

基于普鲁士蓝类正极材料 $\text{Na}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的制备与性能研究

王 壮¹, 张 威^{2*}, 陶马冠宇¹, 陈 鑫¹

(1.湖北工业大学电气与电子工程学院,湖北 武汉 430068; 2.湖北工业大学理学院,湖北 武汉 430068)

摘要:为了进一步提高普鲁士蓝的电化学性能,通过控制温度和添加剂,运用共沉淀法进行铁离子掺杂,成功合成了 $\text{Na}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 正极材料,并对其进行了 XRD、SEM、TG 和电化学性能测试。结果表明,在 0.1 C 电流密度下,初始比容量由未掺杂时的 125.3 mAh/g 上升到 164.6 mAh/g,达到理论容量的 96.8%。经过 100 圈充放电循环后,仍保持 83.1 mAh/g 的高容量。在 5 C 大电流密度的充放电测试下,比容量也由未掺杂时的 28.3 mAh/g 上升到 47.8 mAh/g。材料表现出了优异的电化学性能。

关键词:钠离子电池;普鲁士蓝;共沉淀;电化学;正极材料

中图分类号:TM92;O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0152-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.028

Preparation and properties of Prussian blue-based cathode material $\text{Na}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$

WANG Zhuang¹, ZHANG Wei^{2*}, TAO Ma-guan-yu¹, CHEN Xin¹

(1.School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2.School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract:In order to further improve the electrochemical performance of Prussian blue, $\text{Na}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ cathode material is successfully synthesized through controlling temperature and additives, and using coprecipitation method to dope iron ion. The material is tested by means of XRD, SEM and TG, and its electrochemical performance is also determined. Results show that the initial specific capacity of the doped material at a current density of 0.1 C increases from 125.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ without doping to 164.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, reaching 96.8% of the theoretical capacity. After 100 cycles of charge and discharge, it still maintains a high capacity of 83.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Under the charge and discharge test at 5 C of current density, its specific capacity also increases from 28.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ without doping to 47.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. The material shows excellent electrochemical properties.

Key words:sodium ion battery; Prussian blue; co-precipitation; electrochemistry; cathode material

可再生能源能够很好地解决当今能源短缺和相比于传统化石能源对环境所造成的高污染。太阳能、风能、水能和潮汐能为主的绿色能源的生产受时间、空间和环境的制约,当他们转化成电能时,具有随机性、间歇性、波动性等特点,并不能完美地满足人们日常生活和工业生产的用电需求,而解决这个问题关键就是要开发出一种稳定高效的储能设备^[1]。而锂离子电池因其性能稳定、能量密度高、循环寿命长等优点而备受青睐,目前已成功实现了商用,从消费电子产品到电动汽车再到智能电网储能都有其身影。然而由于锂资源的匮乏(丰度为 0.006 5%)^[2]、全球分布不均衡以及开发力度大等因素,导致锂矿资源价格持续上涨,无法完全满足电动汽车和储能市场日益增加的巨大需求^[3]。关键战略资源的匮乏也容易在经济高速发展的今天遭遇卡脖子问题。而与锂元素在同一主族的钠元

素具有与锂元素相似的物化性质,同时在全球的储量丰富且分布均衡、成本相对低廉,综合以上因素,钠离子电池成为储能领域的研究热点也是一个必然趋势^[4]。

目前,常见的钠离子电池正极材料主要包括层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类化合物以及有机化合物等^[5-6]。其中层状过渡金属氧化物拥有较高的理论比容量但在循环性能方面还有待提高;聚阴离子化合物虽然拥有稳定的物质结构和循环性能,但在反应过程中可实现脱钠离子的含量却不高;有机化合物则因为其材料特性的原因在电化学性能上的表现并不理想。相比之下,普鲁士蓝类化合物具有开放的离子框架结构和立体的三维碱金属大通道,可以实现钠离子的快速脱嵌且结构稳定,而这使得其作为钠离子电池的正极材料被广泛关注^[7-8]。

收稿日期:2022-03-07;修回日期:2023-01-05

作者简介:王壮(1996-),男,硕士研究生,研究方向为钠离子电池正极材料,1207330501@qq.com;张威(1981-),男,博士,讲师,研究方向为能源光子,通讯联系人,wzhang@hbut.edu.cn。

