

NiCo-LDH与醋糟衍生碳复合材料的制备及其在超级电容器中的应用

张秀玲, 杨伟, 郭婷婷, 曹翔宇, 闫娟枝*
(太原学院材料与化学工程系, 山西太原 030032)

摘要:以废弃醋糟为碳源,通过氢氧化钾活化制备多孔性、高比表面积的醋糟衍生碳,再采用水热法制备出双金属氢氧化物/醋糟衍生碳(NiCo-LDH/C)复合电极材料。利用循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)、XRD以及场发射扫描电镜(SEM)等测试方法表征复合材料的形貌和性能。结果表明,在10 A/g的电流密度下该材料的比电容可达915 F/g;1 000次充放电后电容量仍保持82.5%。NiCo-LDH/C复合材料在能量存储领域具有巨大应用潜力。

关键词:醋糟;多孔碳;NiCo-LDH;电极材料

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0115-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.024

Preparation of NiCo-LDH/vinegar residue-derived carbon composite and its application in supercapacitors

ZHANG Xiu-ling, YANG Wei, GUO Ting-ting, CAO Xiang-yu, YAN Juan-zhi*

(Department of Materials and Chemical Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030032, China)

Abstract: To develop a high performance and low cost energy storage material, vinegar residue-derived carbon with porous and high specific surface area is prepared by using spent vinegar residue as carbon source, and potassium hydroxide as activation agent. Bimetal hydroxide/vinegar residue-derived carbon (NiCo-LDH/C) composite electrode material is prepared via hydrothermal method. The morphology and properties of the composite are characterized by means of CV, GCD, XRD and SEM. It is shown that the specific capacitance of the composite reaches 915 F·g⁻¹ at a current density of 10 A·g⁻¹, and its capacitance retains 82.5% after 1,000 times of charge and discharge tests. It is suggested that NiCo-LDH/C composite is of great application potential in the energy storage field.

Key words: vinegar residue; porous carbon; NiCo-LDH; electrode materials

超级电容以其高功率密度、快速充电能力和稳定的循环稳定性而受到广泛关注,不仅能提供比电池更高的功率,而且具有比传统电容更大的存储容量。超级电容器优异的电化学性能在很大程度上取决于其结构设计和材料集成。目前,各种材料作为超级电容器电极已被广泛研究^[1-3]。

层状双氢氧化物(LDHs)又称为阴离子黏土,是一种层状材料,因其比表面积大、组分可调、成本低以及能量密度高等优势,已成为很有前途的超级电容器电极材料之一^[4-7]。LDHs由带正电的层和层间的水合阴离子组成,在充放电过程中,随着OH⁻的穿梭,发生可逆的氧化还原反应以提供赝电容。Zhang等^[8]采用钴甘油酸盐作为超级电容器的牺牲模板和钴源,通过简单的离子交换工艺合成了NiCo-LDH空心球,在电流密度为1 A/g时,最大比电容为1 962 F/g,在30 A/g时电容保持率为66.4%。

Tahir等^[9]在水溶液中合成了十二面体咪唑骨架-67(ZIF-67),并以ZIF-67为牺牲模板,通过水热处理合成了均匀的三维六边形花状镍钴层状双氢氧化物(NiCo-LDH),在电流密度为1 A/g时,最大比电容为1 765 F/g,具有良好的循环性能。然而,LDHs作为电极材料,其导电性差、电荷转移率不理想、结块严重等缺陷限制了其实际应用^[10-11]。

碳材料如活性炭、碳纤维、石墨烯、碳纳米管等也被用作超级电容器的电极材料。但是,这些碳材料只呈现双电层电容,其比电容通常较小,难以满足人们对高能量密度电子设备的需求。为了解决这一问题,将碳材料与金属氧化物、过渡金属氢氧化物等进行复合制备出高性能的复合材料。Kuang等^[12]采用一种极其方便的微波辅助方法,设计和合成了一种核-壳异质结构石墨烯纳米卷轴复合材料,其花瓣状的NiCo-LDH纳米薄片垂直固定在三维互联

