

NiAl、CoAl 与 NiCoAl 氢氧化物的结构和电化学性能比较

康桂英, 陈 泳, 李娟娟

(兰州理工大学 石油化工学院, 应用化学系, 兰州 730050)

摘 要: 采用尿素分解法制备了 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 三种氢氧化物。经 XRD、FT-IR、SEM、XPS 和 N_2 吸脱附等方法对样品进行结构和形貌表征, 结果表明: 三种材料都为类水滑石结构, 形貌各不相同, NiCoAl 氢氧化物的比表面积最小, 其中 Ni 和 Co 元素都以二价的形式存在。通过循环伏安(CV)、恒电流充放电 (GCD)、交流阻抗对样品的电化学性能进行评估, 结果表明: 电流密度为 0.6 A/g 时, NiAl、CoAl、NiCoAl 电极的比电容分别为 468、507、929 F/g, 电流密度为 6 A/g, 经 3000 次恒电流充放电测试后, 三种电极比电容的保持率分别为 30%、36%、40%。这说明, NiCoAl 氢氧化物具有优于其它两种材料的电化学性能。

关 键 词: 氢氧化物; 镍; 钴; 铝

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Comparison on Structure and Electrochemical Performances of NiAl-LDH, CoAl-LDH and NiCoAl-LDH

KANG Gui-Ying, CHEN Yong, LI Juan-Juan

(College of Petrochemical Engineering & Department of Applied Chemistry, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, China)

Abstract: NiAl, CoAl and NiCoAl hydroxides were fabricated via urea decomposition method. The structure and morphology of samples were characterized by X-Ray diffraction, FTIR, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, and nitrogen adsorption desorption. The results indicate that three samples exhibit hydroxide structure and different morphology. Specific surface area of NiCoAl is the smallest among the three samples. Ni and Co elements coexist in the form of bivalent in NiCoAl-LDH. Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and AC impedance tests demonstrate that, at the current density of 0.6 A/g, specific capacitance of NiAl, CoAl and NiCoAl electrodes is 468, 507 and 929 F/g, respectively. The capacitance retention of their electrodes is 30%, 36% and 40%, respectively, after 3000 cycles at the current density of 6 A/g. Based on these properties, NiCoAl is superior in electrochemical performance to the others.

Key words: hydroxides; nickel; cobalt; aluminum

超级电容器作为一种新的储能器件具有充放电快、循环寿命长、功率密度高和使用温度范围宽等特点被广泛应用于国防、铁路、电动汽车、电子、通讯、航空航天等领域^[1]。超级电容按照储能机理的不同可分为双电层电容和法拉第电容, 前者是利

用电子和离子或偶极子在电极/溶液界面的定向排列产生双电层电容, 后者是通过电化学活性物质在电极表面或体相的准二维空间发生化学吸附、脱附或氧化还原反应产生法拉第电容^[2-3]。通常, 法拉第电容的比电容量是双电层电容比电容量的 10~100 倍

收稿日期: 2016-02-24; 收到修改稿日期: 2016-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(51503092) National Natural Science Foundation of China (51503092)

作者简介: 康桂英(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 18193117856@163.com

通讯作者: 陈 泳, 副教授. E-mail: yongchen2003@126.com

以上。研究表明, 超级电容器的储能性能主要取决于电极材料, 目前超级电容器电极材料主要有碳材料、过渡金属氧化物(氢氧化物)和导电聚合物材料。活性炭材料性能稳定, 价格便宜, 但电极内阻较大, 不适合在大电流下工作^[4]; 氧化物电极材料中 Ru 和 Ir 的氧化物作为超级电容器电极材料使用时, 拥有优异的电化学性能, 但因价格昂贵, 实际应用受到了限制; 导电聚合物作为超级电容器电极材料使用时, 其材料的比容量不高, 且稳定性不好。因此, 寻找价廉易得、性能良好的电极材料成为电化学电容器研究的主要内容。

