

# $K_3Fe(CN)_6$ 增强钴镍基硒化物的电化学性能研究

张文哲, 钱苗苗, 罗刚, 吴春, 秦伟\*

(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:** 作为一种新型的电化学储能器件, 超级电容器具有高功率密度, 长循环寿命等优点。然而, 超级电容器普遍具有能量密度低的缺陷, 限制了其在高能量密度领域的应用。寻找具有高比电容的赝电容电极材料是目前研究重点。此外, 在常规电解液中添加氧化还原添加剂, 亦被认为是一种有效提升超级电容器电化学性能的手段。采用共沉淀法制备了作为超级电容器电极材料的多孔钴镍基过渡金属硒化物(NCSe)立方体, 同时在碱性电解液中添加了具有氧化还原活性的 $K_3Fe(CN)_6$ 的添加剂。研究结果表明, 在电解液中加入 $K_3Fe(CN)_6$ , 可使超级电容器的电化学特性得到提升。在 $2 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下, 在 $1 mol \cdot L^{-1}$ 的KOH电解液中, NCSe比电容仅仅为 $48.1 F \cdot g^{-1}$ ; 而当电解液中添加 $0.02 mol \cdot L^{-1}$ 的 $K_3Fe(CN)_6$ 后, 在同样的电流密度下, NCSe比电容高达 $1070.1 F \cdot g^{-1}$ 。因此, 在碱性电解液中加入一定量的具有氧化还原作用的 $K_3Fe(CN)_6$ 添加剂, 可以有效提升超级电容器的电化学性能。

**关键词:** 超级电容器; 氧化还原添加剂;  $K_3Fe(CN)_6$ ; 电化学性能; 钴镍基硒化物; 电极材料

**中图分类号:** O646

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2022)04-0546-07

**引文格式:** 张文哲, 钱苗苗, 罗刚, 等.  $K_3Fe(CN)_6$ 增强钴镍基硒化物的电化学性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(4): 546-552.

ZHANG Wenzhe, QIAN Miaomiao, LUO Gang, et al. Enhanced Supercapacitive Performance of Nickel Cobalt Selenide with  $K_3Fe(CN)_6$  Additive in Aqueous Electrolyte[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 546-552.

寻找并构建高效的能源储存器件, 是目前新能源领域的研究热点<sup>[1-3]</sup>。超级电容作为一种介于常规电容器和二次电池之间的储能器件, 具有长循环寿命、高功率密度、高安全性和效率等方面的优势, 越来越受到相关研究者关注重视<sup>[4-5]</sup>。然而, 超级电容器的能量密度远低于锂离子电池等二次电池, 这大大限制了其在高能量密度需求领域的应用。如何在保持超级电容器长循环寿命等优势的前提下, 提升超级电容器的能量密度是一个重要挑战<sup>[6]</sup>。

电极材料是决定超级电容器电化学性能的关键所在, 寻找具有高比电容的电极材料是获得高能量密度超级电容器的一种重要途径<sup>[7]</sup>。受限于双电层电容机制, 常规碳基电极材料的比电容普遍偏低<sup>[8]</sup>。

因而, 基于氧化还原反应机制的赝电容电极材料开始受到研究人员的广泛关注。过去几年, 包括 $MnO_2$ <sup>[9]</sup>、 $NiO$ <sup>[9]</sup>、 $CoO$ <sup>[10]</sup>等在内的具有不同形貌、结构的过渡金属氧化物及氢氧化物等, 得到了广泛研究。然而, 由于这些材料本征的导电率较低, 导致其倍率特性及长循环稳定性并不理想, 限制了其实际应用。

过渡金属硒化物具有较高导电性等优势, 在包括锂离子电池在内的电化学储能器件领域得到了大量的应用。其作为超级电容器电极材料也开始得到了研究人员的关注<sup>[11-12]</sup>。由于Se的电负性低于同族的O和S, 因而过渡金属硒化物的导电性一般高于相应的氧化物或硫化物。钴镍基最近几年得到了

