

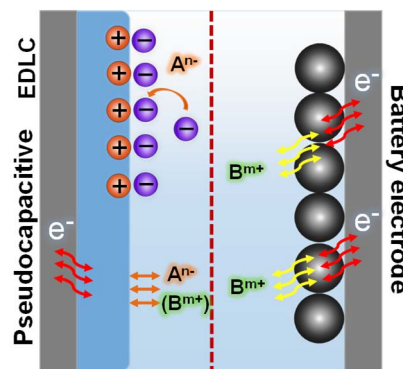
Novel Hybrid Supercapacitors Based on Nanoarray Electrodes

Wenyi Liu¹, Linpo Li², Qiuyue Gui¹, Bohua Deng¹, Yuanyuan Li², Jinping Liu^{1,*}

¹ School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China.

² School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China.

Abstract: With the ongoing depletion of fossil fuels, the exploration of sustainable energy resources and advanced energy technologies is necessary and the development of clean and sustainable energy storage devices has become an important topic worldwide. In this regard, rechargeable batteries and supercapacitors (SCs) are currently considered to be promising electrochemical energy storage systems for widespread applications in electronic devices, electric vehicles, and smart-grid energy storage stations. Batteries typically exhibit high energy densities but are limited by their low power density and relatively poor cycling performance. In contrast, SCs exhibit high power density, stable cyclability, and good safety, but the energy densities of SCs are generally inferior to those of batteries, which hinders their widespread application. A reliable approach to addressing this issue is to fabricate hybrid supercapacitors (HSCs) composed of battery-type and capacitive electrodes. This device configuration enables the direct integration of the high energy densities of batteries and high power densities of SCs, making HSCs a promising class of energy storage devices. However, the mismatch of capacity and rate performance between the battery-type and capacitive electrodes hinders the widespread applications of HSCs. A key challenge for the development of high-performance HSCs is to optimize the balance between both electrodes. Recently, tremendous efforts have been focused on the search for suitable electrodes and considerable progress has been achieved. Nevertheless, in traditional electrodes, binders are commonly used to combine individual active materials with conductive additives. Unfortunately, these binders are generally electrochemically inactive and insulating, reducing the overall specific capacity/capacitance and deteriorating the charge/mass transport. Recently, binder-free nanoarray electrodes have provided a promising opportunity for designing effective HSCs owing to the merits of their direct electron transport pathway, short ion diffusion length, and ordered-structure-enabled abundant reaction sites. This review briefly addresses the energy storage mechanism of HSCs and the advantages of array electrodes, and subsequently reviews the recent advances in emerging HSCs developed by our group. The performance-electrode structure relationship is discussed from the perspective of devices featuring different electrolytes, including organic, aqueous neutral and aqueous alkaline electrolytes. Moreover, some solutions are put forward to solve the existing issues of HSCs, and the potential applications of array electrode-based HSCs in flexible/wearable electronics are envisioned. Finally, the challenges and future development trends of HSCs are proposed.



Key Words: Hybrid supercapacitor; Nanoarray electrode; Energy density; Electrode matching; Wearable electronics

Received: April 11, 2019; Revised: May 13, 2019; Accepted: May 14, 2019; Published online: May 22, 2019.

*Corresponding author. Email: liujp@whut.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51672205, 51872104) and the National Key R&D Program of China (2016YFA0202602).

国家自然科学基金(51672205, 51872104)和国家重点研发计划(2016YFA0202602)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

基于阵列电极的新型混合电容器

刘文焱¹, 栗林坡², 桂秋月¹, 邓伯华¹, 李园园², 刘金平^{1,*}

¹ 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

² 华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074

摘要: 混合电容器由于兼具电池高能量密度和超级电容器高功率密度的优势, 成为当前储能领域的研究热点。然而, 电池电极和电容电极之间容量和功率的不平衡严重限制了混合电容器的实际性能。因此, 如何实现二者的有效匹配, 优化器件性能是混合电容器实用化的关键。阵列电极的使用打破传统粉末电极中不导电粘结剂对电化动力学限制, 其独特的结构为正负极的匹配提供了新策略。此专论结合新型储能器件的研究现状以及本课题组在混合电容器方面的探索, 简单探讨了混合电容器的储能机理和阵列结构作为电极材料的优势, 着重介绍了本课题组近年来在混合电容器领域的研究工作, 针对存在的科学问题提出了相应的解决方案, 阐明了阵列电极混合电容器在柔性/可穿戴电子器件等领域的应用前景, 并展望了混合电容器在未来的发展方向和挑战。

关键词: 混合电容器; 阵列电极; 能量密度; 电极匹配; 可穿戴电子器件

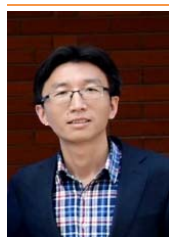
中图分类号: O646

1 引言

近年来, 随着大规模储能和电动汽车的快速发展, 以及多功能电子器件不断蓬勃兴起, 传统电池已无法满足现代社会的需求。因此, 开发兼具高功率和高能量密度储能器件成为科学家们致力研究的重要课题¹⁻³。可充电电池和超级电容器作为两大主要储能体系在当下使用最为广泛。电池具有较高的能量密度, 但其功率密度往往较低, 循环性较差^{4,5}; 相较于电池, 超级电容器具有功率密度高、充放电速度快、高达数十万次的循环寿命和安全性好等突出优点, 受到广泛关注^{6,7}。但超级电容器能量密度不足。例如, 活性炭超级电容器的能量密度一般小于 $10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 严重限制了其在长续航需求领域的应用⁸。因此, 如何在维持较高功率密度下, 提高超级电容器的能量密度, 是当前面临的一大挑战。按照此思路, 为平衡和优化功率密度和能量密度, 研究人员结合电池和超级电容器二者优势, 提出了集电池高能量密度和超级电容器高功率密度、长循环寿命于一身的混合电容器, 为新型电化学储能应用提供了新思路。混合电容器是

一种介于电池和常规超级电容器之间的储能器件, 包含一个电池电极和一个电容电极, 近些年来引起了越来越多的关注⁹⁻¹¹。正如图1所示, 混合电容器明显缩小了常规超级电容器(双电层电容器EDLC和赝电容器Pseudocapacitor)与锂离子电池的差距, 不仅保持了超级电容器良好的功率特性, 同时能量密度也得以大幅度提高。

混合电容器发展至今, 由于电容式电荷存储比法拉第电化学反应快若干个数量级, 使得电容电极和电池电极之间功率、容量无法有效平衡, 电容电极的倍率优势和电池电极的容量优势难以发挥^{12,13}。因此, 如何有效地解决正负极在容量和倍率性能上的匹配问题, 彰显电池电极和电容电极间的协同作用¹¹, 是优化器件性能, 进而推动混合电容器在储能领域广泛应用的关键。众所周知, 混合电容器的电化学性能与电极材料的结构和性质



刘金平, 武汉理工大学首席教授, 湖北黄冈人, 出生于1981年。2009年在华中师范大学获得博士学位, 2008–2011年期间先后在新加坡南洋理工大学(NTU)进行访问和博士后研究。现主要从事新型二次电池、超级电容器及电催化等新能源材料与器件方面的研究。

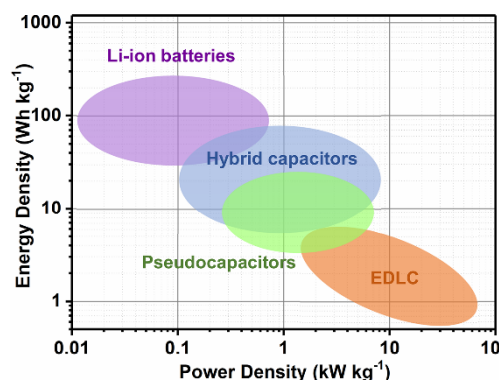


图1 不同储能器件的 Ragone 图

Fig. 1 Ragone plots of different energy storage devices.

