

表面活性剂对 NiCo_2S_4 纳米薄膜的电化学性能影响的研究

张国雄¹, 陈月梅¹, 何臻妮¹, 林川², 陈益钢¹, 郭海波¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. GE 全球研发中心, 上海 201203)

摘要: 通过水热法在泡沫镍上成功制备了纳米结构的 NiCo_2S_4 薄膜, 主要包括前驱体制备及硫化过程。研究表明, 制备过程中添加不同种类的表面活性剂会对 NiCo_2S_4 薄膜的形貌、结构和电化学性能产生影响。添加表面活性剂后, NiCo_2S_4 会自组装逐渐形成三维纳米片网状结构。在所有的 NiCo_2S_4 薄膜中, 添加 SDS 表面活性剂的薄膜表现出最高的比电容(在 0.5 A/g 电流密度下达到 2893 F/g)、出色的倍率特性(在 10 A/g 电流密度下达到 1890.6 F/g)和良好的循环稳定性(1000 次循环后保持率为 96.1%)。研究结果表明纳米网状的 NiCo_2S_4 是一种极具潜力的超级电容器电极材料。

关键词: 纳米结构 NiCo_2S_4 ; 表面活性剂; 水热法; 电化学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Surfactant Dependence of Nanostructured NiCo_2S_4 Films on Ni Foam for Superior Electrochemical Performance

ZHANG Guo-Xiong¹, CHEN Yue-Mei¹, HE Zhen-Ni¹, LIN Chuan², CHEN Yi-Gang¹, GUO Hai-Bo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. GE Global Research, Shanghai 201203, China)

Abstract: Nanostructured NiCo_2S_4 films on Ni foams were successfully synthesized through a facile method, involving hydrothermal growth of NiCo-precursor and subsequent sulfidation process of NiCo_2S_4 . The influence of different surfactants were investigated, including morphology, phase structure and electrochemical performance of NiCo_2S_4 electrodes. With the addition of surfactants during the hydrothermal processes, the nanostructured NiCo_2S_4 self-organized and agglomerated into nanosheets, showing outstanding influence on the morphology by the surfactants. Among these electrodes, the NiCo_2S_4 electrode modified with SDS exhibited an optimal capacitance of 2893 F/g at 0.5 A/g, a superior rate capability of 1890.6 F/g even at 10 A/g, and good cycling stability of 96.1% over 1000 cycles. These results indicate that nanosheet NiCo_2S_4 would be promising electrode materials for supercapacitor applications.

Key words: nanostructured NiCo_2S_4 ; surfactants; hydrothermal; electrochemical performance

超级电容器具有较高的能量密度和功率密度, 引起了科研工作者的关注, 有望成为很有前景的能量存储器件^[1-4]。根据电荷存储机制, 超级电容器可分为双电层电容器和赝电容器^[1-2], 前者依靠碳材料和电解液离子形成双电层效应来存储能量; 后者则依据电极材料表面发生的高度可逆的氧化还原反应来存储能量^[5-6]。多孔结构的碳材料因其高比表面

积、高电导率和低成本的优点, 使其在双电层电容器上具有很大的潜力。然而, 碳材料的比电容通常只有 100~200 F/g^[7-9]。与双电层电容器相比, 赝电容器具有更出色的能量存储性能, 是燃料电池与传统介质电容器之间的桥梁^[10-11]。因此, 超级电容器电极材料的制备工艺已经成为广大科研工作者的研究热点。

收稿日期: 2017-04-17; 收到修改稿日期: 2017-07-05

作者简介: 张国雄(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: ZhangGX91@hotmail.com

