

一次电沉积法制备 NiCoSe_2 电极材料及其性能研究

王禹博,王在辉,杨家星,唐立丹*,王冰,齐锦刚
(辽宁工业大学材料科学与工程学院,辽宁锦州121000)

摘要:通过一次电沉积法制备 NiCoSe_2 电极材料,系统研究了反应物浓度对其晶体结构、微观形貌及电化学性能的影响。结果表明: NiCoSe_2 样品呈纳米球聚集的带状结构,具备较高比表面积。以该 NiCoSe_2 材料为正极,组装的 NCS2 混合型超级电容器在 1 A/g 电流密度下比电容为 171.8 F/g,循环 3 000 次后电容保持率为 86%,表现出良好的电化学性能和循环稳定性。

关键词:一次电沉积; NiCoSe_2 电极材料;反应物浓度;电化学性能;超级电容器

中图分类号:TM53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.029

Preparation of NiCoSe_2 electrode material by one-step electrodeposition and its performance study

WANG Yu-bo, WANG Zai-hui, YANG Jia-xing, TANG Li-dan*, WANG Bing, QI Jin-gang
(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121000, China)

Abstract: NiCoSe_2 electrode materials were prepared via a one-step electrodeposition method, and the effects of reactant concentration on their crystal structure, microstructure, and electrochemical performance were systematically investigated. The results show that the NiCoSe_2 samples exhibit a ribbon-like structure composed of aggregated nanospheres, providing a high specific surface area. Using this NiCoSe_2 material as the positive electrode, the assembled NCS2 hybrid supercapacitor delivers a specific capacitance of 171.8 F/g at a current density of 1 A/g and retains 86% of its capacitance after 3 000 cycles, demonstrating good electrochemical performance and cycling stability.

Key words: one-step electrodeposition; NiCoSe_2 electrode material; reactant concentration; electrochemical performance; supercapacitor

随着便携式电子设备的广泛普及,对储能装置的需求不断增加^[1-3]。超级电容器作为一种绿色储能装置,受到了广泛关注^[4-6]。电极材料作为超级电容器最重要的组成部分之一,已成为众多研究的焦点^[7-9]。过渡金属化合物因其丰富的原材料资源和简单的生产方法,成为较受欢迎的电极材料之一^[10-12]。其中,硒化物由于硒比硫和氧具有更小的电负性和更好的导电性而表现出更优异的储能性能。然而,单金属硒化物由于其有限的氧化还原反应,难以达到理想的电化学性能。

通过双金属元素之间的协同效应来提高电极材料的储能性能是一种可行的对策。其中镍和钴元素表现出优异的协同效应^[13-15]。Li 等^[16]采用两步水热法在钛丝上合成了 NiCo_2Se_4 纳米片,实现了 461 F/g 的高比电容和 93% 的容量保持率。Wang 等^[17]通过两步水热法制备了 $\text{NiCo}_{2.1}\text{Se}_{3.3}/\text{GO}/\text{NF}$ 获得了

742.4 F/g 的比电容和 83.8% 的容量保持率。Wu 等^[18]采用两步法在镍泡沫上制备的 $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_{0.85}\text{Se}$ 纳米片阵列展现出优异的比容量和出色的循环稳定性。然而,大多数制备方案都涉及 2 个或更多步骤。电沉积是一种简单且快速的原位合成方法,但关于 NiCoSe_2 电极材料的电沉积研究相对较少。因此,通过一次电沉积法制备高比容量的 NiCoSe_2 电极材料仍然是一个巨大的挑战。

本文以泡沫镍为集流体,采用三电极体系一次电沉积法制备 NiCoSe_2 正极材料。首先优化电沉积参数,随后调控反应物浓度,研究其对材料晶体结构、微观形貌及电化学性能的影响。

1 仪器与试剂

电子天平(JJ124BC),常熟市双杰测试仪器厂生产;磁力加热搅拌器(HJ-2),金坛市城东新瑞仪

收稿日期:2025-11-24;修回日期:2026-07-02

基金项目:2024 辽宁省教育厅基础研究资金(LJZZ212410154023)

作者简介:王禹博(2000-),男,硕士生,研究方向为新型功能材料与器件的设计及应用,1361777376@qq.com;唐立丹(1979-),女,博士,教授,硕士生导师,研究方向为超级电容器正极材料,通讯联系人,eltangld@lnut.edu.cn。

