

高倍率性能 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 电极的快速制备与性能

郭文静¹, 王广舒¹, 彭凯¹, 张旭海¹, 曾宇乔¹, 蒋建清^{1,2}

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏省先进金属材料重点实验室, 南京 211189; 2. 南京林业大学 机械电子工程学院, 南京 210037)

摘要: 镍锰层状双金属氢氧化物(NiMn-LDH)具有环境友好、理论比电容高和循环稳定性好等诸多优点, 是混合超级电容器(Hybrid supercapacitors, HSCs)的理想正极材料。但其电子电导能力不佳, 导致实际比电容和倍率性能较差。尤其是在 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 量级载量下, NiMn-LDH 在 $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 及以上大电流密度时的比电容远低于 $1500\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 难以满足 HSCs 的实用要求。本研究提出了一种简单易行的两步电沉积工艺来制备新型高比电容、高倍率性能的 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 电极。通过改变沉积液中金属离子配比来调节电沉积在 Ni_9Cu_5 枝晶泡沫表面 NiMn-LDH 的 Mn/Ni 原子比, 并研究其对 NiMn-LDH 成分、元素价态、晶体结构、形貌、能带结构和电化学性能的影响。优化后 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 电极展现出最佳的结晶性、最小的带隙以及良好的电化学性能, 即便在载量高于 $2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容也可达 $2365\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容达 $1803\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 3000 次后电容保持率仍可达 88.8%。本研究为设计下一代高性能 HSCs 电极提供了新思路。

关键词: 混合超级电容器; NiMn-LDH ; Mn/Ni 原子比; 比电容; 倍率性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0295-08

High Rate Capability $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ Electrode: Fast Fabrication and Performance

GUO Wenjing¹, WANG Guangshu¹, PENG Kai¹, ZHANG Xuhai¹, ZENG Yuqiao¹, JIANG Jianqing^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: NiMn -layered double hydroxide (NiMn-LDH) is a promising cathode material for hybrid supercapacitors (HSCs) due to its inherent environmental sustainability, exceptionally high theoretical specific capacitance, and robust cycling stability. However, its widespread practical application faces significant limitations due to its poor electronic conductivity, which results in low specific capacitance and rate capability. Particularly at $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ magnitude loading, the specific capacitance at high current densities of $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ or above is much lower than $1500\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, a performance threshold critically insufficient for the energy-power balance required in commercial HSC devices. To address this limitation, this work innovatively developed a novel

收稿日期: 2025-05-20; 收到修改稿日期: 2025-06-30; 网络出版日期: 2025-07-31

基金项目: 国家自然科学基金(51771052) National Natural Science Foundation of China (51771052)

作者简介: 郭文静(2001–), 女, 硕士研究生. E-mail: 18352295088@163.com

GUO Wenjing (2001–), female, Master candidate. E-mail: 18352295088@163.com

通信作者: 曾宇乔, 教授. E-mail: zyuqiao@seu.edu.cn

ZENG Yuqiao, professor. E-mail: zyuqiao@seu.edu.cn

NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ electrode *via* a simple two-step electrodeposition strategy. Ni₉₅Cu₅ dendritic foams with hierarchical porous structure were prepared by hydrogen bubble template method, and NiMn-LDH was anchored to the Ni₉₅Cu₅ substrate by electrochemical deposition. By adjusting the Mn/Ni stoichiometric ratio in NiMn-LDH which was electrodeposited on the surface of Ni₉₅Cu₅ dendritic foam through variations of the metal ion ratios in electrodeposition solution, its influence on the composition, elemental valence state, crystal structure, morphology, energy band configuration, and electrochemical behavior of NiMn-LDH was investigated. As the Mn content in NiMn-LDH increases, the size of NiMn-LDH nanosheets decreases. The optimized NiMn_{0.6}-LDH@Ni₉₅Cu₅ electrode exhibits superior crystallinity, minimized charge-transfer resistance, the narrowest band gap, and synergistically exceptional electrochemical performance, delivering outstanding specific capacitances of 2365 F·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹ and 1803 F·g⁻¹ at an ultrahigh current density of 50 A·g⁻¹, even under high mass loadings (>2 mg·cm⁻²). Furthermore, it demonstrates remarkable cycling stability and retains 88.8% of its initial capacity after 3000 cycles at 20 A·g⁻¹. Collectively, this study confirms that the composition, crystallinity and energy band structure of LDH can be synergistically optimized by precisely tuning the bimetallic ratio, thus solving the problem of specific capacitance and multiplicity performance degradation of high-loading electrodes, and provides a new idea for the design of next-generation high-performance HSC electrodes.

Key words: hybrid supercapacitor; NiMn-LDH; Mn/Ni atomic ratio; specific capacitance; rate capability

