密度为 $1 mA/cm^2$ 下, 可获得 $3183.1 mF/cm^2$ 面积比容量, 在弯曲角度为 $0^\circ \sim 150^\circ$ 时具有 100%~109% 的高电容保持率, 与太阳能电池相连, 可得到不同电流密度下的充放电曲线 (图 3c)^[57]。图 3d 为本课题组在大连河口科技园的光电储一体电池示范装置。

和石墨烯类似, MXene 具有优异的电导率, 在超级电容器中可实现高效的电荷传输, 从而提高电容器的性能; 表面含有的丰富官能团使其具有优异的表面化学活性和可调性, 有利于表面修饰以改善其电化学性能; 此外, MXene 具有大量的表面活性位点和大比表面积, 有利于电荷的吸附和储存, 提高了电容器的能量密度; 较好的机械柔韧性可用于制备柔性超级电容器, 适用于柔性电子设备和可穿戴设备等领域。但 MXene 对水分敏感, 在潮湿环境中容易发生水解反应, 导致其电化学性能的不稳定性, 因此, 需要采取措施保护其表面免受水分的影响; 尽管 MXene 的制备方法逐渐成熟, 但其制备过程中仍需要采用一定的技术和设备, 导致制备成本相对较高, 且研究尚处初级阶段, 相对于传统的电极材料, MXene 作为超级电容器电极材料的研究还

处于相对初级的阶段, 需要进一步深入研究其性能和应用。

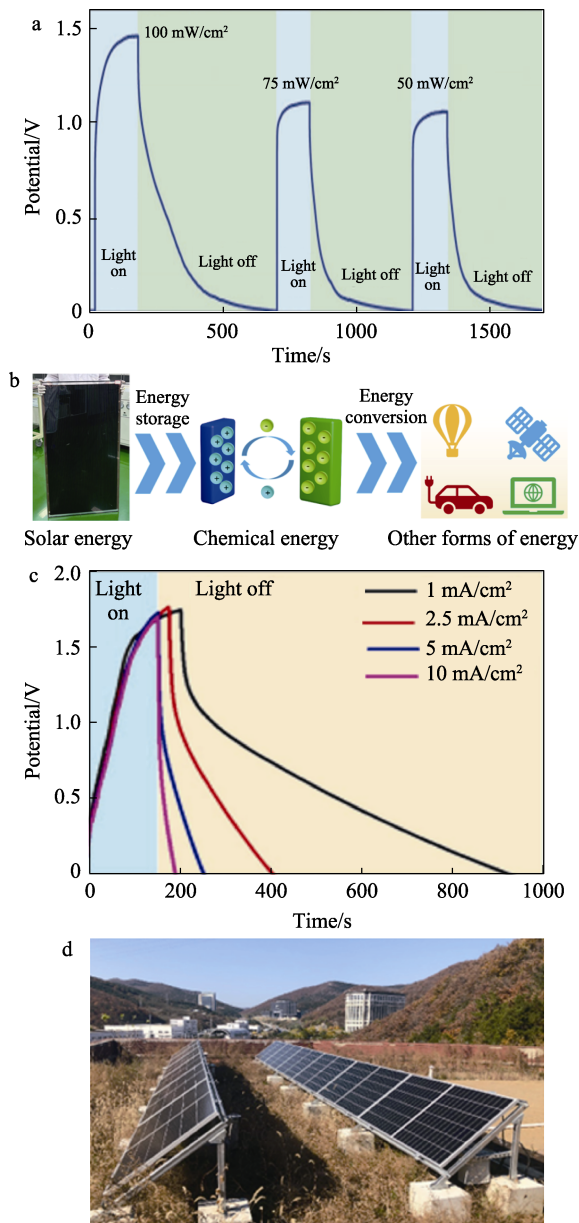


图 3 光可充电超级电容器在不同光强条件下的 GCD 曲线 (a) 及其应用 (b)^[56]; 光充电超级电容器的 GCD 曲线 (c) 及光电储一体电池示范装置 (d)^[57]

Fig. 3 GCD curves under different light intensities (a) and applications (b) of photo-charging supercapacitor^[56]; GCD curves (c) of photorechargeable supercapacitor and photoelectric storage integrated battery demonstration device (d)^[57]