密切相关⁹。传统的电极通常是将粉末活性材料、粘结剂、导电剂混合搅拌成浆料后涂覆在集流体上而成。然而, 粘结剂的存在给整个电极体系造成了一系列负面影响。一方面由于粘结剂绝缘, 不具有电化学活性, 阻碍电子传导及离子扩散, 不仅降低了电极电导率, 而且还可能和电解质发生副反应¹⁴。另一方面, 粘结剂本身不贡献容量, 但占据了一定的体积和质量, 降低了整个器件的体积/质量能量密度。另外, 对于传统粉末电极, 电极膜均较厚, 为进一步实现电容电极与电池电极的电量匹配, 还需明显增加电容性活性物质的负载量、增大电极厚度。如此一来, 不但使电极失去柔性, 负载量太厚的电极本身与集流体的结合力也会减弱, 在反应过程中会因为体积变化、粘结剂失效导致活性材料粉化脱落, 使得电极循环稳定性较差¹⁵。这些问题使传统粉末电极难以应用到柔性可穿戴电子器件及相关领域。因此, 设计无粘结剂的阵列电极成为解决上述问题的有效方法。阵列电极具有足够的间隙保证离子快速扩散, 还能提供电子传输的直接通道, 动力学优势明显。并且, 可通过简易的表/界面设计(如修饰、官能团化或复合)提高倍率或容量, 更利于正负电极的匹配。将阵列电极引入混合电容器, 易于形成轻、薄且柔韧性好的器件, 在未来薄膜型储能应用(柔性、便携式器件, 微纳电子器件等)上有巨大的前景, 是一个全新的研究方向。

此专论对本课题组近年来在阵列电极混合电容器方面的研究工作进行了总结。所提到的阵列电极将特指直接在集流体上形成或生长的薄膜电极和纳米结构电极, 无粘结剂但与集流体有稳健的结合; 可以是垂直有序的结构, 亦可是三维(3D)自交联网络、3D多孔一体结构等。首先介绍了混合电容器的储能机理和阵列电极用于混合电容器的优势, 接着重点讨论了本课题组采用无粘结剂的阵列电极如何去解决水系和有机电解质混合电容器中影响性能的关键问题。最后, 对阵列电极混合电容器研究的未来发展趋势进行了展望。

2 混合电容器的储能机理与阵列优势

2.1 混合电容器的储能机理

混合电容器包含一个电池电极和一个电容电极, 在充电或放电过程中, 阴离子和阳离子分别移动至(或分离)两个电极, 在电池型电极上发生显著的体相氧化还原反应, 同时在电容电极处发生离子吸附/脱附或表面/近表面法拉第过程; 与此同时, 电子在外电路进行传输^{9,16}。

根据不同的储能机理, 电池电极的反应可以是嵌入型机理, 也可以是转化反应机理等, 可涉及到很多典型的二次电池电极材料。电容电极通常有双电层电容和赝电容两种形式(如图2)。前者是简单可逆的物理过程, 依靠离子在材料表面吸附形成双电层来储存能量¹⁷⁻²⁰, 因而具备快速的能量存储和释放能力, 倍率性能极高。后者则一般是通过在电极表面或近表面上的欠电位沉积、高度可逆的化学吸附-脱附或氧化还原反应来储存能量²¹。

2.2 阵列电极的优势

在众多电极结构中, 阵列电极凭借其独特的结构与优异的电化学性能脱颖而出。相比于传统含粘结剂的粉末电极, 阵列结构电极具有如下优势^{9,21-23}: (1)无添加剂、粘结剂的阵列电极减少了不利于电子和离子传输的界面, 并提供了电子传输的直接路径, 使每个纳米结构充分参与电化学反应; (2)纳米阵列存在丰富孔结构和间隙, 电解质和活性物质能够充分接触, 电解质更容易扩散进电极材料内部, 扩散电阻小、离子传输路径短, 与优势1协同, 有利于提高电极比容量; (3)阵列中的孔和间隙可以起到应力缓冲的作用, 缓解充放电过程中结构的体积变化, 从而提高电极的循环稳定性; (4)阵列电极厚度相对较薄, 较容易实现正负极的电量匹配; (5)阵列纳米结构个体相互独立, 可适应集流体形变, 具有更好的耐柔性和抗弯曲性; (6)阵列的内部孔结构或者间隙可用于(准)固态电解质的填充, 构建三维一体化储能器件。

3 阵列电极混合电容器研究进展

下面将按照电解质类型, 分别综述本课题组在基于阵列电极的有机电解质混合电容器和水系混合电容器方面的研究进展。

3.1 有机电解质混合电容器

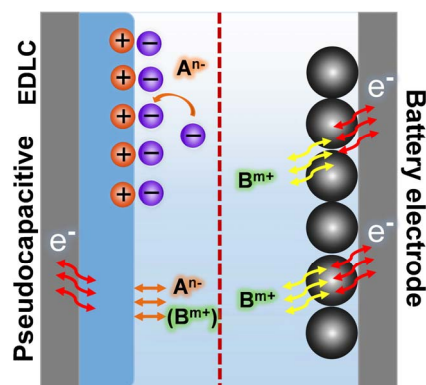


图2 混合电容器储能机理示意图

Fig. 2 General energy storage mechanism of HSCs.