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxide, LDH), 又称阴离子粘土或水滑石类化合物, 是一类重要的二维阴离子型层状化合物, 由层间阴离子与带正电荷的层板有序组装而成, 具有类水滑石的片层结构^[5-7]。层状双金属氢氧化物独特的空间结构不仅使其具有碱性、层间阴离子可交换性、热稳定性和组成与结构的可控性, 而且能够提供较大的比表面积而形成双电层电容, 层板中的可变价阴离子又可以提供大量的电化学活性部位而产生高的法拉第电容^[8-9]。由于这些特性, 层状双金属氢氧化物逐步成为较为理想的超级电容器电极材料。目前, 关于层状双金属氢氧化物用作超级电容器电极材料的研究已有诸多报道, 相当一部分都是关于双金属氢氧化物及其复合材料的研究。刘献明等^[4]通过化学沉淀法制备了 CoAl 双氢氧化物, 具有较好的循环稳定性和较高的比容量。毛敏等^[10]采用水热法制备的 NiFe 层状双金属氢氧化物具有较高的比电容。牛玉莲等^[2]以水热法制备的石墨烯/钴镍双金属氢氧化物复合材料具有优良的电化学性能。然而, 这些层状双金属氢氧化物在电化学综合性能方面并不理想。在这些研究过程中又出现了三元金属氢氧化物的报道^[11-13], 其并存的三种金属被认为有可能改善电化学综合性能, 但至今尚未见相关比较研究对此予以证实。

本研究通过固定金属氢氧化物中三价金属离子, 改变二价金属离子的种类及增加二价金属离子, 制备了 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 三种氢氧化物。研究对比了这种改变对金属氢氧化物的结构及电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2NCONH_2 都为分析纯, 购于天津化学试剂厂。蒸

馏水为实验室自制。

1.2 二元 NiAl、CoAl 氢氧化物的制备

按照摩尔比 Co^{2+} (或 Ni^{2+}): Al^{3+} :尿素 = 1:1:7 准确称取一定量的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2NCONH_2 , 配制成一定浓度的金属离子溶液, 搅拌均匀后, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 在 100℃ 下保温 24 h, 水浴冷却至室温后, 抽滤、水洗、醇洗, 最后于 70℃ 下真空干燥 12 h。

1.3 三元 NiCoAl 氢氧化物的制备

按照摩尔比 $(\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+})$: Al^{3+} :尿素 = 1:1:7, Ni^{2+} : Co^{2+} =1:1.5 准确称取一定量的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2NCONH_2 , 配制成一定浓度的金属离子溶液, 搅拌均匀后, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 其它步骤同上。

1.4 结构表征

采用红外(FTIR, Nicolet, type210, America), X 射线衍射(XRD, D/MAX-2400X X-ray diffractometer; 辐射源: Cu K α , $\lambda=0.154056$ nm)、扫描电镜(SEM, JSM-6701F)对复合材料的结构和形貌进行表征。采用 XPS(V.G. ESCALaboratory 210)对合成材料进行元素分析。

1.5 电化学性能测试

将制备好的活性材料与乙炔黑、聚四氟乙烯粘结剂以质量比为 80:15:5 相混合, 和成糊状, 均匀地涂到泡沫镍上, 60℃ 干燥 24 h 后压成面积为 1 cm² 的电极片, 并以此作为工作电极, 铂电极作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极构成三电极体系, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。采用辰华 660D 电化学工作站对电极材料进行循环伏安、恒电流充放电和交流阻抗的电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 氢氧化物的结构

图 1 (a)是三种材料的 X 射线衍射(XRD)图谱, 从图中可以看出, 三种材料的特征峰位置基本一致, $2\theta=9.9^\circ$ 、 20.2° 、 34.3° 、 39.2° 、 47.4° 、 60.7° 均出现了类水滑石的特征衍射峰, 分别对应于(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)晶面^[14]。此外, 在 34.7° 和 38.9° 处出现宽峰, 而且较高角度一边出现不对称现象, 表明这三种材料具有层状结构, 而且属于六方晶系, 具有较好的导电性能和质子流动性能^[4]。从峰的强度来看, NiAl 的峰最强, CoAl 的

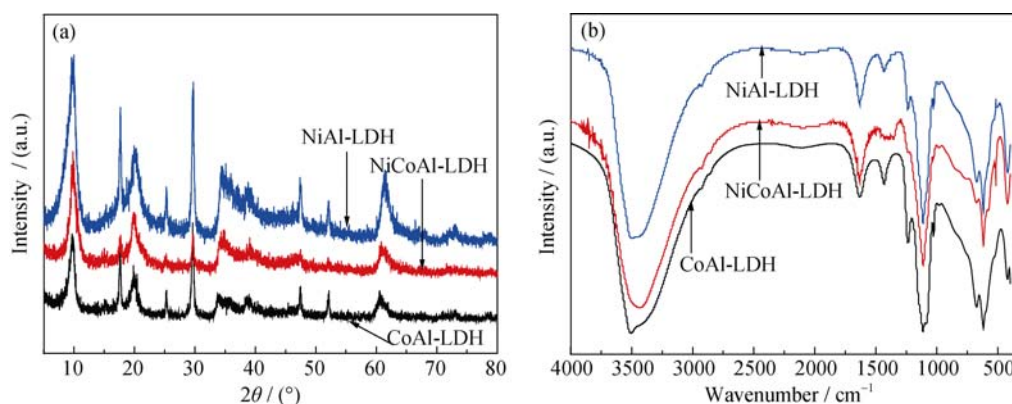


图 1 样品的 XRD (a)和 FT-IR(b)图谱
Fig. 1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of samples