收稿日期:2022-05-22;修回日期:2023-03-02

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目资助;山西省高校科技创新项目(2021L576);太原学院院级青年项目(21TYKQ19)

作者简介:张秀玲(1993-),女,博士,讲师,主要从事新能源材料研究,zhangxiuling@tyu.edu.cn;闫娟枝(1973-),女,博士,教授,主要从事纳米材料研究,通讯联系人,yanjuanzhi@tyu.edu.cn。

石墨烯纳米卷轴骨架上,在电流密度为 1 A/g 时,最大比电容为 1 470 F/g。Zou 等^[6]采用微波加热法制备 Ni-Co LDH/石墨烯纳米复合材料,高导电性的石墨烯与 Ni-Co LDH 的丰富氧化还原活性相结合,提高了倍率性能和良好的循环稳定性。

醋糟是米、麦及高粱等酿醋后剩下的残渣,主要用来喂养家畜,其利用途径单一、处置较为麻烦且成本高^[13-15]。到目前为止,鲜有报道其作为能量存储材料被开发。笔者提出一种由废弃的醋糟作为碳源,通过氢氧化钾活化处理后负载 Ni-Co LDH,制备出了一种高性能的 NiCo-LDH/C 复合电极材料,通过对其物理表征和电化学性能测试,探究废弃醋糟资源化利用的可行性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 试验原料

醋糟,山西登山井酿造有限公司生产;氢氧化钾、甲醇、2-甲基咪唑、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,均为分析纯,重庆川东化工有限公司生产;碳纸、 N_2 、乙炔黑、聚偏氟乙烯,中国上海阿拉丁有限公司生产;所有化学品均无需进一步净化;实验中使用去离子水。

1.1.2 实验仪器

分析天平、管式炉、电化学工作站、筛子(20目)、电热恒温干燥箱、密封式破碎机、恒温水浴锅、不锈钢聚四氟乙烯内衬高压反应釜、真空抽滤泵、超声波清洗机、离心机。

1.2 材料合成

1.2.1 碳材料的制备

将废弃醋糟进行多次清洗,并置于烘箱中 70℃ 烘干备用。随后,将醋糟充分粉碎、过筛,得到较为均匀的醋糟粉末,取适量粉末在管式炉中 400℃、氮气氛围保护下预碳化 1 h,得到前体碳。取 1 g 预碳化产品与 2 g KOH 充分混合,并在管式炉中 800℃、氮气保护碳化 2 h;最后将碳化后的产物进行多次洗涤,抽滤后得到碳基材料(C-3)。作为对照样,制备方法与 C-3 一致,但氢氧化钾的用量不同,前体碳与氢氧化钾的质量比分别为 1:0.5、1:1、1:3,得到的样品分别命名为 C-1、C-2 和 C-4。

1.2.2 ZIF-67/C 的合成

将 30 mg 碳材料和 290 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 25 mL 甲醇中形成溶液 A,然后快速将 25 mL 含 2-甲基咪唑 656 mg 的甲醇倒入溶液 A 中,超声

0.5 h 后,用离心机收集产物。ZIF-67 在相同条件下合成,不添加 C。

1.2.3 NiCo-LDH/C 的合成

将 30 mg ZIF-67/C 分散于 50 mL 乙醇中,再加入 100 mg 硝酸镍。将混合物倒入含有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 120℃ 下反应 4 h,然后离心收集终产物,命名为 NiCo-LDH/C-3。为探究水热反应时间对产物的影响,分别在 1、2 h 和 6 h 条件下制备复合材料,分别命名为 NiCo-LDH/C-1、NiCo-LDH/C-2、NiCo-LDH/C-4。作为对照,以 ZIF-67 为前驱体制备 NiCo-LDH。

1.3 性能表征

1.3.1 工作电极的制备

工作电极由合成材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(质量比为 8:1:1)组成。混合物被均匀涂覆在碳纸上并干燥处理。

