

# 超级电容器用花状 $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料 制备及其电化学性能研究

温雅琼<sup>1\*</sup>, 黄钰洁<sup>1</sup>, 邢宝岩<sup>2</sup>, 王玉珍<sup>1</sup>

(1. 山西大同大学化学与环境工程学院, 山西 大同 037009;  
2. 山西大同大学碳材料研究所, 山西 大同 037009)

**摘要:**利用微波辅助法快速制备了三维花状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料, 纳米花由小纺锤状纳米粒子相互交错组成。通过电化学法测试了该纳米材料在 6 mol/L KOH 溶液中的电容行为。结果表明, 作为电极材料该纳米材料具备良好的电容性能; 在电流密度为 2 A/g 时比电容量最高达到了 975 F/g; 在功率密度为 400 W/kg 时,  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  电极的能量密度为 21.7 Wh/kg; 当 1 000 圈恒电流充放电循环后, 比电容仍可保持其初始电容的 93.1%。

**关键词:** 超级电容器;  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ; 纳米材料

**中图分类号:** TQ150; O646

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)06-0103-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.022

## Preparation of flower-like $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ nanomaterial for supercapacitors and study on its electrochemical performance

WEN Ya-qiong<sup>1\*</sup>, HUANG Yu-jie<sup>1</sup>, XING Bao-yan<sup>2</sup>, WANG Yu-zhen<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Datong University, Datong 037009, China;  
2. Institute of Carbon Materials Science, Datong University, Datong 037009, China)

**Abstract:** 3D flower-like  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanomaterial is prepared by microwave assisted heating method. It is found that 3D flower-like  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  are composed of small spindle-like nanoparticles intertwined with each other. The pseudo-capacitive properties of this material are evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy in a 6 M KOH solution. The results show that this 3D flower-like  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanomaterial as an electrode material possesses excellent capacitance performance. Its specific capacitance reaches as high as 975  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  at a current density of 2  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ , and it shows an energy density of 21.7  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  at a power density of 400  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ . After 1 000 cycles of constant current charge and discharge, its specific capacitance can still maintain 93.1% of its initial capacitance.

**Key words:** supercapacitors;  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ; nanomaterials

目前, 电化学储能技术是应对能源危机、提供稳定能源供应的重要手段。超级电容器是一种新型储能器件, 具有较传统电容器更高的能量密度及较锂电池更高的功率密度的特征, 已实际应用到各种储能系统中<sup>[1-3]</sup>。过渡金属硫化物作为一种重要的赝电容材料, 其主要过程是利用电解液中的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  进行快速的氧化还原反应或者活性物质的吸附/脱附反应<sup>[4]</sup>。较氧化物具备更高的导电性(约  $10^4$  倍)、更低的带隙能和更好的结构稳定性, 近年来受到越来越多的关注<sup>[5-7]</sup>。由于硫较低的电负性, 代替氧制成硫化物可创造出一个更灵活的结构, 更容易形成混合相或复合物。镍和钴元素具有相近的物理和化学性质, 易形成原子级别混合的镍钴双金属硫化物。2 种金属物种能够提供更加丰富的电化学活性位点, 通常较单一金属具更高的导电率, 提高了其电化学性能和比电容<sup>[8-9]</sup>。

$\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料被认为是一种有应用前景的

储能活性材料<sup>[10-12]</sup>。Kumar 等<sup>[13]</sup>通过甘氨酸协助合成了花瓣状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ , 在 1 A/g 下表现出 675 F/g 的比电容。Chen 等<sup>[14]</sup>在镍泡沫上原位生长虫状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米晶阵列, 在 1 A/g 时的最大比容量为 1 777 F/g, 且 3 000 圈后电容保留比为 88%。Liang 等<sup>[15]</sup>开发了纳米  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  中空球材料, 在 1 A/g 时的比电容为 756 F/g。Xiao 等<sup>[16]</sup>开发了一种在碳纤维纸上原位制备  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米管阵列的方法, 该纳米管阵列电极在 4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时电容量为 397  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 。Yan 等控制合成了三维银耳形貌的  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料, 且在 1 A/g 时具备 1 410.7 F/g 的高比电容<sup>[17]</sup>。

