



# 活性炭纤维网状体负载金属硫化物及其电化学性能

王 健, 杨天鹏, 金达莱, 王耐艳

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用水热法在活性炭纤维网状体(Carbon network, CNW)表面分别负载  $\text{NiS}_2$ 、 $\text{CoS}$  和  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 。通过 X 射线衍射仪、场发射式扫描电子显微镜对复合体系进行结构表征, 结果表明:  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  呈现纳米棒状, 单根纳米棒的长度约为 800 nm, 直径约为 50 nm。电化学性能测试结果显示: 相较于 CNW/ $\text{NiS}_2$  和 CNW/ $\text{CoS}$ , CNW/ $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  复合电极表现出更为优越的电化学性能, 其比电容达到 994.2 F/g (电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>)。经 1000 次充放电循环后仍保持 87.4% 的电容。

**关键词:**  $\text{NiS}_2$ ;  $\text{CoS}$ ;  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ; 活性炭纤维网状体; 复合材料; 电化学性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2019) 05-0327-06

## Preparation and electrochemical performance of metal sulfide loaded with carbon network

WANG Jian, YANG Tianpeng, JIN Dalai, WANG Naiyan

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:**  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{CoS}$  and  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  were loaded on carbon network (CNW) by hydrothermal method. The composite system was characterized by X-ray diffractometer and field emission scanning electron microscopy. The results showed that  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  exhibited nanorod shape. The length of a single nanorod was about 800 nm and the diameter was about 50 nm. The electrochemical performance test results showed that the CNW/ $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  composite electrode exhibited superior electrochemical performance, compared with CNW/ $\text{NiS}_2$  and CNW/ $\text{CoS}$ , and its specific capacitance reached 994.2 F/g (current density was 5 mA/cm<sup>2</sup>). The retention rate of specific capacitance was 87.4% after cycling for 1000 times.

**Key words:**  $\text{NiS}_2$ ;  $\text{CoS}$ ;  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ; carbon network; composite; electrochemical performance

## 0 引 言

超级电容器(Supercapacitors)也称为电化学电容器, 是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能器件<sup>[1]</sup>, 具有高功率密度、充电速率快、使用寿命长、安全系数高、抗低温能力强等优点<sup>[2-3]</sup>。根据储能机理可将其分为双电层电容器和赝电电容器<sup>[4]</sup>。双电层电容器通过电极与溶液界面中电子、

离子或偶极子定向排列产生双电层来储存电荷<sup>[5]</sup>。常见的双电层电容器材料包括碳纤维、碳纳米管、石墨烯等, 具有导电率高、比表面积大、机械柔韧性好等优点<sup>[6-8]</sup>。赝电电容器主要利用电化学活性材料互相接触发生氧化还原反应而产生电容, 可将电荷储存在电极材料内部, 因而具有更高的比电容<sup>[9]</sup>。 $\text{RuO}_2$  因理论比电容较高、导电性优异和循环寿命长等优点在电容器电极材料中具有很大的潜力<sup>[10]</sup>。

Jang 等<sup>[11]</sup>通过热分解法制备  $\text{RuO}_2$  薄膜,在大电流密度下,比电容达到了  $789.3 \text{ F/g}$ ,  $\text{RuO}_2$  的毒性和高成本限制其广泛的商业应用。Lee 等<sup>[12]</sup>通过电化学氧化将聚吡咯置于阳极氧化铝模板上,在其表面沉积  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  形成复合电极,比电容为  $681 \text{ F/g}$ ,但制作过程很复杂,而且成本较高。因此,赝电容材料的研究重点以寻求  $\text{RuO}_2$  替代材料为主,多数围绕  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CuO}$  等过渡金属氧化物<sup>[13-16]</sup>开展研究。过渡金属硫化物因其良好的导电性和机械稳定性,表现出更高比电容性能<sup>[17]</sup>,Yang 等<sup>[18]</sup>合成分层花状  $\beta\text{-NiS}$ ,在电流密度为  $2 \text{ A/g}$  时比电容达到  $857.7 \text{ F/g}$ 。