**收稿日期:** 2022-06-02

**基金项目:** 国家自然科学基金青年项目(51702371); 湖南省自然科学基金青年项目(2020JJ5580); 长沙理工大学专业学位研究生“实践创新与创业能力提升计划”项目(SJCX202192)

**作者简介:** 张文哲(1996-), 男, 河南省焦作人, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池及超级电容器电极材料, Email: zhangwenzhe1996@163.com。

**通信作者:** 秦伟(1986-), 男, 山东济宁人, 博士, 讲师, 主要从事锂离子电池等电化学储能材料与器件研究, Email: qinwei@csust.edu.cn/qinwei59@gmail.com。

研究人员的广泛关注。济南大学原长洲课题组<sup>[13]</sup>利用溶剂热法制备了单分散金属相的  $H-NiCoSe_2$  微球, 当其用作超级电容器电极材料时, 表现出极为优异的电化学特性, 在  $3 A \cdot g^{-1}$  电流密度下的比电容为  $750 F \cdot g^{-1}$ 。武汉理工大学的孙义民等<sup>[14]</sup>利用先水热后硒化的方法在碳布上生长了  $Ni_{0.34}Co_{0.66}Se_2$  纳米棒并用作自支撑柔性超级电容器电极材料, 相比  $NiCo_2O_4$  和  $NiCo_2S_4$ , 其所制备  $Ni_{0.34}Co_{0.66}Se_2$  电极的比电容、循环稳定性等都得到了明显提升。

此外, 有研究表明<sup>[15]</sup>, 除对电极材料进行设计外, 在水系电解液中加入氧化还原添加剂也可以明显改善超级电容器的电化学特性。早在 2005 年, 日本大阪工业大学的 I. Tanahashi 等人<sup>[16]</sup>发现, 对于活性碳布电极, 当在  $5.0 mol \cdot L^{-1}$  的  $H_2SO_4$  电解液中添加  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  的  $AgNO_3$ , 相比未添加  $AgNO_3$  的电解液, 其比电容增大 3 倍以上, 并指出这种提升来源于  $Ag^+/Ag$  氧化还原对的贡献。其后, 研究人员陆续发现了多种可以提升超级电容器性能的氧化还原添加剂<sup>[17-20]</sup>。 $K_3Fe(CN)_6$  作为一种可以在同时中性、碱性环境中都可以稳定存在的物质, 可以通过  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  的氧化还原反应, 有效提升超级电容器的电化学特性<sup>[21]</sup>。台湾成功大学的 Van Thanh Nguyen 等<sup>[22]</sup>研究表明, 当使用  $NiCo(CO_3)(OH)_2$  作为超级电容器正极材料,  $Fe_2O_3/rGO$  (reduced graphene oxide) 作为负极材料构建非对称超级电容器, 电解液中添加  $K_3Fe(CN)_6$  后其能量密度可达  $84.1 W \cdot h \cdot kg^{-1}$ 。

采用共沉淀法制备了钴镍基普鲁士蓝类似物, 并经过硒化之后得到钴镍基金属硒化物。当其用作超级电容器电极材料时, 相比未添加  $K_3Fe(CN)_6$  的电解液, 在  $KOH(1 mol \cdot L^{-1}) + K_3Fe(CN)_6(0.02 mol \cdot L^{-1})$  电解液中, 电容器的比电容得到了显著提升。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

称取 7.15 g 氯化镍溶于 1 L 去离子水中, 之后添加 13.25 g 柠檬酸三钠, 磁力搅拌待完全溶解后得到溶液 A。同时, 称取 6.65 g 钴氰化钾溶于 1 L 去离子水中, 搅拌均匀后得到溶液 B。将溶液 B 添加至溶液 A 中, 用保鲜膜覆盖并静置反应 24 h, 溶液变得悬浊后, 以  $12000 r \cdot min^{-1}$  离心清洗 15 min, 然后分别使用去离子水和乙醇清洗三遍, 并在  $80^\circ C$  下干燥 12 h, 得到反应前驱样品(记作 NCP)。