6 结束语与展望

柔性电极材料是柔性超级电容器的核心组成部分。早期的双电层电极材料因其高电导率、低成本和可调节的孔结构而备受青睐, 但其储存机制限制了其容量和能量密度。因此, 近年来, 赝电容材料的应用更加广泛。TMOs 具有丰富的可调控性和来

源、制备成本低、容量高等优点,但容量衰减较快,在循环过程中可能会发生结构变化或溶解,影响器件循环寿命;有机电极材料具有丰富的孔隙结构和大比表面积,有利于电解质的渗透和电荷的存储,从而提高了超级电容器的比容量和能量密度,但其循环稳定性较差,可能在长时间循环过程中发生分解、溶解或结构破坏,影响使用寿命;MOFs 具有大比表面积和丰富的孔隙结构,有利于电解质的渗透和电荷的传输,但在长时间循环过程中可能发生结构破坏或溶解,导致循环稳定性较差,使用寿命低;MXene 具有优异的电导率、丰富的官能团和活性位点、良好的机械柔韧性,适用于制备柔性超级电容器,在柔性电子设备和可穿戴设备等领域有广泛应用前景,但 MXene 对水分敏感,易受氧化等问题影响,相关研究还处于相对初级阶段,需要进一步深入研究其性能和应用。上述单一的电极材料难以满足柔性超级电容器的需求,因此,寻找低成本且工艺简单的复合材料对开发高电化学性能的柔性电极材料尤为重要。

尽管电极材料在柔性超级电容器中的研究已取得显著的进展,但仍面临以下的挑战:(1) 提高能量密度。当前,柔性超级电容器在能量密度方面面临着挑战。虽然碳基材料等一些电极材料具有优异的电化学性能,但其能量密度仍有限。因此,如何提高柔性超级电容器的能量密度,以满足各种应用场景下对高能量密度的需求,是当前研究的重要课题之一;(2) 改善循环稳定性。在实际应用中,超级电容器需要经受数千次的充放电循环,而目前柔性超级电容器的循环寿命仍有限。因此,需要寻找稳定的电极材料和合适的电解质,以提高柔性超级电容器的循环稳定性,并延长其使用寿命;(3) 优化柔性设计。柔性超级电容器通常用于可弯曲、可穿戴的设备中,其柔性设计也是一个重要挑战。电极材料需要具有良好的柔性和可塑性,以适应不同形状和应用场景。同时,柔性设计还需要考虑到电容器在不同形变下的电性能表现,以确保其在实际使用中的稳定性和可靠性;(4) 降低成本。柔性超级电容器的制备工艺复杂,材料成本较高,限制了其大规模商业化应用。

柔性超级电容器是一项前瞻性的研究,国外在材料的结构设计和器件性能优化上有深入探索。一些发达国家已实现部分柔性超级电容器材料和器件的商业化,技术成熟度和市场应用相对较高。中国在石墨烯、导电聚合物和复合材料方面也有较多的研究,取得了一些重要成果。但在新型材料如 MXene 和高性能复合材料的研究上还有一定差距;此外,中国在实验室研究成果向产业化转化方面仍需加

强,在高附加值产品的开发和高端市场的开拓方面还需进一步努力,特别是在大规模生产和市场应用方面的技术成熟度有待提高。因此,中国首先需要重点支持新型电极材料的基础研究,特别是在 MXene、MOFs 和新型导电聚合物等领域进行深入探索。在材料开发的同时,注重柔性超级电容器整体结构和器件设计,提升器件的综合性能;其次,加快成果转化和产业化应用,建立从基础研究到产业化的全链条技术转移机制,推动实验室研究成果向实际应用转化。积极开拓柔性超级电容器在可穿戴电子、智能医疗和柔性传感器等领域的应用,满足多样化的市场需求。提高大规模生产技术的成熟度,解决材料制备中的一致性和稳定性问题,降低生产成本;中国具有丰富的自然资源,应制定有针对性的产业政策,鼓励企业在柔性超级电容器领域的投入和研发,并提供财政和政策支持。

参考文献:

- [1] WANG G. Theoretical prediction of the intrinsic half-metallicity in surface-oxygen-passivated Cr₂N MXene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(33): 18850-18857.
- [2] KUMAR N, GHOSH S, THARKUR D, *et al.* Recent advancements in zero-to three-dimensional carbon networks with a two-dimensional electrode material for high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale Advances*, 2023, 5(12): 3146-3176.
- [3] ZHAO W W, JIANG M Y, WANG W K, *et al.* Flexible transparent supercapacitors: Materials and devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2009136.
- [4] CHEN J C, WANG Y M, CAO J Y, *et al.* Pulsed electrochemical fabrication of graphene/polypyrrole composite gel films for high performance and flexible supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 361: 137036.
- [5] XUE Q, SUN J F, HUANG Y, *et al.* Recent progress on flexible and wearable supercapacitors[J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701827.
- [6] ZHONG M Z, ZHANG M, LI X F. Carbon nanomaterials and their composites for supercapacitors[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(5): 950-985.
- [7] SHAHEEN I, HUSSAIN I, ZHRRA T, *et al.* Recent advancements in metal oxides for energy storage materials: Design, classification, and electrodes configuration of supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108719.
- [8] WANG Z R, JIANG H Y, ZHANG Y C, *et al.* Application of 2D MXene in organic electrode materials for rechargeable batteries: Recent progress and perspectives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12): 2210184.
- [9] ERCARIKCI E, DAGCI K K, TOPCU E. Three-dimensional ZnCo-MOF modified graphene sponge: Flexible electrode material for symmetric supercapacitor[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(3): 1735-1745.
- [10] KSHETRI T, KHUMUJAM D D, SINGH T I, *et al.* Co-MOF@MXene-carbon nanofiber-based freestanding electrodes for a flexible and wearable quasi-solid-state supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135338.
- [11] MRLAKI M, VARMA R S. Wetting of MXenes and beyond[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 116.
- [12] LIU L Y, ZSCHIESCHE H, ANTONIETTI M, *et al.* Tuning the surface chemistry of MXene to improve energy storage: Example of