但双金属硫化物制备过程中容易团聚, 从而使材料的比表面积降低, 导致电解液与活性位点不能充分接触, 对电容性质造成影响。针对这一问题, 构建多孔状三维结构材料是可行的解决方案。这种多孔状三维结构不仅可以保证电解质与活性位点更容

收稿日期: 2020-02-04; 修回日期: 2020-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(21073113); 大同市科技攻关项目(2018015); 山西大同大学大学生创新创业训练项目(XDC2017247)

作者简介: 温雅琼(1983-), 女, 博士, 副教授, 主要从事超级电容器电极材料研究, 通讯联系人, 0352-7624721, B070587@163.com。

易接触,提高传质和电子转移速率,且可以使材料分散性好、不易团聚、提高比表面积。笔者采用微波辅助加热法制备  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料。微波合成过程加热快速、均匀、穿透剪度高,可提高反应速率及选择性,大大缩短反应时间<sup>[18-19]</sup>。所制得的  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料呈三维花状,具有多孔结构。纳米花由小纺锤状纳米粒子相互交错组成。并用循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗(EIS)对其电化学性能进行了测试。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸镍、硝酸钴、氢氧化钾、柠檬酸、硫代乙酰胺、无水乙醇、乙二醇、*N*-甲基吡咯烷酮、丙酮,均为分析纯;乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、泡沫镍(1.7 mm, A4),均为电池级;溶液均采用二次水配置。

XH-MC-1 微波炉;MAIA3 TESCAN 高分辨率扫描电镜;Oxford X-act 能谱仪;Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪;CHI 660E 电化学工作站。

### 1.2 材料制备

通过微波辅助加热合成法合成三维花状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料。具体操作过程如下:将 2.5 mmol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol 柠檬酸、15 mmol 硫代乙酰胺溶于 50 mL 乙二醇。搅拌 30 min 溶解后,将该溶液置于微波炉内,在 700 W、190℃ 的条件下微波反应 5 min,溶液中有黑色沉淀产生。冷却至室温后,转速 4 000 r/min 离心分离 15 min 得混悬液。所得产物用二次水和无水乙醇分别洗涤 3 次,然后 60℃ 干燥 24 h,得到黑色固体粉末即为  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料。

### 1.3 电化学测试

$\text{NiCo}_2\text{S}_4$  电极的制备过程如下:将泡沫镍(1 cm×2 cm)依次置于稀盐酸(0.01 mol/L)、丙酮、二次水以及无水乙醇中各超声清洗 10 min 后烘干备用。按质量比为 8:1:1 称取  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料、乙炔黑和 PVDF,于玛瑙研钵中滴加一定体积的 *N*-甲基吡咯烷酮,充分研磨并调制成糊状,均匀涂覆于泡沫镍表面(控制涂覆面积 1 cm×1 cm),然后将电极置于 60℃ 烘箱中干燥 24 h。待泡沫镍表面涂覆层干燥后,在 10 MPa 压力下恒压 30 s 制得电极片。

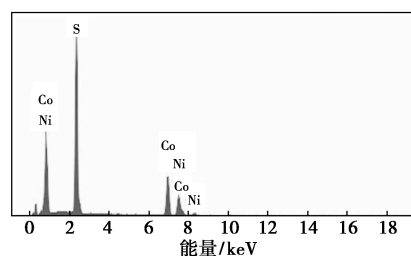
采用三电极体系测试  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  材料的电化学性能,其中所制  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  电极为工作电极,1 cm×1 cm 的铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,

