

研究论文

引用格式: *J. Inorg. Mater.*, XXXX, XX(XX): XXXX
DOI: 10.15541/jim20250387

多孔花状异质结构 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M: 制备及其非对称超级电容器性能

石 璞¹, 鲁芊芊¹, 刘 鑫¹, 张亚琴¹, 李福枝²

(湖南工业大学 1. 包装工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 株洲 412007)

摘 要: 超级电容器具有高功率密度、快速充放电能力和长循环寿命, 在储能领域展现巨大的应用潜力。然而, 其能量密度较低, 限制了进一步发展。本研究通过水热法、模板辅助法及硫化处理构筑了多孔花球状的 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 异质结构的电极材料, 并系统研究其电化学性能。三电极体系中, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 在 1 A·g⁻¹ 下比容量达 2362 F·g⁻¹。其多孔花球结构提供了丰富位点, 异质界面优化了电子与离子传输, 两者协同显著增强了材料的导电性及稳定性。进一步组装了以 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 花球为正极、多孔碳(PC)为负极的非对称超级电容器(NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC), 功率密度为 375 W·kg⁻¹ 时, 其能量密度高达 98.4 Wh·kg⁻¹, 功率密度增至 7500 W·kg⁻¹ 时, 能量密度依然保持在 45.42 Wh·kg⁻¹。且循环稳定性优异, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 10000 次后容量保持率为 99.7%, 库仑效率为 97.56%。本研究通过异质结构设计及微观形貌调控的策略, 有效实现了高比电容与优异的循环稳定性, 为开发高性能超级电容器电极材料提供了新的研究思路。

关 键 词: 多孔花球状; 异质结构; 高比电容; 循环稳定性; 超级电容器

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号:

Porous Flower-like NiCo₂O₄/Co₃S₄-M Heterostructure: Preparation and Its Performance of Asymmetric Supercapacitor

SHI Pu¹, LU Qianqian¹, LIU Xin¹, ZHANG Yaqin¹, LI Fuzhi²

(1. School of packaging engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;
2. School of materials science and engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Supercapacitors are demonstrated significant application potential in the energy storage field due to their high power density, rapid charge-discharge capability, and long cycle life. However, their relatively low energy density restricts further development. In this study, porous flowerball-like NiCo₂O₄/Co₃S₄-M heterostructured electrode materials were constructed *via* hydrothermal method, template-assisted growth, and sulfuration treatments, and their electrochemical performance was systematically investigated. In three-electrode system, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M exhibits a specific capacitance of 2362 F·g⁻¹ at 1 A·g⁻¹. The porous flowerball structure affords abundant active sites, and the hetero-interface facilitates electron/ion transport, synergistically boosting both conductivity and stability. Furthermore, an asymmetric supercapacitor (NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC) was assembled using NiCo₂O₄/Co₃S₄-M flowerball as the cathode and porous carbon (PC) as the anode, achieving a high energy density of 98.4 Wh·kg⁻¹ at a power density of 375 W·kg⁻¹, which maintained 45.42 Wh·kg⁻¹ with the power density even increased to 7500 W·kg⁻¹, along with outstanding cycling stability. After 10000 cycles at a current density of 5 A·g⁻¹, the capacitance retention rate reached 99.7% with a Coulombic efficiency of 97.56%. This study indicates that the strategy of heterostructure design and microstructure modulation can effectively achieve high specific capacity and superior cycling stability, providing new research insights for the development of high-performance supercapacitor electrode materials.

收稿日期: 2025-10-04; 收到修改稿日期: 2025-12-19; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 湖南省教育厅项目(23A0416)

Education Department of Hunan Province (23A0416)

作者简介: 石 璞(1976-), 男, 副教授. E-mail: shipu@hut.edu.cn

SHI Pu (1976-), male, associate professor. E-mail: shipu@hut.edu.cn

通信作者: 李福枝, 副教授. E-mail: lifuzhi@hut.edu.cn

LI Fuzhi, associate professor. E-mail: lifuzhi@hut.edu.cn

Key words: porous flowerball; heterostructure; high specific capacitance; cycling stability; supercapacitor

超级电容器因高功率密度、快速充放电能力和长循环寿命,在储能领域展现出巨大的应用潜力^[1]。然而,其能量密度较低,限制了进一步发展。电极材料作为超级电容器的重要组成部分,对电化学性能有着重要影响。

在众多材料中,过渡金属化合物(如钴的氧化物或硫化物)因具有较高的比电容和优良的电化学活性而得到广泛研究^[2]。然而,单组分氧化钴的电导率和容量保持率较差。二元金属氧化物(如尖晶石型 NiCo_2O_4)表现出比单组分氧化物更优的导电性和电化学活性,但依旧未达到令人满意的电化学性能(如 NiCo_2O_4)^[3]。因此,为进一步提升电极材料电化学性能,研究人员提出了一系列策略,如:1)与导电材料复合提高导电性能^[4];2)引入缺陷(如空位、掺杂),使其成为电荷转移的活性中心,从而提升电荷转移效率^[5];3)通过元素掺杂来调整材料的电子结构,从而提升性能^[6];4)构建多级复合材料,通过不同组分之间的协同效应优化性能^[7]等。其中,构建3D分级氧化钴/硫化钴纳米复合材料极具吸引力。Wang 等^[7]制备了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoS}$ 核壳异质结构,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容高达 $1902.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,而单一的 NiCo_2O_4 和 CoS 电极材料的比电容分别仅为 985.3 和 $409.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。异质结构材料的多组分特性不仅能优化电子传输和离子扩散的界面,还可以提供更多的氧化还原活性位点,从而提升电极材料的比电容。Xie 等^[8]以 Ni_2CoS_4 和 ZIF-67 为模板剂,制备了具有核壳结构的多孔 $\alpha\text{-Ni}(\text{Co})\text{S}@\text{NiCoO}_2$ 异质结复合材料,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出 $502.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高比容量。因此,构建多组分异质结结构,能优化电子传输和离子扩散,从而提升电极材料的电化学性能。

除了优化材料组分外,微观结构设计也对电极材料的性能起着至关重要的作用。例如, Jiang 等^[9]采用水解法合成的镍钴氢氧化物花状微球在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容高达 $1750.0\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Hu 等^[10]采用两步电沉积法制备了一种分级核壳结构的纳米花材料($\text{CuCo}_2\text{O}_4@\text{CoS-Cu/Co-MOF}$),在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容达到 $3150\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,在 10000 次循环后的容量保持率为 96.74%,其独特的形貌增加了复合材料的电化学活性位点,促进了法拉第氧化还原反应,提升了电化学性能。这说明采用异质结构设计 with 微观形貌调控的策略^[11-14]可以实现高比电容与卓越的循环稳定性。

因此,本研究采用自制的 NiCo-gly 前驱体作为软模板,通过水热法、模板辅助法制备了花状球形貌的复合材料 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$,并系统研究其电化学性能。

1 实验方法

1.1 NiCo-gly

称取 $0.25\text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.25\text{ mmol Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40 mL 异丙醇中,然后加入 12 mL 甘油,搅拌 30 min ,超声 10 min 。溶液在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱反应 6 h ,过滤后固体用乙醇-水混合物洗涤,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,所得产物标记为 NiCo-gly 。