1.3.2 电极性能测试

在 1 mol/L 的 KOH 溶液为电解质的条件下,采用三电极体系对样品进行循环伏安(CV)曲线、交流阻抗(EIS)和恒电流充放电(GCD)测试,其中工作电极为活性电极材料,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂片。采用 CHI660 电化学工作站在 -0.1~0.5 V 的工作电压和不同的扫描速率(5、10、20、50 mV/s 和 100 mV/s)下测试样品的循环伏安曲线,并在 0.01 Hz~100 kHz 的频率范围内和 5 mV 振幅下测试样品的交流阻抗曲线,探究其氧化还原性能和电化学阻抗性能。同样测试条件下,在不同的电流密度(1.0、2.0、5.0、8.0 A/g 和 10 A/g)下对电极材料进行恒电流充放电测试,并在 10 A/g 的电流密度下对工作电极进行 1 000 次循环充放电测试。

1.4 材料形貌结构表征

1.4.1 SEM 表征

利用 JEOLJSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对所合成的 PCM 样品形貌进行观测。

1.4.2 BET 测试

在 77 K 并有氮气保护条件下,利用 ASAP 2020 比表面和孔径分析仪对样品的孔径分布和比表面积进行测定。

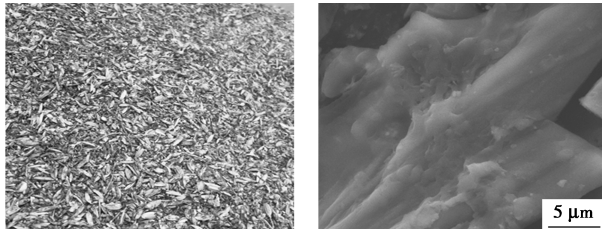
1.4.3 X 射线衍射分析

将适量待测样品研磨均匀并装片,以 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 为射线,在扫描速率为 2°/min、 2θ 为 5~90°的条件下,利用 XRD-6000 X-射线衍射仪对样品进行表征。

2 结果及讨论

2.1 物理表征

废弃醋糟是发酵酿醋之后剩余的残渣,其实物图和预碳化处理后产品形貌如图1所示。



(a) 醋糟实物图

(b) 预碳化处理后产品

图1 醋糟实物图及预碳化处理后产品形貌

从图1中可以看出,醋糟颗粒大小不均匀,经过400℃预碳化后得到初始碳材料,该碳材料呈现出无规则形态。随后,用KOH对碳化后的材料进行活化处理,按KOH的用量不同,得到一系列碳基材料,如图2所示。从图2中可以看出,随着KOH的用量增多,活化后的碳材料表面变得粗糙,当质量比达到1:2时,活化后的碳材料呈现出疏松多孔结构,这种结构能提供更大的比表面积,表现出更大的电双层电容。当质量比达到1:3时,因KOH使用过量,碳材料的结构遭到破坏。

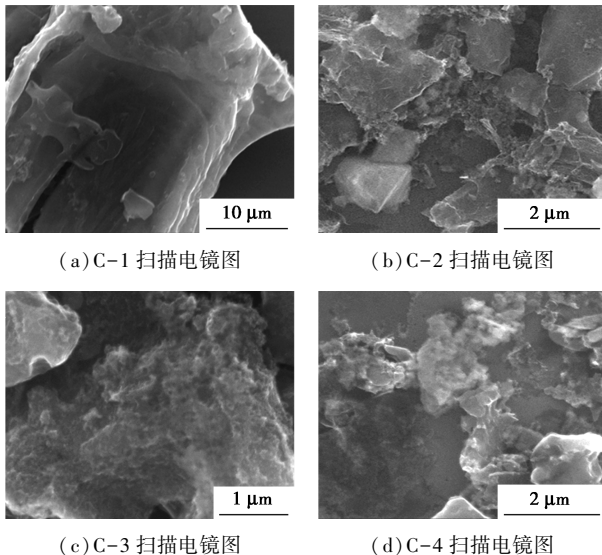
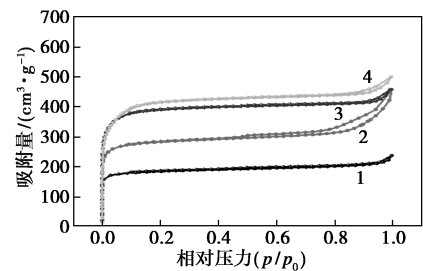