6 mol/L KOH 为电解液。CV、GCD 和 EIS 测试均在 CHI 660E 电化学工作站上进行。

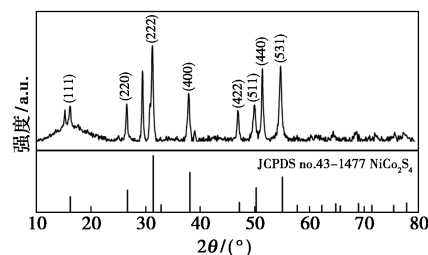
## 2 结果与讨论

### 2.1 材料物性表征

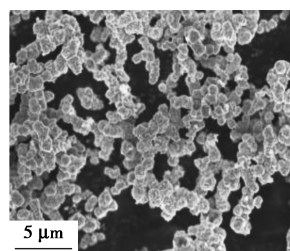
为确定  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  材料的化学成分,对其进行 EDS 能谱表征,结果如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可知,样品所含元素为 Ni、Co、S,无其他元素。其中, S、Co、Ni 元素的质量分数分别为 44.08%、35.09%、20.83%,原子质量分数为 59.13%、25.61%、15.26%。由原子质量分数发现  $w(\text{Ni}) : w(\text{Co}) : w(\text{S}) \approx 1 : 2 : 4$ ,与  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  理论元素计算比非常接近,所以制备获得的材料为  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 。为了进一步确



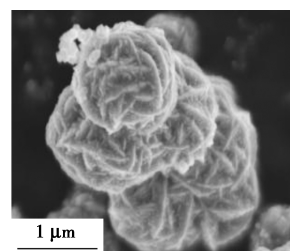
(a)  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  三维花状纳米材料的 EDS 能谱图



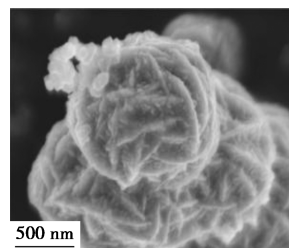
(b)  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  三维花状纳米材料的 XRD 谱图



(c) 10 k 倍



(d) 50 k 倍



(e) 100 k 倍

(c~e)  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  三维花状纳米材料的 SEM 图

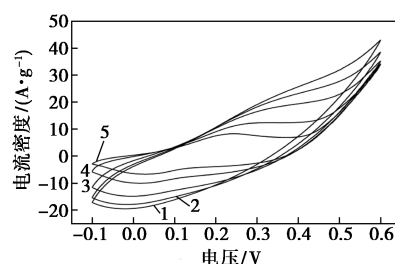
图 1  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  三维花状纳米材料的物性表征

认材料的化学成分,进行 XRD 表征,结果如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知,样品在  $2\theta$  为 16.3、26.7、32.9、38.2、47.2、50.3、55.1、57.8° 出现明显的衍射峰,与 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 (111)、(220)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(531) 晶面的标准图谱出峰位置保持一致(JCPDS no.43-1477)。证明该条件下成功获得了 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料。

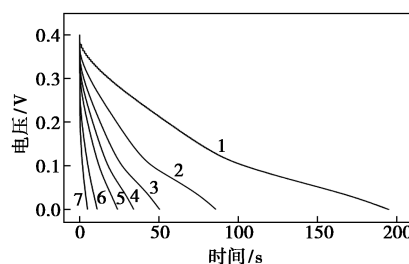
NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料在不同放大倍数下的 SEM 图如图 1(c)~图 1(e) 所示。由图 1(c)~图 1(e) 可以看出,NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 粒径约 1.25  $\mu\text{m}$ ,呈三维花状,具有多孔结构。纳米花由小的纺锤状纳米粒子(100~200 nm)相互交错组成。这样的结构可以充分发挥其高比表面积优势,电解质与活性位点更容易接触,给电子传输提供了有利的通道。且可以使材料分散性好,不易团聚,具有优异的电化学性能。