通讯作者: 陈益钢, 教授. E-mail: yigangchen@shu.edu.cn

最近,三元镍钴硫化物(NiCo_2S_4)作为一类新型的电极材料,以其制备成本低、无毒、资源丰富等优点而受到广泛关注。有研究表明, NiCo_2S_4 比两元硫化物(NiS 、 Co_9S_8)具有更高的导电率和电化学性能^[12-13]。目前许多研究者都对 NiCo_2S_4 进行了研究。Pu等^[14]采用软模板法在泡沫镍上合成了 NiCo_2S_4 纳米线,比电容达到 738 F/g 。Kong等^[5]合成的核壳结构 NiCo_2S_4 的比电容在 1 mA/cm^2 的电流密度下达到 1.95 F/cm^2 ,远远低于Chen等^[15]制备的 NiCo_2S_4 纳米管(在 10 mA/cm^2 下达到 4.68 F/cm^2)。由以上可知,电极材料的电化学性能与其形貌、微观结构等具有很大的关联性。基于此,本工作以硝酸钴、硝酸镍和尿素为原料,采用两步水热法制备 NiCo_2S_4 电极材料,通过添加不同的表面活性剂CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide)、PEG (Polyethylene Glycol)和SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)来调控形貌及微观结构,从而对其微观结构与电化学性能的关系开展系统研究。

1 实验方法

1.1 NiCo_2S_4 纳米材料的制备

将 0.19 g 硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 0.095 g 硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 0.3 g 尿素和 0.03 g 表面活性剂溶于 20 mL 的去离子水中,将溶液搅拌形成粉红色透明溶液(简称溶液A)。将溶液A与 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 尺寸的泡沫镍一同转移至 25 mL 的反应釜中,在烘箱中 100°C 下保温 12 h 。待自然冷却至室温,取出泡沫镍,用去离子水清洗,并将其在 80°C 下保温 4 h 。

再将 0.1 g 的硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)加入到 20 mL 的去离子水中,搅拌溶解形成均匀水溶液(溶液B),将上述前驱体和溶液B转移至 25 mL 的反应釜中,在 160°C 下保温 12 h 。待反应釜冷却至室温,取出泡沫镍并用去离子水清洗,并将其在 80°C 下保温 4 h 。根据添加的表面活性剂不同,分别命名为 NiCo_2S_4 -CTAB、 NiCo_2S_4 -PEG和 NiCo_2S_4 -SDS。作为对比,没有添加表面活性剂的命名为 NiCo_2S_4 -pure。泡沫镍上 NiCo_2S_4 负载量大约为 $2\sim 3\text{ mg/cm}^2$ 。

1.2 NiCo_2S_4 纳米结构材料的表征

采用X射线衍射仪(18KW D/MAX2500V+/PC)分析产物物相组成。采用扫描电子显微镜(Quanta FEG-250)观察产物形貌。采用透射电子显微镜(JOEL JEM-2100F)研究产物微观结构。采用氮气吸脱附法测试比表面积。

1.3 NiCo_2S_4 纳米结构材料电化学性能测试

采用上海辰华CHI660E电化学工作站进行电化学性能测试, Hg/HgO 作为参比电极,铂电极作为对

电极,电解液为 3 mol/L 的 KOH 水溶液。交流阻抗测试频率为 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ 。采用武汉蓝电测试系统进行循环充放电寿命测试。

2 结果与讨论

图1为不同 NiCo_2S_4 样品的XRD图谱。样品在 $2\theta=16.3^\circ$ 、 26.8° 、 31.6° 、 38.3° 、 47.4° 、 50.5° 、 55.3° 、 65.1° 和 69.3° 的衍射峰分别对应于 NiCo_2S_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)、(533)和(444)晶面(JCPDS 20-0782)^[16-17]。随着表面活性剂的加入, NiCo_2S_4 的衍射峰强度增加,峰宽减小,且不出现在 NiS 或 Co_3S_4 的衍射峰。这表明成功制备了纯相的 NiCo_2S_4 ,并且表面活性剂的加入有利于 NiCo_2S_4 的结晶化^[18]。

图2为不同 NiCo_2S_4 样品的SEM照片,其中右上插图是其前驱体照片。从图2(a)中可以发现,没有添加表面活性剂的 NiCo_2S_4 样品呈现垂直于泡沫镍生长的纳米线形貌。当加入CTAB以后(图2(b)),其纳米线顶端发生团聚。加入PEG后,部分纳米线团聚成纳米片,其形貌表现为纳米线、纳米片共存(图2(c))。此外,加入SDS所形成的 NiCo_2S_4 样品的表面形貌由纳米线完全团聚成纳米片,形成网状结构,其平均孔隙在 $200\sim 500\text{ nm}$ 之间。通过硫化前后的SEM图片对比,发现只有添加PEG的前驱体形貌往纳米片方向发展,其余仍表现为纳米线形貌。