图2 C-1、C-2、C-3、C-4的扫描电镜图

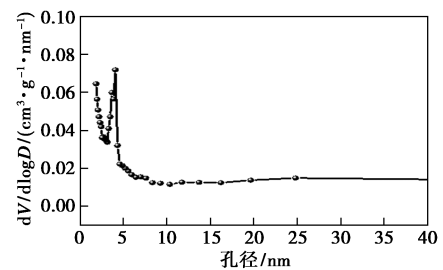
通过BET对4种不同碳材料(C-1、C-2、C-3、C-4)的比表面积和孔结构进行表征,结果如图3所示。双电层电容器的电容来自电极与电解质界面处的静电电荷积聚。因此,电极的表面积是提高电容量的关键因素,因此具有相当好的导电性和轻质特性以及大表面积的多孔碳材料常作为电极被使用。

从图3(a)中可以看出,在 $p/p_0 < 0.1$ 时,4种碳材料随着相对压力逐渐增大,其对应吸附曲线快速上升,

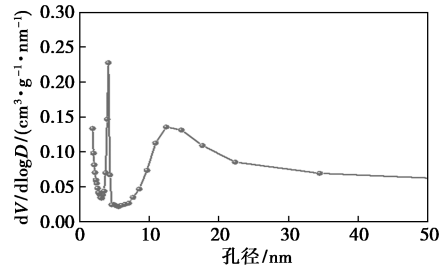


1—C-1;2—C-2;3—C-3;4—C-4

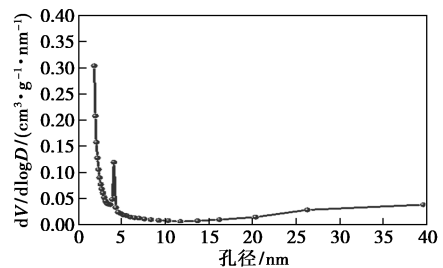
(a) 不同材料的吸脱附曲线



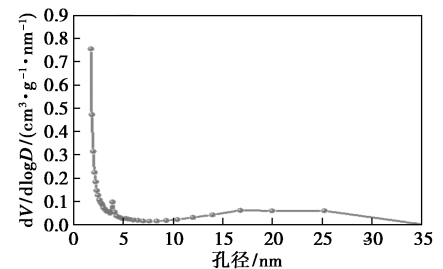
(b) C-1的孔径分布图



(c) C-2的孔径分布图



(d) C-3的孔径分布图



(e) C-4的孔径分布图

图3 C-1、C-2、C-3、C-4在77 K的N₂吸脱附曲线和孔径分布图

与 x 轴近乎垂直,此阶段对应着碳材料中微孔结构对氮气分子的吸附过程;当 $0.1 < p/p_0 < 1$ 时,4 种产物吸附量随 p/p_0 增大而逐渐上升,并在脱附过程中出现明显的迟滞回环,符合 IV 型等温线,同时表明介孔普遍存在于 4 种碳材料中。从图 3(b)~图 3(d) 可知,4 种碳材料的平均孔径分别为 2.53、3.09、2.37、2.35 nm。进一步采用 BET 法对 4 种产物的比表面积进行计算。C-1 的比表面积仅有 $561.1 \text{ m}^2/\text{g}$,C-2 的比表面积为 $862.1 \text{ m}^2/\text{g}$,C-3 和 C-4 的比表面积分别为 $1\,190.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1\,300.2 \text{ m}^2/\text{g}$,该结果和 SEM 表征结果相一致。碳材料的比表面积越大,其提供的电双层电容越大,结合 SEM 的表征结果,在后续的实验选用 C-3 作为生物质碳基材料。

通过水热合成方法制备了 NiCo-LDH/C 复合材料,如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(d) 中可以看出,在复合材料中 NiCo-LDH 呈现出纳米颗粒状态,并且随着水热反应时间的增加,碳材料表面附着的 NiCo-LDH 增多,当水热反应时间为 4 h 时, NiCo-LDH 完全包覆在碳材料表面。由此可见,可以通过水热反应时间来调控复合物的形貌。

