



# CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料的制备及其电化学性能

杨天鹏, 谢宇, 金达莱, 郭绍义

(浙江理工大学, a.机械与自动控制学院; b.材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 采用一步水热法, 以活性炭纤维棉织物(CNW)为基底, 表面负载棒状  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ), 制备 CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料。通过 X 射线衍射仪、X 射线能量色散谱仪、场发射扫描电子显微镜等仪器表征样品的物相及形貌, 通过电化学工作站进行电化学性能测试。结果表明: 样品物相纯净, 为棒状阵列形貌, 棒的直径约为 400 nm; 当 CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, 其放电比电容为 1121.9 F/g, 经 1000 次恒电流循环充放电后仅衰减 14.9%, 电化学性能表现良好。

**关键词:** 水热法; 活性炭纤维;  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ); 复合材料; 电化学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)03-0195-07

## Preparation of CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) composite and its electrochemical performance

YANG Tianpeng, XIE Yu, JIN Dalai, GUO Shaoyi

(a. Faculty of Mechanical Engineering & Automation, b. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) composite was prepared with one-step hydrothermal method by using carbon network (CNW) as the substrate and loading a rod-shaped  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) on the surface. The phase and morphology of the samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray energy dispersive spectrometer and field emission scanning electron microscopy. The electrochemical performance of the samples was tested by the electrochemical workstation. The results show that the sample is of a rod-like array crystal structure and its product is pure, with the rod diameter of about 400 nm. The CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) composite material had a discharge specific capacitance of 1121.9 F/g at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and it was only attenuated by 14.9% after 1000 cycles of constant current cycling. Hence, the electrochemical performance is good.

**Key words:** hydrothermal method; carbon network;  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ); composite material; electrochemical performance

收稿日期: 2019-09-02 网络出版日期: 2019-12-03

基金项目: 浙江省公益技术研究项目(GF20E020007); 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室、浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室(浙江理工大学)开放基金(2019004)

作者简介: 杨天鹏(1993-), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要从事电极材料方面的研究。

通信作者: 金达莱, E-mail: jindl@zstu.edu.cn

## 0 引言

当今工业社会快速发展,化石燃料的消耗量不断增加,这将导致严重的能源危机和环境污染,而解决该问题的关键就是发展绿色能源以及开发新型储能器件<sup>[1-3]</sup>。超级电容器(SCs)<sup>[4]</sup>作为一种新型储能元件,凭借其优异的充放电效率、高功率密度<sup>[5]</sup>、较长使用寿命以及较广工作温度范围等优点,受到广泛的研究与关注<sup>[6-8]</sup>,在新能源领域有较好的应用前景。超级电容器根据其工作原理的不同,主要可分为两种类型<sup>[9-11]</sup>。第一种是双电层电容器,其工作原理是利用形成于电极材料与电解质界面处的双电层来存储能量;第二种是赝电容器,是基于电化学欠电位沉积或氧化还原法拉第过程的电容器。赝电容器不仅具有双电层结构能够储存能量,而且其电极能够与电解液中的离子发生氧化还原反应也能储存能量。因此理论上赝电容器具有更高的能量密度和功率密度<sup>[12-13]</sup>。