为了得到对应硒化物, 在管式炉中  $N_2$  气氛下对所得前驱样品进行硒化。首先称取一定量的 NCP 和硒粉, 分别置于管式炉中的不同坩埚中, 其中硒粉靠近进气端。然后进行热处理, 其中升温速度为  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ 、温度为  $450^\circ C$ , 时间为 2 h, 之后自然降温至室温, 最终得到样品(记作 NCSe)。

### 1.2 材料表征及电化学性能测试

分别利用 XRD 和 SEM, 对材料进行结构及微区形貌进行表征。利用 EDX, 分析元素的分布情况。

**电极制备:** 将所得电极材料与导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF 按照质量比 8:1:1 进行混合, 再添加一定量的 NMP(N-甲基吡咯烷酮), 在研钵中研磨均匀后涂覆到玻碳电极片上, 然后置于  $100^\circ C$  真空干燥箱中干燥 12 h, 得到工作电极。电极材料平均负载量约为  $3 mg \cdot cm^{-2}$ 。

**电化学性能测试:** 在 CHI760 电化学工作站上采用三电极体系进行性能测试, 其中工作电极为所制备电极, 对电极及参比电极分别为 Pt 和  $Hg/HgO$ , 电解液分别为  $KOH(1 mol \cdot L^{-1})$  和  $KOH(1 mol \cdot L^{-1}) + K_3Fe(CN)_6(0.02 mol \cdot L^{-1})$ 。分别使用循环伏安法和恒流充放电, 评估电极材料在不同电解液中的比电容。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌结构表征

NCP 前驱体及 NCSe 样品的 SEM 图如图 1 所示。从图 1 可见: 使用共沉淀法制备的前驱体 NCP 为均匀的立方体结构, 立方体的边长大约 300 nm,

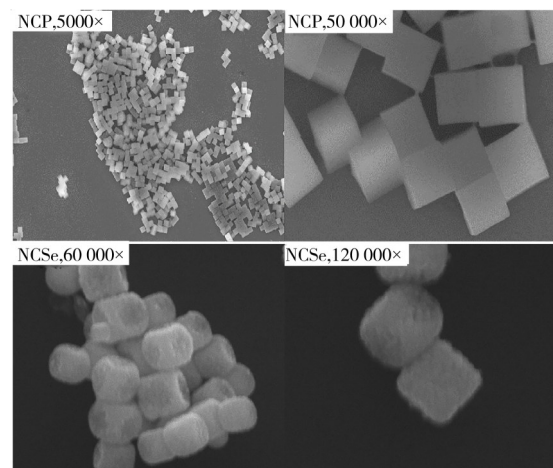


图 1 NCP 前驱体和 NCSe 样品的 SEM 图  
Figure 1 SEM images of precursor NCP and NCSe

且表面光滑、无明显孔结构出现;在 $N_2$ 气氛下经硒化处理后得到的NCSe样品依旧保持了良好的立方体结构,且立方体尺寸仍旧保持在300 nm左右;相比纯未经硒化处理的样品,硒化后立方体的表面变得粗糙,明显表现出多孔结构。多孔结构的出现,有利于电解液的浸润,进而提升电极材料的电化学特性。

为了分析样品中元素的分布,使用X-射线能量色散谱仪表征了样品中元素情况,图2为NCSe样品中元素分布图及其EDX扫描图。从图2可以看出,样品中存在C、Ni、Co和Se元素,并且在样品中均匀分布,进一步证明了所制备样品的良好一致性。

