文章编号: 1007 - 4252(2021)03 - 0003 - 207

耐低温性能优异的 MXene/PANI@MXene 非对称赝电容器的研究

陈其光[1], 王 茜[1], 徐 江[1,2], 袁宁一[1], 周小双[2], 史 璐[2], 丁建宁[1,2,*]
(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

摘要: 利用简单的自组装法合成了二维 PANI@MXene 复合材料, 其中 MXene 作为导电网络, 提高了 PANI 的电导率, 缩短了在 PANI 中的离子运输路径。这使得具有最佳质量比例的 $PANI_{0.5}$@MXene 展现出 608 F g^{-1} 的高比电容和良好的耐低温性能(-30 ℃时容量相对于室温时, 保持率超过 90%)。将 $PANI_{0.5}$@MXene 电极与过量的多孔 MXene 电极匹配, 可构建具备 1.3 V 宽电压窗口的非对称赝电容超级电容器, 以 40 wt%硫酸为电解液, 在 20 ℃下容量可达 32 mAh g^{-1} 的容量, 在-60 ℃下仍可保持室温下 80%以上的容量。

关键词: 耐低温性; 非对称赝电容器; MXene; $Ti_3C_2T_x$; PANI
中图分类号: TH619 **文献标识码**: A

MXene-Conducting Polymer@MXene Asymmetric Pseudocapacitors with Excellent Low Temperature Tolerance

CHEN Qi-guang[1], WANG Xi[1], XU Jiang[1,2], YUAN Ning-yi[1], ZHOU Xiao-shuang[2], SHI Lu[2], DING Jian-ning[1,2,*]
(1. School of materials science and engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A simple self-assembly method was used to synthesize two-dimensional PANI@MXene composites, in which MXene was used as a conductive network, which improved the conductivity of PANI and shortened the ion transport path in PANI. This makes $PANI_{0.5}$@MXene with the best quality ratio exhibit a high specific capacitance of 608 F g^{-1} and good low temperature resistance (the capacity retention rate is more than 90% at -30 ℃ relative to room temperature). Matching the $PANI_{0.5}$@MXene electrode with the excess porous MXene electrode can build an asymmetric pseudocapacitance supercapacitor with a wide voltage window of 1.3 V. With 40 wt% sulfuric acid as the electrolyte, the capacity can reach 32 mAh g^{-1} at 20 ℃, the capacity can still maintain more than 80% of the capacity at room temperature at -60 ℃.

Key words: Low temperature tolerance; Asymmetric pseudocapacitor; MXene; $Ti_3C_2T_x$; PANI

收稿日期: 2021-05-12; **修订日期**: 2021-06-09

作者简介: 陈其光(1996-), 男, 硕士, 研究方向为 MXene 材料和超级电容器 (E-mail: 18000545@smail.cczu.edu.cn).
通信作者: 丁建宁(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料, 新能源材料与器件 (E-mail: dingjn@cczu.edu.cn).

0 引言

随着高海拔和极地的探索,耐低温性能优异的储能装置是必不可少的。与锂离子电池和双电层电容器相比,赝电容器具有快速的充放电能力和快速的表面氧化还原反应,是在低温下工作的可靠选择[1,2]。然而,大多数报道的赝电容材料电导率差[3-7],这可能限制了它们在低温下的电化学性能。到目前为止,已经使用了许多方法来提高电导率,比如用贵金属改性和引入碳纳米材料[8-14]。

MXene 是一种过渡金属碳化物和氮化物,是很有潜力的材料,因为其金属导电率(高达 10,000 S cm^{-1})和高比表面积[15],可以作为低导电率的赝电容材料的导电网络。此外,由于独特的层状结构和快速表面氧化还原反应,MXene 具有高容量和优异的倍率性能,可以直接作为非对称赝电容器的负极材料[16]。因此,为了实现一个具有优异的耐低温性能的非对称赝电容器,需要匹配一个具有良好倍率性能的正极。

本文采用一种简单的自组装方法制备了一种基于 PANI 和 MXene 的复合赝电容材料(PANI@ MXene),其中纳米 PANI 颗粒均匀地固定在二维 MXene 表面。最佳质量比的 $PANI_{0.5}$@ MXene 在-30 ℃下电化学性能表现优异(50 mV s^{-1},70 mAh g^{-1},大于室温下容量的 90%)。以多孔 MXene 为负极,制备的非对称超级电容器性能优异(恒温 20 ℃下 5 mV s^{-1}为 32 mAh g^{-1})。即使温度降至-70 ℃,也可保持 26 mAh g^{-1}的容量,几乎保持为 20 ℃同扫速下的 80%。