超级电容器的性能关键取决于电极材料,过渡金属磷化物是一类新开发的超级电容器电极材料,近年来逐渐引起人们的关注<sup>[14]</sup>。Jin等<sup>[15]</sup>报道,通过对石墨烯改性后的 $\text{Ni}_2\text{P}$ 纳米粒子表现出具有高能量密度以及循环稳定性。Hu等<sup>[16]</sup>通过合成 $\text{CoP}$ 纳米颗粒用作超级电容器的电极材料,在电流密度为 $1\text{ A/g}$ 下比电容为 $447.5\text{ F/g}$ 。为了进一步提高超级电容器的电化学性能,考虑到由于化学成分的复杂性及其协同效应,已有研究人员开始关注双金属磷化物电极材料的开发<sup>[17]</sup>。Liang等<sup>[18]</sup>的研究表明,相对于单金属磷化物 $\text{CoP}$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}$ , $\text{NiCoP}$ 表现出更好的电化学活性及循环稳定性。Xu等<sup>[19]</sup>和Zhu等<sup>[20]</sup>的研究结果显示,由 $\text{NiCoP}$ 纳米阵列所制备的电极具有优异的赝电容性能,在 $1\text{ A/g}$ 的电流密度下具有 $1125\text{ C/g}$ ( $312\text{ mAh/g}$ )的高比容量,在电流密度为 $10\text{ A/g}$ 时比电容为 $808\text{ C/g}$ ( $224\text{ mAh/g}$ ),2000次循环后比电容保持率为 $71.8\%$ 。Zhang等<sup>[21]</sup>报道了基于核壳结构的 $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6\text{-Co}_3\text{O}_4$ 复合材料制备的柔性固态不对称超级电容器,在 $0.5\text{ mA/cm}^2$ 下显现出 $1.84\text{ F/cm}^2$ 的高比电容,3000次循环后仅有 $1.3\%$ 的衰减,具有出色的循环稳定性。由此可知,过渡金属的羟基亚磷酸盐也具有超级电容器电极材料的赝电容特性,因此逐渐成为研制超级电容器电极材料新的研究方向。其中,结晶微孔过渡金属的羟基亚磷酸盐 $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $\text{M}=\text{Zn},\text{Co},\text{Ni}$ )引起研究人员的兴趣。Marcos等<sup>[22]</sup>首先系统研究了

$\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $\text{M}=\text{Zn},\text{Co},\text{Ni}$ )的合成,得到丰富的材料结构。目前随着研究的不断深入,过渡金属磷酸盐和过渡金属羟基亚磷酸盐以其优异的性能表现,已在各个领域展现出广泛的应用潜力。

本文研究了 $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $\text{M}=\text{Ni}+\text{Co}$ )的形貌调控及其电化学性能,采用温和的水热法,一步合成活性炭纤维表面负载双金属羟基亚磷酸盐 $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $\text{M}=\text{Ni}+\text{Co}$ ),得到复合材料 $\text{CNW/M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $\text{M}=\text{Ni}+\text{Co}$ ),并对其进行物相表征分析及电化学性能测试,以期得到具有优异性能表现的新型复合电极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

次磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基乙酰胺( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),分析纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司;氟化钠( $\text{NaF}$ ),分析纯,购自北京化工厂;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ),分析纯,购自安徽安特食品股份有限公司;去离子水(电导率低于 $5\text{ }\mu\text{S/cm}$ ),实验室自制;平纹组织棉织物,当地市场购买。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 活性炭纤维网状体(CNW)的制备

将所购买市售棉织物清洗干净, $65\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下浸泡于 $1\text{ mol/L}$ 的 $\text{NaF}$ 溶液中 $2\text{ h}$ ,取出冲洗表面 $\text{NaF}$ 溶液后将棉织物置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下烘干 $6\text{ h}$ 。然后将预处理的棉织物在高纯氩气的保护下于管式炉内进行高温碳化,升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ ,由室温升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时保温 $30\text{ min}$ ,然后继续升温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 $1\text{ h}$ 。待保温结束,管式炉冷却至室温后,将高温碳化后的棉织物取出,经无水乙醇冲洗表面残留物,再由去离子水彻底清洗数次后,干燥后制得活性炭纤维网状体(CNW)<sup>[23]</sup>。

#### 1.2.2 复合材料的制备

采用一步水热法制备 $\text{CNW/M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ( $\text{M}=\text{Ni}+\text{Co}$ )复合材料。将 $0.001\text{ mol}$ 六水合硝酸镍、 $0.001\text{ mol}$ 六水合硝酸钴、 $0.002\text{ mol}$ 次磷酸钠溶解于 $10\text{ mL}$ 去离子水,经 $5\text{ min}$ 搅拌后,将 $10\text{ mL}$  $\text{N,N-二甲基乙酰胺}$ 加入到上述溶液并继续搅拌 $15\text{ min}$ ,待溶液混合均匀后转入 $25\text{ mL}$ 不锈钢反应釜,并且向其中加入一片经预清洁并干燥的CNW。随后将不锈钢反应釜静置 $2\text{ h}$ 待CNW被溶