1.2 $\text{NiCo-gly}@\text{Co-MIM}$

将 $20\text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 甲醇得到溶液 A。同时,将 20 mmol 2-甲基咪唑(2-MIM)溶于 20 mL 甲醇得到溶液 B。将 100 mg 的 NiCo-gly 分散于溶液 A 中。随后加至溶液 B 中,搅拌 20 min 。经离心分离收集沉淀,乙醇洗涤,所得物记为 $\text{NiCo-gly}@\text{Co-MIM}$ 。

1.3 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$

$\text{NiCo-gly}@\text{Co-MIM}$ 于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 管式炉中退火 2 h ,所得产物标记为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 。作为对照,直接煅烧 NiCo-gly 所得产物标记为 NiCo_2O_4 。

1.4 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$

称取 0.8 mmol 硫代乙酰胺溶于 40 mL 乙醇,再加入 80 mg $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$,搅拌 1 h 后,转至反应釜中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中硫化 4 h ,得到 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 。

为了探究形貌对电化学性能的影响,在上述步骤中采用 NiCo_2O_4 替代 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$,所得产物标记为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 。

试剂、材料表征和电化学测试方法见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 物性表征及形貌分析

为了阐明物相组成的变化,对各反应步骤的产物进行了 X 射线衍射(XRD)表征。图 1(a)中, NiCo-gly 在 $2\theta=11^\circ$ 有一个较宽的衍射峰,与文献^[15]报道一致,证实成功合成了镍钴金属甘油盐。 NiCo-

gly@Co-MIM 样品在 $2\theta=11.5^\circ$ 、 33.5° 和 59.8° 处衍射峰对应于 $\text{Co}_5(\text{O}_{9.48}\text{H}_{8.52})\text{NO}_3$ (PDF#46-0605) 的 (003)、(100) 和 (110) 的晶面。其中, 未检测到明显的 NiCo-gly 衍射峰, 这可能是由于 NiCo-gly 衍射峰较弱, 被较强的 $\text{Co}_5(\text{O}_{9.48}\text{H}_{8.52})\text{NO}_3$ 衍射峰掩盖的缘故^[16]。

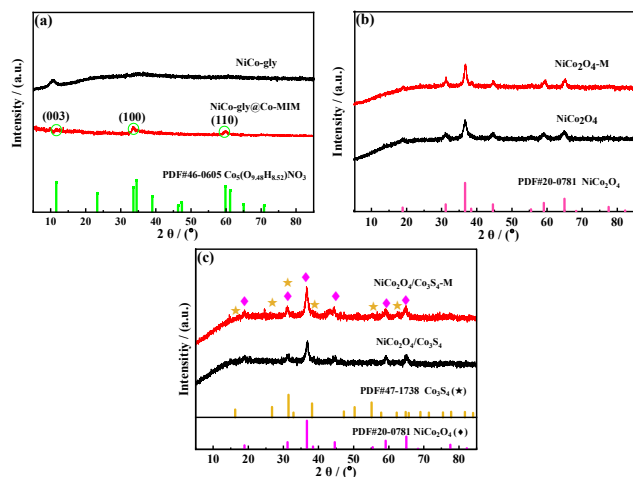


图 1 (a) NiCo-gly 和 NiCo-gly@Co-MIM, (b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 和 NiCo_2O_4 , (c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) NiCo-gly and NiCo-gly@Co-MIM, (b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ and NiCo_2O_4 , (c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$

(c) Star: Co_3S_4 (PDF#47-1738); Diamond: NiCo_2O_4 (PDF#20-0781)

图 1(b) 中, NiCo_2O_4 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 的 XRD 图谱基本一致, 在 $2\theta=18.9^\circ$ 、 31.2° 、 36.9° 、 44.6° 、 55.4° 、 65.0° 处均呈现明显的衍射峰, 分别对应 NiCo_2O_4 (PDF#20-0781) 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面^[17]。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 和 NiCo_2O_4 硫化后所得产物 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的 XRD 谱图 (图 1(c)) 基本一致, 除了具有 NiCo_2O_4 的衍射峰外, 还在 $2\theta=16.2^\circ$ 、 26.7° 、 38.17° 、 55.1° 和 62.2° 处出现了新的衍射峰, 分别对应 Co_3S_4 (PDF#47-1738) 的 (111)、(220)、(400)、(440)、(620) 晶面^[18]。此外, 在 $2\theta=31.5^\circ$ 的衍射峰对应 Co_3S_4 (PDF#47-1738) 的 (311) 晶面, 与 NiCo_2O_4 的衍射峰重叠。

图 S1 为 NiCo-gly, NiCo_2O_4 , CoNi-gly@Co-MIM 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 的 SEM 照片。如图所示, NiCo-gly (图 S1(a~c)) 呈球形, 表面相对光滑, 平均粒径大约为 300 nm。 NiCo_2O_4 (图 S1(d~f)) 也为球形形貌, 其球体外侧也比较光滑。而 CoNi-gly@Co-MIM , 如图 S1 (g~i) 所示, 与 NiCo-gly 相比, 粒径明显增大, 且表面上覆

盖了大量纳米薄片, 形成了独特的花球结构。将 NiCo-gly@Co-MIM 经过退火处理后得到了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ (图 S1(j~l)), 其花球形貌未发生坍塌, 球体保持良好且外侧依然均匀地包覆着相互连接的纳米片。

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 样品 (图 2(a~c)) 具有表面粗糙的球形形貌, 与硫化前 NiCo_2O_4 的形貌 (图 S1(d~f)) 基本类似, 表明硫化过程成功保持了原有的结构框架, 未造成形貌破坏。

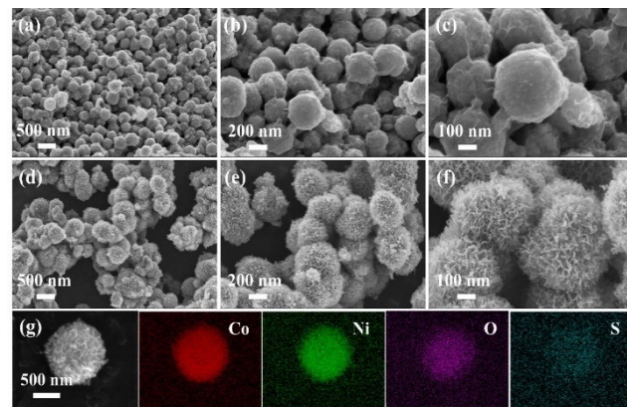


图 2 (a~c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 和 (d~f) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的 SEM 照片; (g) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的 EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM images of (a~c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ and (d~f) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$; (g) EDS elemental mappings of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$

经硫化处理后, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 成功转化为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$, 并保留了其花球状微观结构 (图 2(d~f))。与此同时, 其表面的纳米薄片明显细化、减薄并产生多孔结构, 这得益于 S^{2-} 离子的蚀刻效应。该结构有利于电解液渗透与离子传输, 从而提升材料的电化学性能^[19-20]。将图 2(a~c) 和图 2(d~f) 相比较, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的比表面积明显大于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, 可以提供更多活性位点从而增强电化学性能^[21]。图 2(g) 的 X 射线能谱 (EDS) 表征结果表明, Co、Ni、O、S 四种元素在 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 材料的花球结构中均匀且连续地分布。这从元素空间分布的角度直接证实了 NiCo_2O_4 与 Co_3S_4 两相在微观尺度上已形成均匀、紧密的异质复合, 为后续优异的电化学性能奠定了结构基础。