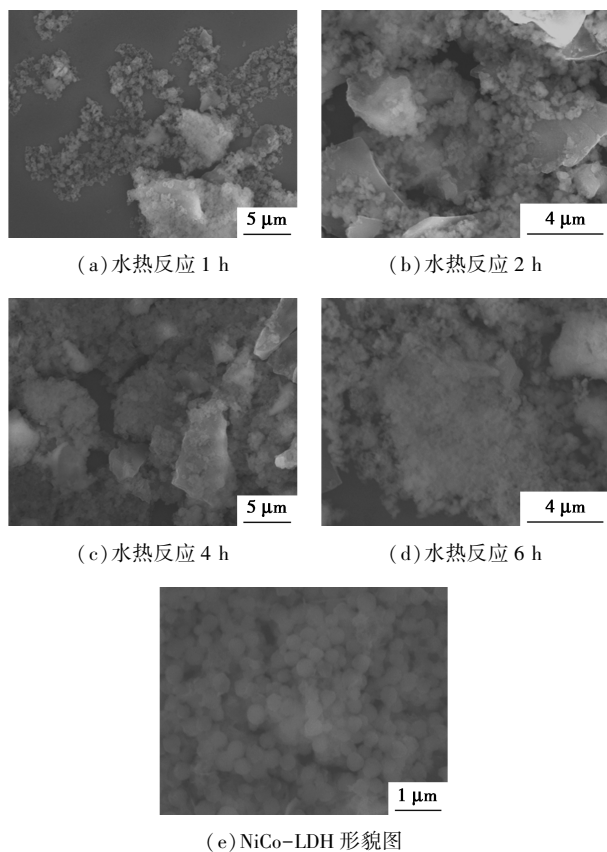


图 4 不同水热时间条件下制备 NiCo-LDH/C 的形貌图

从图 5(a)~图 5(d) 中可以看出,在 2θ 为 $15\sim 30^\circ$ 出现 1 个相对较宽的弥散衍射峰,其中心位置约为 $2\theta=23^\circ$,表明醋糟生物碳主要以非晶态碳形式存在,该衍射峰的出现是因为生物炭中存在大量无序结构的石墨微晶^[16-17],非晶态结构具有更好的导电性和丰富的表面缺陷,可以刺激离子在大电极区域的渗透,更容易为过渡金属提供结合位点,产生更大的电容量,进而表现出更优异的电化学性能用于储能器件。

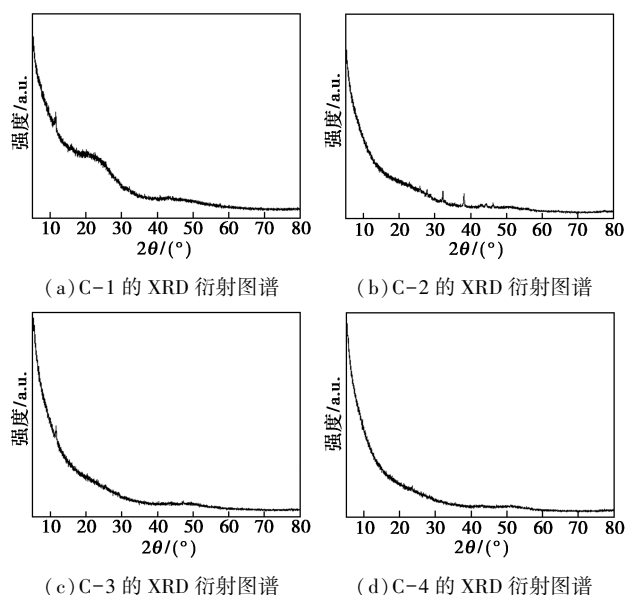
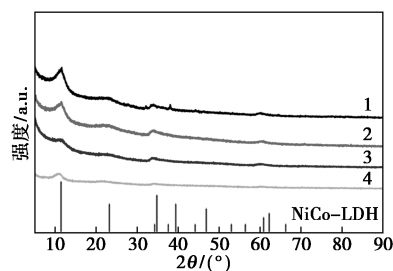