HSCs 由电池型正极和电容型负极组成, 兼具电池能量密度高和超级电容器功率密度大、充放电速度快等优点, 是一种理想的储能技术^[1-3]。

在 HSCs 中, 正极材料的比电容、倍率性能和循环稳定性直接影响整个器件的能量密度、寿命和使用安全性。层状结构 Ni(OH)₂ 的氧化还原活性高、成本低廉、环境友好^[4-5], 是一种极具应用前景的 HSCs 正极材料。但 Ni(OH)₂ 的循环稳定性不佳, 理论比电容较大的 α -Ni(OH)₂ 在充放电循环过程中易老化, 形成 β -Ni(OH)₂, 导致 HSCs 性能劣化^[6-9]。且层状 Ni(OH)₂ 为宽禁带半导体, 低的电子电导率极大影响了该材料的实际比电容和倍率性能^[6, 9-11]。针对上述问题, 研究者们^[12-14]发展出系列双金属层状氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs)。实验结果表明, 将 Mn 等过渡元素引入层状 Ni(OH)₂, 可以显著抑制 Ni(OH)₂ 老化, 获得良好的循环稳定性。例如, Dong 等^[15]制备的 NiMn-LDH 在 1 A·g⁻¹ 循环 10000 次后, 比电容为 521 F·g⁻¹, 电容保持率达 93.2%, 远高于同等测试条件下的 Ni(OH)₂ (循环后的比电容为 174 F·g⁻¹, 电容保持率为 80.5%)。Liang 等^[14]合成的 NiMn-LDH 在 1 A·g⁻¹ 循环 10000 次后, 比电容为 2202 F·g⁻¹, 电容保持率为 95%。此外, 与 Ni(OH)₂ 相比, LDHs 材料还表现出更优的比电容和倍率性能^[16-17]。例如, Zhang 等^[16]制备的 NiMn-LDH 在 1 和 20 A·g⁻¹ 条件下比电容分别为 1334 和 1004 F·g⁻¹, 电容保持率达 75.2%。同等测试条件下, Ni(OH)₂ 电极的比电容分别为 380 和 96 F·g⁻¹, 电容

保持率仅为 25.3%。然而, NiMn-LDH 在 mg·cm⁻² 量级载量下的比电容和倍率性能仍亟待提升。当载量高于 2 mg·cm⁻² 时, NiMn-LDH 在 50 A·g⁻¹ 及以上大电流充放电条件下的比电容远低于 1500 F·g⁻¹, 这严重制约了 NiMn-LDH 和 HSCs 的实用性。

值得注意的是, 在 NiMn-LDH 中, Mn/Ni 双金属的原子比是调控比电容和倍率性能的关键参数。Zhao 等^[18]通过原位生长法制备的 NiMn-LDH 在 Mn²⁺/Ni²⁺原子比为 0.33 时表现出最佳的电化学性能, 0.3 mg·cm⁻² 载量条件下, 1.5 和 30 A·g⁻¹ 的比电容分别为 2960 和 2338 F·g⁻¹。密度泛函理论计算表明, 当 Mn²⁺/Ni²⁺原子比为 0.33 时, NiMn-LDH 晶体费米能级附近局域态密度显著增加, 可有效提升载流子迁移率, 从而优化电极比电容和倍率性能。Kidie 等^[19]采用水热法合成的 NiMn-LDH 也在 Mn²⁺/Ni²⁺原子比为 0.33 时表现出最佳的电化学性能, 1 和 20 A·g⁻¹ 下的比电容分别为 1708 和 1144 F·g⁻¹。该团队还发现, 制得的 NiMn-LDH 在该比例下层间距最大, 不仅能暴露更多反应活性位点, 还能为离子扩散提供快速通道, 优化电极的电化学性能。Yang 等^[20]通过水热法合成的 NiMn-LDH 在 Mn²⁺/Ni²⁺原子比为 0.67 时表现出最高的比电容和倍率性能, 1 和 15 A·g⁻¹ 下的比电容分别为 1164 和 913 F·g⁻¹。而且, Mn/Ni 的变化会改变金属价态分布, 当 Ni²⁺和 Mn⁴⁺相对含量较高时, 通过 Ni²⁺/Ni³⁺与 Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺多电子氧化还原的协同作用, 可以改善反应动力学过程, 加速电极材料在充放电过程

中氧化还原反应的速度,从而在大电流密度下获得更高的比电容。Hou 等^[21]结合水热法和电沉积工艺制备 NiMn-LDH,其最佳 Mn²⁺/Ni²⁺原子比为 0.5。在该条件下,1 和 10 A·g⁻¹时的比电容分别为 1870 和 1150 F·g⁻¹,其微观形貌显示, NiMn-LDH 呈均匀、无堆叠的纳米片,能够提供更多反应活性位点,有利于提升比电容。上述研究结果表明, NiMn-LDH 的最佳 Mn/Ni 往往因制备方法不同而存在差别。事实上,在不同的制备工艺及参数条件下, Mn/Ni 对 NiMn-LDH 的结晶性、金属元素价态、组织形貌等具有不同程度的影响,这些都会导致 LDH 的能带结构、反应活性位点数量及反应活性发生变化。单一的成分、结构比较往往难以全面解释性能产生差异的原因,不利于形成 NiMn-LDH 的综合性能优化策略。

鉴于此,本研究以具有分级多孔结构的 Ni₉₅Cu₅ 枝晶泡沫为集流体,采用简单易行的电沉积工艺,将不同 Mn/Ni 原子比的 NiMn-LDH 锚定在集流体上,构建 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ 复合电极。通过改变沉积液配方来调节 NiMn-LDH 中的 Mn/Ni 原子比,研究其对 LDH 的成分、元素价态、晶体结构、形貌、能带结构和电化学性能的影响,以形成综合性能优化策略。

1 实验方法

1.1 样品制备

Ni₉₅Cu₅ 枝晶泡沫基底通过恒电流电沉积工艺制备。沉积液含 0.2 mol·L⁻¹ NiSO₄·6H₂O、0.0075 mol·L⁻¹ CuSO₄·5H₂O、1.2 mol·L⁻¹ (NH₄)₂SO₄、0.3 mol·L⁻¹ Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 和 0.4 mol·L⁻¹ H₃BO₃。采用双电极体系进行沉积,由直流电源(ITECH IT6512A 大功率直流电源)供电,工作电极为 1 cm×1 cm 高纯镍片。沉积前,用 2000 目(6.5 μm)SiC 砂纸打磨 Ni 片表面,再置于超纯水和无水乙醇中依次超声清洗 15 min。对电极为 2 cm×2 cm 高纯铂片,沉积时,工作电极为阴极,阴极电流密度为 2 A·cm⁻²,在 25 °C 沉积 90 s。沉积结束后,用超纯水清洗 Ni₉₅Cu₅ 枝晶泡沫,置于真空冷冻干燥机中干燥。