3.1.1 锂离子混合电容器

2001年, Amattucci等²⁴首次报道将锂离子电池和双电层电容器结合, 构建高功率密度和能量密度的锂离子混合电容器(LIC)。以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)为负极, 活性炭为正极组装的器件呈现出1.5–3.0 V的电压窗口, 能量密度达到 $20 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是传统碳基超级电容器的3倍左右。此后, 一系列基于LTO负极的锂离子混合电容器的研究陆续展开^{16,25}。同时, 其它材料(如锂化的石墨, Nb_2O_5 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , MnO_x 等)也相继被开发, 用以提高LIC的能量密度。然而, 所有电极都是采用传统的浆料刮涂法, 致密电极薄膜在很大程度上限制了器件的性能及柔韧性。2015年, 本课题组首次尝试以直接生长在柔性碳布集流体上的多壁碳纳米管(MWCNT)网络薄膜作为正极, LTO纳米线阵列作为负极, LiPF_6 为电解液, 构建柔性薄膜型LIC (图3a, b)¹⁰。其中, 高导电性的MWCNT网络薄膜有利于与电解液充

分接触, 利用高表面积提供高的双电层电容; 而作为电池型电极的LTO阵列在锂离子嵌入/脱出过程中几乎“零应变”, 具有良好的循环稳定性^{26–28}。得益于纳米阵列在电子传输和离子扩散方面的动力学优势, MWCNT和LTO电极可以在很宽的电流密度范围内实现电量的有效匹配(图3c), 这是诸多LIC器件无法实现的。该器件具有0–3.0 V宽的电压窗口, 循环稳定性最高可达3000次。此外, 器件的最大体积功率密度($565 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$, 充放电在3 s内)接近于5.5 V/100 mF型商用超级电容器, 体积能量密度高达 $4.38 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 优于很多已报道的基于碳布集流体的常规超级电容器(图3d)。

除LTO外, Nb_2O_5 也被认作是提升锂离子电容器中电池电极倍率性能的关键材料。 Nb_2O_5 具有相对较低的嵌锂电位平台, 高的比容量($\approx 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和较小的电位极化。然而, 一般情况下 Nb_2O_5 的导电性不好, 锂离子扩散速率仍不够理想^{29,30}。针对此问

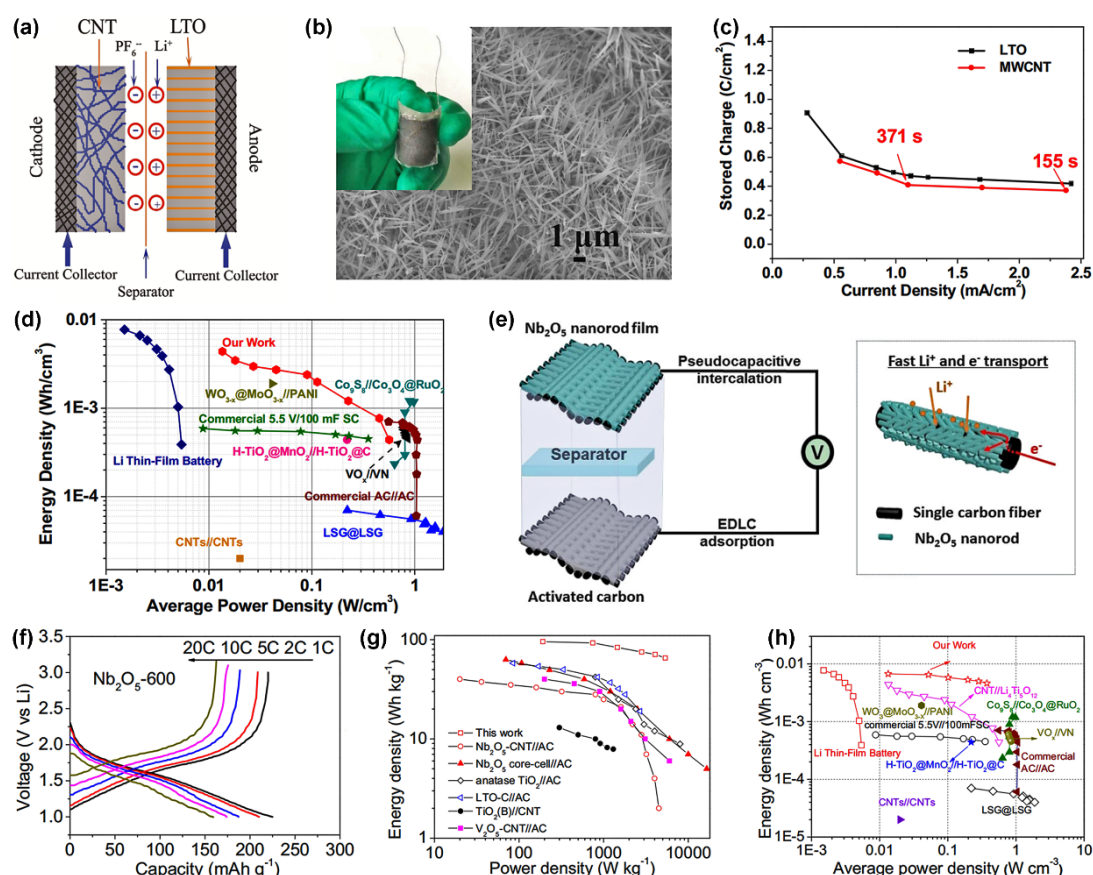


图3 (a) LIC的设计示意图¹⁰; (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线阵列的SEM图¹⁰; (c) LTO负极和MWCNT正极的匹配图¹⁰; (d) LIC和其它器件的Ragone图¹⁰; (e) LIC的设计示意图³¹; (f) Nb_2O_5 -600负极在不同倍率下的充放电曲线³¹; (g, h) Nb_2O_5 基柔性LIC的Ragone图³¹

Fig. 3 (a) Schematic illustration of the LIC¹⁰; (b) SEM image of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanowire array anode¹⁰; (c) Charge balance between LTO anode and MWCNT cathode¹⁰; (d) Ragone plots of the LIC and other devices¹⁰; (e) Schematic illustration of the LIC³¹; (f) Charge-discharge profiles of Nb_2O_5 -600 at different rates³¹; (g, h) Ragone plot of Nb_2O_5 -based flexible LIC³¹.

题, 2018年本课题组成功制备了面内组装的正交相 Nb_2O_5 纳米棒薄膜³¹ (一般而言, 正交相 Nb_2O_5 相比其它相如六方晶相和非晶相等具有更高的比容量)。该薄膜电极保证了电子的快速传输, 极大缩短了离子扩散距离, 促进了锂离子在多孔膜中的快速迁移; 同时无粘结剂和导电剂避免了电极内的“死体积”(图3e)。优化后的正交相 Nb_2O_5 薄膜展现出较高的比容量(1C倍率时约220 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) (图3f)和2500次以上的长循环稳定性。其倍率性能亦十分优异, 以20C的倍率充电时, 放电容量相对于1C倍率情况下保持率高达73%。如图3g, h所示, 与商用活性炭正极组装成的柔性锂离子电池, 质量和体积能量密度分别为95.55 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和6.7 $\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$, 优于先前报道的诸多结果。

3.1.2 钠离子混合电容器

由于钠资源丰富, 与锂具有相似的物理化学性质, 以及钠离子电池的不断发 展, 钠离子电容器(SICs)的研究也于2012年拉开序幕。但相比于锂离子电池电容器, 目前还处于起步阶段。在当前的钠离子电池电极材料中, 钛酸钠因其充放电平台低、理论比容量高(> 200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和成本低等优点成为钠离子电池负极材料研究的热点。其中, 研究最多的是 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, 二者都具有Zigzag钛氧八面体层状结构, 较大的层间距(≈ 0.7 nm)有利于钠