1 实验部分

1.1 分层 $Ti_3C_2T_x$胶体溶液的制备

在持续磁力搅拌 48 h 下以较温和的刻蚀溶剂(LiF+HCl)刻蚀 Ti_3AlC_2粉末制备而成的。通常,在冰浴下,缓慢将 1 g 的 LiF 加入到 20 ml 9 M HCl 水溶液中,分次将 1 g Ti_3AlC_2粉末加入到上述冰浴中的混合溶液中,在磁力搅拌 40 ℃下将反应保持 48 h。将得到的溶液离心,再通过去离子水洗直到 PH 值大约在 6。收集离心机中的沉淀物(多层 $Ti_3C_2T_x$),然后真空干燥 40 ℃以获得多层 $Ti_3C_2T_x$粉末,持续一夜。将多层 $Ti_3C_2T_x$粉末分散在 100 ml 去离子水中,在通 Ar 气和冰浴下超声处理 1 h,在 3,500 rpm 下离心 40 min,收集水中的分层 $Ti_3C_2T_x$胶体溶液(深色上清液)。

1.2 PANI@MXene 复合材料的制备

聚苯胺(PANI)通过化学聚合法制备的,过程如下:将 0.1 mol 苯胺单体加入到 100 ml 1 M HCl 中,再将 28 g 0.125 mol 的过硫酸铵(APS)溶于 50 ml 去离子水中,在 0 ℃下逐滴加入到上述溶液中,快速搅拌反应 1 h,离心收集产物,用去离子水洗涤几次,然后在 100 ml 氨水溶液中持续搅拌 24 h,再用去离子水和乙醇洗涤残余的苯胺单体和氨水。最后真空干燥 24 h 得到黑绿色粉末。将 PANI 溶于 1-甲基-2 吡咯烷酮(NMP),在 40 ℃下搅拌 4 h,再将 PANI 溶液与 $Ti_3C_2T_x$胶体溶液按不同比例混合搅拌 30 min,静置 1 h 后,离心收集产物,用去离子水洗涤,直到 PH 值大约在 6,最后冷冻干燥获得产物。如图 1,显示了 PANI@ MXene 工作电极的制造流程示意图。

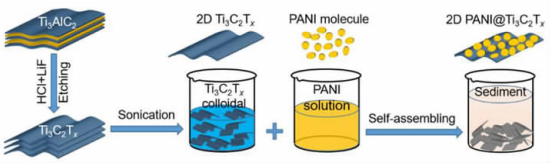

图 1 PANI@ MXene 工作电极制造流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram ofPANI@ MXene working electrode manufacturing process

1.3 PANI@MXene 电极的制备

通过将 PANI@ MXene 活性材料粉末,导电炭黑和聚四氟乙烯(PTFE,在水中占 1 wt% 的分散液)以 8:1:1 的质量比混合在 NMP 中获得均匀稳定的浆料而制成的。通过刮刀匀速将混合物涂覆在导电碳纸上,在 100 ℃下真空干燥过夜,然后将活性物质的负载控制在 0.8 mg cm^{-2}。不同质量比的 PANI 复合 MXene 表示为 PANIx@ MXene(x 为 0.3、0.4、0.5、0.6 和 0.7)。

1.4 活性炭对电极的制备

将活性炭粉末(YP-50),导电炭黑和聚四氟乙烯(PTFE,在水中占 1 wt% 的分散液)以 8:1:1 的质量比混合在 NMP 中获得均匀稳定的浆料而制成的。通过压辊机匀速将混合物压平整,控制活性炭膜的

厚度,置于玻璃板上,然后在 100 ℃下真空干燥过夜。

1.5　材料表征分析

X 射线衍射技术(XRD) 是一种通过分析 X 射线衍射图样,获取材料成分、原子或分子的结构或形态等信息的研究方法。本文利用 XRD 技术来分析 MXene 刻蚀前后和掺入 PANI 后层间距的变化情况。本实验中的 XRD 数据都是来自于 Rigaku 公司生产的型号为 D/MAX-2500 粉末 X 射线衍射仪测试所得。测试条件为: 标准靶 Cu-Kα(λ = 0.154 nm) ,测试角度范围是 5° ~ 80°。

通过扫描电子显微镜(SEM) 对材料表面形貌进行分析观察。本文实验中的扫描电镜表征数据都来自于日本日立公司生产的型号为 SU8020 测试所得。加速电压为 30 kV。以及通过透射电子显微镜(TEM) 观察 PANI@ MXene 纳米材料的微观结构,分析材料的内部微区成分。

1.6　电化学性能测试

电化学性能通过循环伏安曲线 CV(扫描速率为 10 ~ 500 mV s^{-1},恒电流充放电曲线 GCD(电流密度设置为 5 ~ 200 A g^{-1}) 测试来表征的,均是通过 CHI660E 电化学工作站操作的。在开路电势下,电化学阻抗谱(EIS) 在 2×10^{-2} ~ 105 Hz 的频率范围内以 5 mV 的幅度进行的。所有的实验均在上海广品试验设备制造有限公司生产的型号为 GP-T/150 的高低温交变试验箱中进行。

1.7　计算公式

1.7.1 比容量

比容量有两种: 体积和质量比容量,分别指的是单位体积和单位重量的超级电容器放出的电量,是衡量超级电容器电化学性能的指标之一,以循环伏安曲线(CV) 计算的质量比容量(C_{cv}, mAh g^{-1}) 通过下面的公式:

$$C_{cv} = \frac{1}{3.6}\frac{\int idV}{mv\Delta V} \tag{1}$$

式中, i 和 v 分别是放电电流(A) 和扫速(mV s^{-1}) ,m 代表 $PANI_{0.5}$@ MXene 电极材料的质量(g) , ΔV 是电压窗口。