最弱, 而 NiCoAl 的峰强度介于前面两种材料之间。这表明 NiAl 的结晶度最高, 而 CoAl 的最低, NiCoAl 介于两者之间。

三种材料的红外图谱(FTIR)如图 1(b)所示, 三种材料特征吸收峰的位置基本一致, 归属如下: 3500 和 1630 cm^{-1} 处的特征吸收峰是水分子中以及层板上羟基的伸缩振动引起的^[15]; 1420 cm^{-1} 处的吸收峰是阴离子 CO_3^{2-} 伸缩振动引起的, 而 CO_3^{2-} 存在的原因可能是由于水中二氧化碳分子的溶解引起的^[13]; 1120 cm^{-1} 处的特征吸收峰是阴离子 SO_4^{2-} 的伸缩振动引起的, 而且强度很大, 这表明其在材料中所占的比重较大。因此可以推断出类水滑石层板间主要的阴离子有 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} ; 而 621 和 422 cm^{-1} 处的特征吸收峰是 $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{M}-\text{O}(\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Al})$ 伸缩振动引起的^[16]。由红外图谱可知二元和三元氢氧化物具有类似的结构。

2.2 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 氢氧化物的形貌

图 2 为三种材料的扫描电镜照片(SEM), 由图 2 (a)可以看出: CoAl 的形貌似花瓣状, 花瓣上有些许的小颗粒, 较为疏松。观察图 2 (b)可以发现, NiAl 呈现较小的花瓣状, 彼此之间的空隙明显减小。NiCoAl 的形貌发生了较大变化, 呈球形花簇状, 顶

端有部分团聚现象。

2.3 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 氢氧化物的比表面积与孔径分布分析

由于三种材料的疏松程度有差异, 因此对其做了比表面测试, N_2 吸脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。从图中可知三种材料的等温线都属于第三种类型, 这表明材料的孔结构属于大孔。NiAl、CoAl 及 NiCoAl 比表面分别是 17.469 、 24.800 和 $8.007\text{ m}^2/\text{g}$, 说明三元金属氢氧化物的比表面是降低的, 这与 SEM 的分析相吻合。从三种材料的孔径分布图可以看到, NiAl、CoAl 均在 ~ 17 、 ~ 55 和 $\sim 250\text{ nm}$ 有出峰, 这表明材料的孔结构包括中孔和大孔, 主要集中在大孔。NiCoAl 材料的孔径分布宽, 主要是大孔。三种材料的平均孔径为 129.448 nm 。

2.4 NiCoAl 氢氧化物的元素分析

为了进一步了解三元 NiCoAl 的化学结构, 对其做了 XPS 分析, 从 XPS 全谱(图 4 (a))可见其主要组成元素有 Ni、Co、Al、C、S 和 O。图 4 (b)是对 Ni2p 峰的分析, 当结合能为 856.5 和 874.3 eV 时, 图谱上出现了两个主要的峰, 分别对应 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$, 其自旋能量差为 17.8 eV , 而这正是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的特征峰^[17], 表明 Ni 以二价的形式存在。

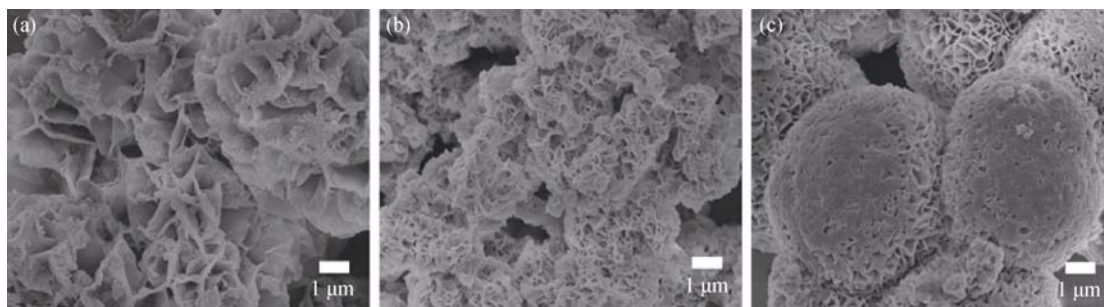


图 2 CoAl-LDH (a)、NiAl-LDH (b); NiCoAl-LDH (c)样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CoAl-LDH (a), NiAl-LDH (b) and NiCoAl-LDH (c)

