

水热法合成 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 纳米材料及其电化学性能

王佳玮, 杨艳青, 高泽宇, 梁 颖, 邓 钊, 张卫珂

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 为了提高超级电容器的性能, 尽可能减少环境污染, 电极材料尤其是低成本、高能量密度的环保型电极材料受到人们越来越多的关注。本研究采用水热法制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ (CNOs, 纳米洋葱碳) 和 Bi_2WO_6 纳米材料。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线晶体衍射(XRD)对产物的形貌、结构进行分析, 并通过循环伏安法、恒电流充放电测试、交流阻抗对材料的电化学性能进行评价。结果表明, 以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 为电解液, 电流密度为 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 与纯相 Bi_2WO_6 的比电容分别为 328 和 $218 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 电流密度为 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 经过 300 次循环, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的比容量保持率比纯相 Bi_2WO_6 提高了 34.37%。可见, 在 Bi_2WO_6 中加入 CNOs 能明显改善 Bi_2WO_6 的电化学性能。

关 键 词: 钨酸铋; 纳米洋葱碳; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

Electrochemical Performance of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ Nanocomposites Synthesized *via* a Hydrothermal Method

WANG Jia-Wei, YANG Yan-Qing, GAO Ze-Yu, LIANG Ying, DENG Chuan, ZHANG Wei-Ke

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to enhance the performance of supercapacitor and reduce environmental pollution as far as possible, electrode materials especially low-cost and eco-friendly electrode materials with high energy density have attracted a great deal of attention. In this paper, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ (CNOs, Carbon Nano Onions) and Bi_2WO_6 nanocomposites have been synthesized *via* a hydrothermal method. And the structures and morphologies of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical performances of the as-prepared samples were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge - discharge measurements and electrochemical impedance spectroscopy. At a current density of $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the specific capacitance of the $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ and Bi_2WO_6 was $328 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ and $218 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ with $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH served as electrolyte, respectively. After 300 charge-discharge cycles at a current density of $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the specific capacitance of the $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ improved 34.37% compared with pure Bi_2WO_6 . Thus, CNOs can enhance the electrochemical performance of Bi_2WO_6 obviously.

Key words: Bi_2WO_6 ; carbon nano onions; electrochemical analysis; supercapacitors

收稿日期: 2018-03-14; 收到修改稿日期: 2018-04-15

基金项目: 中国博士后第 59 批面上基金(2016M592654); 山西省基础研究计划项目(2015021062); 山西省高等学校科技创新研究项目(STIP, 2016147)

The 59th Batch of Open Category China Postdoctoral Funds (2016M592654); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2015021062); Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (STIP, 2016147)

作者简介: 王佳玮(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: 812308622@qq.com

通讯作者: 张卫珂, 副教授. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn

近年来, 超级电容器作为一种多功能储能系统, 在能量和功率密度方面填补了电池和传统电容器的空白, 备受人们关注^[1]。根据能量的储存原理, 超级电容器可以分为双电层电容器和赝电容器。双电层电容是在物理电场的作用下, 电荷在电极和电解质界面积累而产生^[2], 赝电容则主要发生在电极材料表面, 与氧化还原反应产生的法拉第电子-电荷转移的实现有关^[3]。当前, 超级电容器的研究主要集中于在不影响功率密度的前提下开发具有高能量密度、低成本和环保型的电极材料。

目前, 对金属氧化物如 NiO ($674.2 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、 Co_3O_4 ($905 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、 MnO_2 ($622 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 NiWO_4 ($173 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) 等^[4-8]作为阳极材料已经进行了大量的研究, 对 Bi_2O_3 ($386 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、 Fe_3O_4 ($163 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、 VN ($413 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 BiPO_4 ($302 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) 等^[9-12]作为阴极材料的研究也有一定进展, 然而上述材料用作活性材料产生的比电容并不能满足实际的生产需求, 需要进一步改进。据报道, Bi_2WO_6 作为赝电容器的电极材料能够提高电容器的比电容, Nithya 等^[13]以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 为电解液, 在电流密度为 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, 将 Bi_2WO_6 作为电容器的电极材料, 其比电容可达 $304 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 100 次循环 Bi_2WO_6 的比电容保持率为 89%, 这为提高电容器的性能提供了一个良好的思路。然而, 电化学反应一般仅发生在赝电容材料的表面, 只有一层非常薄的材料参与了电荷的存储过程, 这限制了电化学性能的进一步提高。