以充电/放电曲线(GCD) 计算的质量比容量(C_{GCD}, mAh g^{-1}) 通过下面的公式:

$$C_{GCD} = \frac{I\Delta t}{3.6} \tag{2}$$

式中,I 和 Δt 分别代表放电电流(A g^{-1}) 和放电时间(s) 。

2　测试结果与分析

2.1　形貌与结构分析

图 2 通过 SEM 和 TEM 表征了不同电极材料的形貌和结构。图 2(a) 和(b) 为 Ti_3AlC_2 和 $Ti_3C_2T_x$ 的 SEM 图像,原始的 Ti_3AlC_2 相具有光滑表面,尺寸不均匀且十分致密,是明显的块状结构,在经过 LiF 和 HCl 溶液刻蚀后, $Ti_3C_2T_x$ 去除了 Al 层,显示出典型的层状结构。

图 2(c) 和(d) 分别为 $PANI_{0.5}$@ MXene 和 $PANI_{0.7}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的 SEM,内嵌图分别是 $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ 和 $PANI_{0.7}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的放大 SEM,当 PANI 和 MXene 的质量比为 0.5 时,PANI 纳米颗粒均匀地负载在 MXene 表面。然而,当 PANI 和 MXene 的质量比例进一步增加到 0.7 时,PANI 纳米颗粒将在 MXene 表面大量聚集,这将导致电极的倍率性能的衰减。

图 2(e) 中为 $PANI_{0.5}$@ MXene 的 TEM 图像,内嵌图是 $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的放大 TEM,显示 PANI 纳米粒子分散在 MXene 层表面。证明了 PANI@ MXene 复合材料的均匀结构。

2.2　XRD 表征分析

如图 3 所示为 Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$ 和 $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的 XRD,MAX 相和刻蚀后得到的 MXene 的样品的特征峰都非常清晰。在经过刻蚀后的 $Ti_3C_2T_x$ 样品中的 2θ = 39°的(104) 衍射峰已经消失,表明原始的 Ti_3AlC_2 样品中的 Al 层已被完全刻蚀。$PANI_{0.5}$@ MXene 复合材料的 XRD 图谱与 MXene 具有相似的衍射峰。在 2θ = 20°处的非定形宽峰进一步证实了复合材料的均匀结构。

2.3　PANI@MXene 的电化学性能

如图 4 所示,恒温 20 ℃下,在 5 mV s^{-1} 的扫描速率下,不同比例的 PANI@ MXene 复合材料的 CV

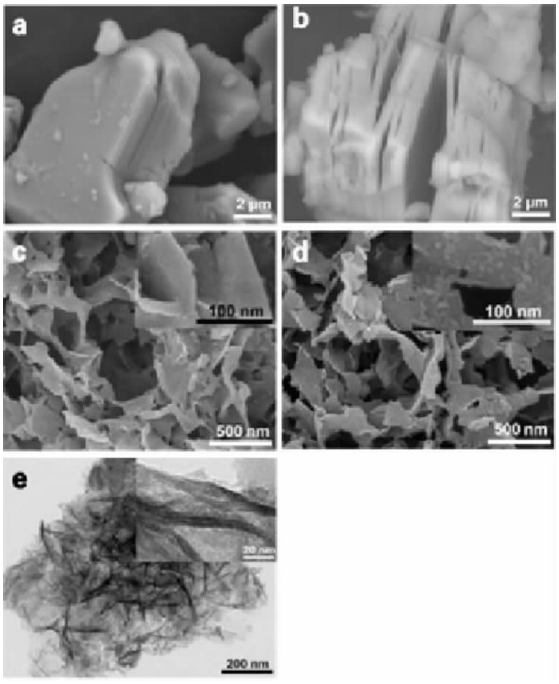

图 2 (a) Ti_3AlC_2, (b) $Ti_3C_2T_x$, (c) $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ 和 (d) $PANI_{0.7}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的 SEM; (e) $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的 TEM

Fig. 2 SEM of (a) Ti_3AlC_2, (b) $Ti_3C_2T_x$, (c) $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ and (d) $PANI_{0.7}$@ $Ti_3C_2T_x$; TEM of (e) $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$

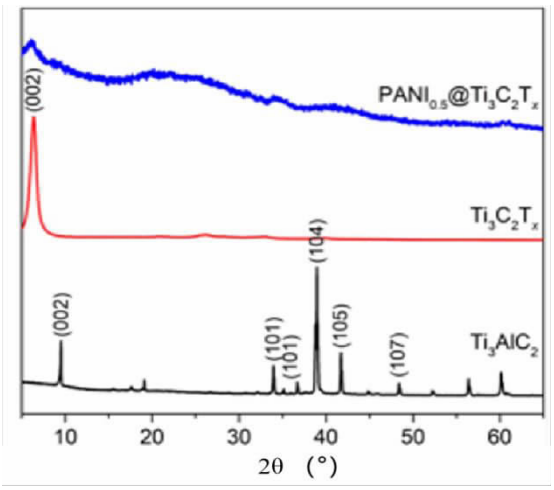

图 3 Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$ 和 $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$ 的 XRD 图