在干燥后的 Ni₉₅Cu₅ 枝晶泡沫上,采用恒压电沉积工艺锚定 NiMn_x-LDH,构造 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ 复合电极。沉积液配方如表 1 所示。使用三电极体系(CHI760D 电化学工作站)进行沉积,工作电极为 1 cm×1 cm Ni₉₅Cu₅ 枝晶泡沫,对电极为 2 cm×2 cm 高纯铂片,参比电极为 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶

表 1 锚定 NiMn_x-LDH 的沉积液配方

Table 1 Plating solutions used for anchoring NiMn_x-LDH

Electrode	Concentration of Ni(NO ₃) ₂ / (mol·L ⁻¹)	Concentration of Mn(NO ₃) ₂ / (mol·L ⁻¹)	Mn ²⁺ /Ni ²⁺ (in atom)
NiMn _{0.3} -LDH@Ni ₉₅ Cu ₅	0.160	0.040	0.25
NiMn _{0.6} -LDH@Ni ₉₅ Cu ₅	0.150	0.050	0.33
NiMn _{0.8} -LDH@Ni ₉₅ Cu ₅	0.100	0.100	1.00

液)。沉积时,工作电极电势保持-1.3 V(vs. Ag/AgCl),在 25 °C 沉积 40 s。沉积结束后,用超纯水浸泡清洗 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ 3 次,每次 10 min。称量后计算活性物质 NiMn_x-LDH 质量。根据 X 射线光电子能谱仪检测结果,将沉积液中 Mn²⁺/Ni²⁺为 0.25、0.33 和 1.00 制得的复合电极分别命名为 NiMn_{0.3}-LDH@Ni₉₅Cu₅、NiMn_{0.6}-LDH@Ni₉₅Cu₅ 和 NiMn_{0.8}-LDH@Ni₉₅Cu₅。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Discover)检测样品的晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM, Navo Nano SEM450)观察样品的表面形态,并通过能量色散 X 射线光谱仪(EDS)分析样品化学成分。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)分析 NiMn_x-LDH 的 Mn/Ni 原子比及 Ni、Mn 和 O 价态。使用紫外-可见光-红外分光光度计(UV-Vis-NIR, Cary 5000)测试样品的 UV-Vis 漫反射谱图,用于带隙计算。

1.3 电化学性能测试

本研究使用 CHI760D 电化学工作站,在三电极体系中测试 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ 复合电极的电化学性能(工作电极 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅,对电极 2 cm×2 cm 铂片,参比电极 Ag/AgCl 电极)。在 3 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,测试了电极的循环伏安(CV)曲线、恒流充放电(GCD)曲线及电化学阻抗谱(EIS)。电极的比电容 C_s 通过公式 $C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$ 计算^[22],其中 I 为充放电电流(A), Δt 为放电时间(s), m 为复合电极中 NiMn_x-LDH 的质量(g), ΔV 为扫描电势范围(V)。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

通过第一步电沉积获得的 Ni₉₅Cu₅ 为单相面心立方(fcc)固溶体(图 1)。其形态为泡沫状,除了均匀分布的 20~50 μm 大孔外,金属孔壁上还有大量

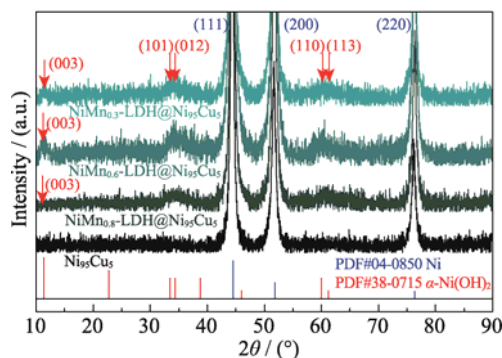


图 1 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 和 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 电极的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ and $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ electrodes

50~80 nm 的小孔(图 2(a))。沉积过程中,析氢反应($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)和金属离子还原反应($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)在阴极同时进行,不断逸出的 H_2 气泡阻碍了周围金属沉积,形成了微米级大孔。而小孔则是由 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 枝晶松散堆积而成(图 2(a)插图)。 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 呈现枝晶状是因为在所施加的阴极电流密度条件下晶体生长受扩散控制。

以 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 枝晶泡沫为基底,调节沉积液中 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度,可通过二次电沉积,将不同 Mn/Ni 原子比的 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 锚定到 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 枝晶上,形成系列 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 复合电极。电极中 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 载量为 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电极的 XRD 图谱如图 1 所示。三个电极均在 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.8° 及 76.3° 处存在强衍射峰,分别对应于 fcc- $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 基底的(111)、(200)和(220)晶面。 $2\theta = 11.3^\circ$ 、 33.4° 、 34.4° 、 60.3° 和 61.2° 附近的弱衍射峰则分别对应于层状结构 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (PDF#38-0715)的(003)、(101)、(012)、(110)和(113)晶面。这一结果证实, $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 成功锚定在 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 上。值得注意的是, (003)衍射峰的位置和强度反映了 LDH 的层间结构,对 LDH 电化学性能的影响至关重要。在 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 系列电极中, (003)峰位随着 x 的增大逐渐向低角度方向移动(11.38° ($x=0.3$)、 11.34° ($x=0.6$)和 11.32° ($x=0.8$)),表明 LDH 层间距随 Mn 含量增大而增大。根据布拉格方程, $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 、 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 和 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 复合电极中 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的层间距分别为 7.613、7.748 和 8.072 Å。此外, (003)衍射峰强度也与 x 有关。 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 的(003)衍射峰明显强于 $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$, 但当 x 升高至 0.8 时, LDH 的(003)衍射峰急剧减弱。这表明,在层状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中添加适量的 Mn, 有利于层状结构发育,这可能与 Mn 改变(003)晶面表面能有