液彻底浸润后,置于 160 ℃ 条件下保温 14 h,保温结束反应釜冷却至室温后取出样品,用无水乙醇多次冲洗表面去除残留,经去离子水浸泡、清洗,再于 65 ℃ 条件下干燥 10 h 后,制备得到 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)复合材料。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 结构表征

样品的物相通过 X 射线衍射仪进行表征分析,仪器型号为美国 Bruker D8,测试参数:铜靶 Cu-K<sub>α</sub>, λ=0.154178 nm,扫描速度为 4°/min,其中 CNW 的扫描范围为 20°~80°,Ni<sub>x</sub>Co<sub>(11-x)</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> 的扫描范围为 20°~70°。通过 X 射线能量色散谱仪(型号为 INCK Energy 200)分析样品元素分布,配合场发射扫描电镜(SEM,型号为 ULTRA55)使用,工作电压设置为 15 kV。样品的表面形貌通过场发射扫描电镜进行观察,仪器型号为日立公司 S-4800,加速电压设置为 10 kV。

#### 1.3.2 电化学性能测试

复合材料的电化学性能通过循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)、恒电流充放电法(Galvanostatic charge/discharge, GCD)以及交流阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)进行测试,所用电化学工作站为上海辰华仪器有限公司的 CHI660C 型。测试过程采用三电极体系,复合材料(2.0 cm×1.0 cm)作为工作电极,选 Ag/AgCl 电极为参比电极,铂片电极为对电极,2 mol/L 浓度的 KOH 溶液作为电解液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相表征

图 1(a)是 CNW 的 XRD 图谱。从图 1(a)中可知,在衍射角 2θ 为 24°、44°附近分别出现的一个较宽的衍射峰,与石墨晶体的标准图谱基本吻合<sup>[24]</sup>,分别对应于 002、110 晶面,说明材料具有石墨的晶型结构<sup>[25]</sup>。图 1(b)为复合材料 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)的 XRD 图谱和 Ni<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>、Co<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> 的标准图谱对比,由图可知,在 2θ 为 14.1°、19.5°、24.1°、28.2°、32.8°、34.9°、37.1°、40.5°出现的衍射峰,分别与 Ni<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(JCPDS NO. 81-1065)、Co<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(JCPDS NO. 81-1064)的特征衍射峰基本一致。此外没有发现其他的磷酸盐以及亚磷酸盐衍射峰,且样品 XRD 图谱特征峰尖锐、基线平整,由此可见样品结晶度较高。

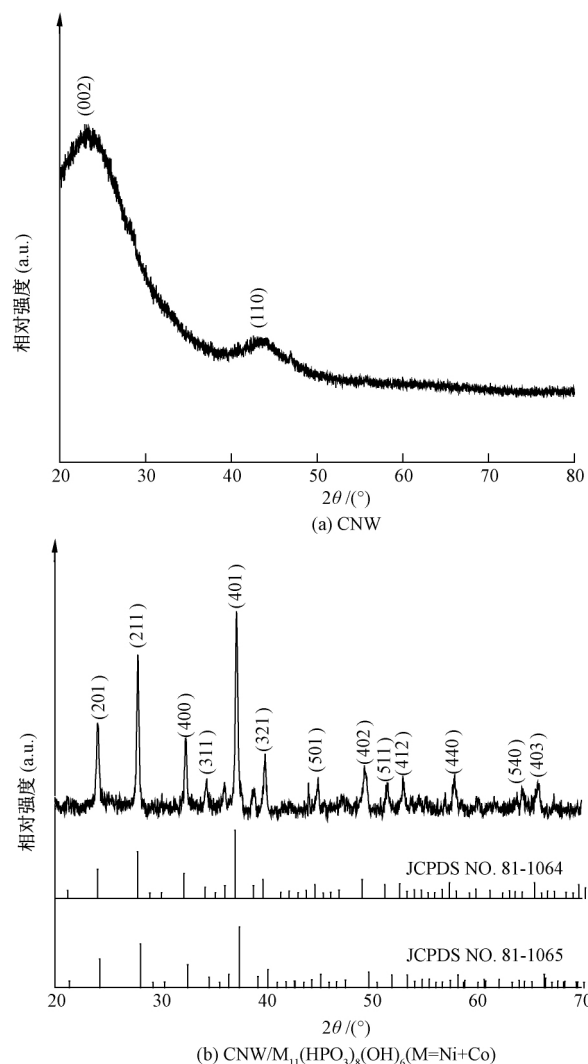


图1 CNW 和 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> (M=Ni+Co) 的 XRD 图谱