## 2.2 电化学分析

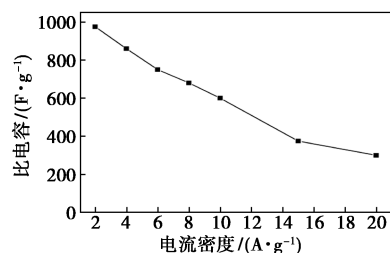
花状 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米材料在不同扫速下的 CV 曲线如图 2(a) 所示。由图 2(a) 中可以看出,在大约 0.23 V 出现氧化峰,0.03 V 左右出现还原峰,表明存在电极氧化还原反应,说明所制备的 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极具有赝电容特性。氧化还原反应主要归因于 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> 的可逆转化过程<sup>[20-21]</sup>。随着扫速的增加,氧化还原峰电流也增加,且氧化峰和还原峰峰电位分别向正方向和负方向偏移。表明在电活性物质与电解质之间发生了快速可逆的法拉第反应。但随着扫速的增加,比电容有所下降,这主要是由于在高扫速下电极反应较快,电解质从固/液界面扩散到电极材料内部的速度不足以满足电极材料的电化学反应,活性物质不能完全参与反应造成的。NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极在不同电流密度时的 GCD 曲线如所图 2(b) 示,电压扫描窗口为 0~0.4 V。由图 2(b) 中可以看出,随着电流密度的增加放电时间减小。GCD 曲线有两段电位下降区,可以获得与 CV 曲线一致的结果,说明 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极具有赝电容特性,其相应的比电容如图 2(c) 所示。由图 2(c) 可知,NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极在 2、4、6、8、10、15、20 A/g 的电流密度下比电容分别为 975、860、750、680、600、375、300 F/g。比电容均随着电流密度的增加而降低,这是由于在高电流密度时,充放电只能够在部分电极表面进行,活性物质利用率降低,导致得到的比电容下降。电流密度为 20 A/g 时的电容保持率是 2 A/g 时的 31%,显示了优良的倍率性能。以相同方法获得的 CoS 电极作对比,可见在相同的电流密度下表现更低的比电容值(374、370、345、300、275、225、200 F/g)。表



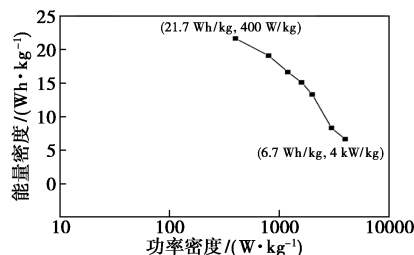
1—40 mV/s;2—30 mV/s;3—20 mV/s;4—10 mV/s;5—5 mV/s  
(a) 三维纳米花 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料电极在 6 mol/L KOH 中  
不同扫速下的 CV 图



1—2 A/g;2—4 A/g;3—6 A/g;4—8 A/g;5—10 A/g;  
6—15 A/g;7—20 A/g  
(b) 不同电流密度下三维纳米花 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料电极  
在 6 mol/L KOH 中的 GCD 图



(c) 三维纳米花 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料电极在 6 mol/L KOH 中  
不同扫速下相应的比电容



(d) 三维纳米花 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料电极在 6 mol/L KOH 中  
不同扫速下相应的 Ragone 图

图 2 花状 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米材料的电化学性能分析

明 2 种金属物种能够提供更加丰富的电化学活性位点,提高其电化学性能。通过 GCD 曲线可以得到相应的 Ragone 图,如图 2(d) 所示。按照式  $E=1/2CV^2$  和  $P=E/t$  分别计算能量密度  $E$  和功率密度  $P$ 。在功率密度为 400 W/kg 时,NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极的能量密度为 21.7 Wh/kg;而在高功率密度 4 000 W/kg 时,能

量密度仍可保持 6.7 Wh/kg。表明制备的花状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料可作为储能材料。

将  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  电极于 0~0.4 V 电位窗口、40 A/g 电流密度下进行 1 000 圈的连续 GCD 测试表征其电化学稳定性,结果如图 3(a)所示。由图 3(a)可以看出,在循环的前 400 圈,电极的比电容波动很小,仍可保持初始比电容值的 98%,420 圈比电容波动较大,比电容不断下降,1 000 圈时比电容为初始值的 93.1%,说明  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  电极具有很好的电化学稳定性。另外,该材料电极的交流阻抗谱图如图 3(b)所示,测试电压为开路电压,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,扰动电压振幅为 5 mV。在高频区,与横轴的交点表示等效串联电阻(ESR),由图 3(b)可知, $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  修饰电极的 ESR 仅为 0.61  $\Omega$ ,表明活性材料与集流体之间的接触电阻很小。在高频区,曲线半圆部分的半径代表电荷转移电阻( $R_{ct}$ ),100 圈活化后,半圆半径减小,说明活化后电荷转移加快,电阻减小。而低频区,直线的斜率表示反应过程中的扩散电阻,阻抗曲线与横轴夹角明显大于  $45^\circ$ ,说明快速的离子传输路径和界面接触性。活化后,直线的斜率明显增加,Warburg 阻抗更小。