普鲁士蓝类化合物的通式为 $\text{AM}_a[\text{M}_b(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 A 代表的是碱金属元素如 Li^+ 、 Na^+ 等, 而 M_a 、 M_b 代表过渡金属元素如 Co 、 Fe 、 Ni 、 Mn 、 Cu 等。由于 M_a 、 M_b 与 $-\text{C}\equiv\text{N}-$ 按照 $\text{M}_b-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}_a$ 形式排列, 材料理论上将发生 2 次氧化还原反应及实现 2 个电子的迁移, 保证了材料较高的理论比容量, 通过计算其理论比容量可以达到 170 mAh/g ^[9]。为了进一步提高普鲁士蓝类钠离子正极材料的电化学性能, 目前主要采用的手段有改良制备条件、掺杂和包覆等方法。2015 年, Xie 等^[10] 通过掺杂镍元素制备出 $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用作钠离子电池正极材料, 虽然镍元素的稳定性能使电池表现出较好的循环性能, 但缺少多的价态会导致电池容量不高, 在 50 mA/g 的电流密度下初始比容量仅有 90 mAh/g 。2016 年, Wu 等^[11] 通过改变制备条件, 用添加络合剂柠檬酸钠的方法, 控制结晶结构制备出了低缺陷的 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 材料, 其首次放电容量可达 150 mAh/g , 且经过 200 次循环后仍然可以保持 90% 的比容量。2018 年, 龚纯^[12] 通过石墨烯包覆的方式合成了普鲁士蓝/石墨烯复合材料 (PB-rGO), 在电流密度为 5 C 时循环 1 000 圈后容量保持率高达 85.1%。

为了得到高比容量且稳定的普鲁士蓝正极材料, 笔者通过共沉淀制备法, 控制反应条件并向前驱体中添加螯合剂柠檬酸三钠的方法, 成功制备出钴基普鲁士蓝材料 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 。考虑到 Fe 元素的化学性质相对稳定且拥有多电位的特点, 在钴基材料上又进一步通过铁离子掺杂, 制备出 $\text{Na}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 正极材料, 利用物理和化学的表征的方法对正极材料的电化学性能进行测试。

1 实验部分

1.1 材料制备

运用共沉淀法制备钴基普鲁士蓝正极材料时, 保持实验溶液温度为 80°C , 称取 10 g NaCl 和 2 mmol $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 的去离子水中, 记作溶液 A; 称取 4 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 和 4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中, 记作溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 并在磁力搅拌器中反应 5 h , 室温静置 24 h 后用去离子水和无水乙醇离心洗涤各 3 次。最后置于 60°C 的真空干燥箱 24 h , 得到样品 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (Co-PBA)。

$\text{Na}_2\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Co/Fe-PBA) 合成步骤与上述相同, 不同之处是将溶液 B 中 4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 调整为 0.6 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 电极制备

将活性物质 (样品)、导电剂 (乙炔黑)、粘结剂 (PVDF) 以质量比 7:2:1 取样放入玛瑙研钵中, 加入适量 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行研磨。研磨成黏稠适度的料浆, 再均匀倒在铝箔上, 经涂膜器整理后放入 80°C 真空干燥箱中干燥 24 h 。然后将干燥好的极片膜用切片机切成 19 mm 圆形电极片进行称重并记录, 最后将电极片 (正极)、金属钠片 (负极)、隔膜 (玻璃纤维 whatman1825-047)、电解液 [1 mol/L 的 NaClO_4 , $n(\text{DEC}) : n(\text{EC}) = 1 : 1$]、正极壳、负极壳、垫片、弹片置于氩气手套箱 (水和氧气含量均小于 $1 \times 10^{-7} \text{ kg/L}$) 中组装成纽扣电池。

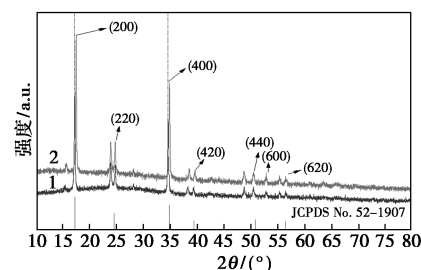
1.3 表征与测试

利用荷兰帕纳科仪器公司生产的 Empyrean 锐影型 X 射线粉末衍射分析仪 (XRD) 对材料进行物相表征, 测试 2θ 范围为 $10 \sim 80^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。利用美国 FEI Quanta 250 FEG 扫描电子显微镜对材料进行 SEM 分析。利用 Kratos 公司生产的 AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品进行表面元素分析。利用 Labsys evo 型热重分析仪对材料进行热重分析 (TG)。利用 Land CT2001A 型测试仪对半电池进行电化学测试, 其中半电池负极由钠片构成。CV 与 EIS 测试采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