以碳材料作为基底,不但可以增强电荷传输,而且还能金属硫化物提供成核位点,形成良好的负载<sup>[19]</sup>。Zhou 等<sup>[20]</sup>通过简单的热处理将纳米  $\text{CoS}$  颗粒掺入碳纳米棒中,在高电流密度 ( $40 \text{ A/g}$ ) 下比电容仍达到  $356 \text{ mAh/g}$ 。Xu 等<sup>[21]</sup>通过静电纺丝和煅烧的方式在碳纳米纤维 (Carbon nanofiber) 上包裹  $\text{NiS}_2$  纳米颗粒, CNFS- $\text{NiS}$  电极产生的比电容为  $177.1 \text{ mAh/g}$ ,循环 5000 次后比电容仅衰减  $10.5\%$ ,表现出良好的循环稳定性。近年来研究发现,相较于单组份镍钴硫化物,双金属镍钴硫化物晶体结构中  $\text{Ni}^{2+}$  取代四面体中  $\text{Co}^{2+}$  和八面体中的  $\text{Co}^{3+}$ ,这样使得双金属镍钴硫化物的电化学活性要远远高于单组份的硫化物,具有更高的电导率,在氧化还原过程中会提供更多的活跃电子,氧化还原更加明显<sup>[22]</sup>。Dong 等<sup>[23]</sup>的研究结果显示,双金属硫化物  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  的电化学活性要远高于单金属硫化物,在电流密度为  $3.0 \text{ A/g}$  下测得比电容达  $1048 \text{ F/g}$ 。Liu 等<sup>[24]</sup>通过水热法合成 3D 介孔花状  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ,在电流密度为  $2.0 \text{ A/g}$  下测得比电容高达  $1516 \text{ F/g}$ ,经过 1000 次恒电流充放电循环后比电容保持率达到了  $89.6\%$ 。目前双金属硫化物  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  的制备多以两步水热法为主,实验过程较为复杂,并且没有特殊结构的  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  在实际应用中表现出相对低的比表面积和团聚现象,影响电容性能和循环稳定性<sup>[25]</sup>。解决这些问题的有效方法是改变镍钴硫化物的形态和结构,并将其进一步固定在具有丰富孔隙率的碳质材料上<sup>[26]</sup>。

本文采用水热法在类石墨结构的活性炭纤维网状体表面负载  $\text{NiS}_2$ 、 $\text{CoS}$  和  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ,得到复合物 CNW/ $\text{CoS}$ 、CNW/ $\text{NiS}_2$  和 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ,并对其进行表征分析和电化学性能测试,以期获得电化学

性能更为优异的复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

网状体棉织物(市售)、氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 上海麦克林生化科技有限公司)、硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , 上海凌峰化学试剂有限公司)、氟化钠( $\text{NaF}$ , 西陇化工股份有限公司)、柠檬酸三钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 西陇化工有限公司)、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 安徽安特食品股份有限公司)、尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 国药集团化学试剂有限公司)、硫脲( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ , 西陇化工股份有限公司)、醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 国药集团化学试剂有限公司)、醋酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 国药集团化学试剂有限公司)和硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 国药集团化学试剂有限公司),本实验所用试剂均为分析纯。

### 1.2 复合材料的制备

以市售网状体纯棉织物为原料,采用高温碳化活化法得到活性炭纤维网状体。具体实验过程和参数参考陈社等<sup>[27]</sup>制备方法。

采用以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为前驱体两步溶剂热法合成 CNW/ $\text{NiS}_2$  复合材料。将  $6 \text{ mmol}$  尿素、 $3 \text{ mmol}$  硝酸镍、和  $0.04 \text{ mmol}$  柠檬酸三钠溶于  $40 \text{ mL}$  无水乙醇溶液中,磁力搅拌  $10 \text{ min}$  后将混合溶液转入  $20 \text{ mL}$  密封反应釜中,同时加入预先清洁的 CNW。 $150^\circ\text{C}$  条件下反应  $24 \text{ h}$ ,待反应釜自然冷却至室温后取出样品,反复清洗后得到 CNW/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$  前驱体。将前驱体与溶有  $30 \text{ mmol}$  硫脲的  $40 \text{ mL}$  无水乙醇溶液中充分浸润后移至  $20 \text{ mL}$  反应釜中, $120^\circ\text{C}$  条件下反应  $24 \text{ h}$ ;反应结束后,待反应釜冷却至室温时取出样品,无水乙醇和去离子水反复清洗,再  $60^\circ\text{C}$  干燥  $12 \text{ h}$ ,得到 CNW/ $\text{NiS}_2$  复合材料。