图 3(a, b) 为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的 TEM 照片, 其核壳结构内部为深黑色, 表明内核比较紧密; 外部为浅灰色, 表明外壳比较疏松。结合 SEM 照片 (图 2(d~f)) 分析, 外壳由疏松多孔的纳米片组装而成, 形成了分级花球微观形貌。

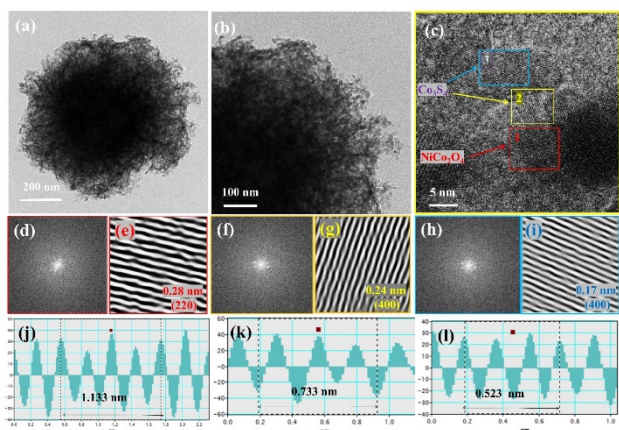


图3 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的 (a, b) TEM 照片、(c) HRTEM 照片、(d, f, h) FFT 图像、(e, g, i) IFFT 图像以及 (j~l) 晶格间距计算

Fig. 3 (a, b) TEM images, (c) HRTEM image, (d, f, h) FFT images, (e, g, i) IFFT images and (j~l) lattice spacing of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$

图 3(c)为 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 样品的 HRTEM 照片, 表明该物质具有异质结结构。利用 Digital Micrograph 软件, 对 HRTEM 图像中的亮区进行快速傅立叶变换(FFT)和快速傅立叶逆变换(IFTT), 结果如图 3(d~i)所示。并在此基础上, 进一步精确测量了晶面间距, 如图 3(j~l)所示。具体而言, 从图 3(j)测得的晶面间距为 0.28 nm, 对应 $\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ 的(220)晶面; 从图 3(k, l)测得的晶面间距分别为 0.24 和 0.17 nm, 分别对应 Co_3S_4 的(400)和(440)晶面。该结果与 XRD 分析一致, 进一步证实成功合成了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的异质结构^[22-23]。

通过 XPS 分析了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的化学成分和价态, 结果见图 S2。图 S2(a)的 XPS 全谱图证明了 Co、Ni、O、S 和 C 元素的存在。图 S2(b)为 $\text{Ni}2\text{p}$ 高分辨 XPS 谱。图谱显示, 位于 856.1 和 873.8 eV 的两个主峰对应于 Ni^{2+} , 而 858.6 和 875.7 eV 处的两个峰则归属于 Ni^{3+} 。此外, 在 863.0 和 882.4 eV 处出现的峰为卫星峰^[22, 24]。图 S2(c)的 $\text{Co}2\text{p}$ XPS 谱具有两组自旋轨道双峰。一组位于 779.6 ($2\text{p}_{3/2}$) 和 795.1 eV ($2\text{p}_{1/2}$), 归属为 Co^{2+} ; 另一组位于 782.7 ($2\text{p}_{3/2}$) 和 798.7 eV ($2\text{p}_{1/2}$), 归属为 Co^{3+} 。此外, 786.7 和 803.6 eV 处的两个结合能峰为卫星峰^[25]。根据图 S2(d)中的 $\text{O}1\text{s}$ XPS 谱图, 529.9、532.5 和 533.7 eV 处的结合能峰对应于 M-O、M-OH 和表面吸附水^[22, 26-27]。图 S2(e)的 $\text{S}2\text{p}$ 高分辨 XPS 谱图显示, 在结合能为 163.2 和 165.6 eV 处存在一对自旋轨道双峰, 分别归属为 $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$, 这是金属硫化物(M-S)的典型特征。此外, 在 169.2 eV 处观察到一个明显的峰, 这通常来源于材料表面轻微氧化的高价硫物

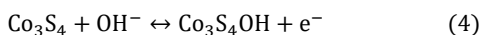
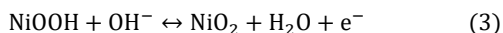
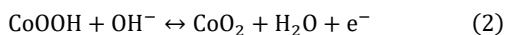
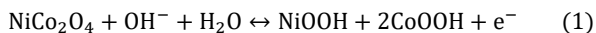
种(如硫酸根)^[28]。图 S2(f)为 $\text{C}1\text{s}$ XPS 光谱图, 位于 284.78、286.58 和 288.68 eV 处的结合能峰, 分别对应 C-C、C-O 以及 O-C=O^[29-31]。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的 $\text{Co}2\text{p}$ 与 $\text{Ni}2\text{p}$ 结合能, 相较于文献^[32-33]中单一的 NiCo_2O_4 与 Co_3S_4 均存在偏移, 结合 HRTEM 照片(图 3)中观察到的清晰界面, 证明形成了异质结构。

为了探究比表面积和孔容对电极材料的电化学性能的影响, 采用 N_2 吸附-脱附测试分析 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 和 NiCo_2O_4 样品的比表面积和孔结构。如图 S3(a)所示, 四条等温曲线均属于 IV 型, 并伴有明显的滞回环, 表明了四种材料均为介孔结构^[34]。BET 分析结果表明, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 具有最大的比表面积($261.55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 显著高于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ ($233.29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ ($124.44 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和 NiCo_2O_4 ($109.76 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。这主要归因于其独特的分级多孔花球结构。更大的比表面积有利于暴露更多的活性位点并促进离子扩散, 从而提升电容性能。图 S3(b)为孔径分布图, 其中, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 表现出最宽的孔径分布 (3.3~17.0 nm), 主峰位于 5.6 nm, 显著宽于其他样品。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 的分布范围次之 (3.4~9.5 nm), 主峰位于 5.6 nm; 而 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 和 NiCo_2O_4 的孔径分布则更集中, 分别为 (3.4~7.7 nm) 和 (3.4~5.6 nm), 主峰均在 3.4 nm。相对压力 (p/p_0) 接近 1 的条件下, 曲线最终平台的吸附量越高, 代表材料的孔容越大。图 S3(a)中, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的曲线在最高点超过其他样品, 说明其孔容最大。此外, 从图 S3(b)还可得到 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的孔容为 $0.561 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 大于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ ($0.268 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ ($0.264 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 和 NiCo_2O_4 ($0.178 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)。经表面重构的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 与本研究制备的其他材料相比, 不仅孔径分布更宽、孔容更大(利于电解质离子充放电时的快速传输与扩散^[35]), 且具备更大比表面积及更优孔结构, 可提供更多活性位点与传输通道, 从而提升材料的电荷存储能力。

2.2 电极材料的电化学性能

使用标准三电极体系在 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中测试了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 、 NiCo_2O_4 的电化学性能。图 S4(a)为各个电极在 0~0.6 V 电压范围内、 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线。由图可知, 所有电极材料的 CV 曲

线均有一对明显的氧化还原峰, 表明了电极材料的储能主要是赝电容行为。其中, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 的氧化还原反应可用如下化学反应式来描述^[36-37]:



此外, 图 S4(a)中, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 电极的 CV 曲线具有最大闭合面积, 表明其电容最大。基于恒电流充放电(GCD)曲线(图 S4(b))和公式(5)^[11]计算各电极的比电容。