图 2 为 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)复合材料所含元素的 Mapping 图,由图可知 Ni 原子和 Co 原子在碳纤维上均匀分布,由于 Ni 和 Co 的原子半径大小十分接近,因此在同一晶格位置可相互取代,结合 XRD 图谱可知 M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)材料以固溶体的方式存在。

### 2.2 形貌表征

采用扫描电子显微镜观察 CNW 和 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)的表面形貌结构。图 3 所示为观察结果。图 3(a)为高温碳化后 CNW 的 SEM 图,图中显示,低倍数下观察到棉织物之前的网状编织结构并未被破坏,仍然得到了完整的保存<sup>[26]</sup>;图 3(b)为高倍数下 CNW 的 SEM 图,可观察到碳化后的活性炭纤维呈细长且略扁的管状,其纤维表面粗糙,其直径大小约为 8 μm,右上角为活性

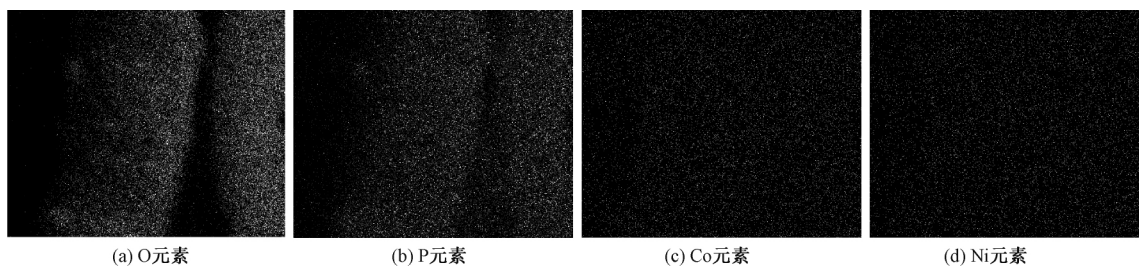


图2 CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料所含元素的 Mapping 图

碳纤维截面形貌,截面呈扁平扭曲状,其内部中空。图3(c)为低倍数下复合材料  $\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 的 SEM 图,图中显示在 CNW 表面负载较为均匀致密的  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 棒状晶体,其表面包覆较为完整紧密,未出现包覆不良或不完整现象,且经过超声清洗

后也并未出现脱落,棒状晶体生长较为纯净,除棒状形貌外未见其他形貌出现。图3(d)高倍数下复合材料  $\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 的 SEM 图,可清晰观察到  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 为棒状形貌,其大小均匀,呈阵列生长,单根棒状直径约为 400 nm。