迄今为止, 用来提高电极材料电化学性能的方法主要包括(i)合成一维或二维的纳米结构; (ii)合成金属氧化物/碳或三元复合材料等; (iii)以一维或二维的形态构造阵列; (iv)合成复杂异质结构的纳米材料; (v)制备碳基复合材料作为活性物质; (vi)利用表面活性剂/聚合物辅助合成纳米材料等^[14-17]。

其中, 碳基材料能够很大程度上提高其作为活性材料的导电性, 降低电极材料的电阻率^[18-19]。纳米洋葱碳(CNOs)是 Iijima^[20]在 1980 年发现的一种新型碳材料, 具有结构均匀、直径小、导电率高和易于分散等优点, 使其在储能方面得到越来越多的重视。将 CNOs 和 Bi_2WO_6 结合, 可以增加活性物质 Bi_2WO_6 的导电性, 加快电子的转移速率, 并为电子提供相对短的扩散路径, 从而加快活性物质与电解液间的氧化还原反应, 增加赝电容的比电容。

本文采用水热法合成了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 和 Bi_2WO_6 纳米材料, 并对材料的形貌、结构进行表征和分析, 通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试评价材料的电化学性能。

1 实验方法

1.1 Bi_2WO_6 、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的制备

1.455 g 硝酸铋(分析纯) (3 mmol)溶于 6 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硝酸中, 标记为无色溶液 A。0.495 g 钨酸钠(分析纯) (1.5 mmol)溶于 6 mL 去离子水中, 标记为无色溶液 B。将溶液 B 逐滴加入 A 中, 生成淡黄色悬浊液, 加入 45 mL 乙二醇后调节 pH 至 2~3。溶液搅拌 30 min 后转入聚四氟乙烯反应釜中, 在 150°C 加热 2 h。反应釜自然冷却到室温后, 用无水乙醇和去离子水交替清洗沉淀 6~8 次, 80°C 干燥得到 Bi_2WO_6 样品。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的合成只需将 0.19 g 纯化后的 CNOs(购买自山西中兴环能科技有限公司)加入到 45 mL 乙二醇中, 其余条件不变, 即可得到 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 纳米材料。

1.2 材料的表征与测试

用型号为 DX-2700X 的 X 射线衍射分析仪(XRD)对样品的组成和晶体结构进行分析; 用场发射扫描电子显微镜(SEM) (JSM-6700)对材料的形貌进行表征。

电化学性能分析在辰华 760E 电化学工作站上进行, 测试采用三电极体系: 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 工作电极的制备方法如下: 以制备好的材料为活性物质, 将质量比为 8:1:1 的活性材料、导电炭黑(Super-p)和聚偏氟乙烯(PVDF)在乙醇中充分混合形成浆料, 均匀涂抹在 1 cm^2 的泡沫镍上, 60°C 下干燥 24 h。以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液为电解液, 对材料进行电化学性能分析。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 XRD 分析

图 1(a)为 CNOs 的 SEM 照片, 可以看出, 纯化后的 CNOs 呈现出较为均匀的球状结构, 周围还有部分碳纳米管和金属颗粒等杂质, 粒径分布在 2~120 nm; 图 1(b)是纯相 Bi_2WO_6 的 SEM 照片, 纯相 Bi_2WO_6 呈现出纳米片层状结构, 颗粒大小在 100 nm 左右; 图 1(c)为 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的 SEM 照片, Bi_2WO_6 的片层状结构在与 CNOs 复合后变得粗糙且不规则, 表明 CNOs 对钨酸铋的形貌产生了较大的影响; 此外, CNOs 分布在 Bi_2WO_6 的周围, 这种分布可以达到使二者紧密接触的目的, 由于 CNOs 具有良好的导电性, 因而可以使电子进入活性物质的速率加快, 从而改善 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的电阻率。图 1(d)为 CNOs、