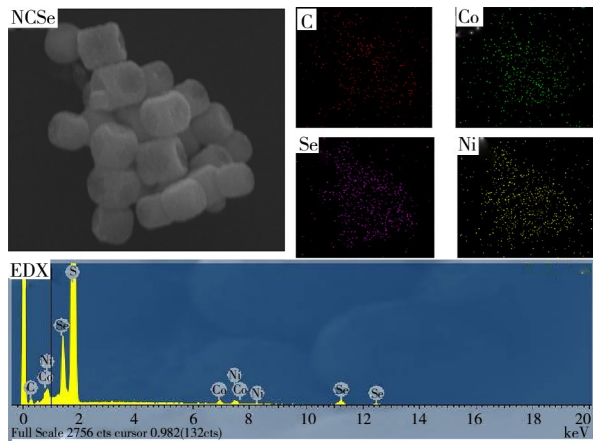


图2 NCSe样品中元素分布图及其EDX扫描图

Figure 2 SEM image, elemental mappings and EDX spectrum of NCSe

利用XRD分析了样品的晶体结构,结果如图3所示。从图3可以发现,硒化后样品的XRD衍射峰相比之前发生了明显的改变。对于未经硒化处理的NCP,其所有衍射峰与 $Ni_3(Co(CN)_6)_2 \cdot 12H_2O$ 的标准峰对应良好(PDF卡片号89-3738),这也与文献[23]报道结果一致。硒化后,新出现的衍射峰分别为立方结构的 $CoSe_2$ (PDF卡片号09-0234)和六方晶系的 $NiSe$ (PDF卡片号18-0887)。没有其他杂峰出现,表明没有其他新相出现,所制备的NCSe主要由 $CoSe_2$ 和 $NiSe$ 组成。

## 2.2 电化学性能测试

利用三电极体系评估了所制备材料的超级电容器储能特性,其中参比电极和对电极分别为 $Hg/HgO$ 和 $Pt$ 。在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速条件下,在 $KOH(1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) + K_3Fe(CN)_6(0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $KOH(1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 电解液中分别测试电容器的循环伏安曲线,结果如图4所示。从图4可以发现:在两种

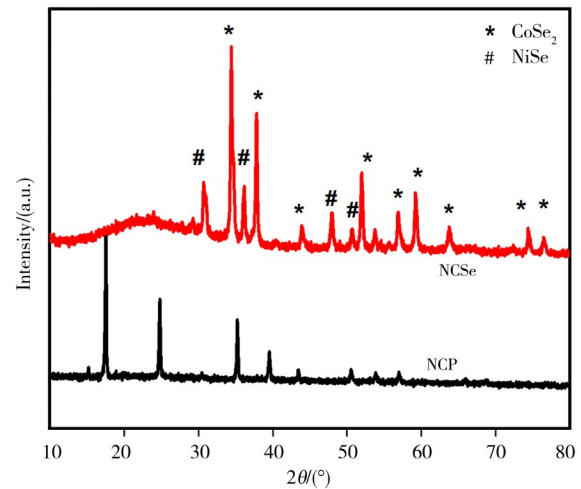


图3 NCP和NCSe的XRD衍射图谱

Figure 3 XRD patterns of NCP and NCSe

不同的电解液中测得的循环伏安曲线的形状没有发生明显改变,两者均在0.38和0.52 V处出现了一对明显的氧化还原峰,对应电极材料的典型特征;两者测得的循环伏安曲线所围成的面积有明显的不同,添加了 $K_3Fe(CN)_6$ 的面积远大于未添加的。

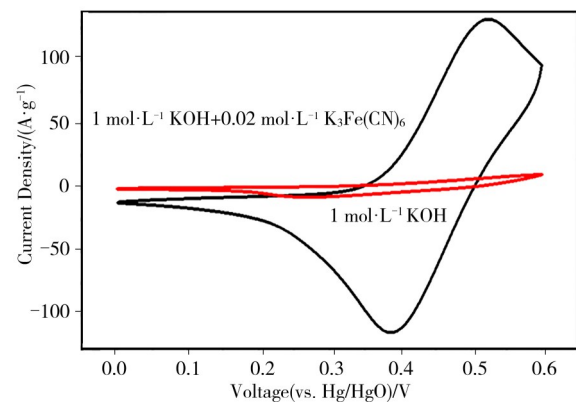


图4 NCSe在 $KOH+K_3Fe(CN)_6$ 和 $KOH$ 电解液中的循环伏安曲线

Figure 4 CV curves of NCSe in  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  and  $KOH$