- nitrification by salt melt[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 13(2): 2202709.
- [13] KUMAR R, JOANNI E, SAHOO S, *et al.* An overview of recent progress in nanostructured carbon-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials[J]. *Carbon*, 2022, 193: 298-338.
- [14] HUANG L, SANTIAGO D, LOYSELLE P, *et al.* Graphene-based nanomaterials for flexible and wearable supercapacitors[J]. *Small*, 2018, 14(43): 51627275.
- [15] TAMANG S, RAI S, BHUJEL R, *et al.* A concise review on GO, rGO and metal oxide/rGO composites: Fabrication and their supercapacitor and catalytic applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169588.
- [16] KWON S R, HARRIS J, ZHOU T Y, *et al.* Mechanically strong graphene/aramid nanofiber composite electrodes for structural energy and power[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 6682-6690.
- [17] YU D S, GOH K, WANG H, *et al.* Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube-graphene fibres for capacitive energy storage[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(7): 555-562.
- [18] ZOU X X, WU D P, MU Y F, *et al.* Boron and nitrogen co-doped holey graphene aerogels with rich B-N motifs for flexible supercapacitors[J]. *Carbon*, 2020, 159: 94-101.
- [19] HAN F, JING W X, WU Q, *et al.* Nitrogen-doped graphene fiber electrodes with optimal micro-/meso-/macro-porosity ratios for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 520: 230866.
- [20] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(4): 571-581.
- [21] SONG L, CAO X B, LI L, *et al.* General method for large-area films of carbon nanomaterials and application of a self-assembled carbon nanotube film as a high-performance electrode material for an all-solid-state supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(21): 1700474.
- [22] LI Y, KANG Z, YAN X Q, *et al.* A three-dimensional reticulate CNT-aerogel for a high mechanical flexibility fiber supercapacitor[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(19): 9360-9368.
- [23] PAUL R, ROY A K. B, N-codoped CNT based nanoporous brushes for all-solid-state flexible supercapacitors at elevated temperatures[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 365: 137345.
- [24] WEI M, WANG C, YAO Y B, *et al.* Toward high-performance all-solid-state supercapacitors using facilely fabricated graphite nanosheet-supported CoMoS₄ as electrode material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 891-900.
- [25] ZHU L F, SHEN F, SMITH R L, *et al.* Black liquor-derived porous carbons from rice straw for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 770-777.
- [26] OUYANG T, ZHANG T Y, WANG H Z, *et al.* High-throughput fabrication of porous carbon by chemical foaming strategy for high performance supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 459-468.
- [27] ZHANG T F, XIA Q X, WAN Z X, *et al.* Highly porous carbon nanofoams synthesized from gas-phase plasma for symmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1310-1319.
- [28] ZHAO G Y, CHEN C, YU D F, *et al.* One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 547-555.
- [29] XIE X Y, HE X J, ZHANG H F, *et al.* Interconnected sheet-like porous carbons from coal tar by a confined soft-template strategy for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 49-56.
- [30] DELBARI S A, GHADIMI L S, HADI R, *et al.* Transition metal oxide-based electrode materials for flexible supercapacitors: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 158281.
- [31] ZHOU X, CHEN Q, WANG A Q, *et al.* Bamboo-like composites of V₂O₅/polyindole and activated carbon cloth as electrodes for all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3776-3783.
- [32] KO W Y, CHEN Y F, LU K M, *et al.* Porous honeycomb structures formed from interconnected MnO₂ sheets on CNT-coated substrates for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 18887.
- [33] CHANG Y K, LI P H, LI L, *et al.* *In situ* grown ultrafine RuO₂ nanoparticles on GeP₅ nanosheets as the electrode material for flexible planar micro-supercapacitors with high specific capacitance and cyclability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40): 47560-47571.
- [34] XIAO J, HUANG Y, MA Y W, *et al.* Organic active materials in rechargeable batteries: Recent advances and prospects[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 103046.
- [35] SK M M, YUE C Y. Synthesis of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior of vitamin C: A mechanistic study and application in electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8): 2830-2838.
- [36] MA Y, HOU C P, ZHANG H, *et al.* Morphology-dependent electrochemical supercapacitors in multi-dimensional polyaniline nanostructures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14041-14052.
- [37] LIU P B, YAN J, GUANG Z X, *et al.* Recent advancements of polyaniline-based nanocomposites for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 424: 108-130.
- [38] SHI Y, PAN L J, LIU B R, *et al.* Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as high-performance, flexible supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(17): 6086-6091.
- [39] PATIL B H, PATIL S J, LOKHANDE C D. Electrochemical characterization of chemically synthesized polythiophene thin films: Performance of asymmetric supercapacitor device[J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(9): 2023-2032.
- [40] ZHANG H X, DU M Y, XING X X, *et al.* An azo-based electrode for all-around high-performance flexible supercapacitors[J]. *Small Science*, 2023, 3(5): 2200101.
- [41] MENG Q F, CAI K F, CHEN Y X, *et al.* Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 268-285.
- [42] KHALIL I E, FONSECA J, REITHOFER M R, *et al.* Tackling orientation of metal-organic frameworks (MOFs): The quest to enhance MOF performance[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 481: 215043.
- [43] ZHAO T J, WU H Y, WEN X H, *et al.* Recent advances in MOFs/MOF derived nanomaterials toward high-efficiency aqueous zinc ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 468: 214642.
- [44] YAN Y, GU P, ZHENG S S, *et al.* Facile synthesis of an accordion-like Ni-MOF superstructure for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 19078-19085.
- [45] CHENG C, XU J T, GAO W, *et al.* Preparation of flexible supercapacitor with RGO/Ni-MOF film on Ni-coated polyester fabric[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 23-31.
- [46] WANG Q L, HAN C X, TANG G X, *et al.* Preparation of ZnCo-MOF/PPy/Ag₂O ternary composites for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 931: 167510.
- [47] YAN C X, WEI J, GUAN J, *et al.* Highly foldable and free-standing supercapacitor based on hierarchical and hollow MOF-anchored cellulose acetate carbon nanofibers[J]. *Carbon*, 2023, 213: 118187.