图3为不同 NiCo_2S_4 样品的TEM照片。由图3(a)~(c)可知, NiCo_2S_4 -pure、 NiCo_2S_4 -CTAB、 NiCo_2S_4 -PEG的纳米线直径分别为 110 、 95 和 85 nm ,长度约为 700 nm 。图3(d)显示了 NiCo_2S_4 样品的多孔结构,与SEM观察到的三维网状结构相吻合。多孔纳米结构有利于增加样品的比表面积,进而提供更多电活性电位,最终提升电化学性能^[19-20]。环状

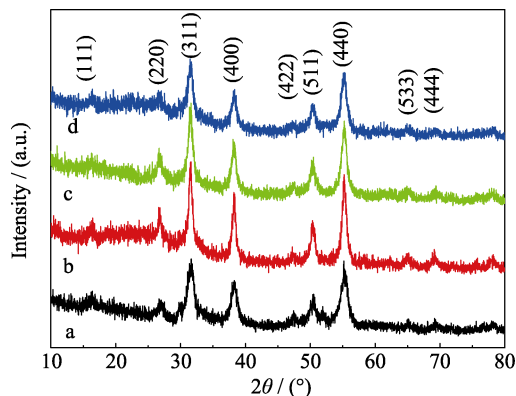


图1 不同样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of different specimens

(a) NiCo_2S_4 -pure; (b) NiCo_2S_4 -SDS; (c) NiCo_2S_4 -PEG; (d) NiCo_2S_4 -CTAB

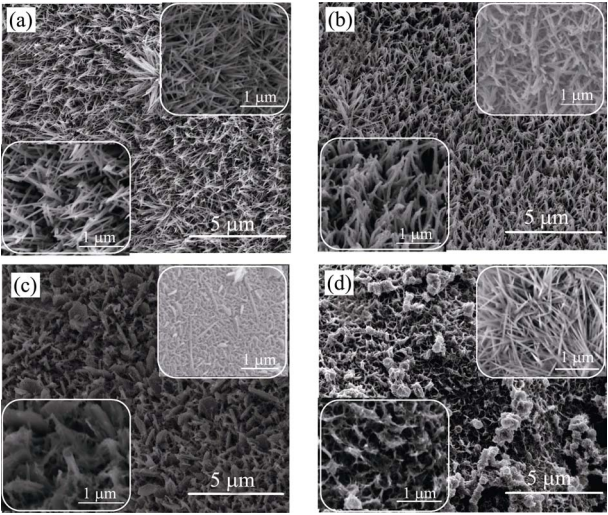


图 2 不同 NiCo_2S_4 及其前驱体的 SEM 照片
Fig. 2 FESEM images of different NiCo_2S_4 and precursors
(a) NiCo_2S_4 -pure; (b) NiCo_2S_4 -CTAB; (c) NiCo_2S_4 -PEG; (d) NiCo_2S_4 -SDS