通过水热法制备 CNW/ $\text{CoS}$  复合材料。将  $1 \text{ mmol}$  氯化钴和  $5 \text{ mmol}$  硫代硫酸钠溶于  $30 \text{ mL}$  水溶液中。磁力搅拌  $10 \text{ min}$  后将混合溶液转移至  $20 \text{ mL}$  反应釜中,同时加入预先清洁的 CNW; $180^\circ\text{C}$  下保持  $24 \text{ h}$ ,反应结束后,待反应釜冷却至室温时取出样品,无水乙醇和去离子水反复清洗,再  $60^\circ\text{C}$  干燥  $12 \text{ h}$ ,得到 CNW/ $\text{CoS}$  复合材料。

采用一步水热法合成 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  复合材料。将  $6 \text{ mmol}$  的醋酸钴、 $3 \text{ mmol}$  的醋酸镍和  $30 \text{ mmol}$  的硫脲混合在  $30 \text{ mL}$  水溶液中;磁力搅拌  $10 \text{ min}$  后将混合溶液转入  $20 \text{ mL}$  反应釜中,同时加入预先清洁的 CNW, $180^\circ\text{C}$  条件下密封反应  $24 \text{ h}$ ;

反应结束后,待反应釜冷却至室温时取出样品,无水乙醇和去离子水反复清洗,再 60 °C 干燥 12 h,得到 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合材料。

### 1.3 结构表征

通过 X 射线衍射仪(美国 Bruker D8)对样品进行物相表征,其中铜靶的 K<sub>α</sub> 射线源进行照射,λ 为 0.154178 nm,扫描的范围为 10°~80°,扫描速度为 4°/min。采用 S-4800 场反射电子显微镜(FESEM, 日本日立公司)在 10 kV 的加速电压下观察样品形貌粒度和结构。

### 1.4 电化学性能测试。

使用三电极体系的 CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)对复合材料进行所有的电化学测量。电化学测量在电解液为 3 mol/L 的 KOH 水溶液中进行,其中将长宽各为 1.0 cm 的复合电极材料作工作电极,Pt 作对电极,Ag/AgCl 电极作参比电极,对制备的电极进行循环伏安法测试,通过式(1)计算比电容:

$$C = \frac{A}{2ms\Delta v} \quad (1)$$

其中:C 为比电容值,F/g;A 为循环伏安曲线面积;m 为电极的总质量,g;s 为扫描速率,V/s;Δv 为扫描电位窗口区间,V。

进行恒电流充放电测试,根据式(2)计算复合材料在不同电流密度下的比电容值:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta v} \quad (2)$$

其中:I 为放电电流,A;Δt 为放电时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相表征

通过 X 射线衍射仪对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 进行物相测试,结果如图 1 所示。CNW 的 XRD 图谱在 23°和 45°出现无定型的低强度峰,与石墨结构的特征峰一致<sup>[28-29]</sup>,分别对应石墨晶体的(002)、(110)晶面,证明高温碳化活化后的棉织物具有类石墨结构。CNW/CoS 的 XRD 图谱除去碳布的衍射峰,在 2θ 为 30.3°、35.3°、46.9°、54.4°的衍射峰,分别对应 PDF # 65-3418 标准卡片上(100)、(101)、(102)、(110)晶面,归属为六角形结构的 CoS。CNW/NiS<sub>2</sub> 的 XRD 图谱在 2θ 为 31.5°、36.2°、38.9°、45.2°、53.6°的特征衍射峰分别对应标准卡片(PDF # 11-0099)的(200)、(210)、(211)、(220)、(311)晶面,归属为

NiS<sub>2</sub> 晶体。CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 XRD 图谱呈现相对较强的衍射峰强度,在 2θ 为 26.9°、31.6°、38.3°、50.5°、55.3°、78.1°和 82.1°处的衍射峰分别对应标准卡片(JCPDS 20-0782)的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)和(800)晶面,衍射峰的峰位置于相对强度可归属为尖晶石结构的 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>。