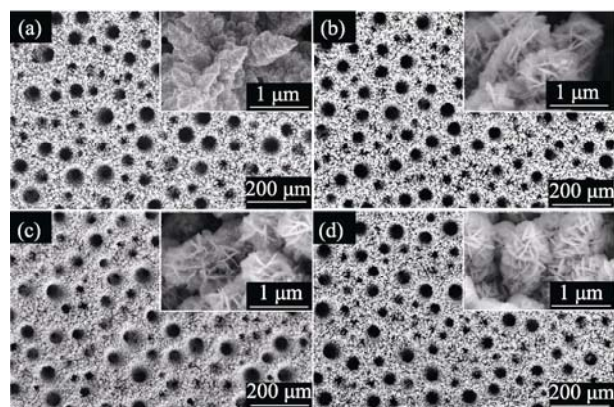


图 2 (a) $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 枝晶泡沫基底、(b) $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 、(c) $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 和(d) $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 电极的表面 SEM 照片(插图为微米孔壁四周沉积物的高倍率 SEM 照片)

Fig. 2 Surface SEM images of (a) $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$, (b) $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$, (c) $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$, and (d) $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ with insets showing high-resolution SEM images of the deposits around the micropore walls

关。一般而言,在晶体生长过程中,低表面能晶面的生长速率最慢。加入 Mn 会带来晶格畸变,使(003)晶面表面能增加, (003)方向生长速率提升,结晶性增强。但加入过多 Mn 带来的剧烈晶格畸变会导致 LDH 非晶化,反而减弱了(003)方向的结晶性。

$\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 的表面形貌如图 2(b~d)所示。所有复合电极均保持了 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 枝晶泡沫的分级多孔结构。高倍 SEM 照片(图 2(b~d)插图)显示, $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 呈花瓣状,尺寸为 $0.2\sim 0.6 \mu\text{m}$, 相互交错,被锚定在 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 枝晶表面。随着 x 的增大,纳米片和纳米花的尺寸均减小,而纳米片数量略有增加。这一现象与 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 OH^- 的溶度积(K_{sp})变化规律并不相符。在锚定 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的过程中, $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的形成主要源于工作电极上发生的快速析氢反应,造成局域 pH 增大($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$), Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 与 OH^- 发生共沉淀反应,形成层状氢氧化物。室温条件下, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 分别为 2×10^{-15} 和 1.2×10^{-11} 。在沉积液金属离子总浓度不变的条件下,提高 $\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比例会降低 LDH 形核率,使纳米片的数量减少、尺寸增大。而本研究出现了纳米片数量与尺寸的反常变化,这一方面可能与 Mn 在 LDH 片中引起的大量缺陷有关,这些缺陷能提供大量异质形核点;另一方面也可能与高价 Mn 离子(Mn^{3+} 、 Mn^{4+})的沉积有关。在锚定过程中,部分 Mn^{2+} 在阳极氧化,在阴极沉淀。而高价 Mn 离子与 OH^- 的 K_{sp} 远小于 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 。

为进一步确认 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 中的 Mn/Ni 原子比及元素价态,本研究采用 XPS 检测了 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 。

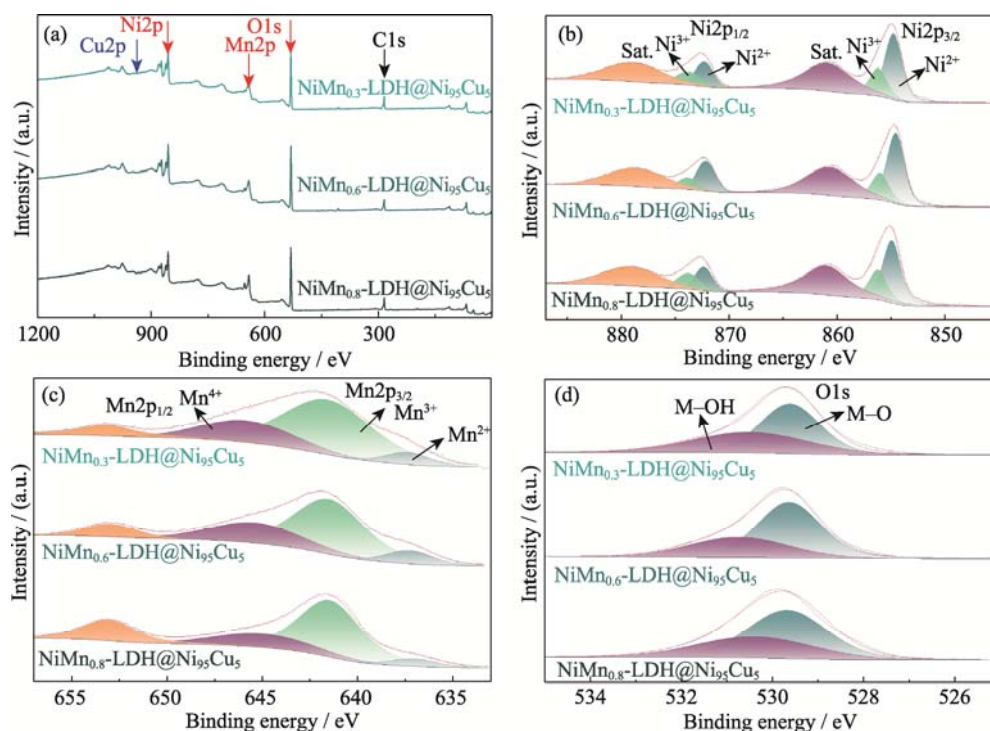


图3 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ electrodes
(a) Survey; (b) Ni2p; (c) Mn2p; (d) O1s