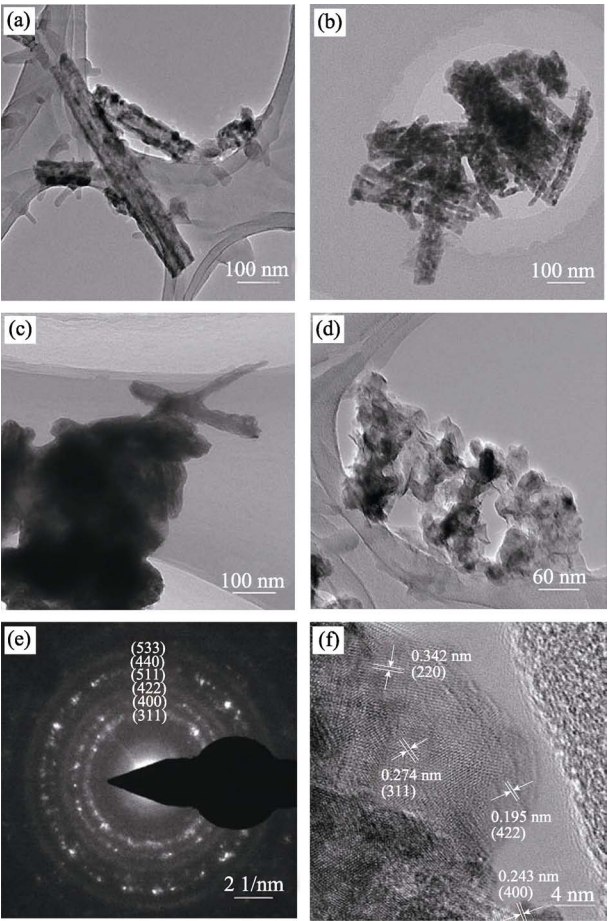


图 3 不同 NiCo_2S_4 样品的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of different NiCo_2S_4
(a) NiCo_2S_4 -pure; (b) NiCo_2S_4 -CTAB; (c) NiCo_2S_4 -PEG; (d) NiCo_2S_4 -SDS;
(e) SAED patterns; (f) HRTEM image of NiCo_2S_4 -SDS

的选区电子衍射表明 NiCo_2S_4 -SDS 是多晶结构(图 3(e))。通过对高倍 TEM 照片分析可知, NiCo_2S_4 -SDS 的晶面间距为 0.342、0.274、0.243 和 0.195 nm, 它

们与 NiCo_2S_4 的(220)、(311)、(400)和(422)晶面参数非常符合, 这也进一步证实实验成功制备了 NiCo_2S_4 。

基于上述结果, 本研究对 NiCo_2S_4 纳米结构的生长机理进行推测^[21-22]。没有添加表面活性剂的 NiCo_2S_4 纳米线垂直于泡沫镍向上生长。当加入阳离子表面活性剂 CTAB 时, CTAB 高分子长链作为生长模板, 其亲水基吸收 NO_3^- 和 OH^- , 硫化过程中 Na_2S 水解释放 OH^- , 增加水溶液中 OH^- 浓度, 静电斥力的作用会使得纳米线顶端相互吸引引起团聚。当加入中性表面活性剂 PEG, 硫化过程中溶液 OH^- 浓度增大, PEG 长链部分破坏发生团聚, 形成纳米片。而加入 SDS 后, Co^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附在 SDS 长链上, 硫化过程中 OH^- 浓度很大, 其长链完全破坏, 亲水基吸收 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 发生团聚形成纳米片, 最终组成三维网状结构。

图 4 为 NiCo_2S_4 -SDS 样品的等温吸脱附曲线及平均孔径分布图, 样品表现出 IUPAC 的第 IV 型曲线, 表明该样品具有典型的介孔结构。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算, NiCo_2S_4 -pure、 NiCo_2S_4 -CTAB、 NiCo_2S_4 -PEG 和 NiCo_2S_4 -SDS 的比表面积分别为 33.3、27.3、39.2 和 $53.3 \text{ m}^2/\text{g}$, NiCo_2S_4 -SDS

表 1 添加不同表面活性剂的 NiCo_2S_4 样品的比表面积、平均孔径及在 1 A/g 电流下的比电容

Table 1 Specific surface area, average pore size and specific capacitance at current density of 1 A/g of different NiCo_2S_4 electrodes			
Electrode	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm	Specific capacitance/ $(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$
NiCo_2S_4 -pure	33.3	12.8	1056.7
NiCo_2S_4 -CTAB	27.3	26.5	983.3
NiCo_2S_4 -PEG	39.2	12.4	2155.5
NiCo_2S_4 -SDS	53.3	14.7	2635.9

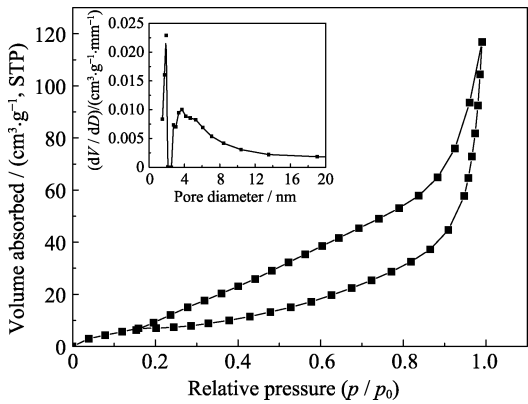
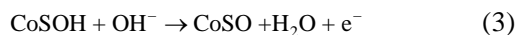
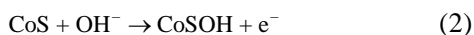
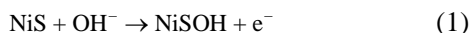