器厂生产;真空干燥箱(DZF-6020),上海博讯实业有限公司生产;电化学工作站(CHI760E),上海辰华生产;X射线衍射仪(D/max-2500),日本理学生产;场发射扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 500),卡尔蔡司(上海)管理有限公司生产。

氯化镍(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、氯化钴(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、二氧化硒(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)、氢氧化钾(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)、无水氯化锂(分析纯,上海捷世凯生物科技有限公司)、活性炭(电池级,山东华炭环保科技有限公司)、聚四氟乙烯粘结剂(电池级,太原市迎泽区力之源电池销售)、乙炔黑(电池级,焦作市和兴化学工业有限公司)、无水乙醇(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)。

2 实验方法

将泡沫镍裁剪为 $10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ (其中 $10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 作为电极夹接触区域,不负载活性物质)。称取 120 mg LiCl 溶于 20 mL 去离子水中作为基础电解液。向其中依次加入 0.2 mmol NiCl_2 、 0.2 mmol CoCl_2 、 0.4 mmol SeO_2 , 搅拌 15 min 。制得 NiCoSe_2 基超级电容器阳极。采用三电极体系进行循环伏安电沉积:泡沫镍为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 为参比电极。设定电压窗口为 $-1.6 \sim 0\text{ V}$,扫描速率 5 mV/s ,循环 5 次。电沉积完成后,用去离子水和无水乙醇依次冲洗电极,去除附着不牢的活性物质。将电极在 60°C 真空烘干箱中烘干 6 h ,得到 NiCoSe_2 活性材料超级电容器正极。制备的样品作为正极用于超级电容器组装,并系统地命名为 NCS//AC, P-NCS//AC, PE-P-NCS//AC。

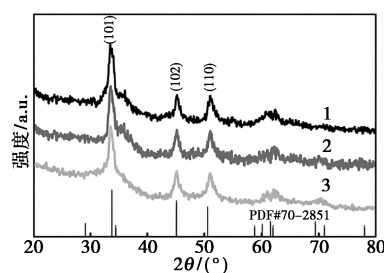
电沉积制备 NiCoSe_2 电极材料过程中溶液中反应物浓度是影响反应是否可以进行、反应速度、以及晶体成核和生长的重要参数,使用 3 组不同浓度制备 NiCoSe_2 电极材料。氯化镍、氯化钴浓度为 $7.5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 、二氧化硒浓度为 $1.5 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时所制备试样命名 NCS1;氯化镍、氯化钴浓度为 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 、二氧化硒浓度为 $2 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时所制备试样命名 NCS2;氯化镍、氯化钴浓度为 $1.25 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 、二氧化硒浓度为 $2.5 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ 时所制备试样命名 NCS3。NCS1、NCS2、NCS3 分别对应器件 NCS1//AC、NCS2//AC、NCS3//AC;以最优 NCS2 为基底改性得到 ACP-NCS、PE-P-NCS,对应器件 ACP-NCS//AC、PE-P-NCS//AC,全部器件负极均

为活性炭。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为改变氯化镍、氯化钴和二氧化硒浓度所制备的镍钴双金属硒化物的 X 射线衍射图谱。在图中 3 组不同浓度对应的试样的 XRD 图谱都可以和 NiCoSe_2 (JCPDS 标准卡号 70—2851) 的标准衍射谱吻合,谱中位于 $2\theta = 33.8^\circ$ 、 45.4° 、 51.8° 的 3 处强峰分别对应于 NiCoSe_2 的 (101)、(102)、(110) 晶面衍射峰,这说明 3 组不同浓度的溶液使用电沉积法都可以在泡沫镍上生成 NiCoSe_2 活性物质,且没有杂峰,产物纯净。