图5为在 $KOH+K_3Fe(CN)_6$ 和 $KOH$ 电解液中不同扫速的循环伏安曲线。从图5可见,随着扫描速度的增加,循环伏安曲线围成的面积明显增加,而CV曲线形状并没有发生明显改变。

基于上述不同扫速下的循环伏安曲线,利用公式 $C = \frac{1}{mv\Delta V} \int i(V)dV$ 计算对应的比电容,其中 $C$ 为比电容( $F\cdot g^{-1}$ ), $m$ 、 $v$ 及 $\Delta V$ 分别为电极中活性物质的负载量(mg)、扫描速度( $mV\cdot s^{-1}$ )和测试电压窗口(V),其结果如图6所示。从图6可以发现:在两种

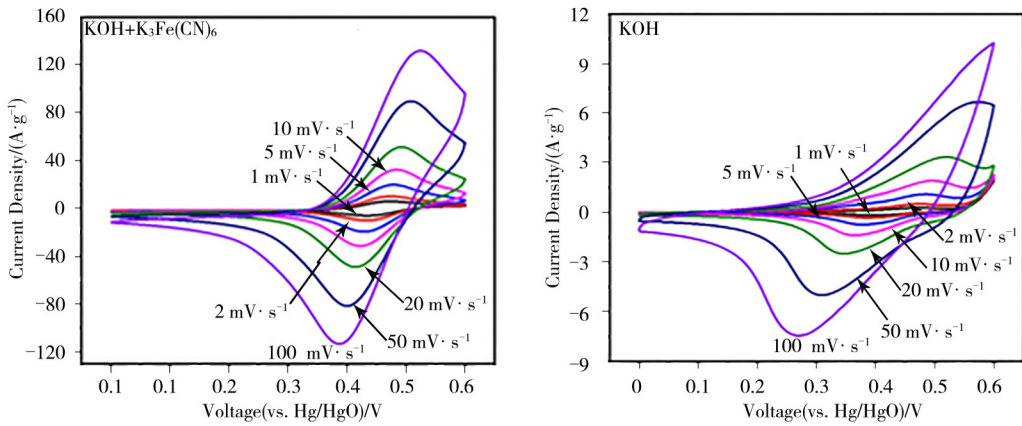


图 5 不同扫速下 NCSel 电极在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  和  $KOH$  中的循环伏安曲线

Figure 5 CV curves of NCSel in  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  and  $KOH$  at different scan rates

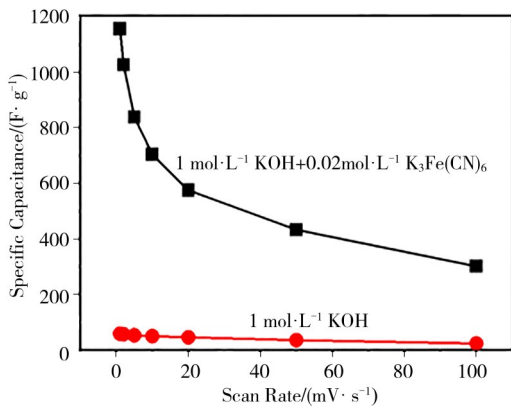


图 6 NCSel 电极在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  和  $KOH$  中扫速-比电容的关系曲线

Figure 6 Scan rate-specific capacitance relationships of NCSel in different electrolytes

$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $KOH$  电解液中, NCSel 在不同扫速下比

电容并不理想, 在  $1, 2, 5, 10, 20, 50$  及  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下对应的比电容分别为  $58.4, 56.5, 53.1, 49.6, 45.6, 35.2$  和  $23.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而当在电解液中添加了  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $K_3Fe(CN)_6$  后电极材料的比电容得到了极大提升, 在  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下高达  $1156.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即便在  $50$  及  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  大扫速下比电容依旧保持为  $433.1$  和  $301.2\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