图 4 NiCo_2S_4 -SDS 样品的等温吸脱附曲线及平均孔径分布
Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherm of the NiCo_2S_4 -SDS specimens with inset showing the corresponding pore size distributions

样品的比表面积最大, 远高于目前所报道的 NiCo_2S_4 [23-25]。同样, 运用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方程计算可得, NiCo_2S_4 -pure、 NiCo_2S_4 -CTAB、 NiCo_2S_4 -PEG 和 NiCo_2S_4 -SDS 的平均孔径分别为 12.8、26.5、12.4 和 14.7 nm。多孔结构和高比表面积有利于提高电极与电解液的接触面积, 改善离子传输, 从而提升电极材料的电化学性能 [22]。

图 5(a) 为不同电极材料在 5 mV/s 扫速下的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 所有的测试曲线都具有氧化还原峰, 其中 NiCo_2S_4 -SDS 具有最大的曲线包覆面积, 表明所有电极都具有赝电容特性, 且 NiCo_2S_4 -SDS 电极具有最大的能量存储性能 [22]。其中氧化还原峰对应的方程式为 [17]:



由此可知, 电极发生的反应主要基于 OH^- 的嵌入与脱出, 形成 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 之间的氧化还原过程。图 5(b) 为不同电极材料在 0.5 A/g 下的放电曲线。根据放电曲线, 比电容可按式(4)进行计算:

$$C = \frac{2i \int V dt}{m V^2 \left| \frac{V_f}{V_i} \right|} \quad (4)$$

其中, i (A) 为放电电流, m (g) 为活性电极材料的质量, V_f 和 V_i 分别为电压窗口的最大值和最小值。在 0.5 A/g 下, NiCo_2S_4 -pure、 NiCo_2S_4 -CTAB、 NiCo_2S_4 -PEG 和 NiCo_2S_4 -SDS 的比电容分别为 1132.5、1055.1、2268.3 和 2893 F/g。 NiCo_2S_4 -SDS 具有最优的电化学性能, 这与 CV 曲线中得到的结论一致。原因可能是: (1) 泡沫镍的三维网状结构能够为电极材料与电解液的接触提供更多接触面积, 从而提高电极材料的利用率; (2) 添加表面活性剂 SDS 后, 构筑的三维网状结构具有更高的比表面积, 更多的活性电位, 从而实现更高效的电荷及能量存储。图 5(c) 和图 5(d) 分别为 NiCo_2S_4 -SDS 的循环伏安和恒流充放电曲线。由图 5(c) 可知, 随着扫速加大, 对应电流也逐渐增大, 阴阳极峰位分别向负极和正极偏移, 表明电极极化加强。由图 5(d) 可知, 在恒流充放电过程中, 其曲线在充放电中各有一个平台, 这与 CV 曲线的氧化还原反应峰相匹配, 并且曲线高度对称, 表明 NiCo_2S_4 -SDS 具有较高的化学可逆性。