普鲁士蓝正极材料 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 的 XRD 图如图 1 所示, 测试中以 JCPDS No. 52-1907 标准卡作为参照。



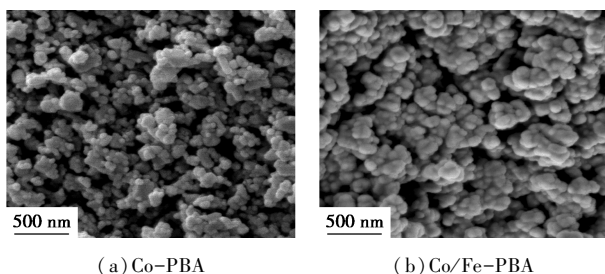
1—Co-PBA; 2—Co/Fe-PBA

图 1 普鲁士蓝材料正极材料 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 的 XRD 图谱

由图 1 中可以看出, 两材料的 XRD 图与标准卡保持一致, 说明材料掺杂前后两者晶体结构相似, 都

具备普鲁士蓝类材料的晶体特征。当 2θ 为 17.2° 、 24.4° 、 34.8° 、 39.5° 时 Co/Fe-PBA 材料衍射峰变得相对尖锐,对应晶面 (200)、(220)、(400)、(420) 等处,说明掺杂后材料晶体的结晶度高,有利于提高电化学性能。同时可以观察到 17.2° 、 34.8° 这 2 个主衍射峰有向高角度偏移现象,根据布拉格公式可知材料晶格间隙变小。制备过程中由于添加剂柠檬酸三钠的加入使得材料表现出明显的分峰现象如晶面 (220),说明材料晶格发生扭曲向单斜相结构演变,对比相关文献[13]可知,单斜相结构的普鲁士蓝材料钠含量更高,从而有利于提高材料的比容量。

Co-PBA 和 Co/Fe-PBA 的 SEM 图如图 2 所示。



(a) Co-PBA

(b) Co/Fe-PBA

图 2 普鲁士蓝正极材料的 SEM 图

从图 2 中可以看出,材料都是以不规则颗粒形式存在并呈单斜相结构,且均有一定程度的聚团生长,说明材料合成过程中柠檬酸三钠的使用,导致材料合成速率减缓产生整合现象,提升了材料的储钠性能,使得钠离子电池比容量增加。同时两材料均保持纳米级尺寸,为 $50\sim 100$ nm 左右,纳米级的尺寸使得材料增加了与电解液的接触面积,有利于钠离子在普鲁士蓝材料中进行动力学上的扩散与脱嵌。在掺杂后材料的聚团规模明显增大,聚团颗粒分布更加均匀,这不仅有利于对电解液的抗腐蚀能力同时也有利于提高电池的涂布性能和体积能量密度。根据 XRD 图与 SEM 图的对照可以相互印证掺杂前后材料晶体间隙呈减小现象。也符合由谢乐公式推导的材料颗粒越大其 XRD 衍射峰越尖锐的结论。

为了进一步了解普鲁士蓝正极材料掺杂后 2 种过渡金属元素的价态,对 Co/Fe-PBA 正极材料进行了 XPS 检测,结果如图 3 所示。

从图 3(a)中可以看出,Fe2p 谱中 2 个自旋状态峰 $\text{Fe}^{2+}2p_{3/2}$ 与 $\text{Fe}^{2+}2p_{1/2}$ 分别对应于 708.8 eV 与 721.7 eV,谱中未发现 Fe^{3+} 峰,说明在实验过程中掺杂的铁并没有被氧化,铁离子主要是以二价状态存在。从图 3(b)中可以看出,Co2p 谱中 $\text{Co}^{2+}2p_{3/2}$ 与 $\text{Co}^{2+}2p_{1/2}$ 2 个峰分别对应 781.4 eV 和 797.5 eV,说