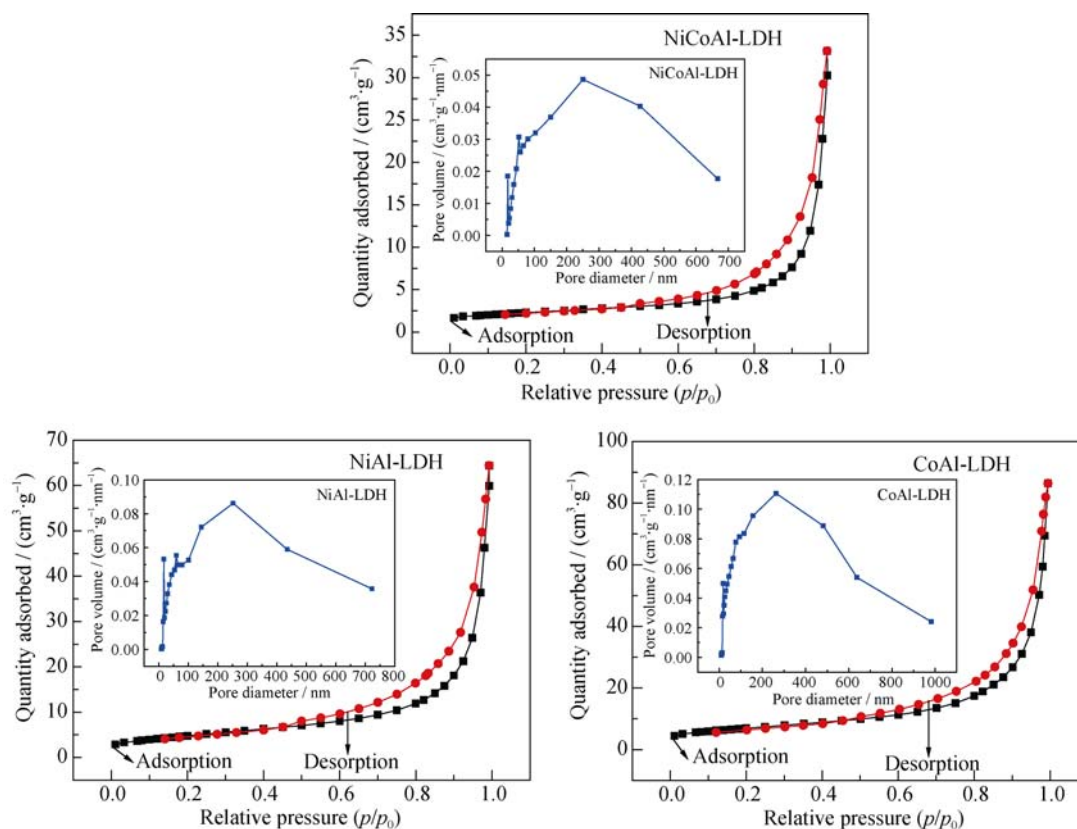


图 3 N_2 吸脱附等温线 NiCoAl-LDH (a)、NiAl-LDH (b) 和 CoAl-LDH (c) 及其相应的孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of NiCoAl-LDH (a), NiAl-LDH (b) and CoAl-LDH (c), and their corresponding pore size distribution curve in inset