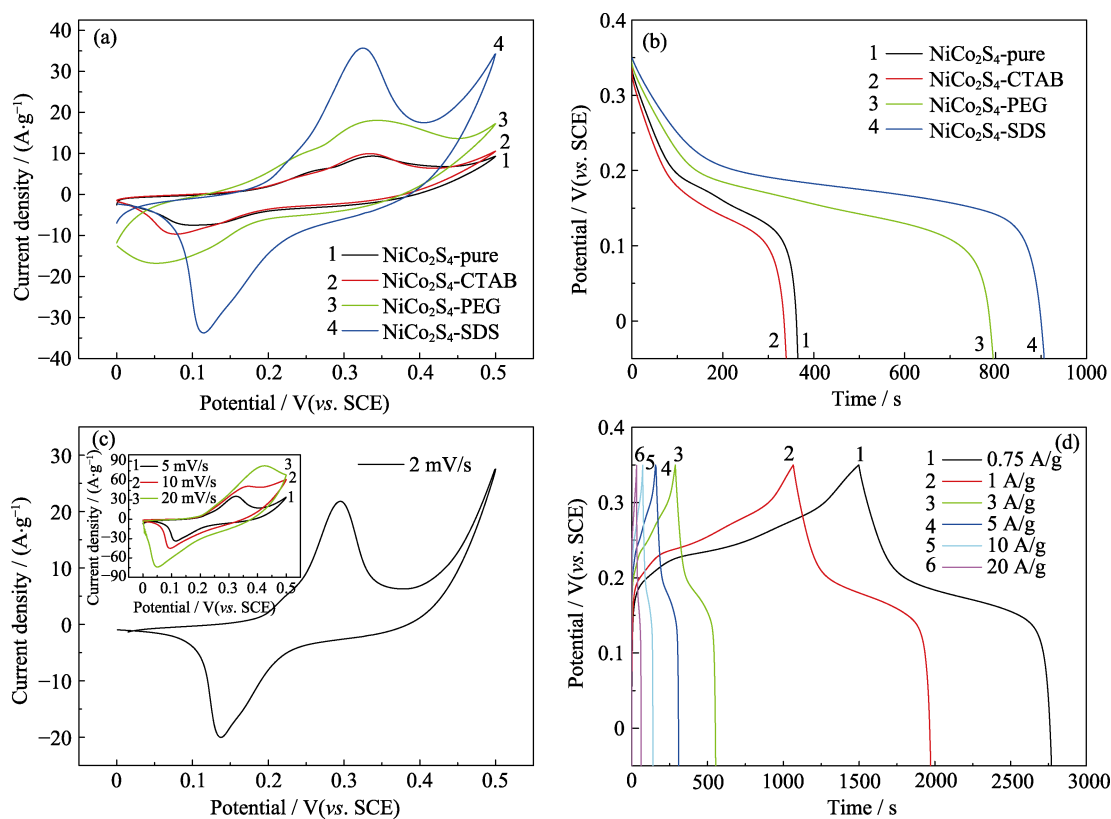


图 5 不同 NiCo_2S_4 样品的电化学性能测试

Fig. 5 Electrochemical properties of different NiCo_2S_4

(a) CV curves at 5 mV/s; (b) Discharge curves at 0.5 A/g; (c) CV curves of NiCo_2S_4 -SDS electrodes at 2 mV/s and 5–20 mV/s (insert); (d) Charge-discharge curves of NiCo_2S_4 -SDS electrodes at 0.75–20 A/g

图 6(a)为不同 NiCo_2S_4 电极在不同电流密度下的比电容。在 10 A/g 电流密度下, $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极的比电容保持率达到 60%, 表明它具有良好的倍率特性。图 6(b)为不同 NiCo_2S_4 电极的交流阻抗图。在低频区, $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极的斜率最大, 表明它具有最大的离子扩散速率^[26-27]。 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-pure}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-CTAB}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-PEG}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极的等效串联电阻 R_s 分别为 0.77 、 1.68 、 0.66 和 0.5Ω 。在高频区, $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极同样具有最小的电荷转移电阻 (R_{ct}), 表明电荷在三维网状结构中具有较高的转移速率, 进一步说明这种网状结构有利于消除充放电

过程中的动力学限制, 改善电极材料的电化学性能。图 6(c)为不同 NiCo_2S_4 电极在 5 A/g 下的循环寿命曲线。经过 1000 次循环后, $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-pure}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-CTAB}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-PEG}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 的比电容保持率分别为 87%、81.6%、82% 和 96.1%, 可见 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极具有良好的循环稳定性, 是一种优良的超级电容器电极材料。