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (5)$$

其中, $I(A)$, $\Delta t(s)$, $m(g)$, $\Delta V(V)$ 分别为放电电流, 放电时间, 活性物质质量, 电压范围。NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下的比电容($2362 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 优于 NiCo₂O₄/Co₃S₄ ($1774 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 且 NiCo₂O₄-M ($1272 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 优于 NiCo₂O₄ ($964 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 这可归因于电极材料具有更大的比表面积, 能提供更多活性位点, 改善电极与电解液的接触, 从而增强电荷存储能力^[38-39]。另外一方面, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 和 NiCo₂O₄/Co₃S₄ 电极材料的电化学性能分别优于形貌相似而化学组成不同的 NiCo₂O₄-M 和 NiCo₂O₄。这可归功于 NiCo₂O₄ 与 Co₃S₄ 复合形成的异质界面, 其通过优化电子传导与离子扩散的协同传输、提供多价态氧化还原活性位点(如 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$), 增强界面结构稳定性及降低电荷转移能垒^[40], 从而提升电化学性能^[41]。图 S4(c, d)中 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 的比电容在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下仍有 $1548 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明电极材料具有良好的倍率性能。

图 S4(e)为所制备电极的交流阻抗(EIS)谱图。通过软件 Zview 对所有样品的 EIS 图谱进行拟合, 相关阻值数据列于表 S1。从表 S1 可知, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 电极材料的溶液阻抗 R_s 和电化学转移阻抗 R_{ct} 小于其他材料, 表明其具有更高的电子电导率和更快的电荷转移动力学^[42]。这源于其独特的异质结构, 一方面通过构建连续的电子传导网络优化了电荷传输路径, 另一方面利用界面耦合效应降低电荷转移能垒、从而显著提升电极反应动力学^[43]。图 S4(f)为 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 在 $5 \sim 80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率范围内的 CV 曲线。由图可观察到, 随着扫描速率的增加, 阴极峰电位向负方向移动, 阳极峰电位向正方向移动。这是体相离子无法及时扩散到电极表面, 以及电化学反应速率无法瞬时匹配快速变化的电极电位而造

成的。尽管存在峰位偏移, 但 CV 曲线均保持高度一致的形状特征, 表明氧化还原反应具有高度可逆性和优良的倍率性能。

为了阐明制备的材料电荷储存机理, 对 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 在不同扫描速率下的 CV 曲线(图 S4(f))进行了定量动力学分析(图 S4(g))。不同扫描速率下 CV 曲线的阳极/阴极峰值电流(i)与扫描速率(v)的关系见公式(6)^[12]。

$$i = a \cdot v^b \quad (6)$$

其中, a 为与电极性质有关的常数, b 为由 $\lg i - \lg v$ 拟合直线斜率确定的动力学指数。图 S4(g)中, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 的阴极峰和阳极峰的 b 分别为 0.59 和 0.52。这说明该材料的电化学反应过程由扩散过程与表面电容过程共同控制^[44]。

为了进一步量化电荷的存储机理, 通过公式(7)^[13]量化表面控制和扩散控制对总存储电荷的电容贡献。

$$i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (7)$$

其中, $i(v)(\text{mA})$ 表示电流, $v(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$ 表示扫描速率。分析 $\Delta k_1 v$ 和 $\Delta k_2 v^{1/2}$ 的线性关系, 从而解析两种不同的机制对总电荷存储的贡献。图 S4(h)中, 在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 电极的扩散控制贡献为总存储的电容贡献的 89.66%, 表面控制贡献则为 10.34%。通过对 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 电极材料的动力学分析(图 S4(i))发现, 随着扫描速率从 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散控制贡献始终占据绝对主导地位($94.36\% \rightarrow 85.38\%$), 而表面电容贡献仅从 5.64% 小幅提升至 14.62%。这种显著的扩散主导特性(>85%), 表明 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 具有优异的体相离子传输能力, 即使在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 高扫描速率下仍能维持高效的体相氧化还原反应。同时, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 的介孔通道和异质界面协同作用有效缓解了高扫速下的离子扩散限制^[45]。这种以扩散控制为主(>85%)、兼具少量表面电容贡献(<15%)的混合储能机制, 使其同时具备高容量和良好的倍率性能。

为了进一步探究 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 材料的实际应用潜力, 以多孔碳(PC)为负极材料, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 为正极材料, 制备了 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//P

C 非对称型超级电容器。为了获得最佳的器件性能, 根据公式(8)^[14]计算得到负电极和正电极之间的质量比为 0.18。

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \cdot \Delta V_-}{C_+ \cdot \Delta V_+} \quad (8)$$

其中, $m(g)$ 为电极材料中活性物质的质量, $C(F/g)$ 为电极材料的比电容, $\Delta V(V)$ 为电极材料的电压范围, 下标 “+” 和 “-” 分别表示阴极和阳极。用三电极体系测试了 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 和多孔碳(PC) 的 CV 曲线(图 4(a)), 用于估计阴极和阳极的合适的电压窗口。PC 和 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 电极分别在 -1.0~0 V 和 0~0.6 V 范围内表现出稳定的电压窗口。因此, 电容器件的工作电压可以扩展至 1.6 V。图 4(b) 展示了非对称超级电容器 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 在不同扫描速率下的 CV 曲线, 所有曲线均呈现一对较为明显的氧化还原峰, 表明器件具有赝电容储能特征。

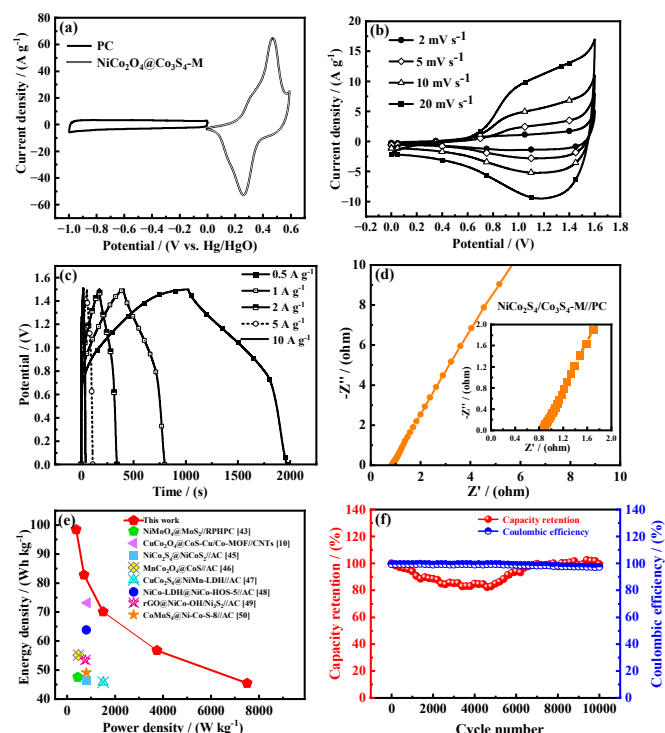


图 4 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 超级电容器的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC supercapacitor

(a) CV curves of anode PC and cathode NiCo₂O₄/Co₃S₄-M at 10 mV·s⁻¹; (b) CV curves at different scan rates; (c) GCD curves at different current densities; (d) EIS spectrum; (e) Ragone plot^[10,43,45-48,50]; (f) Cyclic stability and Coulombic efficiencies

