



Ni-Co LDHs 纳米片阵列用于超级电容器电极的研究

雷娜, 马翩翩

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 碳基和金属层状双氢氧化物(LDHs)材料的集成是一种制备具有良好电化学性能的超级电容器电极的有效方法。采用水热法将镍钴氢氧化物(Ni-Co LDHs)纳米片直接生长在碳布上作为超级电容器的电极材料,利用X射线衍射仪和扫描电子显微镜对样品的相组成、晶体结构以及表面形貌进行表征,并通过电化学工作站进行电化学性能表征。结果表明:通过水热法得到的 Ni-Co LDHs 纯相为三方层状结构,空间群是 $R\bar{3}m$, 并呈现出纳米片状阵列形貌。其特殊的层状结构及阵列形貌对材料的电化学性能产生了一定的影响。在三电极体系下, Ni-Co LDHs 在 3 M KOH 电解质中时, 1 A/g 的电流密度下比电容高达 732.0 F/g; 当与活性炭(AC)电极组成非对称超级电容器 Ni-Co LDHs//AC 时, 在 1 A/g 的电流密度下其比电容为 108.7 F/g; 功率密度为 775.0 W/kg 时的能量密度高达 36.2 Wh/kg, 且经 5000 次循环后其容量保持率在 40%。同时, 由 Randles-Sevick 公式计算可知 Ni-Co LDHs 材料拥有与锂离子相当的扩散系数 $1.18 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{S}$, 并进一步通过定量动力学分析表明 Ni-Co LDHs 属于电池类材料, 且其氧化还原过程是典型的由扩散控制的电荷存储类型。这些良好的性能都显示了 Ni-Co LDHs 作为超级电容器电极材料具有较好的储能应用潜力。

关键词: 镍钴氢氧化物; 纳米片阵列; 超级电容器; 电化学性能; 电极

中图分类号: TM53

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 11-0790-07

Research on application of Ni-Co LDHs nanosheet arrays in supercapacitor electrode

LEI Na, MA Pianpian

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The integration of carbon-based and metal layered double hydroxides (LDHs) is an effective method for preparing supercapacitor electrodes with good electrochemical performance. Here, the nickel-cobalt hydroxide (Ni-Co LDHs) nanosheets were directly grown on carbon cloth as electrode material for supercapacitor by hydrothermal process. The phase composition, crystal structure, and surface morphology of the sample were characterized by using an X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The electrochemical performance of the sample was characterized by an electrochemical workstation. The results showed that the Ni-Co LDHs sample had a trigonal layered structure with $R\bar{3}m$ space group, and exhibited nanosheet array morphology. The special layered structure and array morphology had certain effect on the corresponding electrochemical properties. Under the three-electrode system, the specific capacitance of Ni-Co LDHs electrode in 3 M KOH electrolyte was as high as 732.0 F/g at the current density of 1 A/g. When an asymmetric supercapacitor was formed with activated carbon (AC), its specific capacitance reached 108.7 F/g at the current density of 1 A/g. The maximum energy density was

收稿日期: 2020-07-10 网络出版日期: 2020-09-04

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LGG19E020005)

作者简介: 雷娜(1996-), 女, 陕西咸阳人, 硕士研究生, 主要从事超级电容器电极材料方面的研究。

通信作者: 马翩翩, E-mail: pianpianma@zstu.edu.cn

36.2 Wh/kg at the power density of 775.0 W/kg, and its capacity retention rate was 40% after 5000 cycles. Meanwhile, according to the Randles-Sevcik formula, the diffusion coefficient of Ni-Co LDHs was calculated to be $1.18 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{S}$, similar to that of lithium-ion. Moreover, further quantitative dynamic analysis showed that Ni-Co LDHs belonged to a battery material, and its redox process was a typical diffusion-controlled charge storage type. These favorable properties demonstrate that Ni-Co LDHs have good potential for energy storage application as a supercapacitor electrode material.