离子在其晶体结构中快速的嵌入/脱出。然而, 由于使用传统酯类电解液导致的不可逆还原反应产生厚的固体电解质界面膜(SEI), 导致纳米结构钛酸钠作为钠离子电池负极材料表现出低的首圈库仑效率(ICE) (55%–65%)^{32–34}。这使得全电池首次充电过程中从正极出来扩散到负极的很大部分钠离子无法在后续的循环过程中被可逆利用, 大大降低了正极利用率, 严重限制了全电池的实际应用。尽管这一问题对钠离子储能器件来说至关重要, 但仍未引起研究者们足够的重视。

为解决这一问题, 本课题组采用简单的水热法合成了原位生长在钛片上的 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 纳米片阵列(图4a)³⁵, 首次报道了醚类电解液(如 NaCF_3SO_3 in Diglyme等多种)与纳米阵列的协同作用, 同时实现了高的ICE (91%, 远高于酯类中50%)和超快的钠离子嵌入动力学(120C, 66%的容量保持率), 如图4b, c所示。一方面, 将醚类电解液可降低界面副反应的特性与纳米片阵列的高度有序性、无复杂多相界面的特征(无粘结剂、添加剂)结合起来, 使得整个电极表面形成了更薄且稳定的SEI, 有效避免了电解液的进一步分解。另一方面, 纳米阵列直接生长在集流体上有助于电子的传输和离子的扩散, 与低阻抗的醚类电解液共同作用, 实现了钛酸钠负极超高的倍率性能, 以用于匹配电容型正

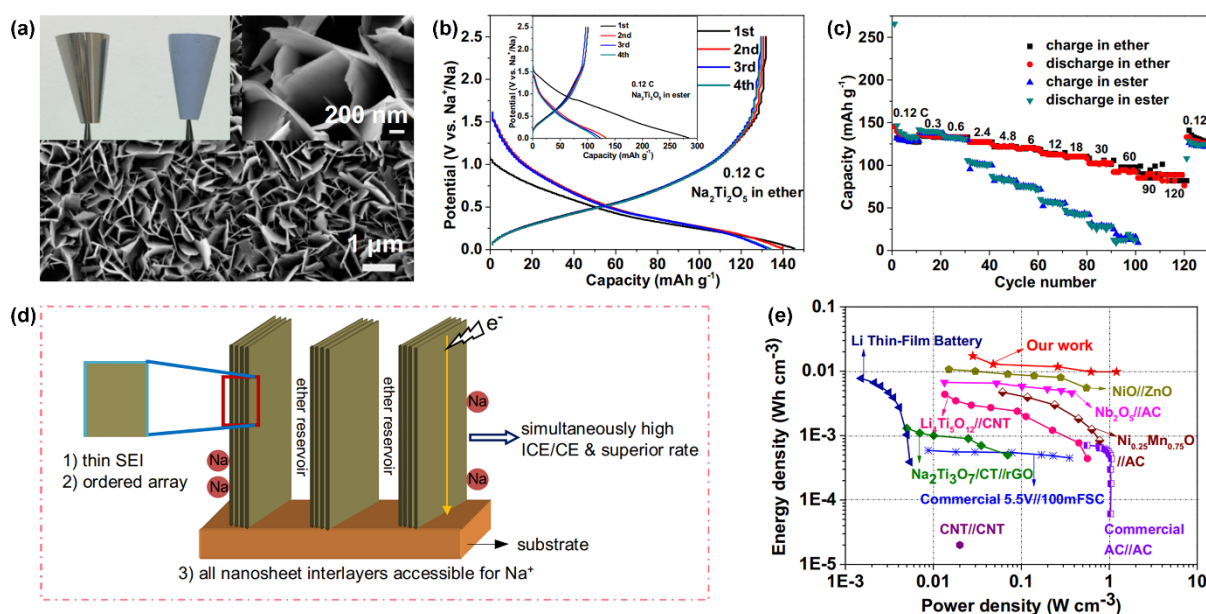


图4 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 纳米片阵列的 SEM 图³⁵; (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 0.12C 倍率下在醚类和酯类电解液中的充放电曲线³⁵; (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 负极的倍率性能图³⁵; (d) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 负极储 Na^+ 行为示意图³⁵; (e) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 基 SIC 的 Ragone 图³⁵

Fig. 4 (a) SEM of the $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ nanosheet array³⁵; (b). Discharge-charge curves of the $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ anode at 0.12C rate with ether electrolyte (inset: with ester electrolyte)³⁵; (c) Rate performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ anode³⁵; (d) Schematic illustration of synergistic Na^+ ion storage behavior of the $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ anode³⁵; (e) Ragone plot of $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ -based SIC³⁵.

极(图4d)。钛酸钠负极与活性炭组装成的钠离子电容器,在不同电流密度下均具有较高的ICEs(80%–90%),并展现出优异的循环稳定性(>10000次)和高的能量密度($54.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; $17.2 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$) (图4e)。此研究为设计同时具有高ICE、高倍率的纳米储能电极提供了新思路,也充分表明通过电极构型与电解质同时调控,有望扬长避短,打破纳米电极材料在一些领域实际应用面临的尴尬局面。

3.2 水系混合电容器

有机电解液虽然分解电压高、电化学稳定窗口宽,但毒性较大、成本高,在电容器过充电或高温情况下发生的副反应均会引起安全性问题。与之不同,水系超级电容器安全性高、成本低、环保,近些年来备受关注^{36,37}。更重要的是,水系电解液的离子电导率通常要比有机电解液高2个数量级,有利于提升器件的倍率性能和功率密度。然而,由于受水电解的影响($\sim 1.23 \text{ V}$,超过此稳定范围易发生析氢、析氧反应),导致器件的电化学电压窗口变窄,极大地限制了该类储能器件的能量密度和实际应用的可行性。因此,如何扩大其电压窗口是水系混合电容器亟待解决的问题。水系混合电容器所采用的电解液使用水作为溶剂,又可将电解质具体分为⁹: (1)酸性电解质; (2)碱性电解质; (3)中性电解质。本课题组研究了中性电解质和碱性

电解质混合电容器的电化学性能,针对水系电解液存在的问题提出了行之有效的解决办法。

3.2.1 水系锂离子混合电容器

为实现高电压水系混合电容器,常用的解决方案有两种: (1)使用“Water-in-Salt”或“hydrate-melt”电解液^{38,39},将电压窗口拓宽至3–4 V,但这类电解液使用浓度极高,成本昂贵。(2)通过电极材料的设计来控制析氢/析氧的过电位。本课题组合成了一种新型 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ 固溶体纳米棱柱阵列正极⁴⁰,此电极经过原位相转变活化后得到低晶态 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (图5a–c),可有效抑制析氧反应,在0–1.4 V (vs SCE)的宽电位范围内稳定工作。同时,对电极材料进行碳包覆提高了电极的导电性和循环稳定性(>5000圈,95.5%容量保持率)。进一步与商用活性炭负极和PVA-LiCl凝胶电解质组装成的准固态电容器具有2.4 V高电压,最大体积能量密度为 4.72 mWh cm^{-3} 。