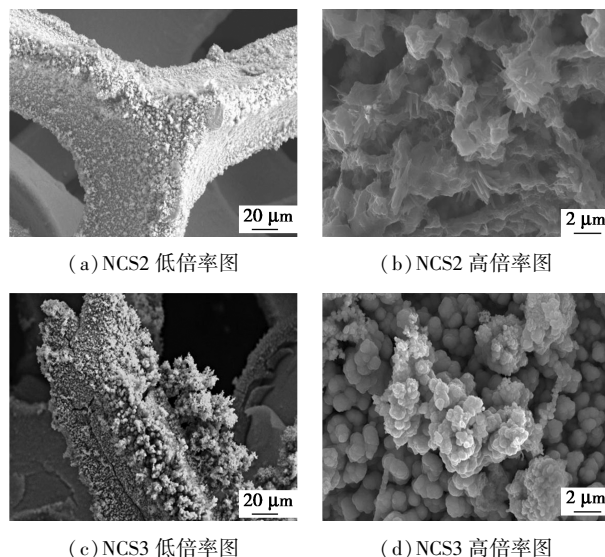


1—NCS1; 2—NCS2; 3—NCS3

图 1 不同反应物浓度所制备试样的 XRD 图谱

3.2 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)分析

图 2 是使用不同反应物浓度的溶液所制备的 NiCoSe_2 超级电容器阳极材料的 FE-SEM 图。



(c) NCS3 低倍率图

(d) NCS3 高倍率图

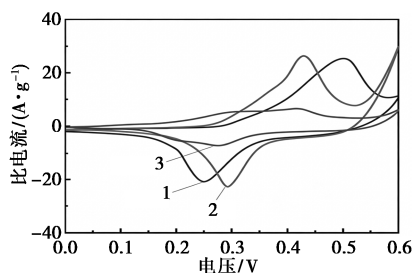
图 2 不同反应物浓度下制备的 NiCoSe_2 的 FE-SEM 图

SEM 结果显示, NCS2 和 NCS3 样品间的显著形貌差异揭示了反应物浓度在控制材料结构中的关键作用。如图 2(a) 所示, NCS2 样品在泡沫镍基底上

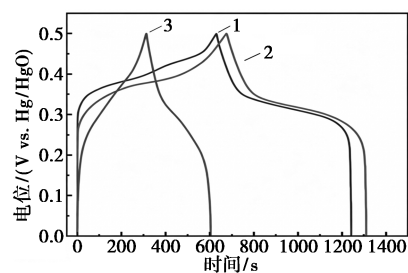
呈现活性材料的均匀分布,具有优异的黏附性且无明显脱落区域。图 2(b) 中的高倍率图像显示出由相互连接的纳米球(直径 $100 \sim 200 \text{ nm}$)构成的独特带状结构,形成丰富的介孔通道,促进电解液渗透并增强电化学活性表面积。这种分级结构为电子传导和离子传输提供了最佳路径,有助于 NCS2 优异的电化学性能($1\,258 \text{ F/g}$)。相比之下,图 2(c) 显示 NCS3 样品存在明显的过度生长现象,特别是在泡沫镍纤维边缘,导致材料分布不均匀,在充放电循环过程中可能产生结构不稳定性。对应的高倍率图像[图 2(d)]显示密集堆积的纳米球,颗粒间间距有限,导致比表面积降低和电解液可及性受限。这种致密形貌限制了活性位点的电化学利用,解释了 NCS3 相较于优化的 NCS2 样品性能较差的原因,突出了精确浓度控制在实现高性能超级电容器应用所需纳米结构中的重要性。

3.3 电化学性能分析

为系统评估反应物浓度对 NiCoSe_2 电极材料电化学性能的影响,进行了综合的电化学表征。图 3(a) 展示了不同浓度条件下制备的 NiCoSe_2 电极在 5 mV/s 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线。CV 曲线的积分面积直接反映了电极材料的电荷存储能力,其中 NCS2 和 NCS1 表现出相近的曲线面积,而 NCS3 的面积显著减小,表明其比电容最低。值得注意的是,尽管 NCS1 和 NCS2 的比电容相近,但 NCS2



(a) 不同浓度试样的 CV 对比图



(b) 不同浓度试样的 GCD 对比图

1—NCS1; 2—NCS2; 3—NCS3

图 3 不同反应物浓度下制备的 NiCoSe_2 的 CV 曲线和 GCD 曲线

展现出更小的氧化还原峰电位分离 ($\Delta E \approx 60 \sim 70 \text{ mV}$), 相比 NCS1 ($\Delta E \approx 100 \text{ mV}$) 表现出显著改善的电化学可逆性, 这对于实际应用中的能量效率至关重要。恒电流充放电测试[图 3(b)]进一步验证了上述结果。在 1 A/g 的电流密度下, NCS2 电极展现出最长的放电时间 (800 s), 对应的比电容高达 $1\,258 \text{ F/g}$, 明显优于 NCS1 ($1\,050 \text{ F/g}$) 和 NCS3 (650 F/g)。此外, NCS2 的充放电曲线呈现出良好的对称性和明显的电压平台, 库伦效率达到 95% , 表明其优异的电化学可逆性和稳定性。