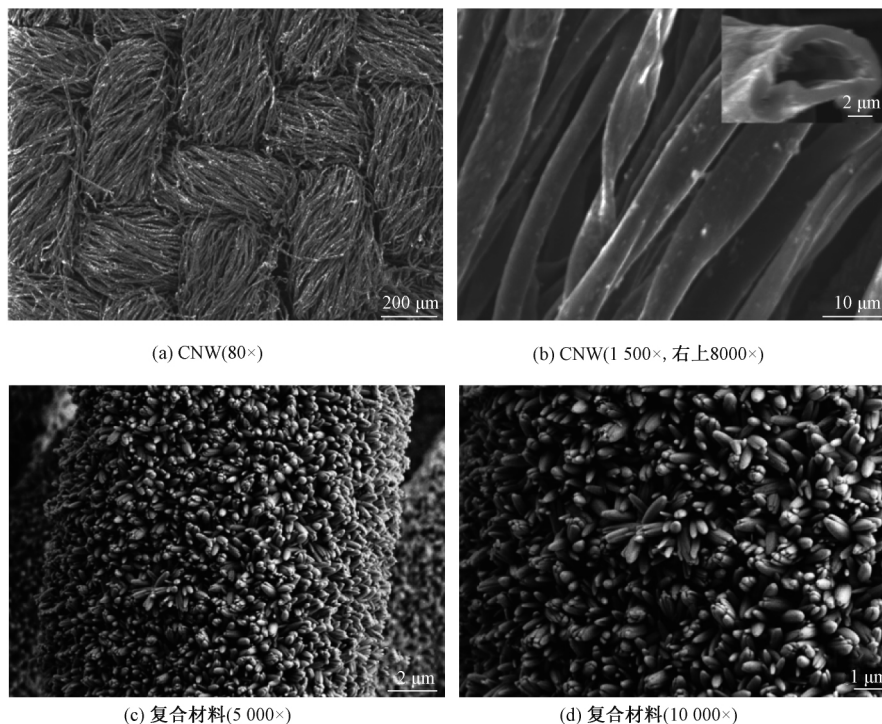


图3 CNW 及复合材料的 SEM 图

### 2.3 电化学性能分析

采用电化学工作站对 CNW、 $\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料进行电化学性能测试。图4为 CNW 和  $\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料的循环伏安(Cyclic Voltarnmetry, CV)曲线,图4(a)为 CNW 在扫描速率为 1 mV/s 下的 CV 曲线,电压范围为 -0.1~0.6 V,可见 CV 曲线形如规范的矩形,显示出活性碳纤维作为电极材料本身具有的双电层电容特性。图4(b)为分别在扫描速率为 1、5、10 mV/s 下

$\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料的 CV 曲线,此时可见图中曲线均出现较为明显的氧化还原峰,是因为此过程中发生了氧化还原反应,说明  $\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料具有赝电容特性,由曲线的对称性可知该反应具有较好的可逆性。随着扫描速率的增加, CV 曲线中氧化峰及还原峰分别向高电位和低电位发生偏移,曲线面积有所增大的同时,其形状未发生改变,则说明  $\text{CNW}/M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合材料具有较好的倍率特性。

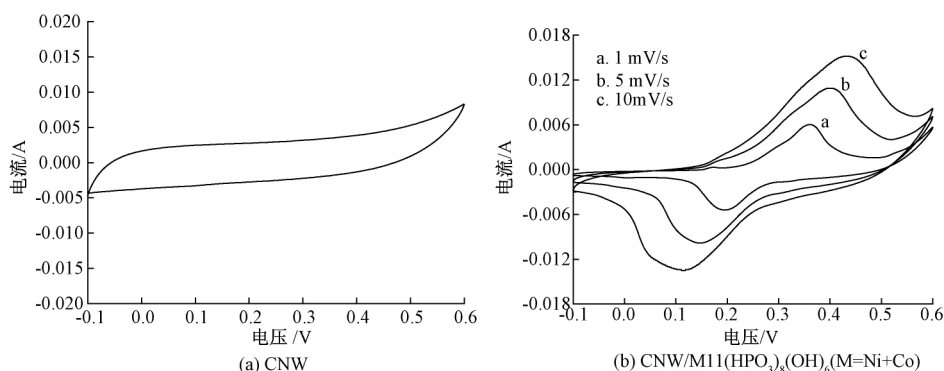
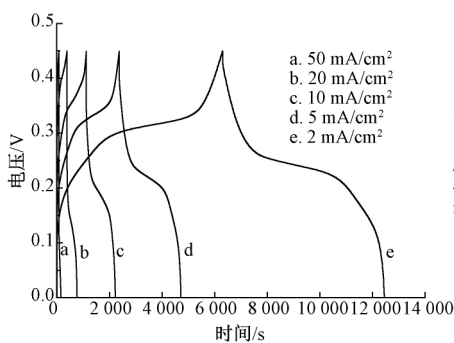
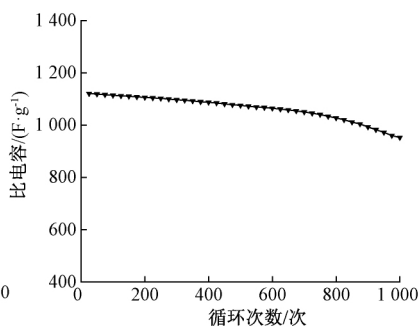
图4 CNW 和 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)的 CV 曲线