Key words: nickel-cobalt hydroxide; nanosheet arrays; supercapacitor; electrochemical performance; electrode

0 引言

近十几年来,超级电容器因具有快充放电速率、高功率密度和长循环寿命等优点,弥补了传统电容器和高能燃料电池的不足,引起了人们的关注。然而,低的能量密度却使超级电容器在实际应用中受到了一定的限制^[1-3]。能量密度的提高一部分来源于电压窗口的增大,另一部分则是来源于电极材料的比电容的提高。

通常,超级电容器的电极材料一般分为双电层电极材料和赝电容电极材料。双电层电极材料是在电极/电解液界面的电场中储存电荷因而具有较低的比电容,例如碳基材料以及一些 MnO_2 等金属氧化物^[4-5]。相比于双电层电极材料,赝电容电极材料则是靠电极表面快速可逆的法拉第反应来存储能量^[6-7]。由于氧化还原反应的存在,在同等的活性面积下,赝电容的容量比双电层的容量高1~2个数量级。然而,与在储能过程中仅仅只涉及电极表层反应的赝电容相比,涉及整个电极体相变化的电池类材料却在近几年日渐兴起。在这方面,具有高度互联形态和高比表面积 Ni-Co LDHs 是一类新兴的具有明显赝电容特性的电池类材料^[8],它与碳基材料相比拥有更高的活性和理想的导电性,且能通过促进电解液离子扩散来加速可逆反应,因而成为超级电容器电极的优选材料。

近年来,为提高 Ni-Co LDHs 的比电容,研究者们采用不同的制备方法合成了具有不同形貌特征的 Ni-Co LDHs,均表现出了良好的电化学性能。Li 等^[9]利用低温共沉淀法制备的镍钴层状双羟基空心微球在 1 A/g 下的比电容为 1766.4 F/g。安露露等^[10]使用制备周期短的化学共沉淀法所生长的花瓣状 Ni-Co LDHs 在 Ni:Co=4:1 的情况下,在 1 A/g 时比电容可高达 1766.2 F/g。张雄等^[11]采用微波回流法在 Ni:Co=1:1 的情况下制备的 Ni-Co LDHs 在 1 A/g 下的比电容约为 1300.0 F/g。然而,上述

所制备的材料大多为粉体,且制作电极步骤较为繁琐。若能在保持良好电化学性能的基础上简化电极制备过程,则必然会在一定程度上提升材料的电化学效率。

基于以上考虑,本文通过水热法在高导电的碳布上直接生长 Ni-Co LDHs,制备过程简单且避免了因添加导电剂、粘结剂而增加电极的附加电阻。此外,对 Ni-Co LDHs 的结构、形貌及电化学性能进行表征,并进一步阐述其扩散系数和电荷存储机制,以探索基于 Ni-Co LDHs 的具有良好应用潜力的超级电容器电极材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%),氢氧化钾(KOH, 99.99%)和六亚甲基四胺(HMTA, 99.50%)均购自上海阿拉丁生物科技有限公司,使用前未经进一步纯化。

1.2 电极制备

根据文献[12]的报道,采用水热法将三方层状结构的 Ni-Co LDHs 纳米片直接生长在碳布上作为超级电容器的电极材料。电极制备过程如下:在反应前将碳布(1.5 cm×2.5 cm)先在硝酸中浸泡 6 h,接着依次用乙醇和去离子水分别对碳布进行超声处理 1 h,然后在 60 °C 真空干燥箱中干燥 6 h,预处理后的碳布作为电极材料的集流体。将 0.58 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.58 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.12 g HMTA 于 30 mL 的去离子水中搅拌 2 h 充分混合,接着将溶液转移至 100 mL 特氟龙内衬反应釜中,并将预处理后的碳布放入反应釜中于 100 °C 反应 12 h。冷却后将碳布取出用去离子水反复洗涤,随后置于 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h 来获得 Ni-Co LDHs 电极。在碳布上均匀生长的 Ni-Co LDHs 使几乎所有的有效活性面积都能参与电

化学反应。此外, Ni 和 Co 的二元金属离子因为混合价态可以增加活性位点的数量, 从而引发更多的氧化还原反应而增强电容性。该电极的平均负载质量约为 2.16 mg/cm^2 。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构与形貌表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker AXS D8-discover, 德国) 来分析物相组成和晶体结构, XRD 数据采集是在 $5^\circ \sim 80^\circ$ 的 2θ 范围内以 $3^\circ/\text{min}$ 的扫描速率下进行的。利用带有能谱分析仪 (EDS) 的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, ULTRA-55, ZEISS, 德国) 来表征 Ni-Co LDHs 的微观形貌和元素组成及分布。