图 4(c) 为 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 在 0.5~10 A·g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线, 所有曲线在 0~1.5 V 电压范围内均表现出高度一致的形状和对称性, 表明器件具有优异的反应可逆性和稳定的电荷存储能力。另外, 明显的充放电平台证实了典型的赝电容特征。根据公式(5)得到 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 在 0.5、1、2、5 和 10 A·g⁻¹ 下的比电容分别为 314.9、364.9、224.3、181.3 和 145.3 F·g⁻¹, 表明该器件在保持高比电容(>300 F·g⁻¹@1 A·g⁻¹)的同时, 具备快速充放电能力(145 F·g⁻¹@10 A·g⁻¹), 适用于需要兼顾能量/功率密度的储能场景。

图 4(d) EIS 谱图表明 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 器件的溶液阻抗 R_s 和电化学阻抗 R_{ct} 比较低, 分别为 1.47 和 0.85 Ω , 表明该器件具有优异的电荷传输性能。根据公式(S5)和公式(S6)计算该电极材料的功率密度和能量密度, 并与文献报道的类似电极材料进行对比, 做成 Ragone 图, 结果见图 4(e)。从该图可以看出, NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 器件在功率密度为 375 W·kg⁻¹ 时, 具有 98.4 Wh·kg⁻¹ 的高能量密度。即使功率密度增加到 7500 W·kg⁻¹ 时, 能量密度仍能保持在 45.42 Wh·kg⁻¹。与文献^[10,43,45-48,50]报道的以异质结构电极材料为正极组装的不对称超级电容器相比(表 1), 本研究器件的电化学性能优异, 展现出良好的实际应用潜力。

为了评估 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 的循环稳定性, 在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下进行 10000 次充放电循环(图 4(f))。循环曲线呈现出“活化-稳定”的典型特征。初期容量衰减源于电极/电解质界面的初步形成与稳定化, 随后的容量回升归因于持续的电化学活化过程。电解液在循环中更充分地浸润至材料孔道深处, 同时异质结界面的更多活性位点被逐步激活, 增大了有效反应面积。约 6000 次循环后, 活化完成, 进入高度稳定阶段, 展现出卓越的循环稳定性与库仑效率。测试结束后, 超级电容器的比电容保留率高达 99.7%, 库仑效率亦保持在 97.56%, 具有出色的循环稳定性和良好的电化学可逆性, 证实了 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 超级电容器在实际应用中具有广阔的前景。

表 1 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 与同类器件的性能对比
Table 1 Performance of NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC compared with reported systems

Device	Energy density /(Wh·kg ⁻¹)	Power density /(W·kg ⁻¹)	Capacity reten- tion	Ref.
NiMoO ₄ @MoS ₂ //RPHPC	47.5	440	80.2%, 10000 cycles	[43]
CuCo ₂ O ₄ @CoS-Cu/Co-MOF//CNTs	73.19	849.94	95.77%, 10000 cycles	[10]
NiCo ₂ S ₄ @NiCoS ₂ //AC	46.3	799.8	80%, 10000 cycles	[45]
MnCo ₂ O ₄ @CoS//AC	55.1	477.3	91%, 6000 cycles	[46]
CuCo ₂ S ₄ @NiMn-LDH//AC	45.8	1499	87.6%, 10000 cycles	[47]
NiCo-LDH@NiCo-HOS-5//AC	63.6	800	67%, 10000 cycles	[48]
rGO@NiCo-OH/Ni ₃ S ₂ //AC	53.5	760	95.5%, 20000 cycles	[49]
CoMoS ₄ @Ni-Co-S-8//AC	49.1	800	90.3%, 10000 cycle	[50]
NiCo ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ -M//PC	98.4	375	99.7%, 10000 cycles	This work

RPHPC: nitrogen sulfur-codoped hierarchically porous carbon; MOF: metal organic framework; CNTs: carbon nanotubes; AC: activated carbon; layered double hydroxide; HOS: hydroxysulfide; rGO: reduced graphene oxide

3 结论

本研究通过异质结构设计及微观形貌调控的策略，制备了高性能超级电容器电极材料 NiCo₂O₄/Co₃S₄-M。该材料的表面覆盖大量多孔纳米片，呈现独特的花球形貌，与异质结协同作用，在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下具有 2362 F·g⁻¹ 的高比电容，电化学性能优异。NiCo₂O₄/Co₃S₄-M//PC 器件在 375 W·kg⁻¹ 功率密度下，达到 98.40 Wh·kg⁻¹ 的高能量密度，经过 10000 次充放电循环后比电容仍保持在初始的 99.7%，库仑效率为 97.56%。NiCo₂O₄/Co₃S₄-M 材料具有良好的应用前景，有望成为高能量密度储能器件的候选材料。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250387> 查看。

参考文献:

[1] RADHAKRISHNAN S, PATRA A, MANASA·G, *et al.* Borocarbonitride-based emerging materials for supercapacitor applications: recent advances, challenges, and future perspectives. *Adv. Sci.*, 2024, **11**(4): 2305325.
[2] LUC W, JIAO F. Synthesis of nanoporous metals, oxides, carbides, and sulfides: beyond nanocasting. *ACC. Chem. Res.*, 2016, **49**(7): 1351.
[3] LU X F, WU D J, LI R Z, *et al.* Hierarchical NiCo₂O₄ nanosheets@hollow microrod arrays for high-performance asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(13): 4706.
[4] SUN L, HUANG X, LI Y, *et al.* Controlled synthesis and lithium storage performance of NiCo₂O₄/PPy composite materials. *J. Phys. Chem. Solids*, 2021, **148**: 109761.
[5] NABI G, AHMED H, AHMAD R S, *et al.* Binder free 3D highly

ordered Ta-NiCo₂O₄@CC nano-needle arrays as an efficient flexible supercapacitor electrode. *J. Energy Storage*, 2025, **108**: 115089.
[6] LI H, CHEN L, ZHOU Q, *et al.* NiCo₂O₄ used as a loading material to improve the capacitive performance of nitrogen-doped carbon aerogel. *J. Mater. Sci.*, 2022, **57**(26): 12497.
[7] WANG W D, LI X F, ZHANG P P, *et al.* Preparation of NiCo₂O₄@CoS heterojunction composite as electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **891**: 115257.
[8] XIE L, LI M, ZHU P, *et al.* Novel combination of nickel-cobalt sulfide and oxide derived from Ni₂CoS₄@ZIF-67 for high performance supercapacitor. *J. Alloys Compd.*, 2022, **898**: 162861.
[9] JIANG D, WEI C Y, ZHU Z Y, *et al.* Synthesis of 3D flower-like hierarchical NiCo-LDH microspheres with boosted electrochemical performance for hybrid supercapacitors. *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8**(19): 4324.
[10] HU X, LIU S, WANG Y, *et al.* Hierarchical CuCo₂O₄@CoS-Cu/Co-MOF core-shell nanoflower derived from copper/cobalt bimetallic metal-organic frameworks for supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **600**: 72.
[11] KUMAR R, SAHOO S, JOANNI E, *et al.* Vacancy designed 2D materials for electrodes in energy storage devices. *Chem. Commun.*, 2023, **59**(41): 6109.
[12] WANG Y, YANG H, LV H, *et al.* High performance flexible asymmetric supercapacitor constructed by cobalt aluminum layered double hydroxide @ nickel cobalt layered double hydroxide heterostructure grown *in-situ* on carbon cloth. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **610**: 35.
[13] ZHENG R, LIN H, DING J, *et al.* A self-supporting multi-component collaborative structure for enhancing interface electron transfer in hybrid supercapacitor. *J. Energy Storage*, 2024, **75**: 109565.
[14] NGUYEN T B, YOON B, NGUYEN T D, *et al.* A facile salt-templating synthesis route of bamboo-derived hierarchical porous carbon for supercapacitor applications. *Carbon*, 2023, **206**: 383.
[15] ZHANG X, LU W, LI C, *et al.* Rational design of boron-doped NiCo-glycerate spheres with covered nanosheets for high performance supercapacitors. *Mater. Today Chem.*, 2024, **35**: 101826.
[16] CHEN J, WANG Q, PAN S, *et al.* Stepwise construction of hollow double shell cobalt sulfide spheres for enhanced hybrid supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2024, **104**: 114417.
[17] ZHANG H, HAN J, XU J, *et al.* Self-assembled NiCo₂O₄ microspheres for hybrid supercapacitor applications. *J. Mater. Sci.*,