利用恒流充放电手段评估了所制备 NCSel 的充放电特性, 测试同样采用三电极体系进行, 充放电测试所用的电流密度分别为  $2, 5$  和  $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其结果如图 7 所示。从图 7 中的对应放电曲线可以发现: 在不同电解液中 NCSel 电极均在  $0.4\text{--}0.5\text{ V}$  电压窗口出现了明显的电压平台, 与循环伏安曲线对应; 相对于  $KOH$  电解液, 在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  中相同电流密度下的放电时间大大增加。

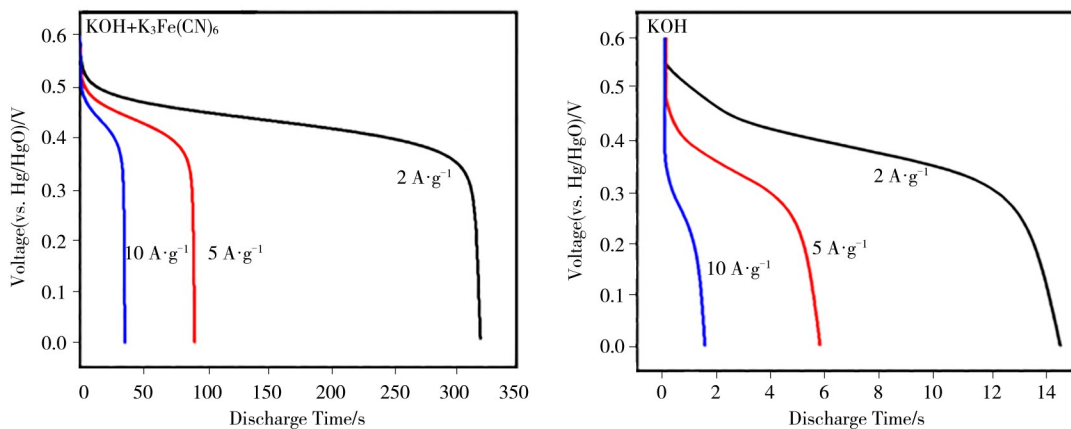


图 7 不同电流密度下 NCSel 电极在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  和  $KOH$  中恒电流放电曲线

Figure 7 Discharge profiles of NCSel in  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  and  $KOH$  at different current densities

利用公式,  $C=it/m\Delta V$  分别计算不同电流密度对应的比电容, 其中  $C$  为比电容 ( $F\cdot g^{-1}$ ),  $i$ 、 $t$ 、 $m$  及  $\Delta V$  分别为放电电流 (mA)、放电时间 (s)、电极中活性物质质量 (mg) 和充放电电压窗口 (V), 结果如图 8 所示。从图 8 可见: 在 2、5 及  $10 A\cdot g^{-1}$  电流密度下, 在 KOH 电解液中的比电容分别为 48.1、47.2 和  $24.4 F\cdot g^{-1}$ , 而在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  中, 相应的比电容则分别高达 1070.1、765.7 和  $596.0 F\cdot g^{-1}$ 。循环伏安测试及恒流充放电测试结果均表明, 电解液中添加氧化还原添加剂可以显著提升 NCS<sub>e</sub> 电极材料的超级电容储能特性。

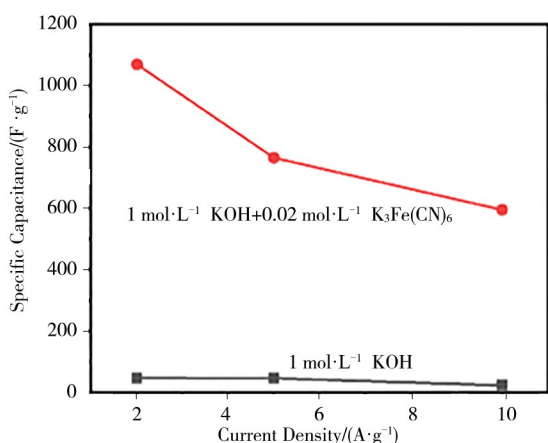


图 8 NCS<sub>e</sub> 电极在不同电解液中的比电容-电流密度关系曲线

Figure 8 Specific capacitance-current density relationships of NCS<sub>e</sub> in different electrolytes