1.3.2 电化学表征

以制备的 Ni-Co LDHs 电极作为工作电极, 铂片和氧化汞 (Hg/HgO) 电极分别为对电极和参比电极, 3 M KOH 溶液作为电解液构成三电极体系, 对 Ni-Co LDHs 单电极进行电化学表征。之后, 将其与活性炭 (AC) 电极组装成非对称型双电极体系。所有的电化学性能测试 (循环伏安曲线 CV 和恒电流充放电 GCD) 均在电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华仪器有限公司) 上进行, 并使用 LAND 电池系统 (CT2001 A, 武汉巴特锐科技有限公司) 研究了双电极体系的循环稳定性。

根据 GCD 曲线计算比电容 C 的公式^[13]为:

$$C = \frac{I \times t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

其中: I 为电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为活性物质质量, g; ΔV 为电压窗口, V。

能量密度 E (Wh/kg) 和功率密度 P (W/kg) 的计算公式^[14]如下:

$$E = 0.5C(V_1 + V_2)(V_2 - V_1) \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3)$$

其中: V_1 和 V_2 分别为放电曲线的起始和终止电压, V。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

通过 X 射线衍射仪对生长于碳布上的 Ni-Co LDHs 材料进行物相分析, 并得到了其晶体结构图, 结果如图 1 所示。图 1(a) 是 Ni-Co LDHs 的 XRD 图谱, 其中 25° 和 44° 左右的衍射峰为基底碳布的特征衍射峰。此外, 图 1(a) 中可以清晰的观察到 Ni-Co LDHs 的衍射峰, 特征晶面的标注如图所示, 位于 9.64° 、 19.15° 、 33.82° 、 35.18° 和 60.3° 处的衍射峰对应于材料的 (003)、(006)、(009)、(015) 和 (110) 衍射晶面, 该结果与 Pu 等^[12] 的研究结果相一致; 然而, 与 Chen 等^[1] 的 XRD 结果对比发现, 本文中特征衍射峰均向低衍射角发生了较小的偏移, 由布拉格方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可知, 这可能是由于该 Ni-Co LDHs 电极含有少量缺陷导致晶面间距 d 值有所增大, 从而使得衍射峰发生了轻微的左移现象。另一方面, 晶面间距的增大会使得溶剂中离子的运动空间增倍, 进而增强电解液对电极的渗透性, 对其电化学性能产生一定的影响。根据 XRD 分析结果, 图 1(b) 给出了 Ni-Co LDHs 的晶体结构图。Ni-Co LDHs 属典型的三方层状结构, 空间群是 $R\bar{3}m$ 。其中, 层内由离子键结合, 6 配位的金属阳离子与氧形成的八面体 ($\text{Ni}(\text{OH})_6$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_6$) 通过两个公用的氧离子相连接来形成一维方向无限延伸的层结构。由于结构中包含的金属阳离子的变价使得局部电荷不平衡而呈现出显著的电子电导, 在一定程度上将提高材料的电化学性能。而层间则是靠范德华分子力来连接, 弱的层间结合力使材料层间易产生相对滑动, 出现片状解理特性, 进而可能影响材料的循环稳定性。