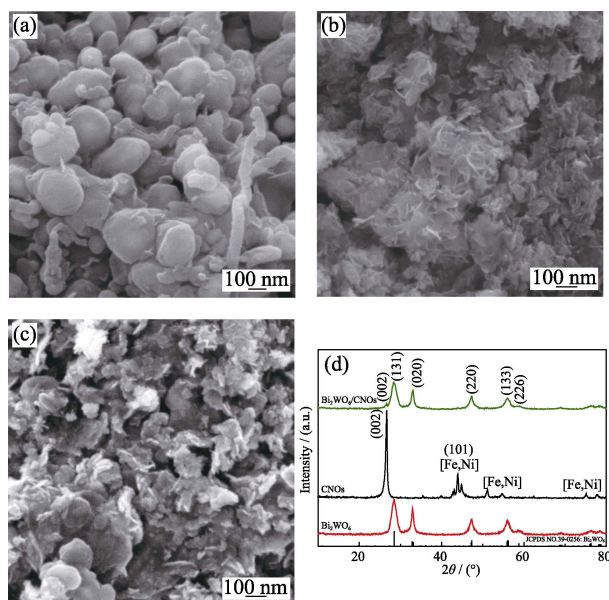


图 1 (a) CNOs、(b) Bi₂WO₆ 和 (c) Bi₂WO₆/CNOs 的 SEM 照片以及 (d) XRD 图谱

Fig. 1 SEM images of (a) CNOs, (b) Bi₂WO₆ and (c) Bi₂WO₆/CNOs samples; (d) XRD patterns of CNOs, Bi₂WO₆ and Bi₂WO₆/CNOs samples

Bi₂WO₆ 和 Bi₂WO₆/CNOs 的 XRD 图谱, Bi₂WO₆/CNOs 在 26.6° 有一个明显的衍射峰, 这对应于 (002) 石墨晶面, 表明 CNOs 已经复合到 Bi₂WO₆ 中; 此外, 在 CNOs 的 XRD 图谱中, 四个分布在 43.6°, 51.3°, 75.1° 和 77.2° 处的小峰为 Fe-Ni 合金, 这是由于通过 CVD 法生成的 CNOs 中, 一部分会带有少量 Fe-Ni 核^[21]; Bi₂WO₆/CNOs 与 Bi₂WO₆ (JCPDS No. 39-0256) 表现出相似的晶相, 四个衍射峰分别出现在 28.47°、32.88°、47.23° 和 56.01° 处, 对应 (131)、(020)、(220) 和 (133) 晶面, 表明 Bi₂WO₆/CNOs 仍然保持有纯相钨酸铋的结构。

2.2 电化学性能分析

为了对材料的电容性能进行表征, 材料在不同扫描速度下的循环伏安曲线 (CV) 如图 2 所示, Bi₂WO₆ 与 Bi₂WO₆/CNOs 都有一个分布在 -0.9 V 附近的较为尖锐的还原峰 (R) 和一个分布在 -0.6 V 附近的氧化峰 (O), 而且随着扫描速度的增大, 氧化还原电位发生了略微的偏移, 表明样品均具有良好的电容性和可逆的氧化还原性。根据 Vivier 等^[22]提出的机理, 这些氧化还原峰对应于 Bi(III) 到 Bi(0) 的氧化还原反应。

在还原过程中, 发生了如下反应:

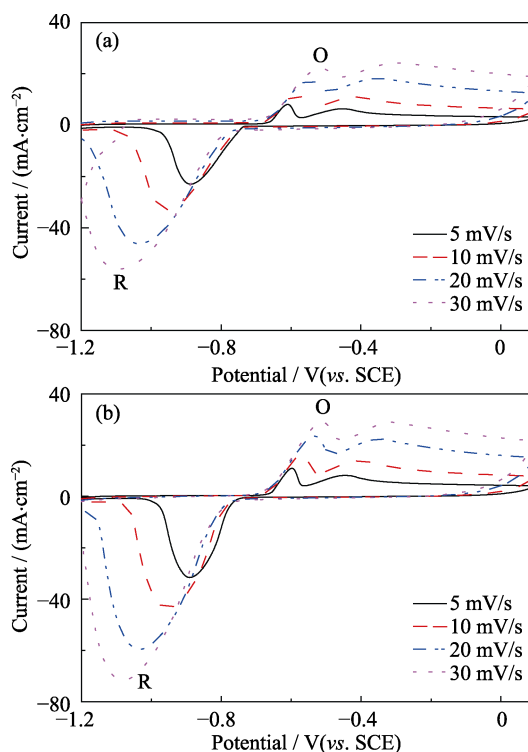
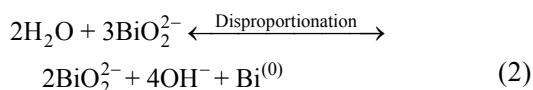
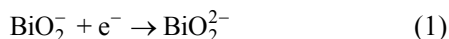
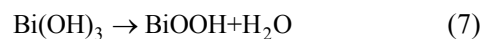
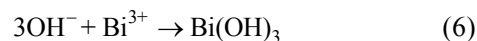
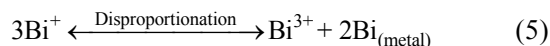
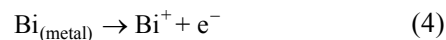


图 2 不同扫描速率下 (a) Bi₂WO₆ 和 (b) Bi₂WO₆/CNOs 的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of (a) Bi₂WO₆ and (b) Bi₂WO₆/CNOs samples at various scan rates



在氧化过程中, 发生了如下反应:



通过 CV 曲线可以发现, 在相同扫描速度下 Bi₂WO₆/CNOs 的积分面积略大于 Bi₂WO₆, 根据式 (8) 可知, 材料的比电容与 CV 曲线的积分面积成正比

$$C_s = \frac{\int IdV}{2 \times \Delta V \times m \times \vartheta} \quad (8)$$

其中, C_s 是循环伏安下的比电容 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), $\int IdV$ 表示 CV 曲线的积分面积, ΔV 是电压窗口, m 是活性物质的质量, ϑ 是扫描速率。因而, 当扫描速率为 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, Bi₂WO₆ 和 Bi₂WO₆/CNOs 的比电容分别为 237 、 $364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着扫描速率的加快, 二者的比电容均减小。此外, CNOs 在 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 比电容为 $4.82 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 故而复合材料比电容的提高不是由于 CNOs 的高比电容值, 这也佐证了 CNOs 本身的性质是提高复合材料电容性的关键。

图 3 是两种材料的充放电曲线, 二者曲线走势

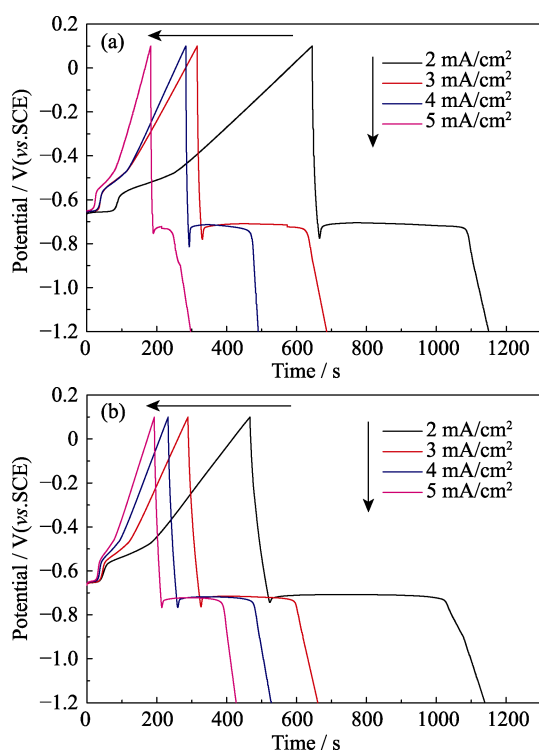
图 3 Bi_2WO_6 (a) 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ (b) 的充放电曲线