图 9 为在  $10 A\cdot g^{-1}$  电流密度下 NCS<sub>e</sub> 电极在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  电解液中的长循环稳定性。从

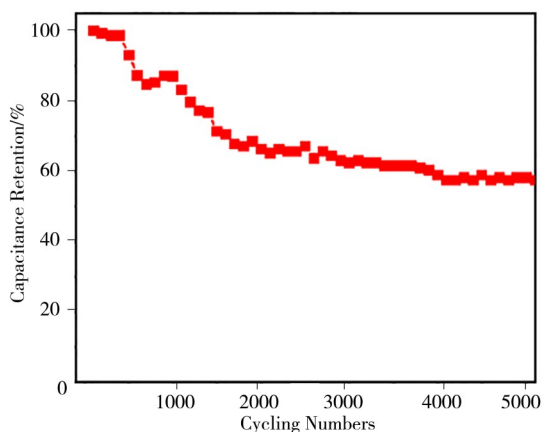


图 9 NCS<sub>e</sub> 在  $KOH+K_3Fe(CN)_6$  中长循环稳定性

Figure 9 Long-term cycling stability of NCS<sub>e</sub> in  $KOH+K_3Fe(CN)_6$

图 9 可以看出, 整个体系的循环稳定性并不特别理想。在前 1500 次循环过程中, 比电容出现了明显衰减, 大约保持率为 71%; 随着循环次数的增加, 比电容衰减程度有所缓解, 5000 次循环后比电容保持率为 58.2%。这可能是由于 NCS<sub>e</sub> 的导电性并不理想, 接下来可以尝试通过与石墨烯/碳管高导电性的材料构建复合材料体系, 进一步提升其长循环稳定性。

### 3 结论

利用共沉淀法制备了钴镍基普鲁士蓝类似物前驱体, 在管式炉中硒化得到了多孔钴镍金属硒化物 (NCS<sub>e</sub>), 同时研究了其作为超级电容器电极材料时的电化学储能特性。结果表明, 当在  $1 mol\cdot L^{-1}$  的 KOH 电解液中添加  $0.02 mol\cdot L^{-1}$  的  $K_3Fe(CN)_6$  氧化还原添加剂时, NCS<sub>e</sub> 的比电容相较未添加的得到了显著提升, 在  $1 mV\cdot s^{-1}$  扫速下高达  $1156.5 F\cdot g^{-1}$ , 即便在  $50$  和  $100 mV\cdot s^{-1}$  大扫速下比电容依旧保持为  $433.1$  和  $301.2 F\cdot g^{-1}$ 。该研究结果可以为研究高性能超级电容器提供一定的指导作用。

#### 参考文献:

- [1] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries [J]. Nature Reviews Materials, 2021, 11 (6): 1020-1035.
- [2] YANG Y, OKONKWO E G, HUANG G Y, et al. On the sustainability of lithium ion battery industry—A review and perspective [J]. Energy Storage Materials, 2021, 36: 186-212.
- [3] DUFFNER F, KRONEMEYER N, TUBKE J, et al. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure [J]. Nature Energy, 2021, 6 (2): 123-134.
- [4] OONAM P, SHARMA K, ARORA A, et al. Review of supercapacitors: Materials and devices [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21: 801-825.
- [5] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(22): 6816-6854.
- [6] WU Y, CAO C B. The way to improve the energy