图5为CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)复合材料的电化学性能曲线。图5(a)为复合材料以不同的电流密度进行扫描所得恒电流充放电(Galvanostatic charge/discharge, GCD)曲线,由图可知,在不同的电流密度下,CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)复合电极的充电及放电过程中曲线均出现了明显的潜在平台,这是因为在充电及放电的过程中离子之间发生了氧化还原反应,与CV曲线中出现的氧化还原峰的电位基本一致,根据式(1)可计算出复合电极在不同电流密度下的放电比电容。

$$C = \frac{It}{mV} \quad (1)$$



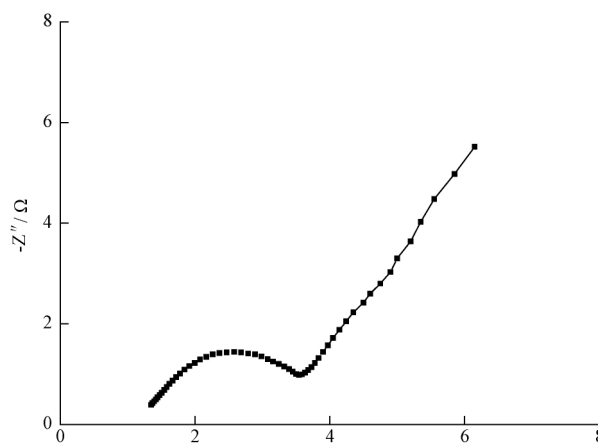
(a) 不同电流密度下的GCD曲线



(b) 比电容随循环次数的变化曲线

图5 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)的电化学性能曲线

图6为CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)复合材料的电化学交流阻抗谱图,交流阻抗测试的频率设为0.01~10<sup>5</sup> Hz,振幅设为0.45 V。其中Z'为阻抗的实部,Z''为阻抗的虚部。阻抗图谱由高频区的圆弧和低频区的直线组成,高频区的圆弧表示电极界面的电荷转移过程,低频区的直线表示电极活性材料与电解液离子扩散阻抗。分别计算高频区、低频区与坐标轴的截距分别为0.46 Ω和3.67 Ω,说明CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)具有较低的电荷转移阻抗和粒子扩散阻抗,电容性能良好。

图6 CNW/M<sub>11</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(M=Ni+Co)电化学阻抗谱图

### 3 结 论

本文以高温碳化后的活性炭纤维材料为基底,经水热反应后,在 CNW 表面负载  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 棒状晶体阵列,以制备可作为超级电容器电极的复合材料,在研究了复合材料的表面形貌,对复合材料的电化学性能做了测试之后,得出了以下主要结论:

a) CNW 表面负载的  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 为棒状形貌,并且以晶体阵列的形式包覆,单根棒状的直径约为 400 nm。

b) 以 CNW 为基底负载  $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 作为电极材料,同时具备了 CNW 的双电层电容特性,以及表面活性物质的赝电容特性,使复合电极材料的比电容大幅度提高,在电流密度为 2 mA/cm<sup>2</sup> 达到了 1357.5 F/g。

c) CNW/ $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $M=\text{Ni}+\text{Co}$ ) 复合电极具有良好的电容特性,在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的比电容在经过 1000 次的充放电循环后,仅衰减了 14.9%,具有良好的稳定性。