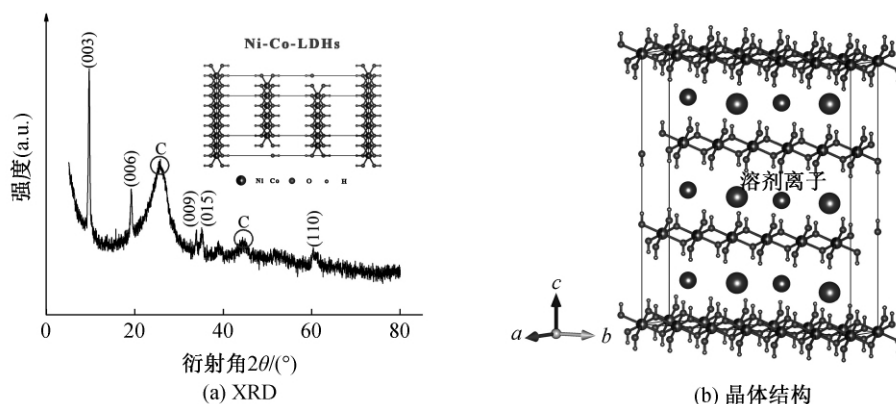


图 1 Ni-Co LDHs 的 XRD 图谱与结构图

2.2 形貌分析

通过扫描电镜和能谱分析仪对 Ni-Co LDHs 的微观形貌和元素组成及分布进行了表征,结果如图 2 所示。图 2(a)~(c)给出了 Ni-Co LDHs 在不同放大倍数下的 SEM 图像,由图可知, Ni-Co LDHs 在碳布上呈现纳米片状形貌,且这些纳米片随机的均匀的垂直分布于碳布的表面。这种纳米

片状的形貌大大增加了电极比表面积,在电化学反应中可以显著增加与电解液接触面来贡献比电容。为了观察材料中的元素分布情况,进一步通过 EDS 分析了 Ni-Co LDHs 材料中的各元素分布,结果如图 2(d)所示。可见样品中 Ni、Co 和 O 的分布较为均匀,说明 Ni-Co LDHs 纳米片均匀的附着在碳布上。

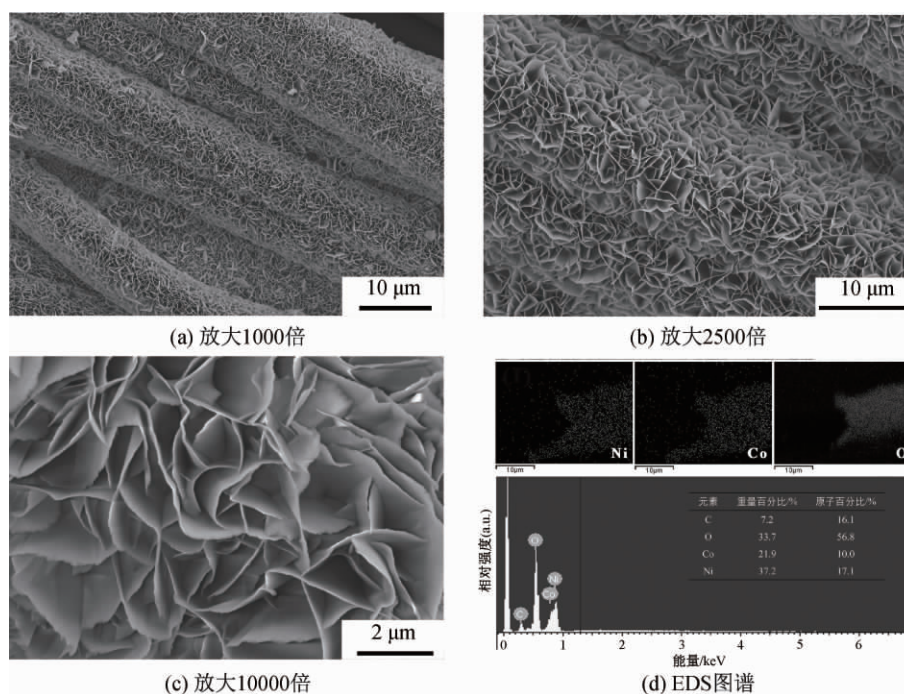


图 2 Ni-Co LDHs 在不同放大倍数下的 SEM 及 EDS 图谱

2.3 电化学分析

通过电化学工作站对 Ni-Co LDHs 电极进行了电化学性能测试,结果如图 3 所示。图 3(a)是 Ni-Co LDHs 在扫描速率为 2~20 mV/s, 电位窗口为 0~0.7 V 范围下得到的 CV 曲线。图 3(a)中可以看到一对明显的氧化还原峰,并且随着扫描速率的增加,氧化峰向正电位移动,还原峰向负电位移动,这主要是由于高扫描速率下电子导体与电解液接触时形成的电偶层产生的电位跳跃和活性材料内阻的增加会导致氧化还原峰的分离。CV 曲线的氧化还原峰对应于 Ni-Co LDHs 材料在充放电过程中发生的氧化还原反应式^[15],如下所示:

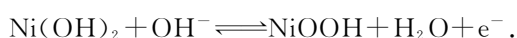
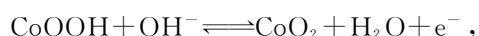
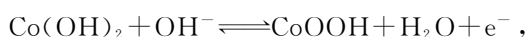


图 3(b)是 Ni-Co LDHs 在电流密度为 1~5 A/g 下的 GCD 曲线, GCD 曲线的平台对应于 CV 曲线的氧化还原峰。在 0~0.55 V 的电压窗口下根据公

式(1)计算可得到 Ni-Co LDHs 在 1、2、3、4 A/g 和 5 A/g 的电流密度下,比电容分别为 732.0、615.2、562.3、509.1 F/g 和 473.6 F/g。比电容随电流密度的变化规律如图 3(c)中所示。随着电流密度增大,电解质中的离子来不及扩散到电极材料内部,氧化还原反应发生不充分导致比电容逐渐下降。

为了进一步认识 Ni-Co LDHs 电极的电荷存储机制,对其进行了动力学分析,其结果如图 4 所示,图中 b 是线性拟合的斜率, R^2 是决定系数。图 4(a)是 Ni-Co LDHs 在充放电过程中峰值电流与扫描速率的关系图。随着扫描速率从 2~20 mV/s 的增加,氧化峰电位逐渐下降,还原峰电流增加,这一现象表明了离子在反应过程中的快速动力学过程^[16]。

Ni-Co LDHs 电极在能量存储过程中离子的扩散系数可通过 Randles-Sevick 公式^[17]进行计算:

$$I_p = 0.4463(F^3/RT)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} CV^{1/2} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} CV^{1/2} \quad (4)$$