电化学阻抗谱(图 4)从动力学角度揭示了性能差异的本质。在高频区, NCS2 表现出最小的半圆直径, 对应的电荷转移电阻 ($R_{ct} \approx 0.3 \, \Omega$) 显著低于 NCS1 ($1.2 \, \Omega$) 和 NCS3 ($0.5 \, \Omega$), 表明其具有最快的法拉第反应动力学。同时, NCS2 在实轴上的截距最小 ($R_s \approx 0.5 \, \Omega$), 反映出最低的溶液电阻和接触电阻。在低频区, NCS2 的 Warburg 阻抗呈现接近垂直的直线, 表明近乎理想的电容行为和优异的离子扩散特性。这些结果共同证实, 适中的反应物浓度(NCS2 条件)有利于构建具有优化的电子/离子传输通道和丰富电化学活性位点的 NiCoSe_2 电极材料, 从而实现卓越的超级电容器性能。

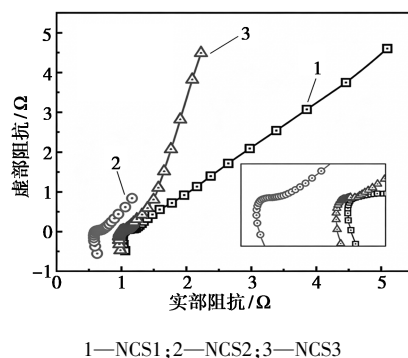


图 4 不同反应物浓度下制备的 NiCoSe_2 的交流阻抗图(EIS)

3.4 混合型超级电容器性能分析

图 5 为组装混合型超级电容器的循环伏安(CV)曲线。如图 5(a) 所示, 3 种超级电容器在 50 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线均呈现明显的氧化还原峰对, 这表明电极材料在充放电过程中发生了赝电容性法拉第反应。在 $0 \sim 1.6 \text{ V}$ 的工作电压窗口内, PE-P-NCS//AC 表现出最大的 CV 曲线包围面积, 这直接证明其比电容性能显著优于 P-NCS//AC 和 NCS//AC。氧化峰和还原峰的出现归因于电极材料中活性位点的可逆氧化还原过程, 该法拉第过程与双电层电容的协同贡献使得 PE-P-NCS//

AC 展现出卓越的电荷存储能力。图 5(b) 展示了 PE-P-NCS//AC 在不同扫描速率 (5~50 mV/s) 下的 CV 曲线演变规律。值得注意的是,随着扫描速率的提高, CV 曲线形状保持高度一致性,氧化还原峰位置未发生明显偏移,仅峰电流密度随扫描速率增加而相应增大。这一现象充分表明该混合超级电容器具有优异的倍率性能和快速的离子/电子传输动力学特征,即使在高功率密度输出条件下仍能维持良好的电化学可逆性和稳定性,这对实际应用中的快速充放电具有重要意义。

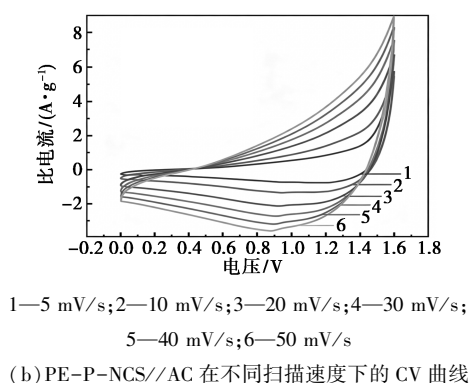
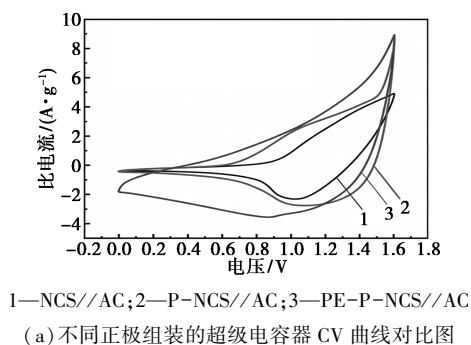