3 结论

利用两步水热法在泡沫镍上成功制备出 NiCo_2S_4 薄膜。未添加表面活性剂的样品形貌表现为纳米线, 而加入 CTAB、PEG、SDS 表面活性剂的样品, 形貌由纳米线逐渐发生团聚, 并最终形成三维网状结构。电化学性能测试表明, $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极具有最高的比电容(0.5 A/g 下达 2893 F/g)、出色的倍率特性(10 A/g 达 1890.6 F/g)和良好的循环稳定性(1000 次循环后保持率为 96.1%)。这主要归因于 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 独特的三维网状结构和高比表面积, 促进氧化还原反应, 加快电极材料与电解液之间电荷传输速率, 从而表现出最好的电化学性能。研究结果显示, 水热法制备的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-SDS}$ 电极是比较理想的超级电容器电极材料。

参考文献:

- [1] CONWAY B E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* Germany: Springer, 1999.
- [2] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008, **7**(11): 845–854.
- [3] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005, **4**(5): 366–377.
- [4] WANG G P, ZHANG L, ZHANG J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(2): 797–828.
- [5] KONG W, LU C C, ZHANG W, *et al.* Homogeneous core-shell NiCo_2S_4 nanostructures supported on nickel foam for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(23): 12452–12460.
- [6] DING R, ZHANG M Y, YAO Y H, *et al.* Crystalline NiCo_2S_4 nanotube array coated with amorphous NiCo_xS_y for supercapacitor electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **467**: 140–147.
- [7] KAEMPGEN M, CHAN C K, MA J, *et al.* Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2009, **9**(5): 1872–1876.
- [8] HUANG C, GROBERT N, WATT A A R, *et al.* Layer-by-layer spray deposition and unzipping of single-wall carbon nanotube-based thin film electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon*, 2013, **61**: 525–536.
- [9] JANG Y, JO J, CHOI Y M, *et al.* Activated carbon nanocomposite electrodes for high performance supercapacitors. *Electrochimica*

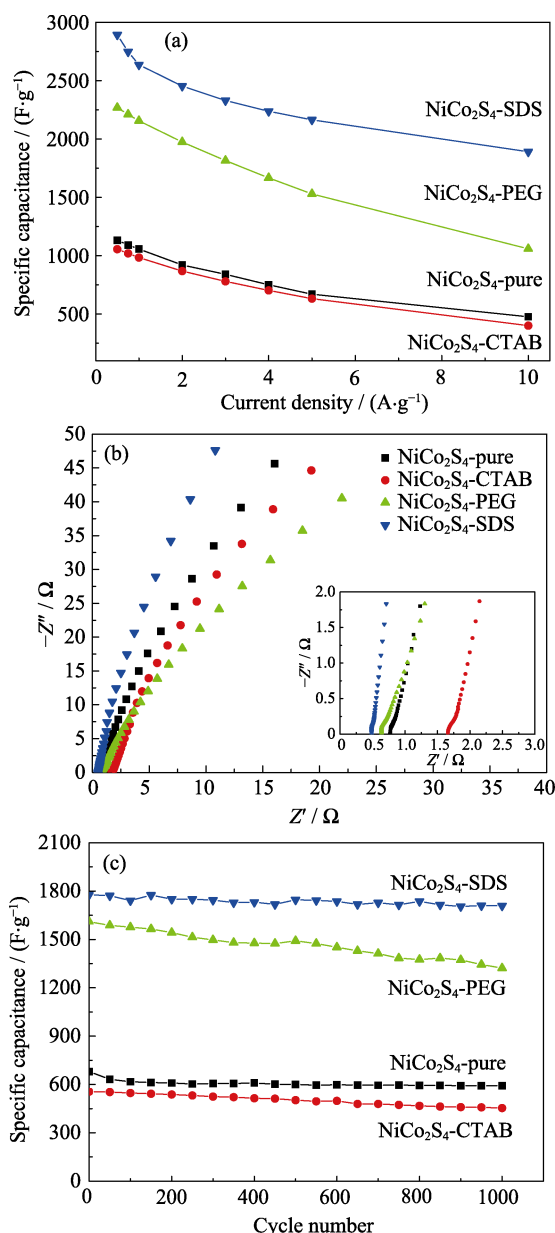


图 6 不同 NiCo_2S_4 样品的电化学性能测试

Fig. 6 Electrochemical properties of different NiCo_2S_4

(a) The specific capacitance of NiCo_2S_4 electrodes at different current densities; (b) EIS of NiCo_2S_4 electrodes; (c) Cycling performance of NiCo_2S_4 electrodes at 5 A/g