- 2022, **57**(9): 5566.
- [18] MOHAMMADI ZARDKHOSHOU A, AMERI B, SAEED HOSSEINY DAVARANI S. α -MnS@Co₃S₄ hollow nanospheres assembled from nanosheets for hybrid supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, 2021, **422**: 129953.
- [19] JIA H, WANG M, FENG M, *et al.* Synergistic enhancement of supercapacitor performance: modish designation of BPQD modified NiCo-LDH/NiCo₂S₄ hybrid nanotube arrays with improved conductivity and OH⁻ adsorption. *Chem. Eng. J.*, 2024, **484**: 149591.
- [20] DILWALE S, GHOSH M, VIJAYAKUMAR V, KURUNGOT S. Electrodeposited layered sodium vanadyl phosphate (Na₂VOPO₄·nH₂O) as cathode material for aqueous rechargeable zinc metal batteries. *Energy & Fuels*, 2022, **36**(12): 6520.
- [21] ZHANG Z, HUANG Y, YAN J, *et al.* A facile synthesis of 3D flower-like NiCo₂O₄@MnO₂ composites as an anode material for Li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **473**: 266.
- [22] WANG W D, ZHANG P P, GAO S Q, *et al.* Core-shell nanowires of NiCo₂O₄@ α -Co(OH)₂ on Ni foam with enhanced performances for supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **579**: 71.
- [23] PANG T, LUO M, LIU X, *et al.* Microflower-like CuS/Co₃S₄ composite as high-capacity and excellent-stability material for hybrid supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 2024, **1008**: 176563.
- [24] LIU J, WANG J, XU C, *et al.* Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design. *Adv. Sci.*, 2018, **5**(1): 1700322.
- [25] LIANG X, TANG L J, ZHANG Y C, *et al.* Robust graphene-based aerogel for integrated 3D asymmetric supercapacitors with high energy density. *Chem.-Asian J.*, 2024, **19**(10): e202400243.
- [26] WEI L, GU S, DUAN Y, *et al.* The construction of Newton's cradle type ions jumping path between layered double hydroxide interlayer for high-performance alkaline zinc batteries. *J. Power Sources*, 2025, **626**: 235781.
- [27] LIU Z, TENG F, YUAN C, *et al.* Highly uniform MnCo₂O₄ hollow spheres-based all-solid-state asymmetric micro-supercapacitor via a simple metal-glycerate precursor approach. *Energy Technol.*, 2019, **7**(9): 1900314.
- [28] ZHOU Y, WEI L, LI C, *et al.* Nanostructure and phase engineering integration of amorphous Ni-Co sulfide/crystalline MnS/rGO cathode and ultra-small Fe₂O₃ nanodots/rGO anode for all-solid-state asymmetric supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2022, **45**: 103765.
- [29] HUANG Z Y, WANG J J, ZOU Y J, *et al.* Synthesis and application of NiLa-layered double hydroxides on nickel-coated carbon nanotubes with Co-ZIF-67 composite in supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2024, **85**: 8.
- [30] YANG H H, SUN Y X, WANG C, *et al.* Hollow polyhedral MnCoNi-LDH derived from metal-organic frameworks for high-performance supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.*, 2023, **928**: 9.
- [31] CUI T, WU S, ZHOU S, *et al.* Three-dimensional microsphere-like cobalt-glycerolate strutted nickel hydroxidenitrate nanoflakes grown by hydrothermal method for asymmetric hybrid supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2022, **52**: 13.
- [32] ZHAO H D, YANG H X, ZHOU S Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of NiCo₂O₄ nanowires for high-performance asymmetric supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 2025, **29**(11): 4557.
- [33] ZHU M Y, YANG Y, ZHANG X, *et al.* Cobalt-based zeolitic imidazole framework derived hollow Co₃S₄ nanopolyhedrons for supercapacitors. *Appl. Organomet. Chem.*, 2024, **38**(8): 11.
- [34] DU G, WANG H, LIU J, *et al.* Hierarchically porous mesostructured polydopamine nanospheres and derived carbon for supercapacitors. *Langmuir*, 2022, **38**(29): 8964.
- [35] WANG X-K, SHI J, MI L-W, *et al.* Hierarchical porous hard carbon enables integral solid electrolyte interphase as robust anode for sodium-ion batteries. *Rare Met.*, 2020, **39**(9): 1053.
- [36] LUO L, QIAN X, WANG X. Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives for electrochemical energy conversion and storage: recent progress, challenges and perspective. *J. Energy Storage*, 2024, **98**: 113052.
- [37] ZHANG X, WANG X, CAO Y, *et al.* Facile synthesis of ZnCo₂O₄@NiMoO₄ with porous coated structures on carbon paper as stable and efficient Pt-free counter electrode materials for advanced dye-sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **616**: 156461.
- [38] LIU G, YUAN W, ZHAO Z, *et al.* Mo_{4/3}B₂T_x induced hierarchical structure and rapid reaction dynamics in MoS₂ anode for superior sodium storage. *Chem. Eng. J.*, 2024, **493**: 152576.
- [39] ZHANG X, LI D, DONG C, *et al.* The synergistic supercapacitive performance of Mo-MOF/PANI and its electrochemical impedance spectroscopy investigation. *Mater. Today Commun.*, 2019, **21**: 100711.
- [40] ZUO W, XIE C, XU P, *et al.* A novel phase-transformation activation process toward Ni-Mn-O nanoprism arrays for 2.4 V ultrahigh-voltage aqueous supercapacitors. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(36): 1703463.
- [41] ZHAO W, YAN G, ZHENG Y, *et al.* Bimetal-organic framework derived Cu(NiCo)₂S₄/Ni₃S₄ electrode material with hierarchical hollow heterostructure for high performance energy storage. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **565**: 295.
- [42] DASKALAKIS S, KOSTOPOULOU A, BRINTAKIS K, *et al.* Investigation of Si-coated multiwalled carbon nanotubes as potential electrodes for multivalent metal-ion electrochemical energy storage systems. *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**(27): 13364.
- [43] WAN L, LIU J, LI X, *et al.* Fabrication of core-shell NiMoO₄@MoS₂ nanorods for high-performance asymmetric hybrid supercapacitors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**(7): 4521.
- [44] WEI Q, HUANG T, HUANG X, *et al.* High-rate sodium-ion storage of vanadium nitride via surface-redox pseudocapacitance. *Interdisciplinary Materials*, 2023, **2**(3): 434.
- [45] CHEN X, WU Y, ZHOU Y, *et al.* Preparation of sulfur vacancy modified NiCo₂S₄@NiCoS₂ core-shell electrode material and its application in asymmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2023, **454**: 142376.
- [46] LIU G, WANG B, LIU T, *et al.* 3D self-supported hierarchical core/shell structured MnCo₂O₄@CoS arrays for high-energy supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**(4): 1822.
- [47] LIN J, JIA H, LIANG H, *et al.* Hierarchical CuCo₂S₄@NiMn-layered double hydroxide core-shell hybrid arrays as electrodes for supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, 2018, **336**: 562-569.
- [48] LI P, WANG X, YANG S. Preparation of core-shell NiCo-LDH@NiCo-hydroxysulfide by two-step electrodeposition for high-performance supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2024, **97**: 112838.
- [49] BEKOE APPIAGYEI A, OTABIL BONSU J, IN HAN J. Construction of NiCo-OH/Ni₃S₂ core-shell heterostructure wrapped in rGO nanosheets as efficient supercapacitor electrode enabling high stability up to 20,000 cycles. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **889**: 115226.
- [50] MA F, DAI X, JIN J, *et al.* Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2020, **331**: 135459.