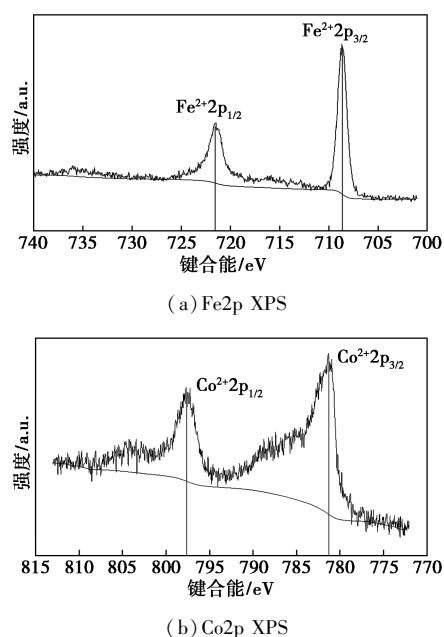


图 3 Co/Fe-PBA 正极材料 2 种元素 XPS 图

明掺杂过程中并未影响到 Co 元素,其也主要以二价形式存在。

由于实验中采用共沉淀法制备样品,这将导致亚铁氰根和亚铁离子反应速率过快,在生成样品材料时会产生较多亚铁氰根空穴缺陷,而水分子往往会占据这些空穴或间隙,造成钠离子脱嵌阻碍和材料的不稳定。为了分析掺杂铁离子后是否会进一步影响材料中水分子的质量分数,又对样品 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 材料进行了热重分析,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,Co-PBA 材料的水质量分数为 12.36% ,Co/Fe-PBA 材料的水质量分数为 11.71% ,比未掺杂时质量分数略低。说明掺杂铁离子对材料的水分子质量分数影响较小。

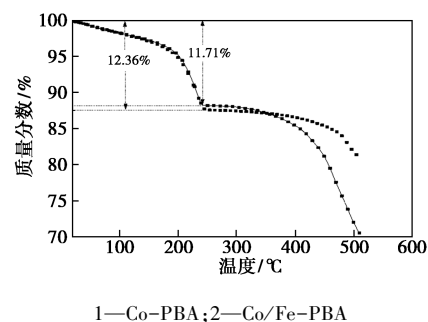
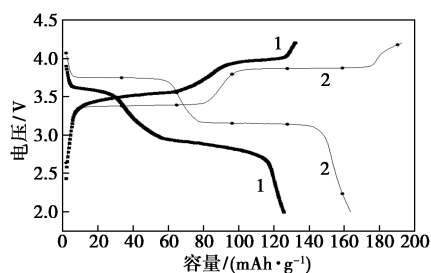


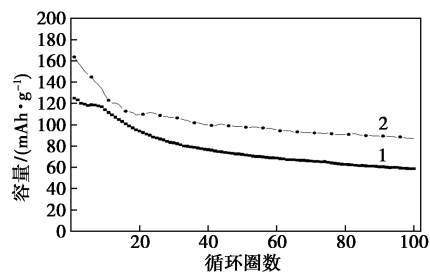
图 4 普鲁士蓝正极材料 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 的热重分析曲线

2.2 电化学测试表征

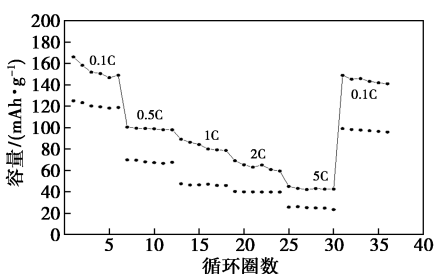
钴基类普鲁士蓝钠离子半电池电化学测试结果如图 5 所示。半电池电化学测试中窗口电压均设置为 $2.0\sim 4.2$ V。