- Acta*, 2013, **102**: 240–245.
- [10] YUAN C Z, LI J Y, HOU L R, *et al.* Ultrathin mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(21): 4592–4597.
- [11] ZHANG G Q, LOU X W. General solution growth of mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors. *Advanced Materials*, 2013, **25**(7): 976–979.
- [12] WAN H Z, JIANG J J, YU J W, *et al.* Cobalt sulfide nanotube arrays grown on FTO and graphene membranes for high-performance supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 2014, **311**: 793–798.
- [13] YAN X Y, TONG X L, MA L, *et al.* Synthesis of porous NiS nanoflake arrays by ion exchange reaction from NiO and their high performance supercapacitor properties. *Materials Letter*, 2014, **124**: 133–136.
- [14] PU J, WANG T T, WANG H Y, *et al.* Direct growth of NiCo_2S_4 nanotube arrays on nickel foam as high-performance binder-free electrodes for supercapacitors. *ChemPlusChem*, 2014, **79**(4): 577–583.
- [15] SU Z J, YANG C, XIE B H, *et al.* Scalable fabrication of MnO_2 nanostructure deposited on free-standing Ni nanocone arrays for ultrathin, flexible, high-performance micro-supercapacitor. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(8): 2652–2659.
- [16] HU W, CHEN R Q, XIE W, *et al.* CoNi_2S_4 nanosheet arrays supported on nickel foams with ultrahigh capacitance for aqueous asymmetric supercapacitor applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(21): 19318–19326.
- [17] ZHU Y R, WU Z B, JING M J, *et al.* Mesoporous NiCo_2S_4 nanoparticles as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2015, **273**: 584–590.
- [18] ZHU T, ZHENG S J, LU Y S, *et al.* Influence of iron concentration and post-annealing temperature on structure and pseudocapacitive characteristics of a $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, **19**(2): 381–390.
- [19] CHEN H C, JIANG J J, ZHANG L, *et al.*, WAN H Z. *In situ* growth of NiCo_2S_4 nanotube arrays on Ni foam for supercapacitors: maximizing utilization efficiency at high mass loading to achieve ultrahigh areal pseudocapacitance. *Journal of Power Sources*, 2014, **254**: 249–257.
- [20] NGUYEN V H, LAMIEL C, SHIM J J. Hierarchical mesoporous graphene@Ni-Co-S arrays on nickel foam for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, **161**: 351–357.
- [21] ZHU T, ZHANG G X, HU T, *et al.* Synthesis of NiCo_2S_4 -based nanostructured electrodes supported on nickel foams with superior electrochemical performance. *Journal of Materials Science*, 2016, **51**(4): 1903–1913.
- [22] ZHANG X, ZHAO Y Q, XU C L. Surfactant dependent self-organization of Co_3O_4 nanowires on Ni foam for high performance supercapacitors: from nanowire microspheres to nanowire paddy fields. *Nanoscale*, 2014, **6**(7): 3638–3646.
- [23] YANG J Q, GUO W, LI D, *et al.* Hierarchical porous NiCo_2S_4 hexagonal plates: formation via chemical conversion and application in high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2014, **144**: 16–21.
- [24] YU L, ZHANG L, WU H B, *et al.* Formation of $\text{Ni}_3\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ hollow nanoprisms with enhanced pseudocapacitive properties. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, **53**(14): 3711–3714.
- [25] CHEN H C, JIANG J J, ZHANG L, *et al.* Highly conductive NiCo_2S_4 urchin-like nanostructures for high-rate pseudocapacitors. *Nanoscale*, 2013, **5**(19): 8879–8883.
- [26] GAO Y Y, CHEN S L, CAO D X, *et al.* Electrochemical capacitance of Co_3O_4 nanowire arrays supported on nickel foam. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(6): 1757–1760.
- [27] YUAN L Y, LU X H, XIAO X, *et al.* Flexible solid-state supercapacitors based on carbon nanoparticles/ MnO_2 nanorods hybrid structure. *ACS Nano*, 2012, **6**(1): 656–661.