另外,本课题组率先提出运用原子层沉积技术(ALD)将氧化钛(TiO_2)保护层包覆在 Fe_3O_4 纳米棒阵列上⁴¹ (图5d),作为水系锂离子混合电容器负极,体现出独特的多功能性。利用ALD沉积的 TiO_2 ,不仅薄膜厚度均匀一致,而且可精确控制沉积量,确定最佳厚度为10 nm (图5e)。 TiO_2 保护层不仅可为电极提供电容,并一定程度上缓解了水电解现象,进而拓宽电压窗口。同时 TiO_2 作为负极

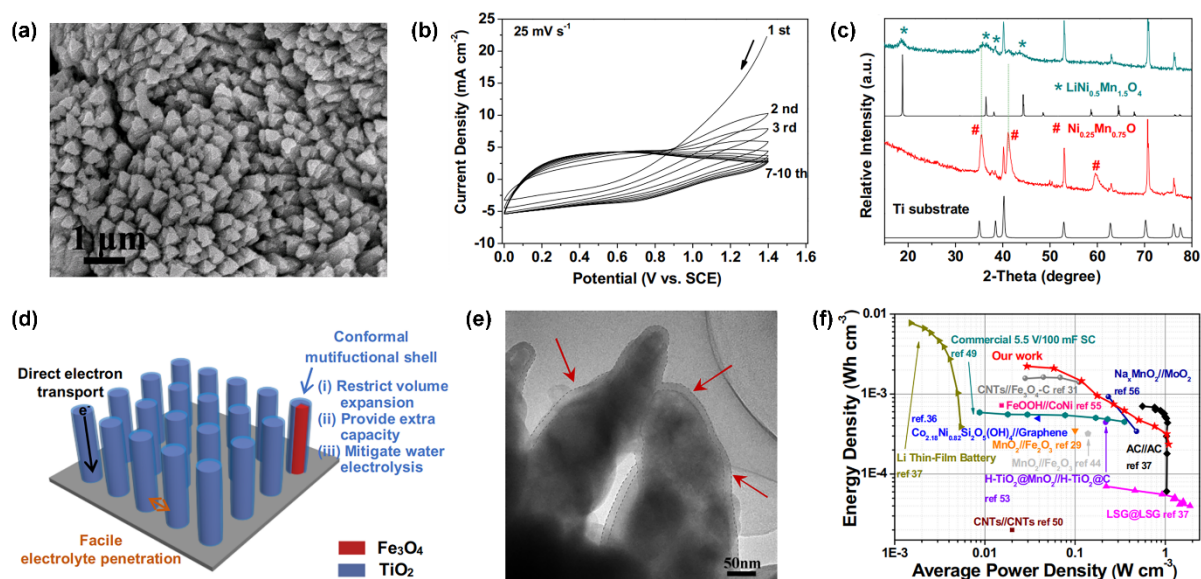


图5 (a) $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}@\text{C}$ 的 SEM 图⁴⁰; (b) $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ 电极的 CV 活化过程⁴⁰; (c) $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ 电极活化前后的 XRD 图⁴⁰; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ALD TiO}_2$ 复合纳米棒阵列的设计示意图⁴¹; (e) 复合纳米棒的 TEM 图⁴¹; (f) 混合电容器的 Ragone 图⁴¹

Fig. 5 (a) SEM image of $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}@\text{C}$ ⁴⁰; (b) The CV activation process of $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ electrode⁴⁰;

(c) XRD patterns of $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ electrode before and after activation⁴⁰; (d) Structural merits of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ALD TiO}_2$ hybrid nanorod array⁴¹; (e) TEM image of the hybrid nanorods⁴¹; (f) Ragone plots of the HSCs⁴¹.

嵌锂材料体积变化小, 可有效地减小 Fe_3O_4 纳米棒阵列充放电过程中体积剧烈变化所带来的影响, 显著提高阵列薄膜电极在中性水系电解液中的循环稳定性(高达上万次)。此外, 复合电极呈高度有序的阵列结构, 保障了电子的快速传输和电解液的充分渗透。将无粘结剂的电容型材料 $\text{V}_2\text{O}_5@\text{C}$ 纳米片阵列薄膜与之搭配, 构筑的全阵列准固态混合电容器具有2.0 V高电压, 以及高体积能量密度和功率密度(图5f)。该器件在温度适应性、可柔/可弯曲等方面亦展现了优异的性能。

3.2.2 碱性电池-超电容混合器件

碱性电池-超电容混合储能器件是指以碱性水溶液为电解液, 以碳材料、赝电容等为电容性电极, 以过渡金属氧化物或氢氧化物(甚至硫化物、氮化物、磷化物)为电池电极组装的混合体系。近年来, 新兴的镍、钴、铁基碱性电池因其具有良好的充放电电压平台以及高比容量($200\text{--}400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)引起了人们极大的兴趣。镍基化合物如 NiO ^{42,43},

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ ⁴⁴, NiCo_2O_4 ⁴⁵, Ni_3S_2 ⁴⁶等, 以及其包覆有碳材料或导电聚合物的复合物因其氧化还原电位在0.1–0.6 V (vs Hg/HgO)范围内, 成为碱性混合电容器正极材料的研究热点。

本课题组利用 NiO 与 CuO 在纳米尺度上的协同作用成功合成了 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{O}$ 介孔纳米线阵列正极⁴²。此协同效应充分利用了无粘结剂介孔阵列结构的优点, 使组装的 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{O}/\text{AC}$ 混合电容器具有高能量密度和功率密度, 以及长循环稳定性。此方法为构建其它高性能混合电极体系提供了参考。另外, 以 NiCo_2O_4 纳米线阵列为正极, $\text{MoO}_2\text{-C}$ 纳米薄膜为负极, LiOH 为电解液构建了一种新型的碱性双离子混合电容器⁴⁵, OH^- 与正极发生体相氧化还原反应, Li^+ 则在负极表面吸附/脱附。其中, NiCo_2O_4 的阵列结构以及碳对 MoO_2 的包覆显著改善了电化学性能。本课题组还以化学气相沉积法(CVD)在碳布上生长的 $\text{Ni}@\text{CNT}$ 三维网状薄膜电极同时作为正负极、碱性 KOH 水溶液作为电解液设计了一