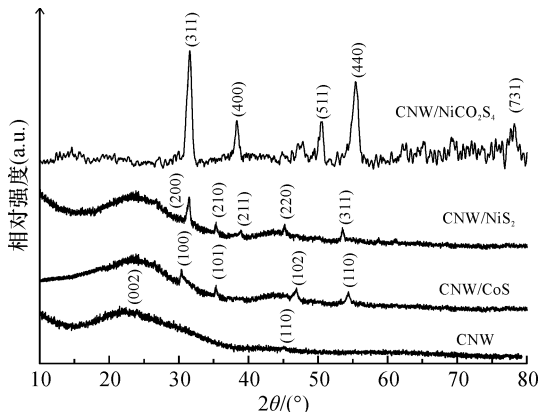


图1 复合电极材料的 XRD 图谱

### 2.2 形貌表征

通过扫描电子显微镜对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 进行形貌观察,结果如图 2 所示。其中图 2(a)为 CNW 低放大倍数的 SEM 图,由图可知棉织物经过高温碳化活化后很好的保留棉织物的网状编织结构。图 2(b)为高倍下 SEM 图,结果表明:棉质纤维典型的扁平扭曲、表面不光滑、内部空心的形态<sup>[27]</sup>,其中碳纳米纤维的直径大小为 8 μm 左右,见图 2(b)。图 2(c)—(e)分别 CNW/CoS、CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 SEM 图片,由图可观察到包覆在 CNW 表面的 CoS、NiS<sub>2</sub> 和 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 都较为均匀致密,在经过超声清洗后未发现明显的脱落情况。高倍镜下观察 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,如图 2(f)所示,NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 为纳米棒状形态,纳米棒状出现相互交织的状态,单根纳米棒的长度约为 800 nm,直径约为 50 nm。

### 2.3 电化学性能测试

通过电化学工作站对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 进行循环伏安(Cyclic voltammetry)曲线测试,结果如图 3 所示。图 3(a)为 CNW 的 CV 曲线,在扫描速度为 1.0 mV/s,电位窗口为-0.2~0.5 V 状态下得到的曲线几乎呈现为矩形状,体现了 CNW 的双电层电容特性和优异的倍率性能。通过式(1)计算出 CNW 的比电容为 185.2 F/g。图 3(b)为 CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/CoS 在扫描速度为 1.0 mV/s 条件下的 CV 曲线,在-0.2~0.5 电位窗口中两种复合电极均有

一对氧化还原峰,说明 CNW/NiS<sub>2</sub> 与 CNW/CoS 在充放电过程中发生可逆的氧化还原反应,属于典型的法拉第赝电容特性。根据式(1)计算两者的比电容分别为 685.1、501.3 F/g。图 3(c)为 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 在扫描速度为 1 mV/s 下的 CV 曲线,结果显示 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合电极表现出更大的 CV 面积、更好的对称性和更高的电流密度,计算其比电容为 1025.2 F/g,因此 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极具有更好的

赝电容性能和电化学可逆性。CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 具有更加优异的电化学性能可能 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 具有比 NiS<sub>2</sub> 和 CoS 高得多的导电性和显著的氧化还原性能<sup>[30-31]</sup>,并且棒状 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米颗粒粒径更小,相较于 NiS<sub>2</sub> 和 CoS 具有更大的比表面积,能够储存更多能量。因此, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的棒状结构可以使 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 充分的与电解质溶液接触,增加离子的扩散速度,从而提高电化学性能。