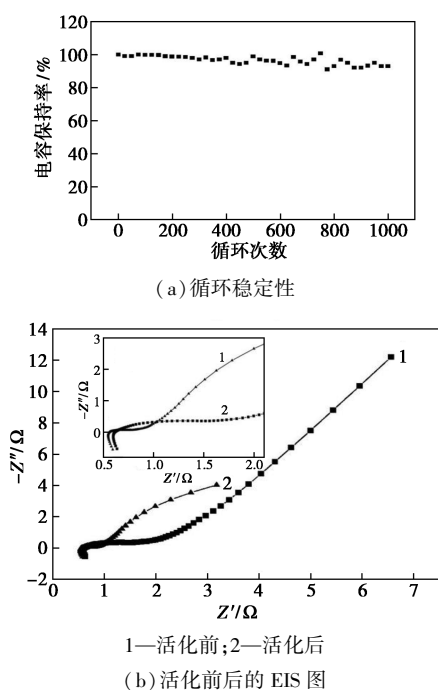


图 3  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  电极的循环稳定性和活化前后的 EIS 图

### 3 结论

利用微波辅助加热法简单快速制备了三维花状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料,具有多孔结构,纳米花由小纺锤

状纳米粒子相互交错组成。这种多孔状的三维结构不仅可以保证电解质与活性位点更容易接触,提高传质和电子转移速率,且可以使材料分散性好、不易团聚,提高了比表面积。在 6 mo/L KOH 电解液下,当电流密度为 2 A/g 时,最高比电容为 975 F/g。与相同方法制备的单金属硫化物 CoS 相比,电容性能更佳,表明 2 种金属物种能够提供更加丰富的电化学活性位点。且当恒电流充放电循环 1 000 圈后,比电容仍可保持初始电容的 93.1%,三维花状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  纳米材料电极具有很好的电化学稳定性。

### 参考文献

- [1] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 1597-1614.
- [2] Wang Y, Su S, Cai L, et al. Monolithic integration of all-in-one supercapacitor for 3D electronics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9: 1900037.
- [3] Lukatskaya M R, Dunn B, Gogotsi Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12647.
- [4] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 1-12.
- [5] Huang Y, Shi T, Zhong Y, et al. Graphene-quantum-dots induced  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  with hierarchical-like hollow nanostructure for supercapacitors with enhanced electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 45-54.
- [6] Mohamed S G, Hussain I, Shim J J. One-step synthesis of hollow  $\text{C-NiCo}_2\text{S}_4$  nanostructures for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 1-3.
- [7] Feng J, Sun X, Wu C, et al. Metallic few-layered VS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets: High two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(44): 17832-17838.
- [8] Cai D, Wang D, Wang C, et al. Construction of desirable  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanotube arrays on nickel foam substrate for pseudocapacitors with enhanced performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 35-41.
- [9] He T, Wang S, Lu F, et al. Controllable synthesis of hierarchical  $\text{NiCo}_2\text{S}_4@ \text{Ni}_3\text{S}_2$  core-shell nanotube arrays with excellent electrochemical performance for aqueous asymmetric supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 97352-97362.
- [10] Wang M, Ma J, Guan X, et al. A novel  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrochemical sensor based on  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  functionalized reduced graphene oxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 827-833.
- [11] Yu D J, Yuan Y F, Zhang D, et al. Nickel cobalt sulfide nanotube array on nickel foam as anode material for advanced lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 198: 280-286.