其中: I_p 为峰值电流, A; D 为扩散系数, cm^2/S ; V 为扫描速率, V/s ; F 为法拉第常数, C/mol ; R 为理

想气体常数, T 为温度, n 为氧化还原反应中转移的电子数; A 为电化学活性面积; C 为 K^+ 的浓度。

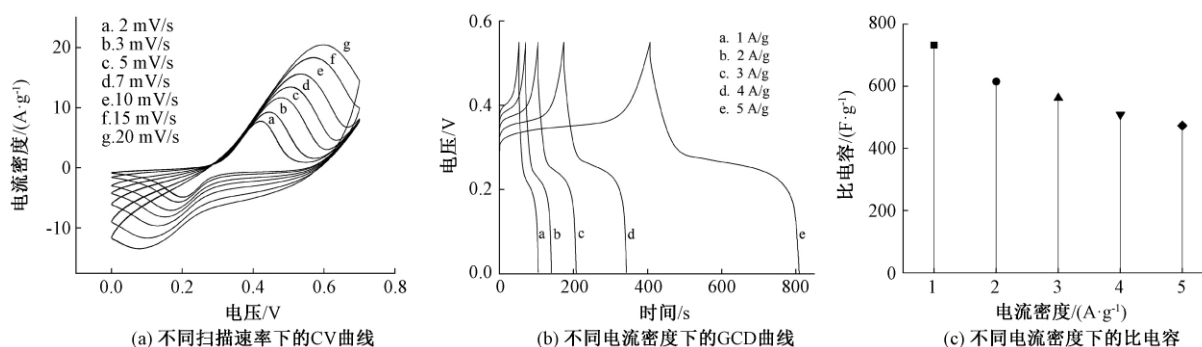


图3 Ni-Co LDHs 电极在 3 M KOH 电解液中的电化学性能

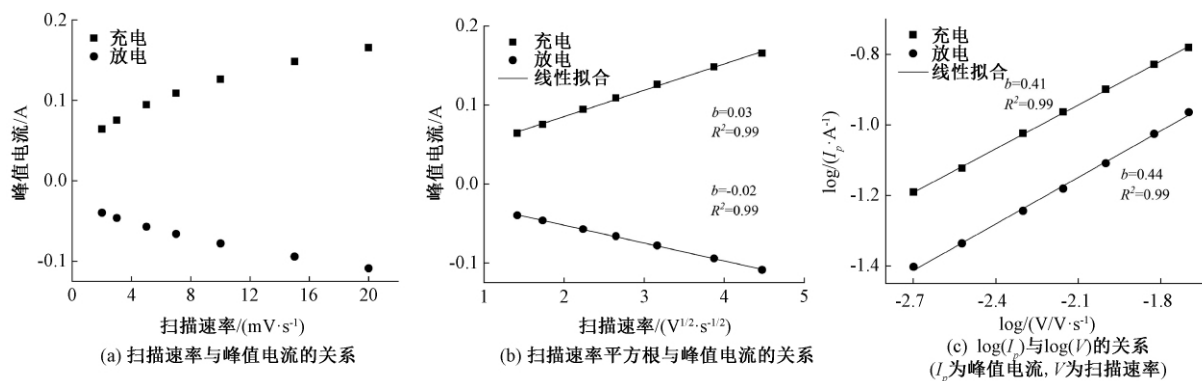


图4 Ni-Co LDHs 电极的动力学特性图

将峰值电流 (I_p) 与扫描速率平方根 ($V^{1/2}$) 以 $y = a + bx$ 为函数进行线性拟合, 拟合结果如图 4 (b) 所示。根据拟合所得到的 b 值再基于公式 (4) 计算出 Ni-Co LDHs 的扩散系数 D 为 $1.18 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{S}$, 此扩散效率与锂离子相当^[18], 表明其扩散控制的氧化还原过程。此外, 由图 4 (b) 中的峰值电流与扫描速率平方根成正比关系可知 Ni-Co LDHs 属于电池类材料。

与此同时, 可根据公式 (5) 中峰值电流 (I_p) 与扫描速率 (V) 之间的关系可进一步来判别 Ni-Co LDHs 的材料类型和电荷存储机制^[19]。

$$I_p = aV^b \quad (5)$$

当 $b = 1.00$ 时说明反应是理想的电容行为, $b = 0.50$ 说明是由扩散控制的电荷存储机制, 而 b 处于 0.50 和 1.00 之间时则为混合存储机制。图 4 (c) 是峰值电流和扫描速率的 \log 函数关系图。通过线性拟合得到的 b 值接近 0.50, 不仅再次表明了 Ni-Co

LDHs 是电池类材料, 而且说明了 Ni-Co LDHs 的氧化还原过程是典型的扩散控制的电荷存储机制。

将 Ni-Co LDHs 电极在 3 M KOH 电解液中与活性炭 (AC) 电极组装制备了两电极非对称超级电容器 Ni-Co LDHs//AC, 其电化学性能如图 5 所示。图 5 (a) 是 Ni-Co LDHs//AC 在 2~20 mV/s 的扫描速率下, 0~1.6 V 电压范围内的 CV 曲线。随着扫描速率的增加, CV 曲线没有明显的形状变化, 说明两电极体系具有良好的充电/放电性能^[13]。图 5 (b) 是 Ni-Co LDHs//AC 的 GCD 曲线, 从图中可以计算得出 Ni-Co LDHs//AC 在 1 A/g 下的比电容是 108.7 F/g, 即使是在 5 A/g 的电流密度下其比电容也可达到 40.0 F/g。图 5 (c) 是 Ni-Co LDHs//AC 在不同电流密度下的比电容值, Ni-Co LDHs//AC 在 1、2、3、4 A/g 和 5 A/g 的电流密度下的比电容分别是 108.7、73.0、56.9、47.2 F/g 和 40.0 F/g。