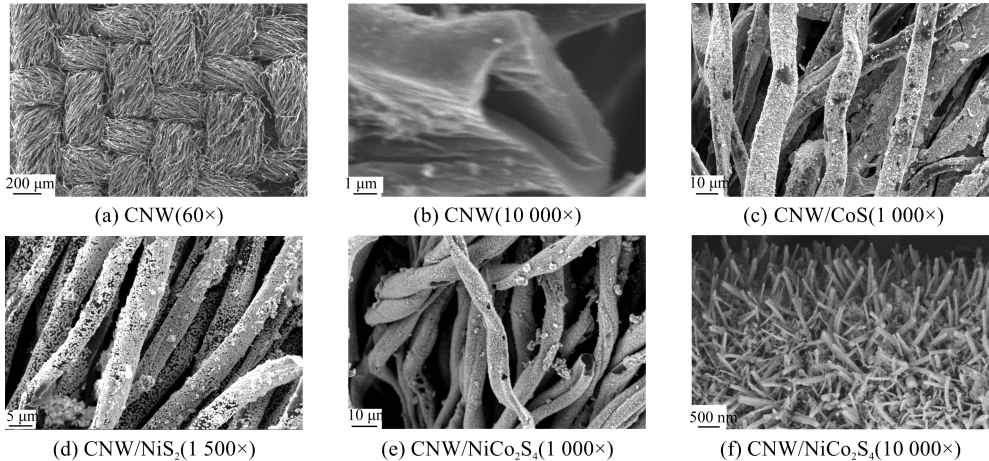


图 2 复合电极材料的 SEM 图

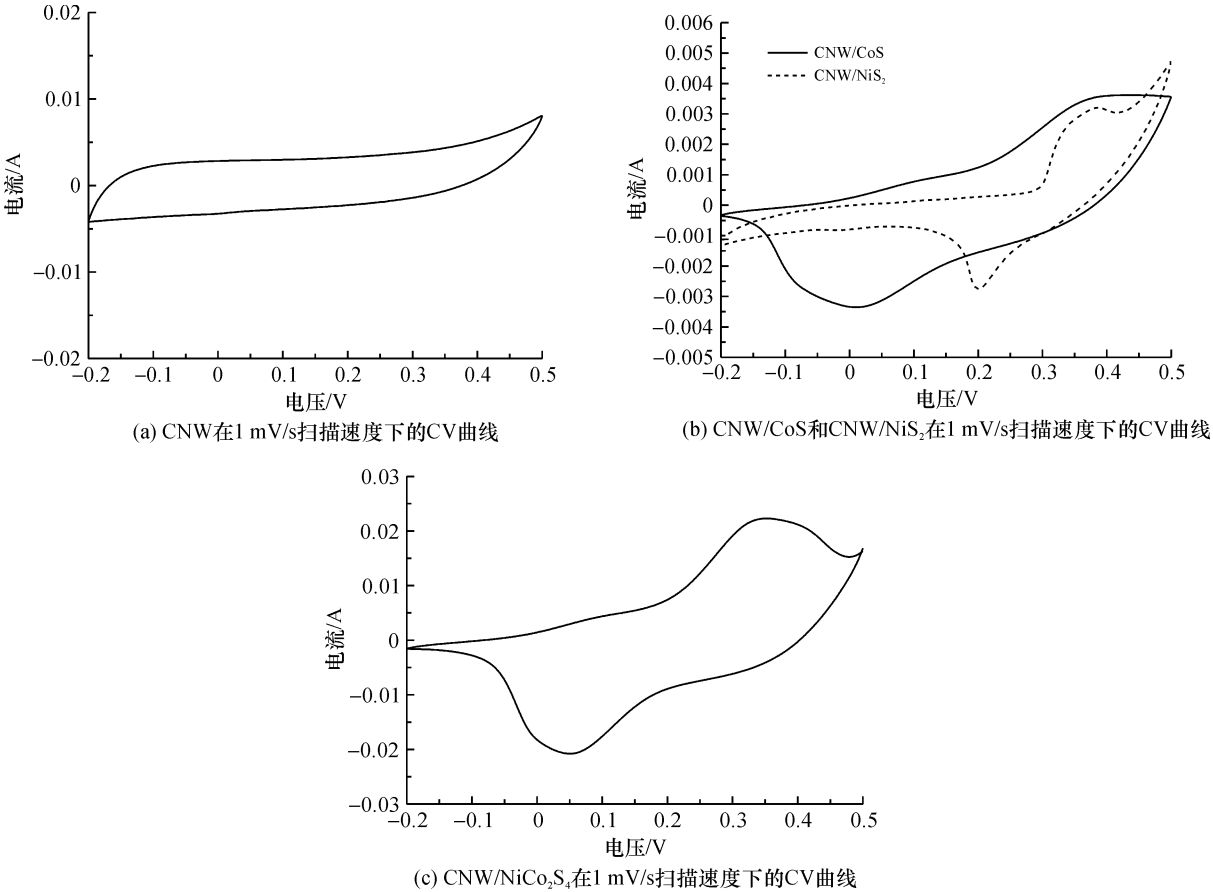
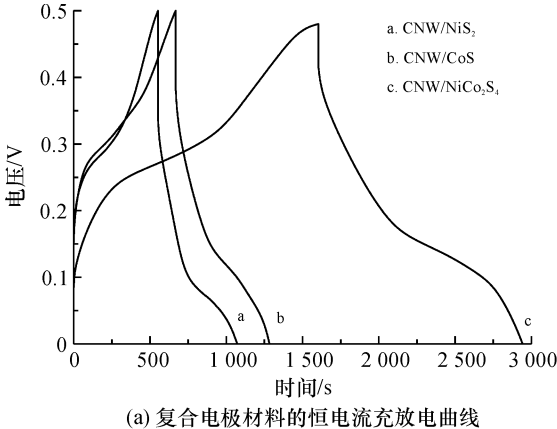