图 5 C-1、C-2、C-3、C-4 的 XRD 谱图

NiCo-LDH/C 的 XRD 衍射图谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出, NiCo-LDH/C 在 2θ 为 11.0° 、 22.4° 、 34.2° 和 60.5° 处的衍射峰分别对应于 NiCo-LDH 纳米片的 $(0\,0\,3)$ 、 $(0\,0\,6)$ 、 $(0\,1\,2)$ 和 $(1\,1\,0)$ 晶面(JCPDS card no.33-0429)^[18]。位于 35° 和 60° 左右的衍射峰向较低的角度略有变化。这是因为钴离子的电负性低于镍离子,从而削弱了氢氧化物层和层间水之间的氢键。NiCo-LDH@C 样品的 XRD 光谱都没有显示碳衍射峰,这是由于碳核周围有较厚的 NiCo-LDH 壳,形成了封闭的核-壳结构材料^[19]。



1—NiCo-LDH/C-1;2—NiCo-LDH/C-2;3—NiCo-LDH/C-3;4—NiCo-LDH/C-4

图 6 NiCo-LDH/C 的 XRD 衍射图谱

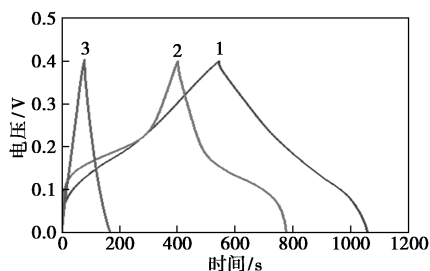
2.2 性能表征

根据放电曲线计算比电容(C):

$$C = (I/\Delta V^*) (\Delta t/m) \quad (1)$$

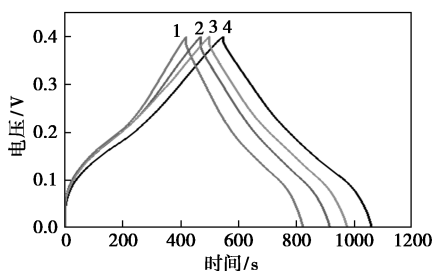
式中: I 、 Δt 、 ΔV 、 m 分别为充放电电流(A)、放电时间(s)、放电过程中的电位变化(V)以及工作电极中活性材料的质量(g)。

复合电极材料的充放电曲线及 NiCo-LDH/C-3 不同电流密度下的比电容值曲线如图 7 所示。



1—NiCo-LDH/C-3; 2—NiCo-LDH; 3—C

(a) NiCo-LDH/C-3、NiCo-LDH 和 C 的充放电曲线

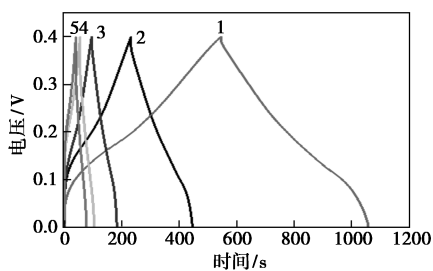


1—NiCo-LDH/C-1; 2—NiCo-LDH/C-2;

3—NiCo-LDH/C-3; 4—NiCo-LDH/C-4

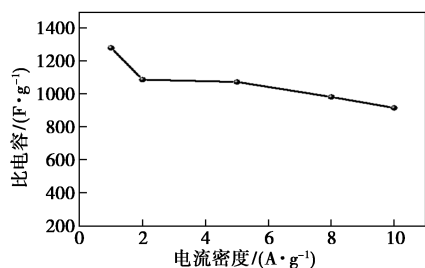
(b) NiCo-LDH/C-1、NiCo-LDH/C-2、NiCo-LDH/C-3 和