Fig. 3 XRD image of Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$ and $PANI_{0.5}$@ $Ti_3C_2T_x$

曲线,PANI@ MXene 电极的电化学窗口为-0.1 ~ 0.6 V,随着 PANI 的质量比不断增大,复合材料的电容量也是不断提高的,在 0.4 ~ 0.6 V 电压窗口范围内 CV 图形剖面表现与双电层电容器类似的矩形,是离子从硫酸电解质开始插入 MXene 层间的过程,然后在电压窗口进入-0.1 ~ 0.4 V 范围内后,开始表现出了氧化还原峰,同时五种比例的复合材料的 CV 中的氧化还原峰都是在同一电压位置的,说明五种不同质量比的 PANI@ MXene 发生氧化还原反应的电位和反应过程都是相同的。

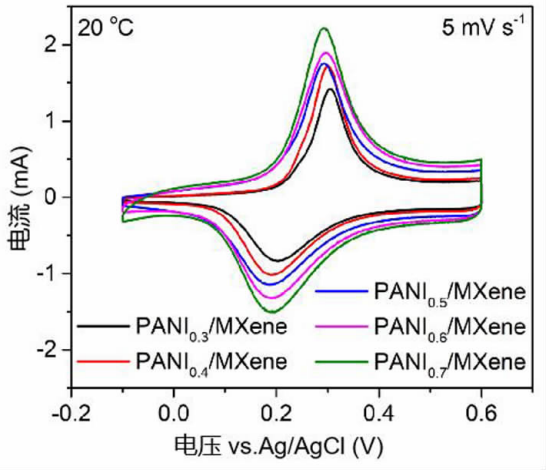

图 4 20 ℃下 5 mV s^{-1} 的扫描速率测量不同 PANI 负载的 PANI@ MXene 复合材料的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of PANI@ MXene composites with different PANI loadings measured at 20℃ with scan rate of 5 mV s^{-1}

如图 5 所示,随 PANI 比例增加,比容量增大,$PANI_{0.5}$@ MXene 在扫描速率从 5 mV s^{-1} 增加到 1,000 mV s^{-1} 时表现出兼具高比容量和高倍率,电容是根据 PANI 和 MXene 的总质量来计算的。在 5 mV s^{-1} 时,$PANI_{0.5}$@ MXene 电极的初始电容为 608 F g^{-1},在 1,000 mV s^{-1} 时仍保持 565 F g^{-1},相当于 92.6% 的电容保持率。虽然高负载 PANI@ MXene (60%,70%) 电极在低扫速下时的电容高于 $PANI_{0.5}$@ MXene 电极,但是随着扫速增大后,电容衰减较快,说明高负载的 PANI@ MXene 电极的倍率性能较差。表明 PANI@ MXene 的插层结构对于降低 PANI 团聚、减少 MXene 片层间的堆叠、提高电容和提高电导率以获得良好的倍率性能是非常有效的。

如图 6 展示了 $PANI_{0.5}$@ MXene 在-30 ~ 20 ℃ 的 CV 曲线。可以看出,其 CV 曲线在不同的温度下的形状几乎保持不变,即使温度下降到-30 ℃时,容量也只略有降低,表明温度对其容量的影响很小。但是由于受 Ag/AgCl 参比电极中的电解液在-30 ℃下达到冰点的的影响,无法再低于-30 ℃测试复合

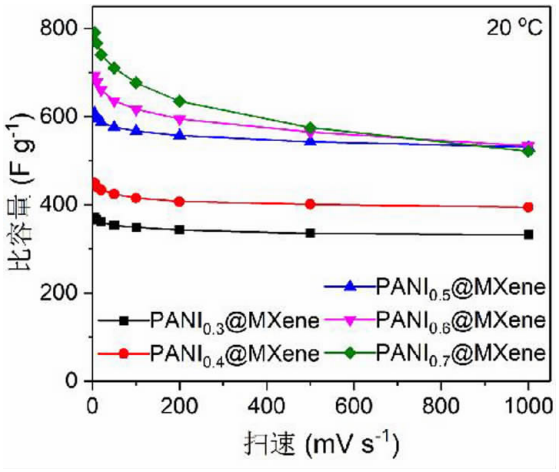

图 5　20 ℃下不同扫描速率测量的不同 PANI 负载的 PANI@ MXene 复合材料的比电容

Fig. 5 Specific capacitance vs. scan rate for PANI@ MXene composites with different PANI loadings measured at 20℃