(下转第 113 页)

- drate Polymers, 2016, 147(8):60-68.
- [8] 马修钰, 王建清, 王玉峰, 等. 聚乳酸/淀粉发泡片材的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):13-17.
- [9] Rodriguez M A, Simoes R D, Roman S, *et al.* Foaming of EVA/starch blends: Characterization of the structure, physical properties, and biodegradability[J]. Polymer Engineering and Science, 2012, 52(1):62-70.
- [10] Chen L, Wang Y F, Yu L, *et al.* Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions [J]. Starch/Stärke, 2013, 65(1/2):48-60.
- [11] 林川, 罗仁勇, 陈远文, 等. 淀粉基可降解材料研究现状[J]. 农产品加工, 2019, (8):78-80.
- [12] 丁亚会, 丛萍, 龙怀玉. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料负压渗水材料的改性与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6):105-112.
- [13] Cui J F, Li F Y, Li J Y, *et al.* Effects of magnesium hydroxide on the properties of starch/plant fiber composites with foam structure[J]. RSC Advances, 2019, 9:17405-17413.
- [14] Mendes J F, Paschoalin R T, Carmona V B, *et al.* Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion [J]. Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2016, 137:452-458.
- [15] Vargas-Torres A, Palma-Rodriguez H M, Berrios J D J, *et al.* Biodegradable baked foam made with chayotextle starch mixed with plantain flour and wood fiber: ARTICLE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(48):45565.
- [16] Wang Y, Su Q, Wang H, *et al.* Molded environment-friendly flame-retardant foaming material with high strength based on corn starch modified by crosslinking and grafting [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 136(11):47193.
- [17] 赵博文, 赵志伟, 薄灵丹, 等. PVAL/改性淀粉复合发泡材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2017, (10):103-107.
- [18] 李静, 崔永岩, 张学盈, 等. 发泡工艺技术对淀粉发泡的影响[J]. 塑料, 2015, 44(3):103-105.
- [19] Nonhlanhla M, Yahya C, Pradeep K, *et al.* A review of the chemical modification techniques of starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157:1226-1236.
- [20] Nazli, Zill-i-Huma, Khalid Mahmood, *et al.* A review on versatile applications of blends and composites of pullulan with natural and synthetic polymers [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2018, 120:603-632.
- [21] Tabasum S, Younas M, Zaeem M A, *et al.* A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 122:969-996.
- [22] Manuel M A J, Yaiza B G, Rosell C M, *et al.* Quantifying the surface properties of enzymatically-made porous starches by using a surface energy analyzer [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 200:543-551.
- [23] Gnana P D, Li J S, Chen G B, *et al.* Prediction of swelling behavior of crosslinked maize starch suspensions [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199:331-340.
- [24] Frida, Iselau, Krister, *et al.* Surface treatment by hydrophobic particles: Influence of starch and ionic strength [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5:6107-6115. ■

(上接第106页)

- [12] Yang Z, Zhu X, Wang K, *et al.* Preparation of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> flaky arrays on Ni foam as binder-free supercapacitor electrode [J]. Applied Surface Science, 2015, 347:690-695.
- [13] Kumar M S, Bhagavath N, Batabyal S K, *et al.* Glycine-assisted hydrothermal synthesis of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> as an active electrode material for supercapacitors [J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2019, 4:376-380.
- [14] Chen X, Chen D, Cuo X, *et al.* Facile growth of caterpillar-like NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocrystal arrays on nickel foam for high-performance supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 9:18774-18781.
- [15] Liang K, He W, Deng X, *et al.* Controlled synthesis of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hollow spheres as high-performance electrode materials for supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 735:1395-1401.
- [16] Xiao J, Wan L, Yang S, *et al.* Design hierarchical electrodes with highly conductive NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanotube Arrays grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors [J]. Nano Letter, 2014, 14:831-838.
- [17] Yan T, Li R, Li Z. Facile construction of three-dimensional NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with tremella-like morphology for high-performance supercapacitors [J]. Materials Letters, 2016, 167:234-237.
- [18] Cao C Y, Guo W, Cui Z M, *et al.* Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike NiO hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:3204-3209.
- [19] Huang Z, Zhang H, Chen Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of functionalized graphene on Ni foam as electrodes for supercapacitor application [J]. Electrochimica Acta, 2013, 108:421-428.
- [20] Pu J, Wang T, Wang H, *et al.* Direct growth of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanotube arrays on nickel foam as high-performance binder-free electrodes for supercapacitors [J]. Cheminform, 2014, 79:577-583.
- [21] Kong W, Lu C, Zhang W, *et al.* Homogeneous core-shell NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanostructures supported on nickel foam for supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3:12452-12460. ■