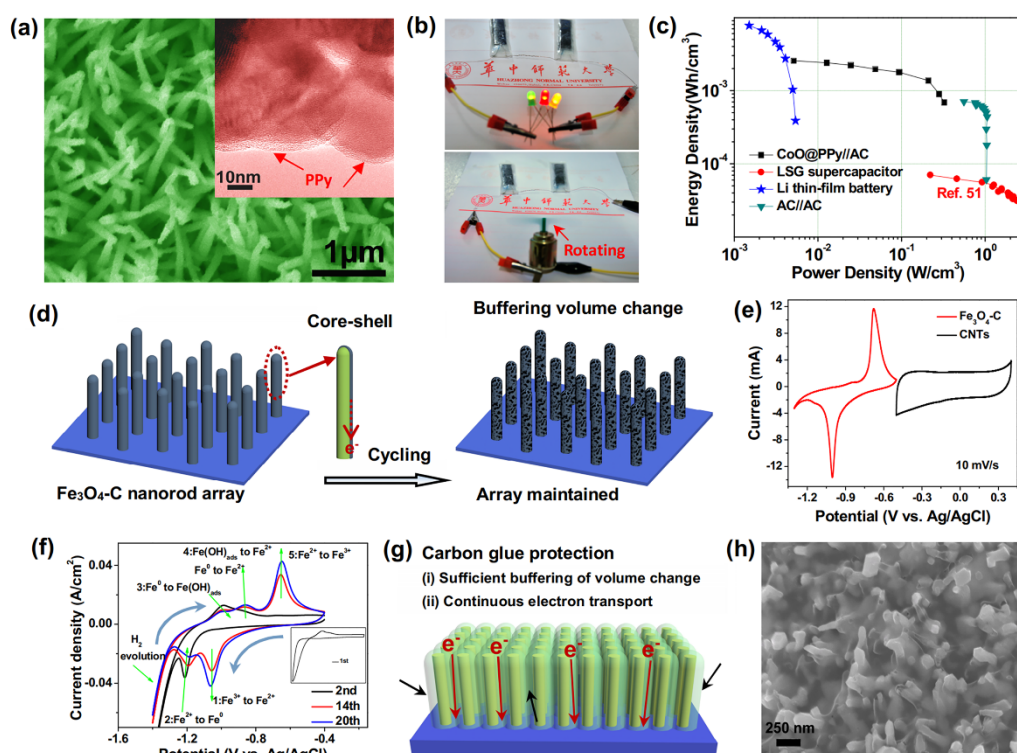


图6 (a) $\text{CoO}@\text{PPy}$ 纳米线阵列正极的 SEM 图⁵⁰; (b) $\text{CoO}@\text{PPy}/\text{AC}$ 混合电容器驱动马达和点亮 LED 灯⁵⁰; (c) $\text{CoO}@\text{PPy}/\text{AC}$ 混合电容器的 Ragone 图⁵⁰; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ 电极的设计示意图⁵¹; (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ 负极和 CNTs 正极在三电极体系的 CV 曲线对比图⁵¹; (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ 电极在 KOH 电解液中的储能机理⁵¹; (g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CG}$ 的设计示意图⁵²; (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CG}$ 的 SEM 图⁵²

Fig. 6 (a) SEM image of $\text{CoO}@\text{PPy}$ nanowire array cathode⁵⁰; (b) The $\text{CoO}@\text{PPy}/\text{AC}$ hybrid capacitor powering rotation motor and lighting LED indicators⁵⁰; (c) Ragone plot of $\text{CoO}@\text{PPy}/\text{AC}$ HSC⁵⁰; (d) Structural merits of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ electrode⁵¹; (e) Comparative CV curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ anode and CNTs cathode in three-electrode cells⁵¹; (f) Energy storage mechanism of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ electrode in KOH electrolyte⁵¹; (g) Structural merits of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CG}$ ⁵²; (h) SEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CG}$ ⁵².

种新型柔性混合电容器⁴⁷。由于正负极使用相同的材料,因此无需区分电容器的极性。但在此设计中,正极Ni纳米颗粒活化后通过Ni(OH)₂/NiOOH的可逆氧化还原反应储能,而CNTs负极则基于电解液中K⁺在其表面吸附产生的双电层进行电荷存储,使得整个器件仍表现出1.8 V的高电压。进一步使用PVA-KOH凝胶电解质组装成的准固态柔性器件可提供1.39 mWh·cm⁻³的高体积能量密度,440 mW·cm⁻³的功率密度以及高达10000次的循环寿命。

除镍基材料外,钴基化合物具有相似的电位平台,作为碱性混合电容器的正极也受到了广泛的关注^{48,49}。本课题组利用孔隙均匀、表面积大、导电性高的3D泡沫镍作为集流体,原位生长了CoO纳米线阵列⁵⁰,并在阵列表面均匀包覆导电聚合物聚吡咯(PPy)以提高电极的导电性(图6a)。得益于CoO和PPy之间良好的协同作用,所得到的3D CoO@PPy纳米线阵列电极拥有优异的倍率性能(在1 mA·cm⁻¹电流密度下比容量高达392 mAh·g⁻¹)和循环性能(2000次循环后容量保持率99.8%)。以该CoO@PPy阵列为正极,活性炭为负极构建的混合电容器具有1.8 V高电压,仅充电10 s,串联两个器件即可点亮LED灯,并可驱动小型130型旋转马达(3 V, 0.45 W)(图6b),其最大能量密度和功率密度分别可达到2.56 mWh·cm⁻³、323.53 mW·cm⁻³(图6c)。

在铁基材料中,铁的氧化物凭借其成本低、环境友好、资源丰富等优点成为目前可充电碱性电池中研究最为广泛的负极材料之一(如镍-铁电池)。但其通常存在导电性相对较差,在多次循环或高电流密度下易发生体积膨胀、结构粉化这些缺点。针对此问题,本课题组提出了一种“碳壳保护”策略⁵¹,报道了一种在碱性电解液中工作良好的Fe₃O₄-C纳米棒阵列负极。碳壳保护层不仅有效地抑制了体积膨胀和结构变形,维持电极的稳定性,同时也提高了电极的导电性(图6d)。从图6e中可看出该负极在合适的电位范围内工作,与电容型碳纳米管正极匹配良好。为探究Fe₃O₄-C负极在KOH电解液中的电化学行为和氧化还原反应机理,其不同CV阶段的组分变化情况如图6f所示,可看出充放电过程中“Fe³⁺ ⇌ Fe⁰”的转换反应过程。最终搭配的AC//Fe₃O₄-C柔性碱性混合电容器拥有高能量密度(1.56 mWh cm⁻³)和功率密度(0.48 W·cm⁻³/≈4.8 s充电)。后续,本课题组又研究了一种新颖的“碳胶(carbon glue, CG)”渗透方案⁵²,将Fe₃O₄表面包覆一层碳胶(图6g, h),进一步显著

提高了电极的循环稳定性,并以得到的Fe₃O₄@CG纳米棒阵列电极构建了新型镍-铜//铁碱性电池。以上包覆法同样适用于提高其它金属氧化物导电性和循环稳定性,为探究新型高性能水系碱性混合电容器提供了有益的借鉴和指导。

此外,2016年,本课题组发现Bi₂O₃超薄纳米片阵列电极在17种中性水系电解液中,基于“准转化反应”均表现出很强的氧化还原峰和明显的充放电平台,能较好地抑制水的电解,理论比容量高(> 360 mAh·g⁻¹),将其用于水系电化学储能有很大潜力⁵³。基于此,最近本课题组制备了Bi₂O₃@C自支撑电池电极,在中性钠离子电解液中与活性炭搭配组装成1.9 V高电压的混合电容器⁵⁴,具有较高的能量密度和功率密度。考虑到碱性电解液可以促进Bi₂O₃的转化反应,因此,设计Bi₂O₃基碱性混合电容器将具有重要的研究价值。