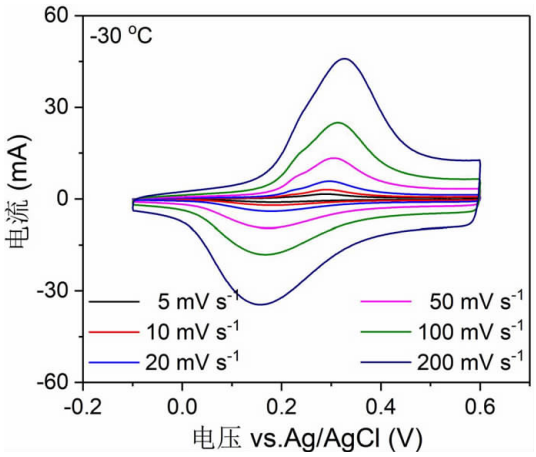

图 7　−30 ℃不同扫描速率下测量的 $PANI_{0.5}$@ MXene 的 CV 曲线

Fig. 7 CV curves of $PANI_{0.5}$@ MXene measured at minus 30℃ with different scan rates

材料的电化学性能。

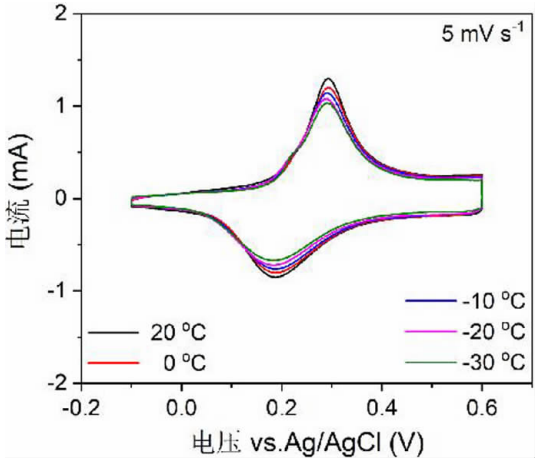

图 6　扫描速率为 5 mV s^{-1} 的不同温度下测量的 $PANI_{0.5}$@ MXene 的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of $PANI_{0.5}$@ MXene measured at different temperatures with scan rate of 5 mV s^{-1}

图 7 为在 $PANI_{0.5}$@ MXene 在−30 ℃下的不同扫描速率的 CV 曲线，可以看出随着扫描速率的提高，氧化还原峰的位置只是略微有些偏移，这表明 $PANI_{0.5}$@ MXene 电极在低温下能够表现出优异的倍率性能。

图 8 中显示了在不同温度下，不同电流密度下，通过恒流充放电曲线测得的 $PANI_{0.5}$@ MXene 复合电极的比容量，常温下当电流密度为 2 A g^{-1} 时，容量为 82 mAh g^{-1}，在 200 A g^{-1} 的大电流密度时，20 ℃下测得的容量为 72.36 mAh g^{-1}，当温度降低到−30 ℃时，在 2 A g^{-1} 和 200 A g^{-1} 时的电流密度下的容量分别为 76.5 mAh g^{-1} 和 67.97 mAh g^{-1}。与 20 ℃相比，在低电流密度和高电流密度下的容量保持率分别为 93.2% 和 93.9%，说明通过简单的静电自组装的方法制备出的二维 $PANI_{0.5}$@ MXene 复合材料良好的电化学性能，例如良好的电容保持率和高倍率性能。

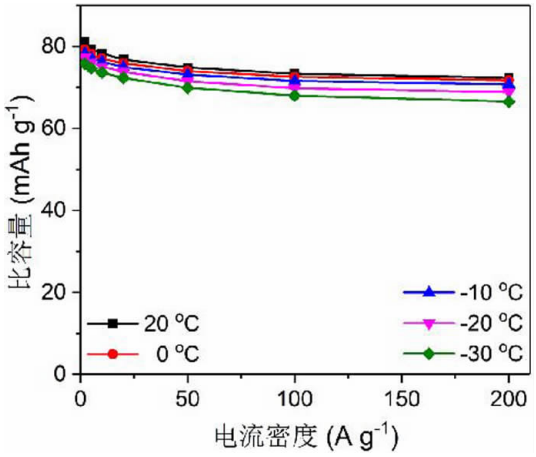

图 8　在不同温度不同电流密度下测量的 $PANI_{0.5}$@ MXene 的比容量

Fig. 8 Specific capacity vs. current density for $PANI_{0.5}$@ MXene measured at different temperatures

2.4 MXene/PANI@MXene 非对称赝电容器的电化学性能分析

为了构建一个能够在低温下有效工作的电容器，采用 MXene 作为负极，在之前的工作中被证明具有优异的低温电化学性能[16]。然而，具有高负载的 MXene 薄膜的倍率性能急剧下降[17-20]。因此，制备了多孔 MXene 膜作为负极以缩短离子传输路径。图 9 显示了多孔 MXene 薄膜电极的 CV 曲线。具有 ~1 mg cm^{-2} 高负载的多孔 MXene 在 200 mV s^{-1} 的高扫描速率下的 CV 曲线仍能保持较好形状，无严重变形。