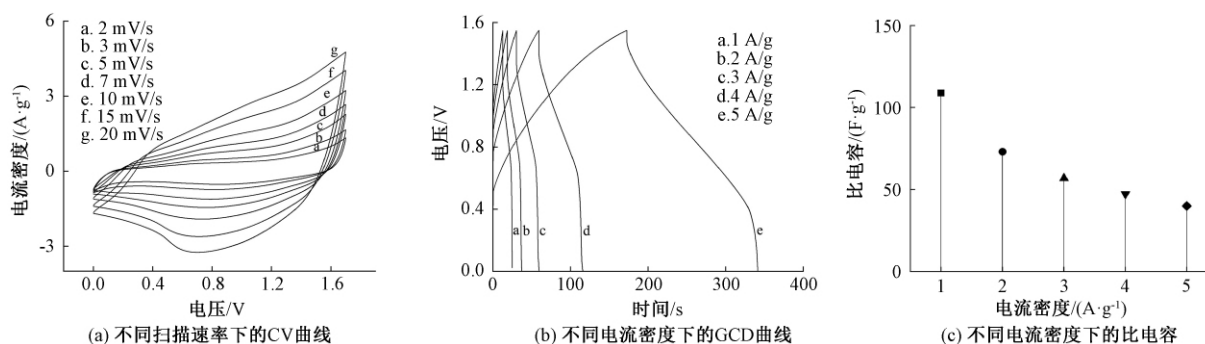


图 5 Ni-Co LDHs//AC 在 3 M KOH 电解液中的电化学性能

图 6 是 Ni-Co LDHs//AC 体系的 Ragone 图, 给出了不同电流密度下的能量密度和功率密度。当功率密度为 775.0 W/kg 时, 体系的能量密度高达 36.2 Wh/kg, 甚至当功率密度升高至 3875.0 W/kg 时, 其能量密度也可达到 13.4 Wh/kg, 表明 Ni-Co LDHs//AC 体系良好的电化学性能。Ni-Co LDHs//AC 在电流密度为 3 A/g 下的循环稳定性如图 7 所示, 在经过 5000 次充放电循环之后 Ni-Co LDHs//AC 体系的比电容保持率在 40%。保持率较差的原因可能是由于 Ni-Co LDHs 弱的层间分子力作用力破坏了材料层间结构, 进而直接影响了体系循环稳定性。然而, Ni-Co LDHs//AC 的库伦效率首效在 96% 左右, 且经过 5000 次循环后其库伦效率基本保持在 100%。

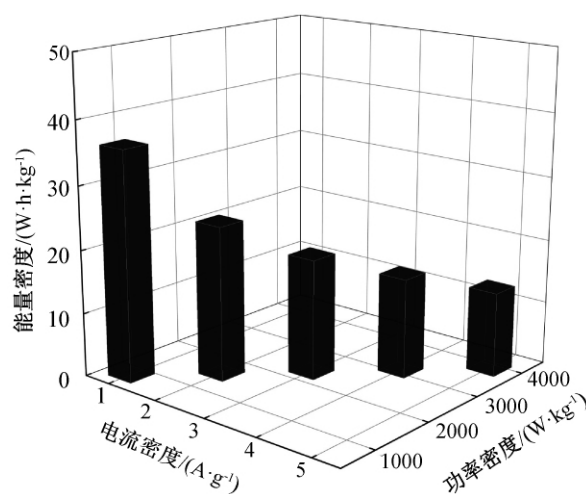


图 6 Ni-Co LDHs//AC 的 Ragone 图

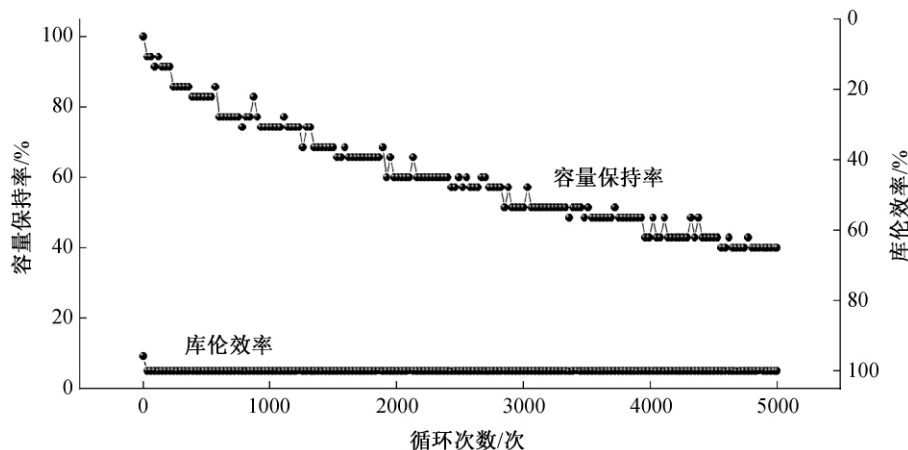


图 7 Ni-Co LDHs//AC 在电流密度为 3 A/g 下的循环稳定性

3 结 论

本文采用水热法在碳布上直接生长 Ni-Co LDHs 作为超级电容器的电极材料, 并研究了 Ni-Co LDHs 的结构、形貌和电化学性能, 得到如下结论:

a) 碳布表面负载的 Ni-Co LDHs 属三方层状结构, 空间群是 $R\bar{3}m$ 。

b) Ni-Co LDHs 在碳布上呈现纳米片状形貌, 且这些纳米片随机的均匀的垂直分布于碳布的表面

c) 三电极体系下, Ni-Co LDHs 具有良好的电化学性能。在 1 A/g 的电流密度下其比电容高达 732.0 F/g。Ni-Co LDHs 的氧化还原过程是典型的扩散控制电荷存储, 其扩散系数可达 $1.18 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{S}$ 。

d)Ni-Co LDHs//AC体系在功率密度为 775.0 W/kg 时,能量密度为 36.2 Wh/kg。然而 Ni-Co LDHs 的弱层间作用力影响了循环稳定性,经过 5000 次循环后其容量保持率在 40%。

参考文献:

- [1] Chen H, Hu L, Chen M, et al. Nickel-Cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(7): 934-942.
- [2] Yan J, Li S, Lan B, et al. Rational design of nanostructured electrode materials toward multifunctional supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(2): 1902564-1902599.
- [3] Shang J, Huang Q, Wang L, et al. Soft hybrid scaffold (SHS) strategy for realization of ultrahigh energy density of wearable aqueous supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1907088-1907097.
- [4] Yan J, Wei T, Cheng J, et al. Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO_2 for supercapacitors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(2): 210-215.
- [5] Wang G, Zhang L, Zhang J, et al. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [6] Krishnamoorthy K, Pazhamalai P, Kim S, et al. Ruthenium sulfide nanoparticles as a new pseudocapacitive material for supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227(227): 85-94.
- [7] Djire A, Pande P, Deb A, et al. Unveiling the pseudocapacitive charge storage mechanisms of nanostructured vanadium nitrides using in-situ analyses [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 72-81.
- [8] Li X, Wu H, Guan C, et al. (Ni,Co) Se_2 /NiCo-LDH core/shell structural electrode with the cactus-Like (Ni,Co) Se_2 Core for asymmetric supercapacitors[J]. *Small*, 2018, 15(3): 1803895-1803905.
- [9] Li M, Yuan P W, Guo S H, et al. Design and synthesis of Ni-Co and Ni-Mn layered double hydroxides hollow microspheres for supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(48): 28797-28806.
- [10] 安露露, 米杰. 镍钴氢氧化物的制备及其电化学性能[J]. *应用化学*, 2020, 37(5): 579-586.
- [11] 张雄, 魏民, 李敬, 等. 应用于超级电容器微波快速合成镍钴层状双金属氢氧化物[J]. *真空电子技术*, 2018, 335(4): 63-65.
- [12] Pu J, Tong Y, Wang S, et al. Nickel-cobalt hydroxide nanosheets arrays on Ni foam for pseudocapacitor applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 250: 250-256.
- [13] Shafi P M, Joseph N, Thirumurugan A, et al. Enhanced electrochemical performances of agglomeration-free LaMnO_3 perovskite nanoparticles and achieving high energy and power densities with symmetric supercapacitor design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 147-156.
- [14] Ma P, Lei N, Yu B, et al. Flexible supercapacitor electrodes based on carbon cloth-supported LaMnO_3 /MnO nano-arrays by one-step electrodeposition [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(12): 1676-1691.
- [15] Liu Y, Teng X, Mi Y, et al. A new architecture design of Ni-Co LDH-based pseudocapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 5(46): 24407-24415.
- [16] Wang Y, Chang Z, Qian M, et al. Enhanced specific capacitance by a new dual redox-active electrolyte in activated carbon-based supercapacitors [J]. *Carbon*, 2019, 143: 300-308.
- [17] Ren, L, Zhang, G, Yan, Z, et al. High capacitive property for supercapacitor using $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple additive electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 705-712.
- [18] Dees D W, Kawauchi S, Abraham D P, et al. Analysis of the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 263-268.
- [19] Wang Y, Song Y, Xia Y, et al. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5925-5950.

(责任编辑:唐志荣)