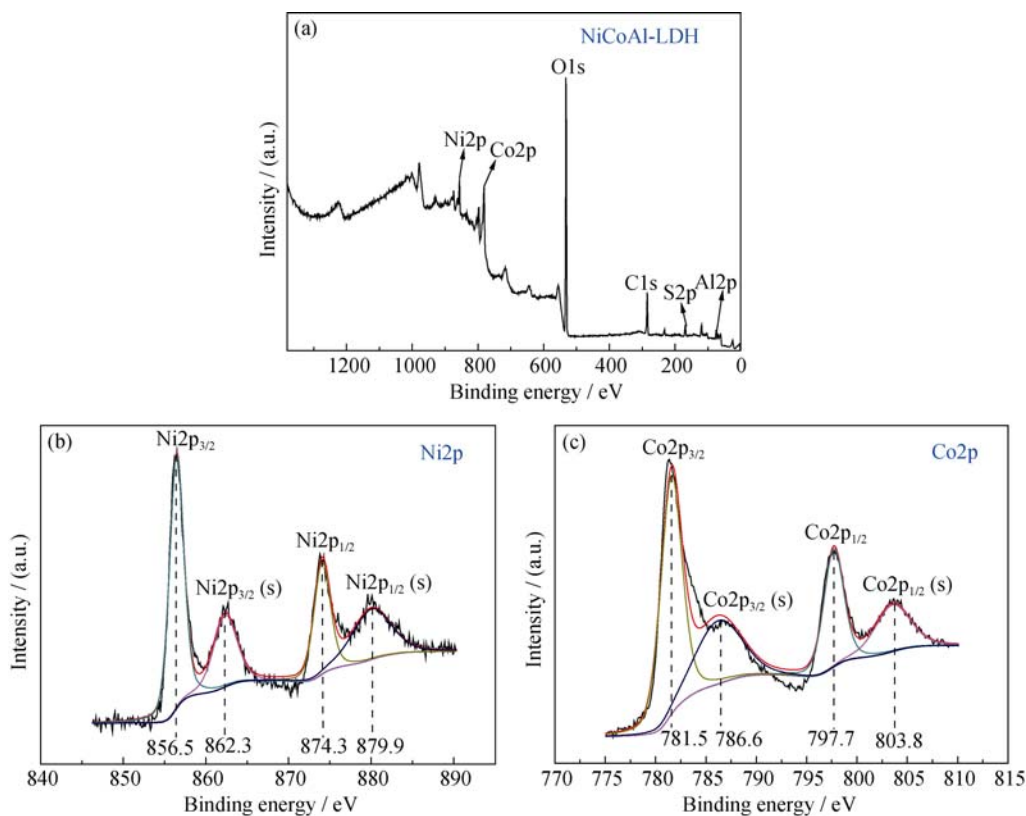


图 4 NiCoAl-LDH 的 XPS 光谱图

Fig. 4 XPS spectra of NiCoAl-LDH

(a) Survey scan; (b) Ni2p spectrum; (c) Co2p spectrum

同样, 图 4 (c)是对 Co2p 峰的分析, 在结合能为 781.5 和 797.7 eV 时出现了两个主要的峰, 对应于 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 峰, 自旋能量差为 16.2 eV, 而这正是 Co(OH)₂ 的特征峰^[18], 表明 Co 也是以二价的形式存在的。因此, 三元 NiCoAl 样品中, Ni、Co 都是以二价的形式存在, 只有 Al 是以三价的形式存在, 这也表明 Ni(OH)₂ 和 Co(OH)₂ 同时存在于三元 NiCoAl 氢氧化物中。

2.5 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 氢氧化物的电化性能分析

图 5 (a)是三种材料在 6 mol/L KOH 电解液中, 扫描速度为 5 mV/s, 电压范围为 -0.15~0.6 V 时测得的循环伏安曲线。三种材料都有一对很强的氧化还原峰, 这表明它们都存在法拉第电容。NiAl 氢氧化物在电压为 0.21~0.55 V 之间出现了一对氧化还原峰, 其对应于 Ni²⁺/Ni³⁺间的价态变化^[19], 其机理如方程式(1)所示。CoAl 氢氧化物的氧化还原峰出现在 0.10~0.38 V 之间, 对应于 Co²⁺/Co³⁺间的价态变化, 机理如方程式(2)所示。三元 NiCoAl 氢氧化物的氧化还原峰在 0.10~0.38 V 之间, 同时对应于 Ni²⁺/Ni³⁺、Co²⁺/Co³⁺、Co³⁺/Co⁴⁺间的价态变化^[13], 机

理如方程式(1)、(2)、(3) 所示。其次, 三元 NiCoAl 的阴极和阳极峰的电位差在三种材料中最小, 说明其电化学氧化还原反应的可逆性最好。因为阴极和阳极峰的电位差(ΔE a, c)越小, 材料的电化学可逆性越好^[17]。此外, 三元 NiCoAl 循环伏安曲线的积分面积也远大于其它两种材料, 这也表明该材料具有较高的比容量。