(a) 170 mA/g 电流密度下首圈充放电曲线



(b) 循环曲线



(c) 倍率曲线

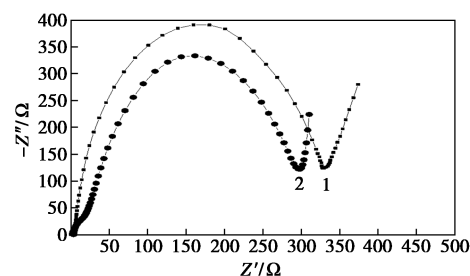
1—Co-PBA; 2—Co/Fe-PBA

图5 钴基类普鲁士蓝钠离子半电池电化学测试结果

从图5(a)中可以看出,两材料都显示出2个充放电电压平台,其中 Co/Fe-PBA 电极的电压平台相比未掺杂时更加明显,呈现水平状态,说明由 Co/Fe-PBA 正极材料所构成的电池中,Fe 与 Co 离子的氧化还原反应更加稳定。相比于 Co-PBA 电极 3.58 V 和 3.0 V 的放电平台,Co/Fe-PBA 电极的放电平台都略高,同时电池比容量也有明显的提升,由 125.3 mAh/g 上升到 164.6 mAh/g。从图5(b)中可以看出,Co-PBA 电极在 100 圈的充放电循环测试中比容量由初始的 125.3 mAh/g 下降到 63.5 mAh/g,比容量保持率为 50.6%,总体表现稳定呈缓慢下降趋势。铁离子掺杂后 Co/Fe-PBA 电极比容量整体升高,初始比容量为 164.6 mAh/g。100 圈循环后下降到 83.1 mAh/g,比容量保持率为 50.4%,其总体趋势表现为前期比容量削减较快,后期趋于稳定。在循环性能上 2 种材料的循环保持率相差不大。从图5(c)中可以看出,Co-PBA 和 Co/Fe-PBA 电极

在不同的倍率条件下的比容量保持率基本不变,但在掺杂后电极的比容量都有提升,在 5 C 较大电流密度的充放电测试下,正极材料 Co-PBA 比容量仅有 28.3 mAh/g,而正极材料 Co/Fe-PBA 比容量达到 47.8 mAh/g。说明掺杂不仅提升了材料的储钠容量,在倍率与循环的稳定性方面也得到了进一步改善。

为了解 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 电极表现出的不同电化学结果,对 2 种电池电极的动力学反应过程进行了交流阻抗测试,测试频率范围为 0.01 ~ 10⁵ Hz。2 种电极材料的 EIS 图谱如图 6 所示。由图 6 中可以看出,两电极测试的 Nyquist 曲线相似,主要由 1 个在中高频区的半圆和 1 条在低频区的倾斜的直线组成,其中半圆形区域对应电极材料与电解液界面的电子迁移阻抗 R_{ct} ,斜线区域为 Warburg 扩散过程。Co/Fe-PBA 与 Co-PBA 电极对应的电子迁移阻抗 R_{ct} 分别为 294.1、329.3 Ω 。说明 Co/Fe-PBA 电极的电子电率高,电化学反应动力学过程比 Co-PBA 电极要快,与电化学测试结果吻合。



1—Co-PBA; 2—Co/Fe-PBA

图6 正极材料 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 的半电池 EIS 图谱

正极材料 Co/Fe-PBA 电极的 CV 图谱如图 7 所示,测试扫描速率为 0.1 mV/s。由图 7 可知,电极材料表现出 2 对明显的氧化和还原峰,其中 3.54 V 和 4.09 V 的 2 个氧化峰对应于图 5(a)中 Co/Fe-PBA 电极的 2 个充电平台,而 3 V 和 3.59 V 的 2 个

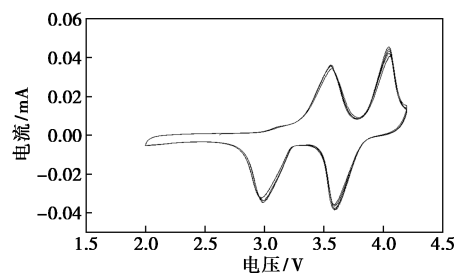


图7 Co/Fe-PBA 正极材料半电池伏安曲线(CV)

还原峰则对应 2 个放电平台,材料 CV 图谱的 2 对峰的强度与首圈充放电曲线吻合,表现出了较高的可逆性。

测试数据表明,在铁离子的作用下,材料中的钴离子被铁离子部分替代,且结晶水和空位缺陷被改善,这使得材料的储钠能力进一步增强,比容量得到提高,但在大电流密度的作用下材料的空间结构依旧容易坍塌。而材料结构的改变对性能的具体影响还有待进一步的深入研究。