图 5 混合型超级电容器的 CV 曲线图

3.5 混合型超级电容器的充放电测试

图 6 为组装混合型超级电容器的恒流充放电 (GCD) 曲线。如图 6(a) 所示,在 1 A/g 电流密度下,3 种超级电容器的充放电曲线呈现出明显差异。PE-P-NCS//AC 表现出最长的放电平台 (150 s),而 P-NCS//AC 和 NCS//AC 的放电时间相对较短 (分别约 100 s 和 90 s),这种差异直观地反映了不同电极材料的电荷存储容量差异。计算得到的比电容值进一步证实了这一结论:PE-P-NCS//AC、P-NCS//AC 和 NCS//AC 的比电容分别为 171.8、102.8、90.6 F/g。值得注意的是,3 种器件的库伦效率 (放电容量/充电容量) 分别为 87.6%、85.5% 和 61.7%,PE-P-NCS//AC 展现出最高的充放电可逆性,这表明 P 掺杂结合聚乙二醇 (PE) 处理能够有效

抑制不可逆副反应,提升电极材料的电化学稳定性。图 6(b) 展示了 PE-P-NCS//AC 在不同电流密度 (1~10 A/g) 下的 GCD 曲线演变规律。随着电流密度的增加,放电时间逐渐缩短,对应的比电容依次为 171.8、171.6、148.2、129.0、117.5、104.0、92.5 F/g。在 1~2 A/g 范围内,比电容基本保持不变,表明在低中等电流密度下活性位点能够被充分利用。当电流密度提升至 10 A/g 时,器件仍能保持初始容量的 53.8%,显示出可接受的倍率性能。这种高电流密度下的容量衰减主要源于:电解质离子的扩散速率无法匹配快速的电子传输,导致浓差极化加剧;部分内部活性位点在短时间内无法被有效接触。尽管如此,该器件在高功率输出条件下仍维持了合理的能量输出能力,表明其在实际应用中具有良好的功率特性和动态响应能力。

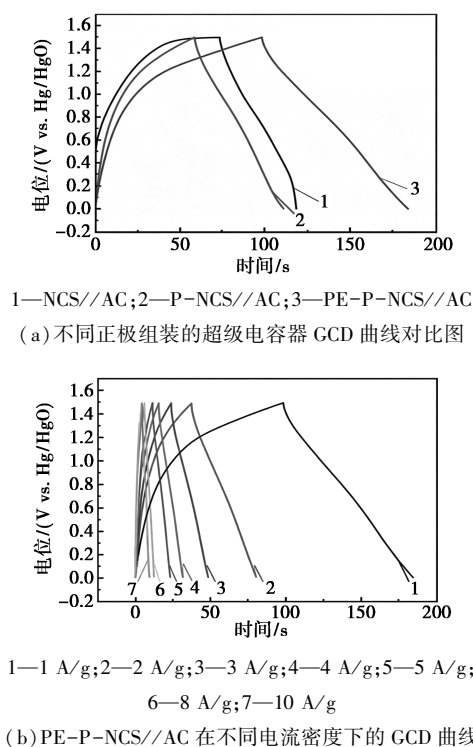
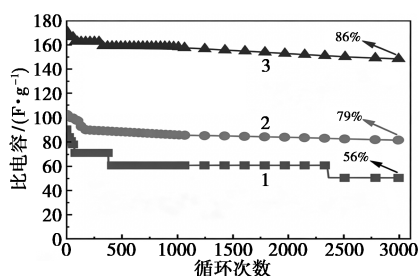


图 6 混合型超级电容器的 GCD 曲线图

3.6 超级电容器的循环测试

图 7 展示了 3 种混合超级电容器 (NCS//AC、P-NCS//AC 和 PE-P-NCS//AC) 在 1 A/g 电流密度下经过 3 000 次充放电循环的比电容保持率变化曲线。从循环稳定性测试结果可以观察到,3 种器件表现出明显不同的容量衰减行为。NCS//AC 器件的比电容呈现多阶段衰减特征:初始阶段快速下降后趋于稳定,随后在多个节点出现突降现象。这种阶梯式衰减可归因于充放电过程中电极材料的体

积膨胀效应,导致活性物质在特定循环阶段发生局部脱落。经过 3 000 次循环后,其电容保持率仅为 56%,表明该电极材料的结构稳定性有待改善。相比之下,P-NCS//AC 和 PE-P-NCS//AC 器件展现出显著优异的循环稳定性。两者均在前 200 次循环内经历初始容量衰减,随后进入稳定的缓慢衰减阶段。经过 3 000 次充放电循环后,P-NCS//AC 和 PE-P-NCS//AC 的电容保持率分别达到 79% 和 86%。PE-P-NCS//AC 表现出最佳的循环稳定性,这一优异性能可归因于电极中硒单质的存在有效抑制了 NiCoSe_2 在循环过程中 Se 被 O 取代的副反应,从而维持了电极材料的结构完整性和电化学活性。