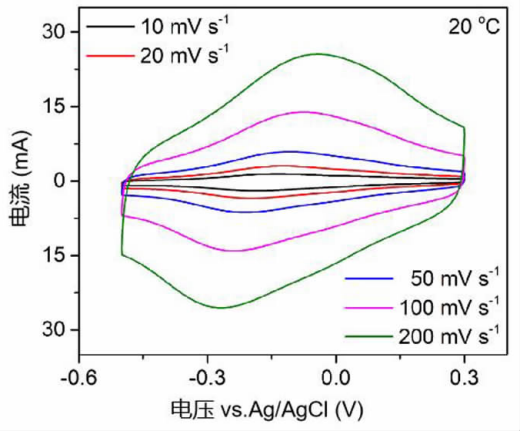

图 9 20 ℃下在不同扫描速率下测试的多孔 MXene 的 CV 曲线

Fig. 9 CV curves of porous MXene measured at 20℃ with different scan rates

图 10 展现了恒温 20 ℃下不同扫描速率 $PANI_{0.5}$@MXene 的 CV 曲线图，为了拓宽全赝电容非对称器件的电压窗口，将 $PANI_{0.5}$@MXene 复合电极的电化学窗口的−0.1 ~ 0.6 V 扩大到−0.1 ~ 0.8 V，发现当窗口扩大 0.2 V 后，除了原先 0.3 V 位置原有的氧化还原峰之外，在 0.6 V 的位置又出现了一对明显且可逆的氧化还原峰，且峰值在高扫描速率下依然可以观察到。当窗口继续扩大时，$PANI_{0.5}$@MXene 复合电极可以保持快速的氧化还原反应。

如图 11 所示，以多孔 MXene 电极作为负极，$PANI_{0.5}$@MXene 复合电极作为正极，两个电极各自在工作窗口内都表现出明显和可逆的氧化还原峰。为保证以此构建的全电池的低温性能不受影响，容量过量的多孔 MXene 将与 $PANI_{0.5}$@MXene 复合电极进行匹配。

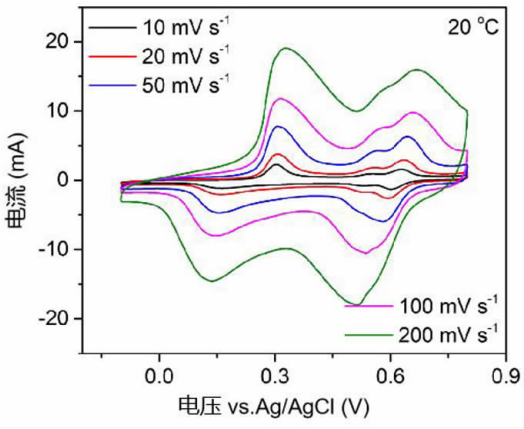

图 10 20 ℃下在不同扫描速率下测试的 $PANI_{0.5}$@MXene 的 CV 曲线

Fig. 10 CV curves of PANI@MXene measured at 20℃ with different scan rates

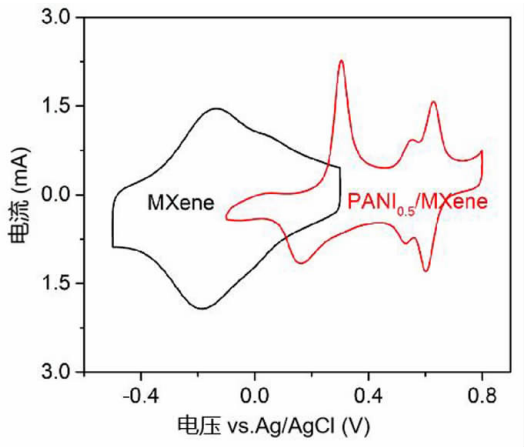

图 11 在 20 ℃下测量的多孔 MXene 和 $PANI_{0.5}$@MXene 的 CV 曲线，扫描速率为 5mV s^{-1}

Fig. 11 CV curves of porous MXene and $PANI_{0.5}$@MXene measured at 20℃ with scan rate of 5 mV s^{-1}

图 12 显示了恒温 20 ℃不同扫描速率下制备的 $PANI_{0.5}$@MXene//多孔 MXene 非对称器件的 CV 曲线，图中表现出一个稳定的工作窗口 1.3 V，以及三对突出的氧化还原峰，这些峰仍然可以在非常高的扫描速率下观察到，表明了快速的氧化还原反应动力学。

如图 13 展示了从 20 ~ −60 ℃下在 2 A g^{-1} 的低电流密度时的 $PANI_{0.5}$@MXene//多孔 MXene 的恒流充放电曲线，随着温度的降低，完全可以保持曲线的三角形形状且完全不会变形，与 20 ℃相比，当

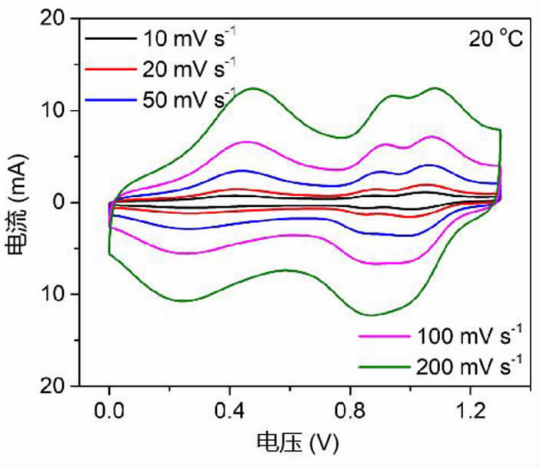

图 12　不同温度下扫描速率为 5 mV s^{-1}下测量的非对称超级电容器的 CV 曲线

Fig. 12 CV curves of asymmetric supercapacitor measured at different temperatures with scan rate of 5 mV s^{-1}