在 XPS 总谱图(图 3(a))中未探测到 Cu 信号, 表明 Ni_9Cu_5 枝晶表面已完全被 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 包裹。因此, XPS 谱图仅反映电极中 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的成分和价态信息。结果显示, 当沉积液中的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 为 0.25、0.33 和 1.00 时, LDH 中的 Mn/Ni 分别为 0.3、0.6 和 0.8。

2.2 元素价态分析

为进一步明确 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的元素价态, 本研究测试了 Ni、Mn 和 O 元素的 XPS 精细谱。Ni2p XPS 谱图(图 3(b))中, Ni 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰分别位于 855.08 和 872.58 eV 附近, 两处信号均可分为 Ni^{2+} 峰($2p_{3/2}$: 854.48 eV; $2p_{1/2}$: 872.08 eV)和 Ni^{3+} 峰($2p_{3/2}$: 855.98 eV; $2p_{1/2}$: 873.88 eV)^[23]。 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 中 Ni 的主要存在形式为 Ni^{2+} 。图 3(c)为 Mn2p XPS 谱图, 641.68 和 653.18 eV 附近的两个峰分别归属于 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 处的信号由 Mn^{2+} (637.00 eV)、 Mn^{3+} (641.43 eV)和 Mn^{4+} (644.95 eV) 构成^[24-25]。其中, Mn^{3+} 为 LDH 中的主要存在形式。随着 LDH 中 Mn 含量的提高, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的相对含量增加, $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 、 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 和 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 中高价锰离子(Mn^{3+} 和 Mn^{4+}) 占比 $[(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})]$ 分别为 0.912、0.933 和 0.941。这与 SEM 中 LDH 纳米片尺寸及数量的变化趋势相互印证。O1s XPS 谱图(图 3(d)) 中, LDH 有两种形式的 O, 即以金属-氧(M-O)键形

式存在的 O1s (529.6 eV)和以金属-羟基(M-OH)键形式存在的 O1s (530.7 eV)^[26]。随着 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 中 Mn 含量的增加, O1s 向高结合能方向移动, 表明 M-OH 的相对含量增加, $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 、 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 和 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 中 M-OH 键占比 $[(\text{M-OH})/(\text{M-OH}+\text{M-O})]$ 分别为 0.343、0.377 和 0.432。这可能与 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 中高价 Mn 含量的增加有关, 高价 Mn 的存在可增强板层对 OH^- 的吸附^[27-28]。

2.3 电化学性能分析

$\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 复合电极和 Ni_9Cu_5 基底的电化学性能如图 4 所示。其中, 图 4(a)为 Ni_9Cu_5 和 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 在 -0.2~0.6 V (vs. Ag/AgCl) 区间的 CV 曲线。正扫过程中, CV 曲线在 0.3~0.5 V (vs. Ag/AgCl) 处有一个氧化峰。负扫时, 在 0~0.2 V (vs. Ag/AgCl) 处有一个还原峰。该氧化还原反应对应于 LDH 中 Ni、Mn 金属离子的可逆氧化还原^[29-30]。值得注意的是, 在所有电极中, $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 的氧化还原电流密度最大, 表明其具有最高的比电容。

图 4(b)为 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 的 EIS 谱图。所有电极都显示出较低的电荷转移电阻(R_{ct})和较小的瓦尔堡阻抗(W)。其中, $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 的 R_{ct} 最小, 仅为 0.834 Ω , W 为 1.057 Ω 。 $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$