- density of supercapacitors: Progress and perspective [J]. *Science China-Materials*, 2018, 61 (12): 1517-1526.
- [7] LIU R, ZHOU A, ZHANG X R, et al. Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412(15): 128611.
- [8] WANG Y F, ZHANG L, HOU H Q, et al. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 173-200.
- [9] QIN W, LI J L, LIU X Y, et al. Formation of needle-like porous  $\text{CoNi}_2\text{S}_4\text{-MnOOH}$  for high performance hybrid supercapacitors with high energy density [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 125-132.
- [10] XIAO Y H, DAI A B, ZHAO X D, et al. A comparative study of one-dimensional and two-dimensional porous  $\text{CoO}$  nanomaterials for asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 1006-1012.
- [11] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R C, et al. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6738-6782.
- [12] MOHAMED A M, ALLAM N K. Transition metal selenide (TMSe) electrodes for electrochemical capacitor devices: A critical review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 47: 103565.
- [13] HOU L, SHI Y Y, WU C, et al. Monodisperse metallic  $\text{NiCoSe}_2$  hollow sub-microspheres: Formation process, intrinsic charge-storage mechanism, and appealing pseudocapacitance as highly conductive electrode for electrochemical supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(13): 1705921.
- [14] XU P, ZENG W, LUO S H, et al. 3D Ni-Co selenide nanorod array grown on carbon fiber paper: towards high-performance flexible supercapacitor electrode with new energy storage mechanism [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 241: 41-49.
- [15] QIN W, ZHOU N F, WU C, et al. Mini-review on the redox additives in aqueous electrolyte for high performance supercapacitors [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(8): 3801-3808.
- [16] TANAHASHI I. Capacitance enhancement of activated carbon fiber cloth electrodes in electrochemical capacitors with a mixed aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{AgNO}_3$  [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 12 (8): A627.
- [17] ROLDÁN S, GRANDA M, MENENDEZ R, et al. Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 241-246.
- [18] ZHANG X, CUI X, LU X H, et al. Conjugated polyimide-coated carbon nanofiber aerogels in a redox electrolyte for binder-free supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126031.
- [19] YAN L, LI D, YAN T T, et al. Confining redox electrolytes in functionalized porous carbon with Improved energy density for supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 49 (10): 42494-42502.
- [20] LEE J, CHOUDHURY S, WWINGARTH D, et al. High performance hybrid energy storage with potassium ferricyanide redox electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 36 (8): 23676-23687.
- [21] SU L H, ZHANG X G, MI C H, et al. Improvement of the capacitive performances for Co-Al layered double hydroxide by adding hexacyanoferrate into the electrolyte [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 13 (11): 2195-2202.
- [22] NGUYEN V T, TING J M. A redox-additive electrolyte and nanostructured electrode for enhanced supercapacitor energy density [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 49 (8): 18023-18033.
- [23] WEI X, ZHANG Y H, HE H C, et al. Carbon-incorporated  $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  concave surface microcubes derived from a MOF precursor for overall water splitting [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55 (46): 6515-6518.

## Enhanced Supercapacitive Performance of Nickel Cobalt Selenide with $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Additive in Aqueous Electrolyte

ZHANG Wenzhe, QIAN Miaomiao, LUO Gang, WU Chun, QIN Wei\*

(College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Supercapacitors are regarded as promising energy storage devices with the advantages of high-power density and long cycling life. However, restricted by the intrinsic electrical double layer mechanism of carbon electrodes, the supercapacitors exhibit relatively low energy density, which inhibits their practical applications. Seeking for electrode materials with high theoretical specific capacitance and introducing redox additives into electrolyte are recognized as two effective strategies to improve the electrochemical performances of supercapacitors. Herein, we prepared porous nickel cobalt selenide nanocubes via a simple coprecipitation method for supercapacitors. By adding  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  into  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH electrolyte, the supercapacitive performance could be significantly improved. A high specific capacitance of  $1\ 070.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  can be achieved at the current density of  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  in  $\text{KOH}(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6(0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ , which is much higher than that in pure  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH. The results demonstrated that introducing redox species into conventional aqueous electrolyte could effectively improve the electrochemical performance of supercapacitors.

**Keywords:** supercapacitor; redox additives;  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; electrochemical performances; nickel cobalt selenide nanocubes; electrode materials

(学术编辑:孙文)