NiCo-LDH/C-4 的充放电曲线



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—5 A/g; 4—8 A/g; 5—10 A/g

(c) NiCo-LDH/C-3 在不同电流密度下充放电曲线

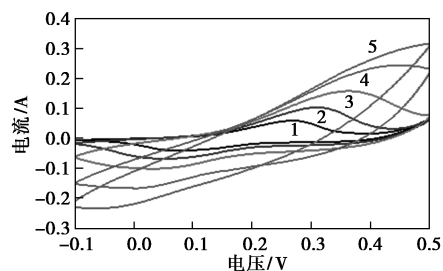


(d) NiCo-LDH/C-3 不同电流密度下对于比电容值曲线

图 7 不同 NiCo-LDH/C 材料的电化学性能测试曲线

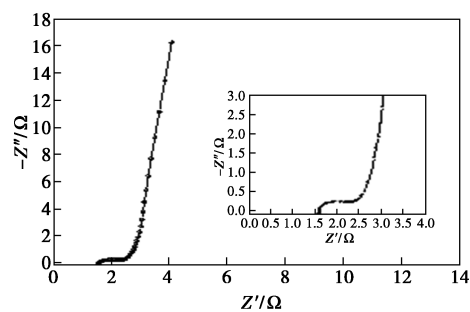
从图 7(a)中可以看出, NiCo-LDH/C-3 在 1 A/g 电流密度条件下呈现 1 280 F/g 的比电容, 优于纯 NiCo-LDH 的比电容 940 F/g 和碳材料的比电容 223.5 F/g 的性能。从图 7(b)中可以看出, NiCo-LDH/C-1、NiCo-LDH/C-2、NiCo-LDH/C-3 和 NiCo-LDH/C-4 在 1 A/g 电流密度下对应的比电容分别是 1 012、1 107、1 280、1 185 F/g。从图 7(c)中可以看出, 电流密度为 1、2、5、8 和 10 A/g 时, 比电容分别为 1 280、1 087、1 073、982 F/g 和 915 F/g, 其结果作图如图 7(d)所示。从图 7(d)中可以看出, 即使在 10 A/g 的大电流密度下, 比电容仍能保持初始的 71.5%, 说明材料具有很好的倍率性能。

NiCo-LDH/C-3 的循环伏安曲线、阻抗曲线及循环稳定性曲线如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出, 随着扫描速率的增加, 还原峰则向负电势移动, 而氧化峰向正电势偏移, 主要归因于复合材料的内阻。当扫描速率提高到 100 mV/s 时, 仍然可以观察到其具有较高的电流响应, 说明复合材料良好的倍

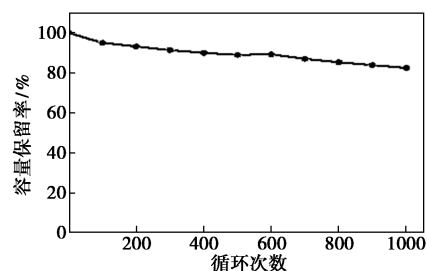


1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—50 mV/s; 5—100 mV/s

(a) NiCo-LDH/C-3 的循环伏安曲线



(b) NiCo-LDH/C-3 的阻抗曲线



(c) NiCo-LDH/C-3 的循环稳定性曲线

图 8 NiCo-LDH/C-3 的性能测试曲线

率性能,这与 GCD 的测试结果相一致。EIS 测试结果解释了该材料作为电极的导电性和电荷传输行为。从图 8(b)的插图中可以看出,高频区域半圆的直径对应于电极和电解质界面之间的电荷转移电阻(R_{ct})^[20-21],其中 R_{ct} 为 1.1Ω ,其较小的电荷转移电阻有助于复合材料中电荷的快速转移。低频区的斜线归因于 Warburg 电阻。除了可以快速充放电以外,循环寿命是研究的另外一个关键参数。在电流密度为 10 A/g 下对电极材料 NiCo-LDH/C-3 进行循环寿命测试,其结果如图 8(c)所示。从图 8(c)中可以看出,该电极材料经历 1 000 次快速充放电后,其容量仍保留了 82.5%,表明其具有良好的循环稳定性。电化学测试结果表明,NiCo-LDH/C-3 具有优越的电化学储能性能,在超电电容器电极材料领域具有极大的应用潜力。