多孔花状 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 异质结构用于高性能非对称超级电容器

石璞¹, 鲁芊芊¹, 刘鑫¹, 张亚琴¹, 李福枝²

(湖南工业大学 1. 包装工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 株洲 412007)

化学试剂

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫代乙酰胺、丙三醇、1-甲基-2-吡咯烷酮、异丙醇、2-二甲基咪唑, 均为分析级, 购自阿拉丁生化科技有限公司。聚四氟乙烯浓缩分散液($-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-$), 60%(质量分数), 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。导电剂乙炔黑, 购自阿法埃莎化学有限公司。

材料表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE)分析电极材料的晶体结构和物相组成, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ 。采用 XPS(Thermo Scientific K-Alpha)研究样品的晶体结构和价态。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS, Sigma 300)、透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-F200)检测所得样品的形貌、微观结构。利用 X 射线能谱仪(EDS)确定样品中 Co、Ni、O、S 元素的分布情况。采用 Micrometrics ASAP 2020 Plus 比表面积分析仪测试 Brunauer-Emmett Teller (BET)氮气吸脱附等温线, 并通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型得到材料的孔径分布。

电化学性能测试方法

将质量比为 8 : 1 : 1 的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 、乙炔黑(导电剂)和 60%(质量分数)聚四氟乙烯的乙醇浆料, 均匀滴涂在泡沫镍上, 于 60°C 下干燥至恒重。电活性材料的质量负载量约为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 得到工作电极。在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 水溶液中, 以 Hg/HgO 电极为参比电极, Pt 板为对电极, 得到标准三电极体系。采用 CHI 760E 电化学工作站, 通过 CV(Cyclic Voltammetry, 循环伏安)、GCD(Galvanostatic Charge-Discharge, 恒电流充放电)和 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy, 交流阻抗)测试($0.01\sim 100\text{ kHz}$), 检测工作电极的电化学性能。

比电容(C)由 GCD 曲线按照公式(S1)^[11]计算得到:

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (\text{S1})$$

其中, $I(\text{A})$, $\Delta t(\text{s})$, $m(\text{g})$, $\Delta V(\text{V})$ 分别为放电电流, 放电时间, 活性物质质量, 电压范围。

不同扫描速率下 CV 曲线的阳极/阴极峰值电流(i)与扫描速率(v)之间的关系, 如公式(S2)所示^[12]:

$$i = a \cdot v^b \quad (\text{S2})$$

其中, a 为与电极性质有关的常数, b 为由 $\lg i - \lg v$ 拟合直线斜率确定的动力学指数。当 $b=0.5$ 时, 电化学反应为扩散控制反应; 当 $b=1$ 时, 在电极表面或近表面发生的氧化还原而产生赝电容, 是表面控制反应; 当 $b=0.5\sim 1$ 时, 电荷存储过程由表面电容控制和扩散控制共同作用。

通过公式(S3)可以量化表面控制和扩散控制对总存储电荷的相对贡献^[13]:

$$i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (\text{S3})$$

其中, $i(v)$ 为电流, v 为扫描速率, $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别为表面电容控制和扩散控制。通过绘制 $i(v)$ 和 $v^{1/2}$ 在不同电位下的关系, 根据公式(S3)定义 k_1 和 k_2 , 在较低的扫描速率下精确测定表面电容控制和扩散控制的相对贡献。

采用 NKK (TF40, Nippon Kodoshi Corporation)作为隔膜, 所制电极材料($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$)为正极, 多孔碳(PC)为负极, 制备非对称超级电容器。采用 Neware 电池测试系统评价非对称超级电容器的电化学性能。利用电荷守恒公式(S4)计算电极的质量平衡^[14]:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \Delta V_-}{C_+ \Delta V_+} \quad (\text{S4})$$

式中, m 为电极材料中活性物质的质量(g), C 为电极材料的比电容($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), ΔV 为电极材料的电压范围(V)。下标“+”和“-”分别表示阴极和阳极。

非对称超级电容器比电容由式(1)计算。利用式(S5)和式(S6)分别计算器件的功率密度($P, \text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$)和能量密度($E, \text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[14]。

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (\text{S5})$$

$$E = \frac{C \Delta V^2}{2 \times 3.6} \quad (\text{S6})$$

式中, $C (\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 为非对称超级电容器的比电容, $\Delta V (\text{V})$ 为器件的电压范围, $\Delta t (\text{s})$ 为器件的 GCD 曲线的放电时间。

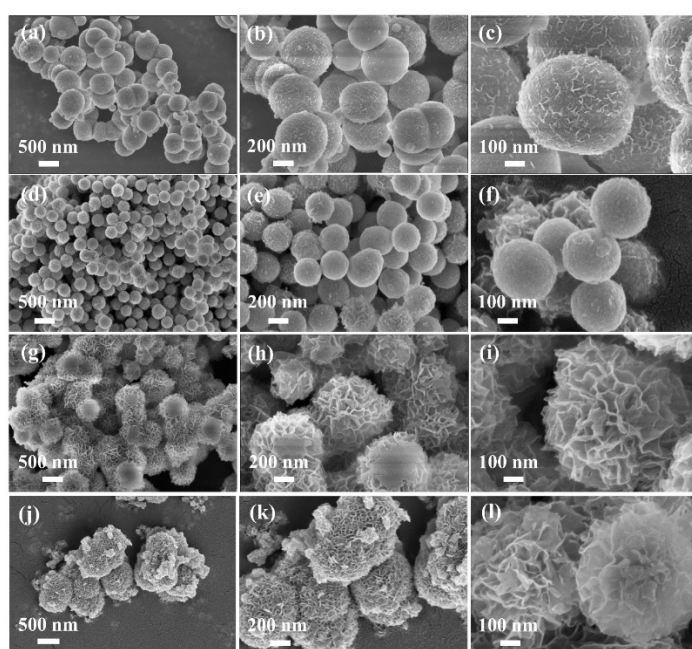


图 S1 (a~c) NiCo-gly, (d~e) NiCo_2O_4 , (g~i) CoNi-gly@Co-MIM 和 (j~l) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 的 SEM 照片

Fig. S1 SEM images of (a~c) NiCo-gly, (d~e) NiCo_2O_4 , (g~i) CoNi-gly@Co-MIM and (j~l) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$