图 3 复合电极材料的 CV 曲线

图 4 是通过电化学工作站对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 进行电化学充放电测试图。图 4(a)为 CNW/NiS<sub>2</sub>、CNW/CoS 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 下的充放电曲线,结果显示:所有的充放电曲线都具有良好的对称性,说明复合电极的氧化还原过程可逆性较好;三种复合电极在充电和放电阶段都出现了明显的潜在平台,表现出典型的赝电容特性。赝电容特性是由三种复合电极发生氧化还原反应而产生电荷迁移过程引起的,与 CV 曲线中出现氧化还原峰相吻合。根据式(2)计算出 CNW/CoS、CNW/NiS<sub>2</sub> 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合电极在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 下比电



容分别为 510.5、620.0 F/g 和 994.2 F/g,与循环伏安法测得的结果基本一致,CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合电极显示出更长的充放电时间和更高的比电容。

图 4(b)为电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>,CNW/NiS<sub>2</sub>、CNW/CoS 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极比电容随充放电循环次数变化的曲线。三者在经过 1000 次充放电循环后,比电容衰减率分别为 15.6%、13.3%和12.6%。复合电极均表现出良好的循环充放电稳定性,其中 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 电极略优。图中在循环初始阶段,样品的比电容略微增加,这是由于材料本身发生活化,之后样品的比电容缓慢下降最终趋于稳定,说明负载在 CNW 上的金属硫化物具有良好的稳定性。

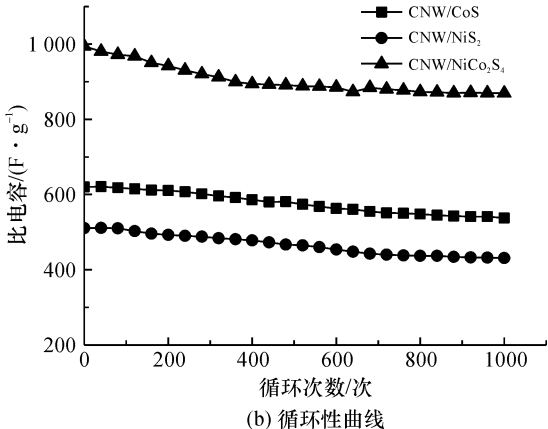


图 4 复合电极材料的电化学性能对比

3 结 论

本文采用高温碳化活化棉织物获得三维立体结构的 CNW,通过水热法在活性炭纤维网状体表面分别负载 NiS<sub>2</sub>、CoS 和 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,获得 CNW/NiS<sub>2</sub>、CNW/CoS、CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合材料,并探究不同复合材料的形貌和电化学性能,得出以下结果:

- a)负载在 CNW 上的 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 为纳米棒状形态,单根纳米棒的长度约为 800 nm,直径约为50 nm。
- b)其中 CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 较于 CNW/CoS 和 CNW/NiS<sub>2</sub> 表现出更优异的电容特性,在电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 下复合材料比电容达到了 994.2 F/g。
- c)CNW/NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 经过 1000 次充放电循环后仍具有 87.4%的电容保持率。

参考文献:

[1] 叶灵,黄正宏,沈万慈,等.石墨质多孔炭在不同电解液中的电化学性能研究[J]. 新型炭材料, 2018, 33(1): 53-60.

[2] Ma L, Liu R, Niu H, et al. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for supercapacitor [J]. Composites Science & Technology, 2016, 137:87-93.