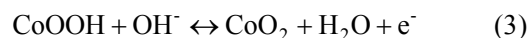


图 5 (b)是样品在电流密度为 0.6 A/g, 电压范围为 0~0.45 V 时测得的恒电流充放电曲线。从图中可以看出: 材料开始放电时, NiCoAl 电极的初始段欧姆电阻下降不明显, 说明该电极材料的电流响应性能比其它两种材料的要好; 其次, 三种材料的放电曲线都出现了平台和斜线两种变化趋势。平台区代表材料的赝电容^[20], 是由电极与电解液之间的电化学反应引起的, 而斜线区代表材料的双电层电容, 是由电极表面与电解液之间的电荷分离引起的^[21]。从曲线上平台区的长短可以判断材料法拉

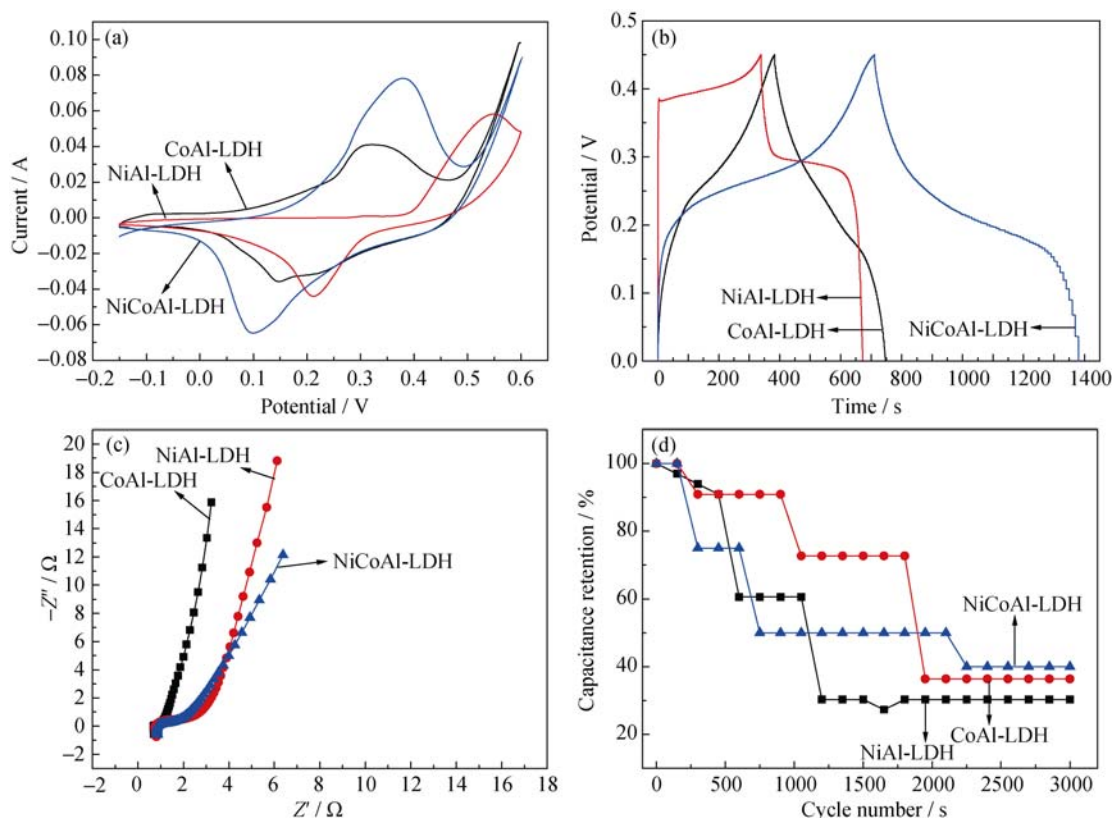


图 5 样品的电化学性能测试

Fig. 5 Electro-chemical properties of the sample

(a) CV curves of samples at a scan rate of 5 mV/s; (b) GCD curves of samples at a current density of 0.6 A/g; (c) AC impedance plots of samples at open circuit voltage; (d) Charge-discharge cycling test of samples electrode at the current density of 6 A/g

第电容的大小, 发现 NiCoAl 电极的法拉第电容最大; 此外, 三元 NiCoAl 电极的放电时间最长, 说明它的比电容最大。通过恒电流充放电曲线, 可以计算出三种材料比电容的大小, 计算公式如 (4) 式所示^[2]:

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (4)$$

I (A) 代表放电电流, Δt (s) 代表放电时间, ΔV (V) 代表电位窗口, m (g) 代表活性材料的质量。由该公式计算得到 NiAl、CoAl、NiCoAl 氢氧化物的比电容分别为 468.1、506.9、929.2 F/g, 可以看出 NiCoAl 氢氧化物的比电容最大, 可能是因为 NiCoAl 中存在两种金属离子可以同时进行氧化还原反应, 因此使电极材料的放电时间延长。另外, 根据 BET 测试结果, NiAl、CoAl 双金属氢氧化物比表面积越大, 其比电容越大, 三元金属氢氧化物虽然比表面积最小, 但是能够发生氧化还原反应的离子最多, 综合结果仍然是比电容最大。这说明比表面积的变化只能有限的提高材料的比电容, 材料电化学性能的决定因素仍然是自身的特性。

图 5(c) 是在开路电压下测得的三种电极材料的电化学交流阻抗图, 以此考察了材料的传导性。曲线可以分为三部分, 低频区斜线是 Warburg 电阻, 也叫扩散阻抗, 反应了离子在电解液中的扩散和传递, 曲线越垂直, 越接近理想电容器; 高频区半圆代表的是电极上的电荷传递电阻, 是活性材料发生氧化还原反应引起的^[22]; 原点 to 高频区延长线与 X 轴的交点处代表的是材料的内电阻, 通常得到的内电阻值是由如下的综合影响因素得到的值^[23]: 离子及电子的转移电阻; 活性材料的固有电荷传递电阻; 活性材料与集流体之间的接触电阻或扩散电阻。从交流阻抗数据可以得到 NiAl、CoAl、NiCoAl 氢氧化物的电荷传递电阻分别为 0.61、0.23、0.15 Ω , 相比之下, NiCoAl 氢氧化物的电荷传递电阻最小, 说明在相同测试环境下该材料的氧化还原反应最易发生, 法拉第电容最大, 这也证实了上述在循环伏安、恒流充放电测试中的解释。

为了进一步了解 NiAl、CoAl、NiCoAl 氢氧化物电极材料的导电性, 对其交流阻抗数据进行了等效电路模拟(图 6), 在等效电路图中, R_s 代表溶液电阻, R_p 代表电荷传递电阻, W 代表的是由电极上的 Warburg 行为引起的离子扩散过程, C 代表电容组件, 模拟数据见表 1。对比三种材料的模拟数据可发现, 三元 NiCoAl 电极材料的电荷传递电阻最小, 这也进一步证实了上述结论。

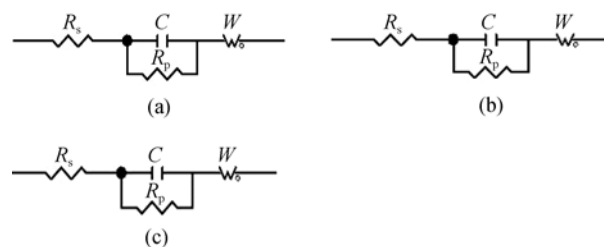


图 6 模拟等效电路图

Fig. 6 Equivalent circuits for the simulation of EIS spectra of NiAl-LDH (a), CoAl-LDH (b) and NiCoAl-LDH (c)

表 1 等效电路的模拟数据

Table 1 Simulation data of equivalent circuit			
	NiAl-LDH	CoAl-LDH	NiCoAl-LDH
R_s	0.80	0.80	0.80
R_p	0.64	0.22	0.18

通过 3000 次恒电流充放电测试材料的循环稳定性(图 5(d))。NiAl、CoAl、NiCoAl 在电流密度为 6 A/g 下, 经过 3000 次的循环寿命测试, 比电容的保持率分别为最初的 30、36、40%。从图中可以看出, 材料的稳定性呈阶梯状衰减, 原因可能是: 材料结构在不同阶段的破坏需要一定的周期; 电流密度过大, 导致材料在不同阶段的浓差极化不断改变, 而从一个阶段到另一个阶段的变化需要一定的周期, 所以比电容也在周期性地衰减; 随着充放电次数的增多, 材料结构被破坏的难易程度不断降低, 导致材料的循环稳定性快速衰减。

3 结论

采用尿素分解法制备了 NiAl、CoAl 及 NiCoAl 氢氧化物, 分析对比了它们在结构和电化学性能上的差异。发现尽管它们都是类水滑石结构, 但是由于其形貌不同、组成不同, 材料的电化学性能有较大的差异。三元 NiCoAl 氢氧化物改善了二元 NiAl、CoAl 氢氧化物电极材料的传导性和稳定性, 使得其在超级电容器的充放电容量、氧化还原反应的可逆性和材料的稳定性上有了显著的提高。

参考文献:

- [1] KÖTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2000, **45(15/16)**: 2483–2498.
- [2] LIU Y L, JIA X, ZHENG J, *et al.* Synthesis and electrochemical property of graphene/Co-Ni double hydroxides composites. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28(9)**: 1878–1884.