#### 参考文献:

- [1] 左广兴, 吕强, 朱维贵, 等. 钴镍基二元超级电容器电极材料的电化学性能[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2019, 106(1): 25-28.
- [2] Libich J, Maca J, Vondrak J, et al. Supercapacitors: Properties and applications [J]. Journal of Energy Storage, 2018, 17: 224-227.
- [3] Meng J S, Guo H C, Niu C J, et al. Advances in structure and property optimizations of battery electrode Materials[J]. Joule, 2017, 1(3): 522-547.
- [4] 曹迪, 文浩, 罗斌, 等. 超级电容器电极材料的研究进展[J]. 机电工程技术, 2019, 48(5): 224-227.
- [5] 王健, 胡稳茂, 王庚超. 功能化碳纳米管膜负载聚(2,5-二羟基-1,4-苯醌硫)柔性电极的制备及在柔性非对称超级电容器中的应用[J]. 功能高分子学报, 2019, 32(2): 184-191.
- [6] 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.
- [7] Malaie K, Scholz F. Realizing alkaline all-pseudocapacitive supercapacitors based on highly stable nanospinel oxide coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 577: 576-582.
- [8] Luan Y X, Nie G D, Zhao X W, et al. The integration

- of  $\text{SnO}_2$  dots and porous carbon nanofibers for flexible supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2019, 308: 121-130.
- [9] Tian Y Y, Yang C, Song X F, et al. Engineering the volumetric effect of Polypyrrole for auto-deformable supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 59-67.
- [10] 张璇, 杨佳兴, 金秋阳, 等. 超盐环境下含氮碳气凝胶的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2748-2757.
- [11] 叶星柯, 周乾隆, 万中全, 等. 柔性超级电容器电极材料与器件研究进展[J]. 化学通报, 2017, 80(1): 10-33.
- [12] Zhang J X, Zhang Z Z, Jiao Y T, et al. The graphene/lanthanum oxide nanocomposites as electrode materials of supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2019, 419: 99-105.
- [13] Huang H F, Zhang H L, Fan Y, et al. Serrated-like  $\text{NiCoO}_2$  nanoarrays on Ni foam for high-performance supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1220-1227.
- [14] Jin Y H, Zhao C C, Jiang Q L, et al. Mesoporous  $\text{NiCoP}$  microflowers as a superior electrode material for supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2018, 450: 170-179.
- [15] Jin Y H, Zhao C C, Jiang Q L, et al. Preparation and electrochemical capacitive performance of hollow urchin-like  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CoP}$  bimetallic phosphides for high-performance supercapacitors [J]. Materials Letters, 2018, 219: 59-63.
- [16] Hu Y M, Liu M C, Yang Q Q, et al. Facile synthesis of high electrical conductive  $\text{CoP}$  via solid-state synthetic routes for supercapacitors [J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(1): 49-55.
- [17] Mu C P, Song J F, Zhang Y, et al. Three dimensional bimetallic phosphides nanoneedle arrays as electrode materials for symmetric all-solid-state supercapacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 618-624.
- [18] Liang H F, Xia C, Jiang Q, et al. Low temperature synthesis of ternary metal phosphides using plasma for asymmetric supercapacitors [J]. Nano Energy, 2017, 35: 331-340.
- [19] Xu Y Q, Hou S J, Yang G, et al. Synthesis of bimetallic  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$  hollow nanocages from metal-organic frameworks for high performance hybrid supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2018, 285: 192-201.

- [20] Zhu Y L, Zong Q, Zhang Q L, et al. Three-dimensional core-shell NiCoP@NiCoP array on carbon cloth for high performance flexible asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 441-450.
- [21] Zhang Y J, Zheng M B, Qu M J, et al. Core-shell  $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6\text{-Co}_3\text{O}_4$  hybrids for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 214-221.
- [22] Marcos M D, Amoros P, Le Bail A. Synthesis and crystal structure of a tubular hydroxyphosphite:  $\text{Zn}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, 107(1): 250-257.
- [23] Jin D, Chen S, Wang B, et al. Stretchable composite electrode based on carbon network with interwoven structure for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(5): 2849-2857.
- [24] Zhang Y Q, Cong Y, Zhang J, et al. Effects of activation temperatures on the surface structures and supercapacitive performances of porous carbon fibers[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 349: 384-391.
- [25] He Z Q, Chen J P, Chen Y, et al. An activated carbon fiber-supported graphite carbon nitride for effective electro-Fenton process[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 276: 377-388.
- [26] 陈社, 金达莱, 王龙成, 等. 活性炭纤维织物负载网状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2017, 37(3): 348-353.

(责任编辑:刘国金)