温度降到-60 ℃，容量保持率在 78.2%，制备的非对称器件表现出良好的赝电容性能，而且在低温下倍率性能也表现良好。

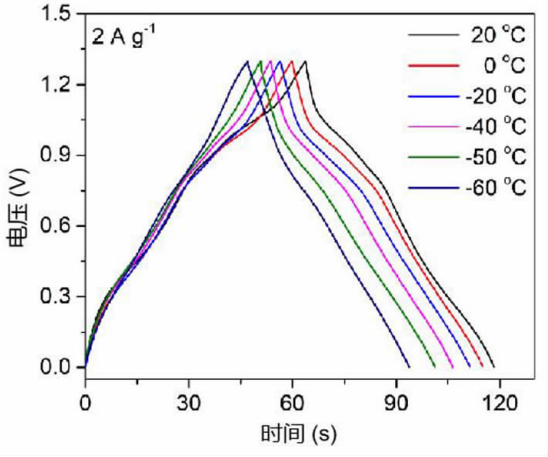

图 13　电流密度为 2 A g^{-1}的不同温度下非对称超级电容器的恒电流充放电曲线

Fig. 13 Galvanostatic charge/discharge curves of asymmetric supercapacitor measured at different temperatures with current density of 2 A g^{-1}

如图 14 所示，在不同温度下测试的 $PANI_{0.5}$@MXene 的奈奎斯特图与上述结果一致。从-20 ~ 20 ℃，得到了低频区域的垂直曲线，这表明电容器中几乎理想的电容行为(如图 15 所示) 。然而，当温度下降时，电荷转移电阻就会显著增加。

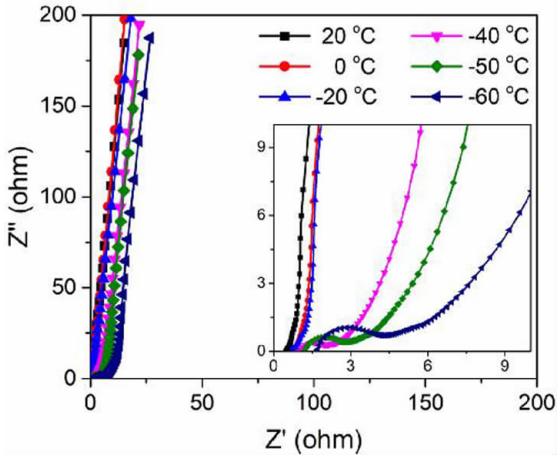

图 14　不同温度下测量的非对称超级电容器的奈奎斯特图，内嵌图显示了在不同温度下测量的非对称超电容器的奈奎斯特图的放大高频区域

Fig. 14 Nyquist plots of asymmetric supercapacitor measured at different temperatures, the inset image shows the enlarged high frequency region of the Nyquist plot of an asymmetric supercapacitor measured at different temperatures

在图 15 中，当温度低于-40 ℃时，特别是在高电流密度下，容量略有下降。即便如此，在-60 ℃时，电池的容量在 2 A g^{-1}电流密度时可以达到 26 mAh g^{-1}，并且在 50 A g^{-1}时可以保持 70% 以上的容量。

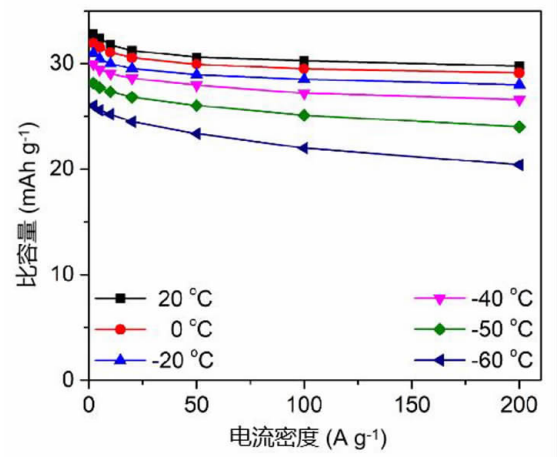

图 15　在不同温度和不同电流密度下测量的非对称超级电容器的比容量

Fig. 15 Specific capacity vs. current density for asymmetric supercapacitor measured at different temperatures

图 16 展现了构建的超级电容器的良好的循环稳定性。当温度下降到-60 ℃时，容量衰减低于室

温,在 10,000 次循环后,在 20 ℃和-60 ℃时的容量保有率分别为 86% 和 95%。结果表明,该非对称器件的设计可以合理的拓宽电压窗口的范围,提高电容和倍率性能。