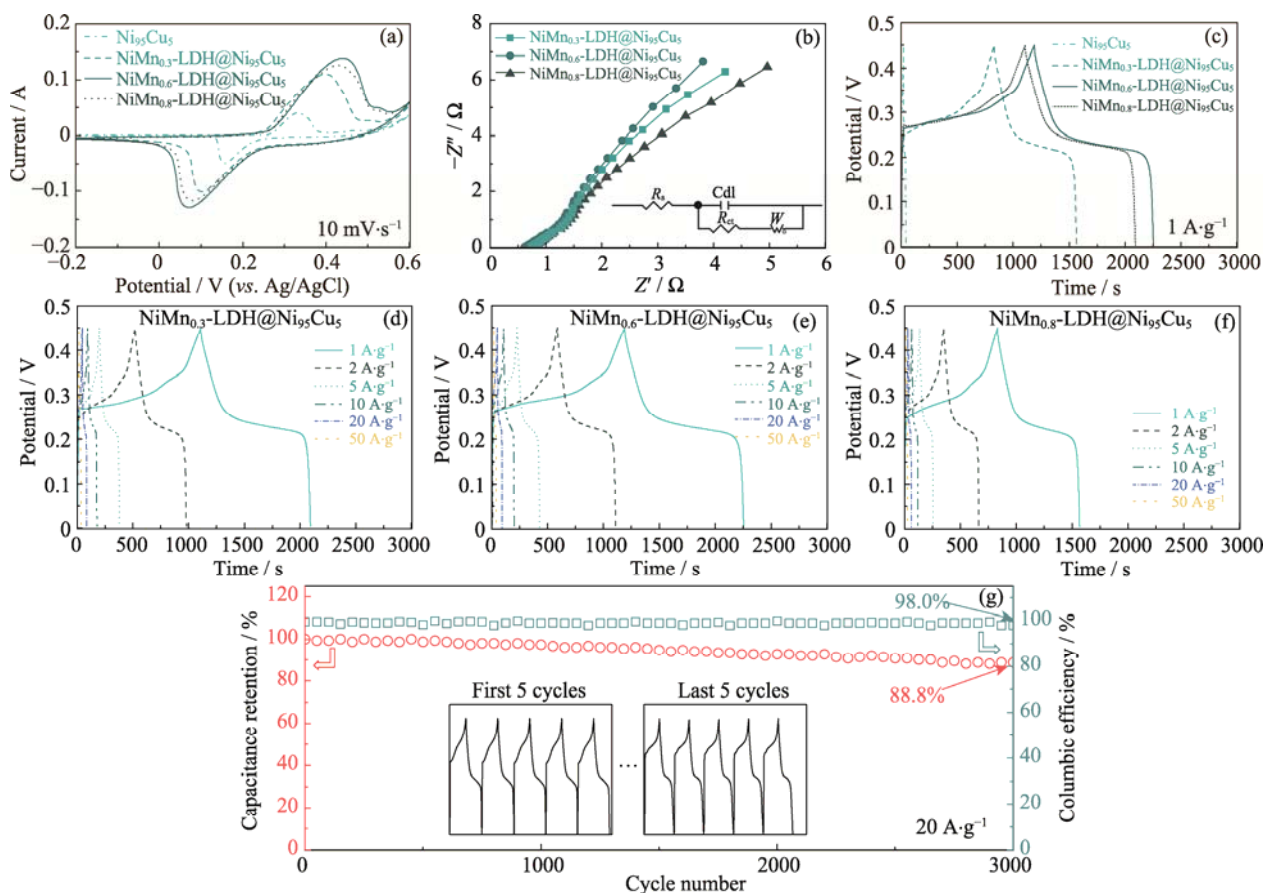


图 4 不同电极的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of different electrodes

(a) CV curves at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Nyquist plots with inset showing equivalent circuit; (c) GCD curves at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (d-f) Rate capabilities of (d) $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$, (e) $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ and (f) $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$; (g) Cycling GCD tests of $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ electrode at $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

的 R_{ct} 和 W 分别为 0.934 和 1.729Ω , $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 则为 1.046 和 1.347Ω 。这说明 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 表面的界面电荷转移速率和电极中的物质扩散速率较高。

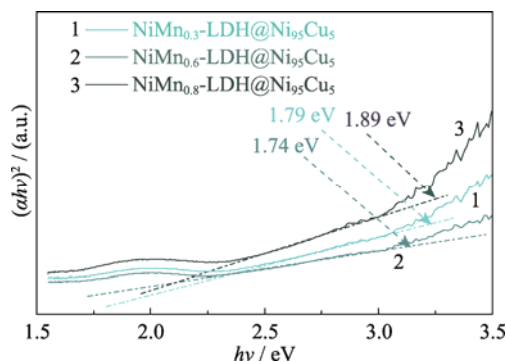
本研究在 $1 \sim 50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 4(c~f)) 条件下测试了电极的 GCD 曲线, 所有电极的充放电过程都显示一个电势平台, 进一步明确了 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的电池型特征^[22]。无论在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 还是 $50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 均表现出最高的比电容, 分别为 2365 和 $1803 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于 $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ (2231 和 $1613 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ (1626 和 $1071 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 这也与 CV 测试结果 (图 4(a)) 吻合。 $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 基底在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容仅为 $44 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 可忽略不计, $50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容近乎为 0。此外, 在 $1 \sim 50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 区间, $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 的倍率性能也最佳, 其电容保持率为 76.2% , 高于 $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ (65.9%) 和 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ (72.3%)。

大电流密度下的循环稳定性对 HSCs 电极至关重要。因此, 本研究在 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 系列复

合电极中, 选取比电容和倍率性能最佳的 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$, 在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下进行 3000 次循环充放电测试 (图 4(g))。 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 的最后 5 圈 GCD 曲线与初始 5 圈 GCD 曲线形状无明显变化 (图 4(g) 插图), 且 3000 次循环后的比电容仍高于 $1500 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (达 $1768 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 电容保持率为 88.8% , 库仑效率保持率为 98.0% 。这表明 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 在较大电流密度下, 仍具有良好的循环稳定性。此外, 与其它一些高性能 NiMn-LDH 相比, 在 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级载量下, $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 的比电容、倍率性能和大电流循环稳定性也具有突出优势 (表 S1)。

2.4 带隙分析

为了明确 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 具有高倍率性能的原因, 本研究测试了 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 的 UV-Vis 漫反射谱图 (图 S1)。所有样品在 $250 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内均出现一个宽吸收峰, 对应配体与金属间的电荷转移。 $550 \sim 750 \text{ nm}$ 的吸收峰则对应 LDH 中 Ni 的 d-d 跃迁^[31-32]。根据漫反射谱图计算出的 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_{95}\text{Cu}_5$ 带隙结果如图 5 所

图5 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 的带隙分析Fig. 5 Band gap analyses of $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$

示, $\text{NiMn}_{0.3}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 、 $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 和 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 的带隙分别为 1.79、1.74 和 1.89 eV。这表明掺入适量 Mn 可以有效减小 LDH 带隙。由于 Mn 的价电子数高于 Ni, 掺入 Mn 可以在禁带中插入施主能级, 使带隙变窄。然而, 掺入过多 Mn 离子会导致 $\text{NiMn}_{0.8}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 结晶性变差, 反而增大了禁带宽度, 造成电子电导能力下降, 倍率性能衰减。