Fig. 3 Charge-discharge curves of Bi_2WO_6 (a) and $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ (b) samples at various current density

相似, 表现出明显的赝电容特性。在放电过程中, 曲线经历了三个阶段, 首先, 电位突然下降, 这可归因于溶液电阻; 随着氧化还原反应进行产生了电位平台, 这与图 2 中 CV 的结果一致; 最终离子浓度极化引起了电位下降, 完成放电。材料的比电容可以通过下列公式^[23]进行计算:

$$E = \frac{C_s V^2}{2} \quad (9)$$

$$C_s = \frac{2E}{m(V_2^2 - V_1^2)} \quad (10)$$

其中, C_s 是循环伏安下的比电容 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), V 是电压窗口, E 是能量密度, m 是活性材料的质量, V_2 是最大电压 (0.1 V), V_1 是最小电压 (-1.2 V)。当电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的比电容分别是 218 和 $328 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度增加到 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 二者的比电容降低到 76 和 $173 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 这是由于随着电流密度的增加, 离子的电阻率也同时增加, 电荷扩散到活性中心的数量减少, 导致氧化还原反应速率降低^[24]。因而, 可以推测 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 比电容的增加是由于 CNOs 的加入使材料的电阻率降低, 加速了电子的传输, 进而使活性物质的氧化还原速率加快; 此外, 纯相 Bi_2WO_6 、CNOs 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的比表面积分别为 106、14 和 $71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。一般来说, 比表面积越大, 活性物质的比容量越大, 由此推测, 虽然 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的比表面积缩小, 但是 CNOs 的加

入可以增加纳米材料的导电性, 从而使活性物质 Bi_2WO_6 的有效利用率提高, 比容量增加。

为了进一步研究两种材料的循环稳定性, 图 4 为材料在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下循环 300 次的性能图。 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的初始比电容分别为 76 和 $173 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 300 次循环后变为 49 和 $149 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比电容的保持率分别为 64% 和 86%, 由此可见, CNOs 的加入可以提高 Bi_2WO_6 的稳定性。

使用正弦电压脉冲, 在 0.01 Hz~100 kHz 的频率范围内对材料进行交流阻抗测试。图 5 为 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的 Nyquist 图谱, 插图为放大的高频区域。Nyquist 图谱的高频区是一个半圆, 这与电极-电解质界面的电荷转移电阻相关, 半圆越小, 表明材料的电荷转移电阻越小; 低频区是一条直线, 是由电解质离子进入或离开电极材料引起的, 坡度越陡的材料扩散阻力越低, 越接近理想的电容器^[25]。Nyquist 图谱和实轴的第一个交点反映的是材料在电解液中的传质内阻, 由图中可知, Bi_2WO_6 和

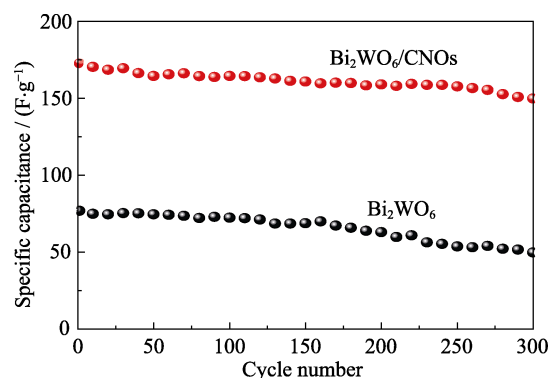
图 4 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的充放电循环性能图