3 结论

以废弃醋糟为碳源,通过氢氧化钾活化处理负载 Ni-Co LDH,制备出了一种高性能的 NiCo-LDH/C 复合电极材料,该材料在 10 A/g 的电流密度下,比电容达到 915 F/g ;相同电流密度下循环 1 000 次后,电容量仍保留 82.5%,充分显示了该材料优异的电化学储能性能。NiCo-LDH/C 复合材料在超级电容器电极材料领域具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] Wang Y, Zhang L, Hou H, *et al.* Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 173-200.
- [2] Ran F, Yang X, Xu X, *et al.* Green activation of sustainable resources to synthesize nitrogen-doped oxygen-riched porous carbon nanosheets towards high-performance supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128673.
- [3] Saini S, Chand P, Joshi A. Biomass derived carbon for supercapacitor applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 39: 102646.
- [4] Huang M, Wang Y, Chen J, *et al.* Biomimetic design of Ni Co LDH composites linked by carbon nanotubes with plant conduction tissues characteristic for hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 381: 138289.
- [5] Acharya J, Park M, Ko T H, *et al.* Leaf-like integrated hierarchical NiCo₂O₄ nanorods@ Ni-Co-LDH nanosheets electrodes for high-rate asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161165.
- [6] Zou J, Xie D, Xu J, *et al.* Rational design of honeycomb Ni-Co LDH/graphene composite for remarkable supercapacitor via ultrafast microwave synthesis[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 571: 151322.
- [7] Chen S, Yang Q, Shi J, *et al.* Porous biomass skeleton/Ni-Co LDH composite nanomaterials electrode with high rate capability for advanced supercapacitors [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128078.
- [8] Zhang X, Lu W, Tian Y, *et al.* Nanosheet-assembled NiCo-LDH hollow spheres as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1120-1127.
- [9] Tahir M U, Arshad H, Xie W, *et al.* Synthesis of morphology controlled NiCo-LDH microflowers derived from ZIF-67 using binary additives and their excellent asymmetric supercapacitor properties [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147073.
- [10] Zhang X, Fan Q, Liu S, *et al.* A facile fabrication of 1D/2D nanohybrids composed of NiCo-hydroxide nanowires and reduced graphene oxide for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(1): 204-211.
- [11] Yang J, Yu C, Fan X, *et al.* 3D architecture materials made of NiCoAl-LDH Nanoplates coupled with NiCo-carbonate hydroxide nanowires grown on flexible graphite paper for asymmetric supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(18): 1400761.
- [12] Kuang H, Zhang H, Liu X, *et al.* Microwave-assisted synthesis of NiCo-LDH/graphene nanoscrolls composite for supercapacitor[J]. *Carbon*, 2022, 190: 57-67.
- [13] 谢为, 卜权. 微波热解醋糟制备生物炭及其吸附性能研究[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(6): 194-199.
- [14] 王芳, 张变英, 上官明军, 等. 醋糟对育肥羊生产性能、屠宰性能及营养物质消化率的影响[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2019, (10): 120-123.
- [15] 郑琰琰, 任少秋, 高飞, 等. 不同醋糟基质配比对南方红豆杉幼苗生长的影响[J]. *中南林业科技大学学报*, 2018, 38(11): 17-21, 28.
- [16] 金成国, 谢玉松, 范方勇. 宜宾多粮浓香型白酒糟生物炭的成分和结构特征分析[J]. *中国酿造*, 2021, 40(3): 139-142.
- [17] Jianhua T U, Libo Z, Jinhui P, *et al.* Structure evolution of woodceramics by X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(4): 986-992.
- [18] Liu Y, Wang Y, Shi C, *et al.* Co-ZIF derived porous NiCo-LDH nanosheets/N doped carbon foam for high-performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2020, 165: 129-138.
- [19] Luo L, Zhou Y, Yan W, *et al.* Design and construction of hierarchical sea urchin-like NiCo-LDH@ ACF composites for high-performance supercapacitors [J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 171: 113900.
- [20] Guo W, Dun C, Yu C, *et al.* Mismatching integration-enabled strains and defects engineering in LDH microstructure for high-rate and long-life charge storage[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-10.
- [21] Zhang X, Ma L, Gan M, *et al.* Fabrication of 3D lawn-shaped N-doped porous carbon matrix/polyaniline nanocomposite as the electrode material for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 22-31. ■