- [48] JIA H X, LU S, RA SHIN S H, *et al.* *In situ* anodic electrodeposition of two-dimensional conductive metal-organic framework@nickel foam for high-performance flexible supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 526: 231163.
- [49] ZHU Y Y, WANG S, MA J X, *et al.* Recent status and future perspectives of 2D MXene for micro-supercapacitors and micro-batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 500-526.
- [50] MAN Q Y, AN Y L, SHEN H T, *et al.* MXenes and their derivatives for advanced solid-state energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(41): 2303668.
- [51] LIU C F, WU H Y, WANG X T, *et al.* Flexible solid-state supercapacitor integrated by methanesulfonic acid/polyvinyl acetate hydrogel and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 164-171.
- [52] PATHAK I, DAHAL B, ACHARYA D, *et al.* Integrating V-doped CoP on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-incorporated hollow carbon nanofibers as a freestanding positrode and MOF-derived carbon nanotube negatrode for flexible supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146351.
- [53] LIU W J, HU C Q, LI L, *et al.* Capacitance-enhanced microsupercapacitors with a redox electrolyte additive for an all-MXene-based flexible self-powered integrated photodetecting system[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(14): 7387-7394.
- [54] DING Y, LIU Y Q, SUN X Y, *et al.* Three-dimensional ordered and porous $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @Chitosan film enabled by self-assembly strategy for high-rate pseudocapacitive energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136255.
- [55] ZHOU G Q, WANG X, WAN T, *et al.* Electrostatic self-assembly of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/cellulose nanofiber composite films for wearable supercapacitor and joule heater[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): e12454.
- [56] ZHANG H X, WANG L, XING X X, *et al.* High-energy-density supercapacitors based on high-areal-specific-capacity $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and a redox-active organic-molecule hybrid electrode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(48): 2208403.
- [57] ZHANG H X, FARHADI B, WANG K, *et al.* Electrostatically anchored MXene-thionine hybrid electrodes for a flexible supercapacitor to attain exceptional performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147293.

(上接第 1173 页)

- [67] WANG S Z, WANG J L. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 350-358.
- [68] DAI C M, ZHANG J B, GAO M T, *et al.* Effects of functional group loss on biochar activated persulfate *in-situ* remediation of phenol pollution in groundwater and its countermeasures[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 341: 118076.
- [69] SHAHZAD A, ALI J, IFTHIKAR J, *et al.* Non-radical PMS activation by the nanohybrid material with periodic confinement of reduced graphene oxide (rGO) and Cu hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122316.
- [70] ZHENG Q L, GUO J H, REN X H, *et al.* Singlet oxygen triggered by carbon doped boron nitride nanosheets for enhanced removal of tetracycline by peroxymonosulfate activation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110863.
- [71] LI X, JIA Y, ZHOU M H, *et al.* High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts *via* persulfate activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122764.
- [72] LIU S Q, ZHANG Z C, HUANG F, *et al.* Carbonized polyaniline activated peroxymonosulfate (PMS) for phenol degradation: Role of PMS adsorption and singlet oxygen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119921.
- [73] LIU X Y, HUANG F, YU Y, *et al.* Ofloxacin degradation over Cu-Ce type carbon catalysts by the microwave assisted persulfate process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 149-159.
- [74] ZHAO S, LIU J B, MIAO D, *et al.* Activation of persulfate for the degradation of ethyl-parathion in soil: Combined effects of microwave with biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119930.
- [75] SAMY M, KUMI A, SALAMA E, *et al.* Heterogeneous activation of persulfate by a novel nano-magnetite/ZnO/activated carbon nanohybrid for carbofuran degradation: Toxicity assessment, water matrices, degradation mechanism and radical and non-radical pathways[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 169: 337-351.
- [76] HAYATI F, MORADI S, SAEI S, *et al.* A novel, Z-scheme ZnO@AC@FeO photocatalyst, suitable for the intensification of photo-mediated peroxymonosulfate activation: Performance, reactivity and bisphenol A degradation pathways[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115851.
- [77] DIAO Z H, DONG F X, YAN L, *et al.* Synergistic oxidation of bisphenol A in a heterogeneous ultrasound-enhanced sludge biochar catalyst/persulfate process: Reactivity and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121385.
- [78] LIU F Z, YI P, WANG X, *et al.* Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 181-187.
- [79] LIU S, HASSAN S, DING H J, *et al.* Removal of sulfamethoxazole in water by electro-enhanced Co^{2+} /peroxydisulfate system with activated carbon fiber-cathode[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125664.
- [80] WANG M, KANG J, LI S Y, *et al.* Electro-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulfate by $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation for tetracycline degradation and its mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436: 135278.
- [81] YANG J (杨娟), ZHANG X B (张先炳), DING Z X (丁昭霞), *et al.* Synergetic degradation efficiency of humic acid by microwave/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /granular activated carbon[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2018, 44(1): 55-60.
- [82] VINOTH R, KARTHIK P, DEVAN K, *et al.* TiO_2 -NiO *p-n* nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity under diffused sunlight[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 655-663.
- [83] FARHADI S, SIADATNASAB F. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ nanocomposite: Preparation, characterisation, and application in sonocatalytic degradation of organic dye pollutants[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(9): 1487-1495.