Fig. 4 Capacitance retention of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ samples as function of charge-discharge cycling number at a constant current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

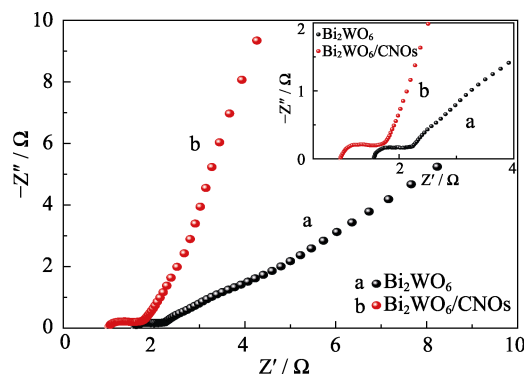
图 5 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的 Nyquist 图谱, 插图为放大的高频区域

Fig. 5 Nyquist plots of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ samples with inset showing the enlarged high-frequency region

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的溶液内阻分别为 1.51 和 $0.98\ \Omega$; 高频区半圆的直径代表电荷转移电阻^[26], 分别为 0.84 和 $0.72\ \Omega$, 此外, 与纯相 Bi_2WO_6 相比, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 在低频区的直线更接近于 90° , 表明 CNOs 的加入明显提高了 Bi_2WO_6 的电容性能。

3 结论

通过水热法合成了 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 纳米材料, 并通过电化学工作站对两种材料进行了循环伏安、充放电和交流阻抗测试。可以看出, 两种材料都表现出良好的赝电容特性, 对提高电容器的电容性能起到了一定的作用。通过对两种材料进行对比发现, 在以 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液为电解液, 电流密度为 $2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的比电容分别是 218 和 $328\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在电流密度为 $5\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 经过 300 次的充放电循环后, 比电容保持率分别为 64% 和 86%, 由此可见, CNOs 的加入明显提高了 Bi_2WO_6 的电化学性能。并且, 通过交流阻抗图可以得出 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CNOs}$ 的内阻小于 Bi_2WO_6 , 证明 CNOs 的加入改变了 Bi_2WO_6 的电阻率, 能够加快电子在电极和电解液中的传输, 并为电子提供相对短的扩散路径, 从而加快材料的氧化还原反应速率, 增加赝电容的比容量。

参考文献:

- [1] JABEEN N, HUSSAIN A, XIA Q Y, *et al.* High-performance 2.6 V aqueous asymmetric supercapacitors based on *in situ* formed $\text{Na}_{0.5}\text{MnO}_2$ nanosheet assembled nanowall arrays. *Adv. Mater.*, 2017, **29** (32): 1700804–1–9.
- [2] XIE Y X, LU L S, TANG Y, *et al.* Hierarchically nanostructured carbon fiber-nickel-carbon nanotubes for high-performance supercapacitor electrodes. *Mater. Lett.*, 2017, **186**: 70–73.
- [3] XIAO Y H, SU D C, WANG X Z, *et al.* Layered double hydroxides with larger interlayer distance for enhanced pseudocapacitance. *Sci. China Mater.*, 2017, **61** (2): 263–272.
- [4] CHEN S M, YANG G, JIA Y, *et al.* Three-dimensional $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiWO}_4$ core-shell nanowire arrays for high performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5** (3): 1028–1034.
- [5] YAN H, BAI J, LIAO M, *et al.* One-step synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ aerogels and their all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017** (8): 1143–1152.
- [6] YIN S, WU Y Q, XIONG Q Q, *et al.* Flower-like NiO with hierarchical and mesoporous structure for supercapacitor. *Chemelectro.*, 2017, **4** (10): 2563–2570.
- [7] NITHIYANANTHAM U, EDE S R, ANANTHARAJ S, *et al.* Self-assembled NiWO_4 nanoparticles into chain-like aggregates on DNA scaffold with pronounced catalytic and supercapacitor activities. *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15** (2): 673–686.
- [8] GHASEMI S, HOSSEINI S R, BOORE-TALARI O. Sonochemical assisted synthesis MnO_2/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor. *Ultrason. Sonochem.*, 2018, **40** (Pt A): 675–685.
- [9] LI J S, LU W B, YAN Y S, *et al.* High performance solid-state flexible supercapacitor based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon nanotube/polyaniline}$ ternary films. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5** (22): 11271–11277.
- [10] MARUTHAMANI D, VADIVEL S, KUMARAVEL M, *et al.* Fine cutting edge shaped Bi_2O_3 rods/reduced graphene oxide (RGO) composite for supercapacitor and visible-light photocatalytic applications. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2017, **498**: 449–459.
- [11] NITHYA V D, HANITHA B, SURENDRAN S, *et al.* Effect of pH on the sonochemical synthesis of BiPO_4 nanostructures and its electrochemical properties for pseudocapacitors. *Ultrason. Sonochem.*, 2015, **22**: 300–310.
- [12] CHOI D, JAMPANI P H, JAYAKODY J R P, *et al.* Synthesis, surface chemistry and pseudocapacitance mechanisms of VN nanocrystals derived by a simple two-step halide approach. *Mater. Sci. Eng. B*, 2018, **230**: 8–19.
- [13] NITHYA V D, SELVAN R K, KALPANA D, *et al.* Synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles and its electrochemical properties in different electrolytes for pseudocapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 2013, **109** (6): 720–731.
- [14] HAI Z, AKBARI M K, XUE C, *et al.* Atomically-thin WO_3/TiO_2 heterojunction for supercapacitor electrodes developed by atomic layer deposition. *Comp. Comm.*, 2017, **5**: 31–35.
- [15] AMBADE R B, AMBADE S B, SHRESTHA N K, *et al.* Controlled growth of polythiophene nanofibers in TiO_2 nanotube arrays for supercapacitor applications. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5** (1): 172–180.
- [16] NITHYA V D, SELVAN R K, VASYLECHKO L, *et al.* Effect of carbon coating on the electrochemical properties of Bi_2WO_6 nanoparticles by PVP-assisted sonochemical method. *J. App. Electrochem.*, 2015, **45** (5): 473–485.
- [17] JIAO Y, LIU Y, YIN B S, *et al.* Hybrid $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ heterostructures for flexible and high performance supercapacitor electrodes and visible light driven photocatalysts. *Nano Energy*, 2014, **10**: 90–98.
- [18] LIU M X, ZHAO F L, ZHU D Z, *et al.* Ultramicroporous carbon nanoparticles derived from metal-organic framework nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Mater. Chem. Phys.*, 2018, **211**: 234–241.
- [19] LU W J, HUANG S Z, MIAO L, *et al.* Synthesis of MnO_2/N -doped ultramicroporous carbon nanospheres for high-performance supercapacitor electrodes. *Chinese Chem. Lett.*, 2017, **28** (6): 1324–1329.
- [20] IJIMA S. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, 1980, **50** (3): 675–683.
- [21] ZHANG W K, FU J J, CHANG J, *et al.* Fabrication and purification of carbon nano onions. *New Carbon Mater.*, 2014, **29** (5): 398–403.
- [22] VIVIER V, MEZAILLE S, WU B L, *et al.* Electrochemical study of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ by means of a cavity microelectrode I. Observed phenomena and direct analysis of results. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (11): 4252–4262.
- [23] MAI L Q, MINHASKHAN A, TIAN X C, *et al.* Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nat. Commun.*, 2013, **4** (1): 2923–2931.
- [24] AGHAZADEH M, GOLIKAND A N, GHAEMI M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2011, **36** (14): 8674–8679.
- [25] LI F H, SONG J F, YANG H F, *et al.* One-step synthesis of graphene/ SnO_2 nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors. *Nanotechnology*, 2009, **20** (45): 455602–1–6.
- [26] SUN L, TIAN C G, LI M T, *et al.* From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1** (21): 6462–6470.