1—NCS//AC; 2—P-NCS//AC; 3—PE-P-NCS//AC

图 7 混合超级电容器在 1 A/g 电流密度下 3 000 次充放电后的循环保持率

4 结论

(1) 采用一次电沉积法成功制备了 NiCoSe_2 超级电容器正极材料,结果表明,反应物浓度对 NiCoSe_2 电极材料的微观结构和电化学性能具有决定性影响,氯化镍、氯化钴浓度为 1×10^{-2} mol/L、二氧化硒浓度为 2×10^{-2} mol/L 时制备的 NCS2 样品展现出独特的纳米球聚集形成的带状分级结构,有效避免了过度生长现象,为电解液渗透和离子传输提供了理想的多孔通道。

(2) 以实验制备的 NiCoSe_2 电极材料为正极,组装 NCS2 混合超级电容器,电化学测试表明,NCS2 电极在 1 A/g 电流密度下实现了 1 258 F/g 的高比电容,并表现出优异的倍率性能和电化学可逆性。在经过 3 000 次充放电循环后仍保持 86% 的初始容量,展现出卓越的循环稳定性。

参考文献

[1] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520–2531.
[2] Yu Z, Tetard L, Zhai L, *et al.* Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions [J]. *Energy and Environmen-*

tal Science, 2015, 8(3): 702–730.

- [3] Wu Q, He T, Zhang Y, *et al.* Cyclic stability of supercapacitors: Materials, energy storage mechanism, test methods, and device [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(43): 24094–24147.
[4] Jiang Y, Cai B, Yang Y, *et al.* Hierarchical core-shell NiCoSe_2 @ nickel cobalt layered double hydroxide nano-composite as high-performance electrode materials for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 106001.
[5] Gao X, Liu X, Wu D, *et al.* Significant role of Al in ternary layered double hydroxides for enhancing electrochemical performance of flexible asymmetric supercapacitor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(36): 1903879.
[6] Yang J, Duan X, Qin Q, *et al.* Solvothermal synthesis of hierarchical flower-like β -NiS with excellent electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(27): 7880–7884.
[7] Su X, Yu L, Cheng G, *et al.* High-performance α - MnO_2 nanowire electrode for supercapacitors [J]. *Applied Energy*, 2015, 153: 94–100.
[8] Shinde S K, Jalak M B, Ghodake G S, *et al.* Chemically synthesized nanoflakes-like NiCo_2S_4 electrodes for high-performance supercapacitor application [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 822–829.
[9] Liu L, Dai D, Yang B, *et al.* Green preparation of CoMoO_4 nanoparticles through a mechanochemical method for energy storage applications [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(48): 23369–23378.
[10] Li Y, Xu Z, Wang D, *et al.* Snowflake-like core-shell α - MnO_2 @ δ - MnO_2 for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 251: 344–354.
[11] Seevakan K, Manikandan A, Devendran P, *et al.* Microwave combustion synthesis, magneto-optical and electrochemical properties of Ni-MoO_4 nanoparticles for supercapacitor application [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13879–13887.
[12] Liu Z, Pan C, Li W, *et al.* A self-template strategy to prepare hollow NiMoS_4 nanospheres supported on Ni foam as advanced supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 338: 135897.
[13] Zhu Y, Zong Q, Zhang Q, *et al.* Three-dimensional core-shell NiCoP @ NiCoP array on carbon cloth for high-performance flexible asymmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 441–450.
[14] Wu Y, Chen H, Lu Y, *et al.* Rational design of cobalt-nickel double hydroxides for flexible asymmetric supercapacitor with improved electrochemical performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 455–464.
[15] Sethi M, Bhat D K. Facile solvothermal synthesis and high supercapacitor performance of NiCo_2O_4 nanorods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 1013–1020.
[16] Li S, Ruan Y, Xie Q. Morphological modulation of NiCo_2Se_4 nanotubes through hydrothermal selenization for asymmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 356: 136837.
[17] Wang Y, Zhang W, Guo X, *et al.* Ni-Co selenide nanosheet/3D graphene/nickel foam binder-free electrode for high-performance supercapacitor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 7946–7953.
[18] Wu L, Shen L, Wang T, *et al.* Component-controllable bimetallic nickel cobalt selenides ($\text{NiCo}_{1-x}\text{Se}$)_{0.85} for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766: 527–535. ■