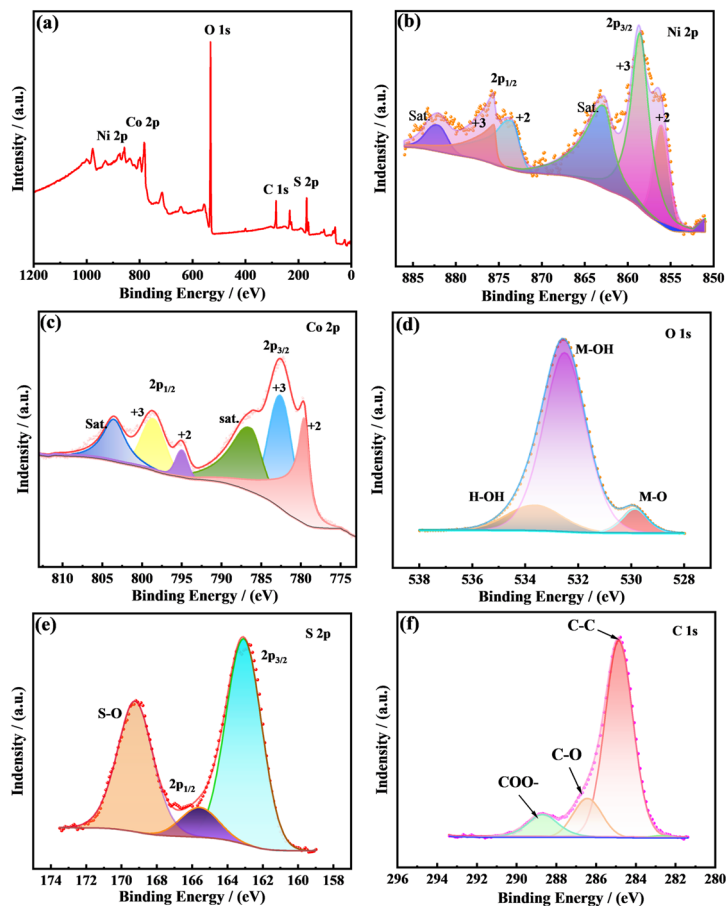


图 S2 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 的(a)XPS 谱图,以及(b) $\text{Ni}2p$, (c) $\text{Co}2p$, (d) $\text{O}1s$, (e) $\text{S}2p$ 高分辨 XPS 谱图

Fig. S2 (a) Survey, (b) $\text{Ni}2p$, (c) $\text{Co}2p$, (d) $\text{O}1s$, (e) $\text{S}2p$ XPS spectra of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$

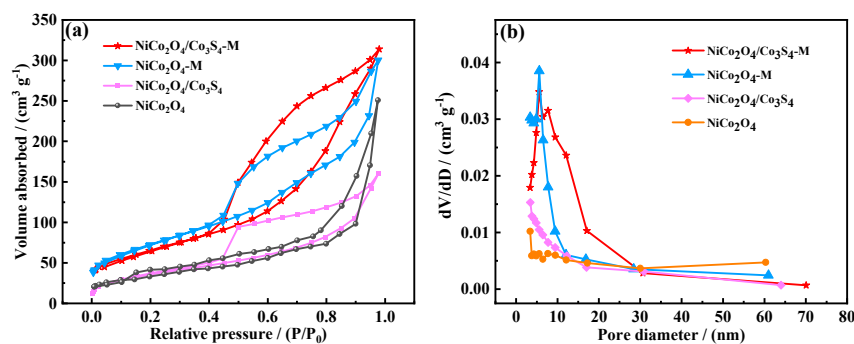


图 S3 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ 和 NiCo_2O_4 样品的(a) N_2 吸附-脱附曲线和(b)孔径分布图

Fig. S3 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distributions of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$ and NiCo_2O_4 samples

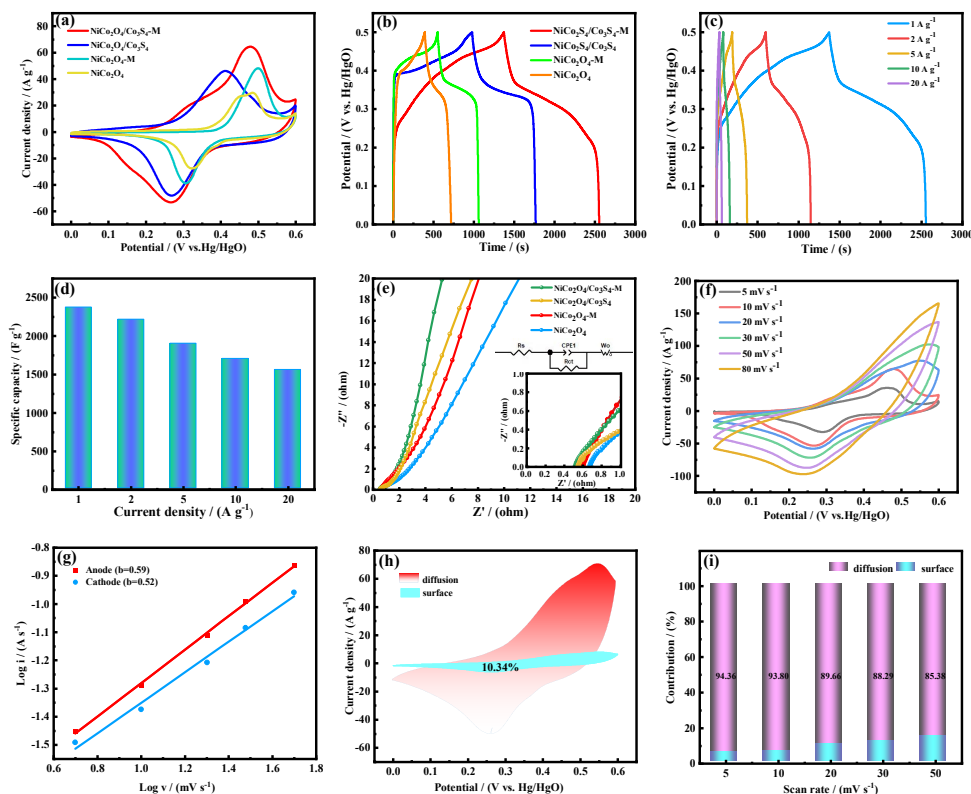


图 S4 三电极体系的电化学性能

Fig. S4 Electrochemical performance of three-electrode systems

(a) CV curves at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and (b) GCD curves at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$, and NiCo_2O_4 ; (c) GCD curves of the $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ electrode at different current densities; (d) Rate capability of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$; (e) Nyquist plots of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$, and NiCo_2O_4 with inset showing magnified view of the high-frequency region; (f) CV curves of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ at $5\text{--}80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (g) Linear relationship between anodic/cathodic peak currents and scan rates for $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$; (h) Proportion of capacitive-controlled and diffusion-controlled contributions in $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (i) Contribution of diffusion-controlled and surface capacitive-controlled processes in $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$ within $5\text{--}50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

表 S1 电极材料的溶液阻抗(R_s)和电荷转移阻抗(R_{ct})Table S1 Solution resistance (R_s) and charge transfer resistance (R_{ct})

Parameter	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4\text{-M}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-M}$	NiCo_2O_4
R_s/Ω	0.51	0.55	0.60	0.68
R_{ct}/Ω	0.34	0.39	0.46	0.54