3 结论

本研究通过两步电沉积工艺在 NiCu 枝晶泡沫上构建了 Mn/Ni 原子比可调的 $\text{NiMn}_x\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 复合电极。第二步电沉积使用的沉积液中, Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度对 $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 的结构和形貌具有重要影响。实验表明, 随着沉积液中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 原子比的提升, $\text{NiMn}_x\text{-LDH}$ 中的 Mn 含量增加, 高价 Ni 和 Mn 离子相对 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 增多, 同时 LDH 纳米片尺寸减小。当 Mn/Ni 为 0.6 时, LDH 在 (003) 方向上的结晶性最佳, 材料的带宽 (1.74 eV) 最小。得益于上述结构优势, $\text{NiMn}_{0.6}\text{-LDH@Ni}_9\text{Cu}_5$ 即使在 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 量级载量下也表现出良好的电化学性能, $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的比电容为 $2365\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 高倍率下仍保持 $1803\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 3000 次后电容保持率达 88.8%。该研究证实, 通过精准调控双金属比例可协同优化 LDH 的成分、结晶性和能带结构, 从而解决高载量电极的比电容与倍率性能衰减问题。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250217> 查看。

参考文献:

- [1] LIBICH J, MÁCA J, VONDRÁK J, *et al.* Supercapacitors: properties and applications. *Journal of Energy Storage*, 2018, **17**: 224.
- [2] TIAN X D, LI X, YANG T, *et al.* Recent advances on synthesis and supercapacitor application of binary metal oxide. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(5)**: 459.
- [3] YANG E D, LI B L, ZHANG K, *et al.* $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-ZnO@C@CoS}$ core-shell composite: preparation and application in supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(5)**: 485.
- [4] LI X J, DU D F, ZHANG Y, *et al.* Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(30)**: 15460.
- [5] KANG G Y, CHEN Y, LI J J. Comparison on structure and electrochemical performances of NiAl-LDH, CoAl-LDH and NiCoAl-LDH. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(11)**: 1230.
- [6] HALL D S, LOCKWOOD D J, BOCK C, *et al.* Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2015, **471(2174)**: 20140792.
- [7] CHEN H, WANG J M, PAN T, *et al.* The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ for alkaline rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 2005, **143(1/2)**: 243.
- [8] SINGH D. Characteristics and effects of $\gamma\text{-NiOOH}$ on cell performance and a method to quantify it in nickel electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145(1)**: 116.
- [9] OESTEN R, WOHLFAHRT-MEHRENS M, STRÖBELE S, *et al.* Structural aspects of undoped and doped nickel hydroxides. *Ionics*, 1996, **2(3/4)**: 293.
- [10] PAN X, ZHAO L, LIU H, *et al.* Hierarchical structure $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni(OH)}_2$ nanoarrays towards high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, **309**: 122974.
- [11] QU R, TANG S, QIN X, *et al.* Expanded graphite supported Ni(OH)_2 composites for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **728**: 222.
- [12] ZHANG Z, HUO H, WANG L, *et al.* Stacking fault disorder induced by Mn doping in Ni(OH)_2 for supercapacitor electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **412**: 128617.
- [13] WANG Z, WANG H, WANG Y, *et al.* High-performance supercapacitor materials based on NiMn-LDH layered structures with MXene layers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1008**: 176785.
- [14] LIANG H, LIN J, JIA H, *et al.* Hierarchical NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH hybrid electrodes on carbon cloth for excellent supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(31)**: 15040.
- [15] DONG X, GUO L, DONG X, *et al.* Nickel manganese hydroxide on hierarchically porous phenolic resin as a high-performance electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 2023, **168**: 112449.
- [16] ZHANG Z, HUO H, YU Z, *et al.* Unraveling the reaction mechanism of low dose Mn dopant in Ni(OH)_2 supercapacitor electrode. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **61**: 497.
- [17] HSU S C, CHIANG H H, HUANG T Y, *et al.* Morphology evolution and electrochemical behavior of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ mixed hydroxides as high-performance electrode for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2022, **403**: 139692.
- [18] ZHAO J, CHEN J, XU S, *et al.* Hierarchical NiMn layered double hydroxide/carbon nanotubes architecture with superb energy density for flexible supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24(20)**: 2938.
- [19] KIDIE A E, DHAKAL G, SAHOO S, *et al.* Interlayer spacing-

- controlled carnation flower-like microstructure of nickel-manganese layered double hydroxide for enhancing hybrid supercapacitor performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, **133**: 550.
- [20] YANG Y, XU X, LI W, *et al.* Multi-color materials NiMn LDH loaded on activated carbon as electrode for electrochemical performance investigation. *Applied Surface Science*, 2023, **611**: 155562.
- [21] HOU Z, YU J, ZHOU X, *et al.* Enhanced performance of hybrid supercapacitors by the synergistic effect of Co(OH)₂ nanosheets and NiMn layered hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **646**: 753.
- [22] SHAO Y L, EL-KADY M F, SUN J Y, *et al.* Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical Reviews*, 2018, **118**(18): 9233.
- [23] GUO X L, ZHANG J M, XU W N, *et al.* Growth of NiMn LDH nanosheet arrays on KCu₇S₄ microwires for hybrid supercapacitors with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(39): 20579.
- [24] LU L, FAN J W, LEI W, *et al.* Multiple metal (Cu, Mn, Fe) centered species simultaneously combined nitrogen-doped graphene as an electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline and neutral solutions. *ChemCatChem*, 2018, **10**(11): 2471.
- [25] XUE Q, PEI Z X, HUANG Y, *et al.* Mn₃O₄ nanoparticles on layer-structured Ti₃C₂ MXene towards the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(39): 20818.
- [26] ZHANG A T, ZHENG W, YUAN Z, *et al.* Hierarchical NiMn-layered double hydroxides@CuO core-shell heterostructure *in-situ* generated on Cu(OH)₂ nanorod arrays for high performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122486.
- [27] GAO G, WANG K, WANG X T. Peony flower-like Cu_xS@NiMn LDH heterostructure as an efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(4): 1347.
- [28] WU Y T, LIU Q J, WANG J R, *et al.* Effectively morphology-controlled NiMn layered double hydroxide microflowers by conductive silver nanowires for supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 2023, **460**: 142623.
- [29] WANG X, ZHANG J, YANG S, *et al.* Interlayer space regulating of NiMn layered double hydroxides for supercapacitors by controlling hydrothermal reaction time. *Electrochimica Acta*, 2019, **295**: 1.
- [30] CHEN F, CHEN C, HU Q, *et al.* Synthesis of CuO@CoNi LDH on Cu foam for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **401**: 126145.
- [31] WANG R, LANG J, LIU Y, *et al.* Ultra-small, size-controlled Ni(OH)₂ nanoparticles: elucidating the relationship between particle size and electrochemical performance for advanced energy storage devices. *NPG Asia Materials*, 2015, **7**(6): e183.
- [32] ZHAO Y, LI B, WANG Q, *et al.* NiTi-Layered double hydroxides nanosheets as efficient photocatalysts for oxygen evolution from water using visible light. *Chemical Science*, 2014, **5**(3): 951.