[3] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2):797-828.

[4] 宋世姣.玉米皮基多孔碳材料的制备及超级电容器性能研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学, 2017:1-8.

[5] 周新民,孙晖.新型储能元件综述:超级电容及其应用[J]. 变频器世界, 2009(6):28-30.

[6] Kena Chen. Graphene-based materials for flexible energy storage devices[J]. Energy Chemistry, 2018, 27(1): 12-24.

[7] Kim J, Kim F, Huang J. Seeing graphene-based sheets [J]. Materials Today, 2010, 13(3):28-38.

[8] Kaempgen M, Chan C K, Ma J, et al. Printable Thin Film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2015, 9(5):1872.

[9] Kötzt R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15):2483-2498.

- [10] Li X, Zheng F, Zhou D F, Luo Y M, et al. Stable RuO<sub>2</sub>-based ternary composite electrode of sandwiched for electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289(11):292-310
- [11] Jang J H, Kato A, Machida K, et al. Supercapacitor performance of hydrous ruthenium oxide electrodes prepared by electrophoretic deposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(153):321-328.
- [12] Lee H, Mi S C, Kim I H, et al. RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(9):1055-1059.
- [13] Jiang H, Sun T, Li C, et al. Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin MnO<sub>2</sub> nanoflakes with enhanced supercapacitive performances [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2751-2756.
- [14] Yuan C, Zhang X, Su L, et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(32):5772-5777.
- [15] Du W, Liu R, Jiang Y, et al. Facile synthesis of hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, boxes for high capacity supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227(4):101-105.
- [16] Moosavifard S E, El-Kady M F, Rahmanifar M S, et al. Designing 3D highly ordered nanoporous CuO electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors. [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4851-4860
- [17] Zhao J, Guan B, Hu B, et al. Vulcanizing time controlled synthesis of NiS microflowers and its application in asymmetric supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230:428-437.
- [18] Yang J, Duan X, Qin Q, et al. Solvothermal synthesis of hierarchical flower-like b-NiS with excellent electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(27): 7880-7884.
- [19] Li N, Liu X, Li G D, et al. Vertically grown CoS nanosheets on carbon cloth as efficient hydrogen evolution electrocatalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15):9914-9921.
- [20] Zhou L, Zhang K, Sheng J, et al. Structural and chemical synergistic effect of CoS nanoparticles and porous carbon nanorods for high-performance sodium storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 35(2):281-289.
- [21] Xu J, Zhang L, Xu G, et al. Facile synthesis of NiS<sub>2</sub> anchored carbon nanofibers for high-performance supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434:112-119.
- [22] Sahoo S, Naik K K, Late D J, et al. Electrochemical synthesis of a ternary transition metal sulfide nanosheets on nickel foam and energy storage application[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 695:154-161.
- [23] Zhang Y, Ma M, Yang J, et al. Shape-controlled synthesis of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and their charge storage characteristics in supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(16):9824-9830.
- [24] Liu X, Wu Z. Hierarchitectures of mesoporous flowerlike NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, with excellent pseudocapacitive properties[J]. *Materials Letters*, 2017, 187:24-27.
- [25] Chen H, Jiang J, Zhang L, et al. In situ, growth of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, nanotube arrays on Ni foam for supercapacitors; Maximizing utilization efficiency at high mass loading to achieve ultrahigh areal pseudocapacitance [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 254(15):249-257.
- [26] Rui X, Tan H, Yan Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage. [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 9889-9924.
- [27] 陈社, 金达莱, 王龙成, 等. 活性炭纤维织物负载网状 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米线及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2017, 37(3):348-353.
- [28] Aurbach D, Levi M D, Elena Levi A, et al. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(12): 2195-2206.
- [29] Levi M D, Levi E A, Aurbach D. The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 421(1/2):89-97.
- [30] Tang Y, Chen S, Mu S, et al. Synthesis of capsule-like porous hollow nano-nickel cobalt sulfides via cation exchange based on the kirkendall effect for high-performance supercapacitors[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15):9721.
- [31] Xiao Y, Su D, Wang X, et al. In situ growth of ultradispersed NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, nanoparticles on graphene for asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176:44-50.

(责任编辑: 廖乾生)