- [3] YAN L, KONG H, LI Z J. Synthesis and supercapacitor property of three-dimensional graphene/Ni-Al layered double hydroxide composite. *Acta Chimica Sinica*, 2013, **71**(5): 822–828.
- [4] LIU X M, ZHANG X G. CoAl layered double hydroxide as electrode material for supercapacitor. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, **27**(3): 315–317.
- [5] LEI L X, ZHANG W F, HU M, *et al.* Layered double hydroxides: structures, properties and applications. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **21**(4): 451–463.
- [6] ZHAO Y, LIANG J, LI F, *et al.* Kinetic study on the thermal decomposition of layered double hydroxides. *Tsinghua Univ. (Sci. & Tech.)*, 2004, **44**(2): 149–152.
- [7] XI L J, LIU Y, LV H B. Synthesis and application of layered double hydroxides for removal of anions in wastewater. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, **32**(8): 1567–1572.
- [8] ZHANG L J. Preparation and Supercapacitive Properties of Graphene/Layered Double Hydroxides Composites. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [9] WU H P, KONG H, NIU Y L, *et al.* Synthesis of graphene/nickel-aluminium layered double-hydroxide composites using surfactant as a soft template and its supercapacitor performance. *Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition)*, 2013, **12**(6): 725–731.
- [10] MAO M. Preparation and Electrochemical Properties of Graphene and Nickel-iron Layered Double Hydroxide. Changsha: Central South University, 2014.
- [11] VIALAT P, LEROUX F, TAVIOT-GUEHO C, *et al.* Insights into the electrochemistry of $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al}-\text{NO}_3$ layered double hydroxides. *Electrochimica Acta*, 2013, **107**(3): 599–610.
- [12] XUE J Y, REN W Z, WANG M M, *et al.* Synthesis of nanofiber-composed dandelion-like CoNiAl triple hydroxide as an electrode material for high-performance supercapacitor. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**(12): 1–8.
- [13] ZHANG F, JIANG J, YUAN C, *et al.* Glycine-assisted hydrothermal synthesis of nanostructured $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}-\text{Al}$ layered triple hydroxides as electrode materials for high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, **16**(5): 1933–1940.
- [14] LU Q, GUO Y, XIA S, *et al.* Electrochemical immunosensor with NiAl-layered double hydroxide/graphene nanocomposites and hollow gold nanospheres double-assisted signal amplification. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2015, **38**(8): 1–14.
- [15] YANG J, YU C, FAN X, *et al.* Facile fabrication of MWCNT-doped NiCoAl-layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrochemical performances. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(6): 1963–1968.
- [16] FU G R, HU Z A, XIE L J, *et al.* Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical science*, 2009, **4**(8): 1052–1062.
- [17] HE F, HU Z, LIU K, *et al.* Facile fabrication of GNS/NiCoAl-LDH composite as an advanced electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, **19**(2): 607–617.
- [18] HUANG X L, ZHAO X, WANG Z L, *et al.* Facile and controllable one-pot synthesis of an ordered nanostructure of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanosheets and their modification by oxidation for high-performance lithium-ion batteries. *J. mater. Chem*, 2012, **22**(9): 3764–3769.
- [19] GUPTA V, GUPTA S, MIURA N, *et al.* Statically deposited nanostructured $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2008, **175**(1): 680–685.
- [20] TANG Y F, LIU Y Y, GUO W C, *et al.* Floss-like Ni–Co binary hydroxides assembled by whisker-like nanowires for high-performance supercapacitor. *Ionics*, 2015, **21**(6): 1655–1663.
- [21] NIEDZIOLKA J, OPALLO M. Electrochemical redox reaction at silicate based electrode-silicate based electrolyte interface. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**(11): 924–928.
- [22] SI W J, WU X Z, ZHOU J, *et al.* Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes. *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**(1): 1–8.
- [23] STOLLER MD, PARK S, ZHU Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letter*, 2008, **8**(10): 3498–3502.