3 结论

在控制温度和添加剂的条件下,通过共沉淀法对钴基普鲁士蓝钠离子正极材料进行铁离子掺杂,成功制备出 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 2 种正极材料,并通过物相分析和电化学表征,对比了铁离子掺杂对钴基普鲁士蓝钠离子电池正极材料的影响。结果表明,钴基普鲁士蓝正极材料在铁离子的作用下其电化学性能有了较大提高。在 0.1 C 电流密度下,初始比容量由 125.3 mAh/g 上升到 164.6 mAh/g,达到理论容量的 96.8%。100 圈充放电循环后,仍保持 83.1 mAh/g 的高容量。在 5 C 电流密度的充放电测试下,比容量由 28.3 mAh/g 上升到 47.8 mAh/g。铁离子的掺杂不仅使得材料储钠性能得到了较大提升,同时电池的循环性和稳定性也被改善。这为今后普鲁士蓝类材料作为钠离子电池正极材料的研究提供了参考。

参考文献

[1] Yang Z G, Zhang J L, Lu X C, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
[2] Wang Y X, Liu B, Li Q Y, *et al.* Lithium and lithium ion batteries

(上接第 151 页)

[16] Singh K, Li G, Lee J, *et al.* Divalent ion selectivity in capacitive deionization with vanadium hexacyanoferrate: Experiments and quantum-chemical computations [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(41): 2105203.
[17] 后小毅. 钴基双金属氧化物材料的制备及其储锂性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
[18] 杨西荣, 田倩炆, 刘晓燕, 等. 热处理对化学镀 Ni-W-P 镀层组织与性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2022, 43(6): 147-153.
[19] Duan J, Chen S, Jaroniec M, *et al.* Porous C₃N₄ nanolayers@N-graphene films as catalyst electrodes for highly efficient hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 931-940.
[20] Zhao X Y, Huang S S, Cao J P, *et al.* Hypercoal-derived porous carbons with alkaline hydroxides and carbonate activation for electric double-layer capacitors [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 125: 251-257.

for applications in microelectronic devices: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 330-345.

[3] Kim D M, Kim Y J, Arumugam D, *et al.* Co-intercalation of Mg⁽²⁺⁾ and Na⁽⁺⁾ in Na_(0.69)Fe₂(CN)₆ as a high-voltage cathode for magnesium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13): 8554-8560.
[4] 董伟, 杨绍斌, 梁冰, 等. 热还原氧化石墨的可逆储钠性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(5): 619-624.
[5] Ma D, Zhang L L, Li T, *et al.* Enhanced electrochemical performance of carbon and aluminum oxide co-coated Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode material for sodium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 1441-1449.
[6] Du P, Qi X G, Liu L L, *et al.* Recent development on cathode and anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(4): 479-498.
[7] Lu Y H, Wang L, Cheng J G, *et al.* Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2012, 48(52): 6544-6546.
[8] Behrooz M, Shaghayegh S M, Magshid E, *et al.* Cycling degradation and safety issues in sodium-ion batteries: Promises of electrolyte additives [J]. *Journal of Electro Analytical Chemistry*, 2021, 895: 115505.
[9] Jo I H, Lee S M, Kim H S, *et al.* Electrochemical properties of Na_xMnFe(CN)₆·zH₂O synthesized in a Taylor-Couette reactor as a Na-ion battery cathode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 590-596.
[10] Xie M, Xu M H, Huang Y X, *et al.* Na₂Ni_xCo_{1-x}Fe(CN)₆: A class of prussian blue analogs with transition metal elements as cathode materials for sodium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 59: 91-94.
[11] Wu X Y, Wu C H, Wei C X, *et al.* Highly crystallized Na₂CoFe(CN)₆ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5393-5399.
[12] 龚纯. 三维石墨烯复合普鲁士蓝材料的简易水热法合成及储钠性能(英文) [J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(4): 843-848.
[13] 龙宜有, 王捷, 赵丽娜, 等. 络合剂对铁基普鲁士蓝结构及储钠性能的影响 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(1): 57-64. ■
[21] Huang G, Geng Q, Kang W, *et al.* Hierarchical porous carbon with optimized mesopore structure and nitrogen doping for supercapacitor electrodes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288: 109576.
[22] Divya M L, Natarajan S, Lee Y S, *et al.* Biomass-derived carbon: A value-added journey towards constructing high-energy supercapacitors in an asymmetric fashion [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(19): 4353-4382.
[23] Du W, Wei S, Zhou K, *et al.* One-step synthesis and graphene-modification to achieve nickel phosphide nanoparticles with electrochemical properties suitable for supercapacitors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 61: 333-339.
[24] Zhao Y, Wang Y, Wang R, *et al.* Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes [J]. *Desalination*, 2013, 324: 127-133. ■