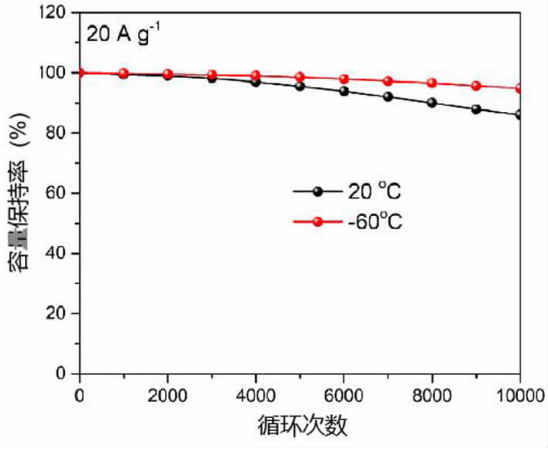

图 16 非对称超级电容器分别在 20 ℃和-60 ℃下的循环寿命

Fig. 16 Cycle life of asymmetric supercapacitor at temperature of 20 ℃ and -60℃

3 结论

总之,在正极引入 MXene 后提高了 PANI 的电导率,成功缩短了离子输运路径。制备的二维 PANI$_{0.5}$@MXene 复合材料具有较高的比电容和优异的耐低温性能。利用多孔 MXene 作为负极,制造的非对称超级电容器在-60 ℃下可以保持在 80% 以上的容量,并在 40 wt% 硫酸电解液中表现出 1.3 V 的宽电压窗口。当循环 10,000 次后,在 20 ℃和-60 ℃时的容量保持率分别为 86% 和 95%。

参考文献:

[1] Wang Y G, Song Y F, Xia Y Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(21): 5925-5950.

[2] 高 明. 超低温水系超级电容器的设计及性能研究[D]. 华北理工大学, 2019.

[3] Xu J, Ding J N, Zhou X S, et al. Enhanced rate performance of flexible and stretchable linear supercapacitors based on polyaniline@ Au@ carbon nanotube with ultrafast axial electron transport [J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 302-308.

[4] Mu G, Mu D B, Wu B R, et al. Microsphere - like SiO_2/MXene hybrid material enabling high performance anode for lithium ion batteries [J]. Small, 2020, 16(3): 1905430.

[5] Luo Y S, Kong D Z, Jia Y L, et al. Self-assembled graphene@ PANI nanoworm composites with enhanced supercapacitor performance [J]. Rsc Advances, 2013, 3(17): 5851-5859.

[6] 杨文耀. 导电聚合物基纳米复合高比容电极及器件研究[D]. 电子科技大学, 2015.

[7] 涂亮亮, 贾春阳. 导电聚合物超级电容器电极材料[J]. 化学进展, 2010, 22(08): 1610-1618.

[8] Lee J A, Shin M K, Kim S H, et al. Ultrafast charge and dischargebiscrolled yarn supercapacitors for textiles and microdevices [J]. Nature communications, 2013, 4: 1970.

[9] Kong J, Xiong G P, Bo Z, et al. Well-Aligned Hierarchical Graphene-Based Electrodes for Pseudocapacitors with Outstanding Low - Temperature Stability [J]. ChemElectroChem, 2019, 6(10): 2788-2795.

[10] Rakhi R B, Ahmed B, Anjum D, et al. Direct chemical synthesis of MnO_2 nanowhiskers on transition-metal carbide surfaces for supercapacitor applications [J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(29): 18806-18814.

[11] Zhao MQ, Ren C E, Ling Z, et al. Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance [J]. Advanced Materials, 2015, 27(2): 339-345.

[12] Hu M M, Cui C, Shi C, et al. High-Energy-Density Hydrogen-Ion-Rocking-Chair Hybrid Supercapacitors Based on $Ti_3C_2T_x$ MXene and Carbon Nanotubes Mediated by Redox Active Molecule [J]. ACS nano, 2019, 13(6): 6899-6905.

[13] LiD, Huang J X, Kaner R B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications [J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42(1): 135-145.

[14] Boota M, Anasori B, Voigt C, et al. Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant - Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene) [J]. Advanced Materials, 2016, 28(7): 1517-1522.

[15] Yu L Y, Hu L F, Anasori B, et al. MXene-bonded activated carbon as a flexible electrode for high-performance supercapacitors [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(7): 1597-1603.

[16] Xia Y, Mathis T S, Zhao M Q, et al. Thickness-independent capacitance of vertically aligned liquid-crystal-

lineMXenes [J]. Nature, 2018, 557(7705): 409-412.

[17] Xu J, Hu X H, Wang X H, et al. Low-Temperature pseudocapacitive energy storage in $Ti_3C_2T_x$ MXene [J]. Energy Storage Materials, 2020, 33: 382-389.

[18] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides [J]. Nature Energy, 2017, 2(8): 17105.

[19] Wu J F, Zhang Q, Wang J J, et al. A self-assembly route to porous polyaniline/reduced graphene oxide composite materials with molecular-level uniformity for high-performance supercapacitors [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1280-1286.

[20] Li K, Wang X H, Li S, et al. An ultrafast conducting polymer@ MXene positive electrode with high volumetric capacitance for advanced asymmetric supercapacitors [J]. Small, 2020, 16(4): 1906851.