补充材料:

高倍率性能 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ 电极的快速制备与性能

郭文静¹, 王广舒¹, 彭 凯¹, 张旭海¹, 曾宇乔¹, 蒋建清^{1,2}

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏省先进金属材料重点实验室, 南京 211189; 2. 南京林业大学 机械电子工程学院, 南京 210037)

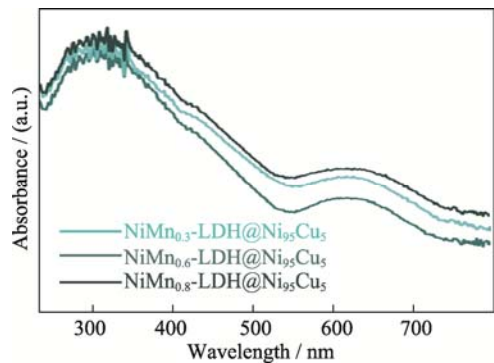


图 S1 NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅ 的 UV-Vis 漫反射谱图
Fig. S1 UV-Vis diffuse reflection spectra of NiMn_x-LDH@Ni₉₅Cu₅

表 S1 NiMn_{0.6}-LDH@Ni₉₅Cu₅ 的电化学性能与文献的比较
Table S1 Comparison of electrochemical properties of NiMn_{0.6}-LDH@Ni₉₅Cu₅ with other literature

Electrode	Loading density/ (mg·cm ⁻²)	Specific capacitance/ (F·g ⁻¹)	Rate capability
This work	2.3	2365 (1 A·g ⁻¹)	76.2% (1–50 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH@MXene ^[S1]	1.5	1530 (2 A·g ⁻¹)	58.8% (1–15 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH@rGO ^[S2]	1.3	1500 (1 A·g ⁻¹)	45.3% (1–10 A·g ⁻¹)
Ni-Mn-LDH@MXene ^[S3]	2	1288.8 (1 A·g ⁻¹)	62.6% (1–10 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH@PC ^[S4]	3.2	1634 (1 A·g ⁻¹)	60.5% (1–10 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH/NCF ^[S5]	2	2128.3 (0.5 A·g ⁻¹)	70.1% (0.5–10 A·g ⁻¹)
Carbon-NiMn-LDH/NF ^[S6]	2	1916 (0.5 A·g ⁻¹)	79.5% (0.5–10 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH@Ni foam ^[S7]	1.2	1511 (2.5 A·g ⁻¹)	80.1% (2.5–48 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH/rGO ^[S8]	1.8	1250 (1 A·g ⁻¹)	36% (1–5 A·g ⁻¹)
NiMn-LDH@MXene ^[S9]	1.2	1575 (0.5 A·g ⁻¹)	68.9% (0.5–10 A·g ⁻¹)

参考文献:

[S1] WANG Z, WANG H, WANG Y, *et al.* High-performance supercapacitor materials based on NiMn-LDH layered structures with MXene layers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1008**: 176785.

[S2] HUANG L, LIU B, HOU H, *et al.* Facile preparation of flower-like NiMn layered double hydroxide/reduced graphene oxide microsphere composite for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **730**: 71.

[S3] WANG W, JIANG D, CHEN X, *et al.* A sandwich-like nano-micro LDH-MXene-LDH for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2020, **515**: 145982.

[S4] YU M, LIU R L, LIU J H, *et al.* Polyhedral-like NiMn-layered double hydroxide/porous carbon as electrode for enhanced electrochemical performance supercapacitors. *Small*, 2017, **13(44)**: 1702616.

[S5] CHEN D, YAN S, CHEN H, *et al.* Hierarchical Ni–Mn layered double hydroxide grown on nitrogen-doped carbon foams as high-performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 2018, **292**: 374.

[S6] CHEN H, AI Y, LIU F, *et al.* Carbon-coated hierarchical Ni–Mn layered double hydroxide nanoarrays on Ni foam for flexible high-capacitance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2016, **213**: 55.

[S7] GUO X L, LIU X Y, HAO X D, *et al.* Nickel-manganese layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*, 2016, **194**: 179.

[S8] PADMINI M, KIRAN S K, LAKSHMINARASIMHAN N, *et al.* High-performance solid-state hybrid energy-storage device consisting of reduced graphene-oxide anchored with NiMn-layered double hydroxide. *Electrochimica Acta*, 2017, **236**: 359.

[S9] ZHANG D, CAO J, ZHANG X, *et al.* NiMn layered double hydroxide nanosheets in-situ anchored on Ti₃C₂ MXene via chemical bonds for superior supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(6)**: 5949.