4 总结与展望

得益于电池的高能量密度和超级电容器的高功率密度,将二者结合的混合电容器在电动汽车和多功能电子设备等领域具有很大的发展潜力。本专论针对混合电容器发展中遇到的关键问题(包括首圈库仑效率低、电极体积变化大、倍率性能和循环稳定性差等)提出了解决方案和改进措施,很大程度上提高了混合电容器的电化学性能。尽管如此,现阶段混合电容器的研究仍面临诸多挑战,在能量和功率密度上还与先进的电池媲美。对于阵列电极的混合电容器,后面研究的重点仍是如何同时提升能量密度和功率密度,以及发展其在多功能/柔性/可穿戴电子领域的应用。根据未来器件的应用需求,提出以下几个发展趋势:

(1)设计调控电极材料的结构和形貌,最大化利用纳米效应优势。主要目的是提高电池电极的氧化还原动力学以及电容电极的容量,进而实现混合电容器的高能量密度和功率密度。电池电极氧化还原反应缓慢,导致倍率性能降低,而纳米阵列结构可大大缩短离子传输路径,进而提高电化学动力学。对于电容电极,提高其容量可从以下两个方面入手:一是构建高介孔导电碳,以高比表面来累积离子提升双电层效应,或是进一步在表面修饰可发生氧化还原反应的官能团,引入赝电容特性;二是用性能优异的赝电容材料去取代碳材料,如V₂O₃⁵⁵, MnO₂⁵⁶, MXenes⁵⁷等。以上方法获得的阵列电极不仅可用于混合电容器,而且在常规超级电容器^{55,58}以及各类二次电池如Ni-Bi⁵⁹、Ni-Zn⁶⁰电池中都具有良好的应用前景。

(2)提高电极的导电性和循环稳定性。由于诸多活性物质本身电导率较低,因此可以在阵列电极基础上进行掺杂或包覆碳材料、导电聚合物等高导电性材料提供电子传输通道^{61,62},保证高导电性。同时通过上述改性、包覆和修饰缓解循环过程中电极结构的体积变化,进一步提高电极的循环稳定性。

(3)柔性/可穿戴电子设备的兴起推动了柔性能源存储技术的快速发展,因此储能器件的柔性化也是未来的主流发展方向之一。但从目前来看,制备出轻薄化、耐弯曲、集成化的柔性混合电容器还具有较大的难度。(准)固态电解质是决定柔性电容器机械性能的关键材料之一,同时也直接影响器件的电化学性能。现有(准)固态电解质普遍存在室温下离子电导率低,电极-电解质固固界面电阻大,机械强度差等问题,成为制约全固态储能器件发展的瓶颈。纳米阵列电极的三维结构可实现(准)固态电解质的高效一体化,相信随着对固态电解质研究的深入,基于纳米阵列的柔性混合电容器的研究会日臻完善并有望获得实际应用。

References

- Zhou, T. H.; Lv, W.; Li, J.; Zhou, G. M.; Zhao, Y.; Fan, S. X.; Liu, B. L.; Li, B. H.; Kang, F. Y.; Yang, Q. H. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1694. doi: 10.1039/c7ee01430a
- Li, H. F.; Han, C. P.; Huang, Y.; Huang, Y.; Zhu, M. S.; Pei, Z. X.; Xue, Q.; Wang, Z. F.; Liu, Z. X.; Tang, Z. J.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 941. doi: 10.1039/c7ee03232c
- Lu, Q.; He, Y. B.; Yu, Q.; Li, B.; Kaneti, Y. V.; Yao, Y.; Kang, F.; Yang, Q. H. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604460. doi: 10.1002/adma.201604460
- Jia, Z. Y.; Liu, M. N.; Zhao, X. L.; Wang, X. S.; Pan, Z. H.; Zhang, Y. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, *33*, 2510. [贾朝阳, 刘美男, 赵新洛, 王贤树, 潘争辉, 张跃钢. 物理化学学报, **2017**, *33*, 2510.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201705311
- Yoshino, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798. doi: 10.1002/anie.201105006
- Li, B.; Zheng, J. S.; Zhang, H. Y.; Jin, L. M.; Yang, D. J.; Lv, H.; Shen, C.; Shellikeri, A.; Zheng, Y. R.; Gong, R. Q.; et al. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705670. doi: 10.1002/adma.201705670
- Dong, L. B.; Xu, C. J.; Li, Y.; Huang, Z. H.; Kang, F. Y.; Yang, Q. H.; Zhao, X. J. *Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4659. doi: 10.1039/C5TA10582J
- Hu, H.; Guan, B. Y.; Lou, X. W. *Chemistry* **2016**, *1*, 102. doi: 10.1016/j.chempr.2016.06.001
- Zuo, W. H.; Li, R. Z.; Zhou, C.; Li, Y. Y.; Xia, J. L.; Liu, J. P. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600539. doi: 10.1002/advs.201600539
- Zuo, W. H.; Wang, C.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7780. doi: 10.1038/srep07780
- Han, C. P.; Li, H. F.; Shi, R. Y.; Xu, L.; Li, J. Q.; Kang, F. Y.; Li, B. H. *Energy Environ. Mater.* **2018**, *1*, 75. doi: 10.1002/eem2.12009
- Wang, H. W.; Zhu, C. R.; Chao, D. L.; Yan, Q. Y.; Fan, H. J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702093. doi: 10.1002/adma.201702093
- Kim, H.; Cho, M. Y.; Kim, M. H.; Park, K. Y.; Gwon, H.; Lee, Y.; Roh, K. C.; Kang, K. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1500. doi: 10.1002/aenm.201300467
- Jin, T.; Han, Q. Q.; Jiao, L. F. *Adv. Mater.* **2019**, 1806304. doi: 10.1002/adma.201806304
- Qin, J.; Zhang, Q.; Cao, Z.; Li, X.; Hu, C. W.; Wei, B. Q. *Nano Energy* **2013**, *2*, 733. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.12.009
- Pasquier, A. D.; Plitz, I.; Gural, J.; Badway, F.; Amatucci, G. G. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 160. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.023
- Zhai, Y. P.; Dou, Y. Q.; Zhao, D. Y.; Fulvio, P. F.; Mayes, R. T.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4828. doi: 10.1002/adma.201100984
- Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Delpeux, S.; Beguin, F. *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 82. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00736-4
- Wang, G. P.; Zhang, L.; Zhang, J. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797. doi: 10.1039/c1cs15060j
- Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1597. doi: 10.1039/c3ee44164d
- Jiang, Y. Q.; Liu, J. P. *Energy Environ. Mater.* **2019**, *2*, 30. doi: 10.1002/eem2.12028
- Jiang, J.; Li, Y. Y.; Liu, J. P.; Huang, X. T.; Yuan, C. Z.; Lou, X. W. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5166. doi: 10.1002/adma.201202146
- Jiang, J.; Li, Y. Y.; Liu, J. P.; Huang, X. T. *Nanoscale* **2011**, *3*, 45. doi: 10.1039/c0nr00472c
- Amatucci, G. G.; Badway, F.; Du Pasquier, A.; Zheng, T. J. *Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A930. doi: 10.1149/1.1383553
- Plitz, I.; DuPasquier, A.; Badway, F.; Gural, J.; Pereira, N.; Gmitter, A.; Amatucci, G. G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2006**, *82*, 615. doi: 10.1007/s00339-005-3420-0
- Sun, Y.; Zhao, L.; Pan, H.; Lu, X.; Gu, L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Armand, M.; Ikuhara, Y.; Chen, L. Q. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1870. doi: 10.1038/ncomms2878
- Yu, L.; Wu, H. B.; Lou, X. W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2296. doi: 10.1002/adma.201204912
- Zhao, L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Wang, Z.; Chen, L. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1385. doi: 10.1002/adma.201003294
- Zhang, H.; Wang, Y.; Liu, P.; Chou, S. L.; Wang, J. Z.; Liu, H.; Wang, G.; Zhao, H. *ACS Nano* **2016**, *10*, 507. doi: 10.1021/acsnano.5b05441
- Kodama, R.; Terada, Y.; Nakai, I.; Komaba, S.; Kumagai, N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A583. doi: 10.1149/1.2163788

- (31) Deng, B. H.; Lei, T. Y.; Zhu, W. H.; Xiao, L.; Liu, J. P. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1704330. doi: 10.1002/adfm.201704330
- (32) Li, Z.; Shen, W.; Wang, C.; Xu, Q.; Liu, H.; Wang, Y.; Xia, Y. J. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17111. doi: 10.1039/C6TA08416H
- (33) Ni, J. F.; Fu, S. D.; Wu, C.; Zhao, Y.; Maier, J.; Yu, Y.; Li, L. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502568. doi: 10.1002/aenm.201502568
- (34) Shirpour, M.; Cabana, J.; Doeff, M. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2538. doi: 10.1039/c3ee41037d
- (35) Gui, Q. Y.; Ba, D. L.; Zhao, Z. S.; Mao, Y. F.; Zhu, W. H.; Lei, T. Y.; Tan, J. F.; Deng, B. H.; Xiao, L.; Li, Y. Y. *Small Methods* **2019**, *3*, 1800371. doi: 10.1002/smtd.201800371
- (36) Miller, J. R.; Simon, P. *Science* **2008**, *321*, 651. doi: 10.1126/science.1158736
- (37) Huang, Y.; Zhu, M. S.; Huang, Y.; Pei, Z. X.; Li, H. F.; Wang, Z. F.; Xue, Q.; Zhi, C. Y. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8344. doi: 10.1002/adma.201601928
- (38) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. *Science* **2015**, *350*, 938. doi: 10.1126/science.aab1595
- (39) Yamada, Y.; Usui, K.; Sodeyama, K.; Ko, S.; Tateyama, Y.; Yamada, A. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16129. doi: 10.1038/nenergy.2016.129
- (40) Zuo, W. H.; Xie, C. Y.; Xu, P.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703463. doi: 10.1002/adma.201703463
- (41) Li, R. Z.; Ba, X.; Zhang, H. F.; Xu, P.; Li, Y. Y.; Cheng, C. W.; Liu, J. P. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800497. doi: 10.1002/adfm.201800497
- (42) Li, R. Z.; Lin, Z.; Ba, X.; Li, Y. Y.; Ding, R.; Liu, J. P. *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 150. doi: 10.1039/C5NH00100E
- (43) Kolathodi, M. S.; Palei, M.; Natarajan, T. S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7513. doi: 10.1039/C4TA07075E
- (44) Yan, J.; Fan, Z.; Sun, W.; Ning, G.; Wei, T.; Zhang, Q.; Zhang, R.; Zhi, L.; Wei, F. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2632. doi: 10.1002/adfm.201102839
- (45) Li, Y. Y.; Tang, F.; Wang, R. J.; Wang, C.; Liu, J. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30232. doi: 10.1021/acsami.6b10249
- (46) Dai, C. S.; Chien, P. Y.; Lin, J. Y.; Chou, S. W.; Wu, W. K.; Li, P. H.; Wu, K. Y.; Lin, T. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12168. doi: 10.1021/am404196s
- (47) Jiang, Y. Q.; Zhou, C.; Liu, J. P. *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 75. doi: 10.1016/j.ensm.2017.09.013
- (48) Wang, X. W.; Li, M. X.; Chang, Z.; Wang, Y. F.; Chen, B. W.; Zhang, L. X.; Wu, Y. P. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1966. doi: 10.1149/2.0041511jes
- (49) Qu, Q. T.; Yang, S. B.; Feng, X. L. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5574. doi: 10.1002/adma.201103042
- (50) Zhou, C.; Zhang, Y. W.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2078. doi: 10.1021/nl400378j
- (51) Li, R. Z.; Wang, Y. M.; Zhou, C.; Wang, C.; Ba, X.; Li, Y. Y.; Huang, X. T.; Liu, J. P. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5384. doi: 10.1002/adfm.201502265
- (52) Jiang, Y. Q.; Zhao, D. F.; Ba, D. L.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Adv. Mater. Inter.* **2018**, *5*, 1801043. doi: 10.1002/admi.201801043
- (53) Zuo, W. H.; Zhu, W. H.; Zhao, D. F.; Sun, Y. F.; Li, Y. Y.; Liu, J. P.; Lou, X. W. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2881. doi: 10.1039/c6ee01871h
- (54) Zhao, Z. S.; Ye, Y. H.; Zhu, W. H.; Xiao, L.; Deng, B. H.; Liu, J. P. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, *29*, 629. doi: 10.1016/j.cclet.2018.01.011
- (55) Zhu, W. H.; Li, R. Z.; Xu, P.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22216. doi: 10.1039/c7ta07036e
- (56) Gui, Q. Y.; Wu, L. X.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Adv. Sci.* **2019**, 1802067. doi: 10.1002/advs.201802067
- (57) Xia, Y.; Mathis, T. S.; Zhao, M. Q.; Anasori, B.; Dang, A.; Zhou, Z. H.; Cho, H.; Gogotsi, Y.; Yang, S. *Nature* **2018**, *557*, 409. doi: 10.1038/s41586-018-0109-z
- (58) Wang, C.; Zhan, Y.; Wu, L. X.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 305401. doi: 10.1088/0957-4484/25/30/305401
- (59) Ba, D. L.; Li, Y. Y.; Sun, Y. F.; Guo, Z. P.; Liu, J. P. *Sci. China Mater.* **2019**, *62*, 487. doi: 10.1007/s40843-018-9326-y
- (60) Liu, J. P.; Guan, C.; Zhou, C.; Fan, Z.; Ke, Q. Q.; Zhang, G. Z.; Liu, C.; Wang, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8732. doi: 10.1002/adma.201603038
- (61) Li, B.; Zheng, J.; Zhang, H.; Jin, L.; Yang, D.; Lv, H.; Shen, C.; Shellikeri, A.; Zheng, Y.; Gong, R.; *et al.* *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1705670. doi: 10.1002/adma.201705670
- (62) Zhao, C. M.; Wang, X.; Wang, S. M.; Wang, Y. Y.; Zhao, Y. X.; Zheng, W. T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 11846. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.138