

NiCo₂S₄@ACF 异质电极材料的绿色制备及其超级电容性能研究

赵世怀^{1,2}, 杨紫博², 赵晓明^{1,3}, 徐文文², 温昕², 张庆印^{1,2}

(天津工业大学 1. 分离膜与膜过程国家重点实验室; 2. 环境与化学工程学院; 3. 纺织学院, 天津 300387)

摘要: 传统的 NiCo₂S₄ 硫化过程需要高温加热, 耗能较大, 并且单纯的硫化物导电性差。本工作通过绿色环保的室温硫化法成功制备出以活性炭纤维(ACF)为核, NiCo₂S₄ 为壳的复合异质结电极材料(NiCo₂S₄@ACF)。NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料的层状结构, 有效增大了与电解液的接触面积, 改善了电子的传输路径, 使其具有更优良的电化学性能。当电流密度为 1 A/g 时, 其比电容值高达 1541.6 F/g (678 μF/cm²)。另外, NiCo₂S₄@ACF 和 ACF 分别作正负极组装成的非对称超级电容器(Asymmetric Supercapacitors, ASC)展现了良好的电化学性能: 能量密度高, 当功率密度为 800 W/kg 时, 能量密度高达 49.38 Wh/kg; 循环性能稳定, 循环充放电 2000 圈后比电容仍能保持 90.27%。研究表明, NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料是一种应用前景广阔的超级电容器电极材料。

关键词: NiCo₂S₄@ACF; 异质结; 绿色制备; 非对称超级电容器

中图分类号: TQ069 文献标识码: A

Green Preparation and Supercapacitive Performance of NiCo₂S₄@ACF Heterogeneous Electrode Materials

ZHAO Shi-Huai^{1,2}, YANG Zi-Bo², ZHAO Xiao-Ming^{1,3},
XU Wen-Wen², WEN Xin², ZHANG Qing-Yin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Traditional NiCo₂S₄ vulcanization process requires high-temperature and high energy supply, and has disadvantage of low conductivity. In this study, an environmental friendly vulcanization method was utilized to prepare unique NiCo₂S₄@ACF core-shell heterostructure materials with activated carbon fiber (ACF) as skeleton at room temperature. NiCo₂S₄@ACF composite electrode material owns layered structures, which can effectively expand contact area with electrolyte, improve electron transmission path, and better create electrochemical performance. Specific capacitance of NiCo₂S₄@ACF composite electrode materials reached 1541.6 F/g (678 μF/cm²) at the current density of 1 A/g. In addition, the asymmetric supercapacitors (ASC) device fabricated with NiCo₂S₄@ACF as positive electrode and ACF as negative electrode exhibited energy density as high as 49.38 Wh/kg at the power density of 800 W/kg, and preeminent cycle stability up to 90.28% after 2000 cycles. All these data demonstrated that NiCo₂S₄@ACF is a promising potential application in the field of high-performance supercapacitors in the future.

收稿日期: 2018-04-10; 收到修改稿日期: 2018-07-29

基金项目: 天津市自然科学基金(12JCZDJC28400); 天津市科技特派员项目(16JCTPJC47600); 天津市科技计划项目(15PTSJYC00230); 国家自然科学基金(21476172, 21206124)
National Natural Science Foundation of Tianjin(12JCZDJC28400); Tianjin Science and Technology Commissioner Project(16JCTPJC47600); Tianjin Science and Technology Plan Project (15PTSJYC00230); National Natural Science Foundation of China(21476172, 21206124)

作者简介: 赵世怀(1973-), 男, 教授. E-mail: zhaoshihuai@tjpu.edu.cn

Key words: NiCo₂S₄@ACF; heterostructure; green preparation; asymmetric supercapacitors

随着不可再生能源的不断消耗, 能源枯竭以及全球变暖问题日益加剧, 发展一种可持续、可再生的储能设备迫在眉睫^[1-2]。超级电容器因其功率密度高(为电池的 10~20 倍)、充电时间短、循环寿命长(为电池的 20~30 倍)和环境友好等优点, 在电化学储能领域备受关注。然而, 随着便携式耗能设备的迅速发展, 超级电容器能量密度低的缺点阻碍了其实际应用^[3]。

对于超级电容器来说, 其性能的优劣与电极材料密切相关。大多数商用超级电容器的电极都是纯碳基的双电层电容材料, 这种材料虽然具有良好的循环寿命和较大的功率密度, 但电容和能量密度却不能满足电动汽车的需求。赝电容材料通过可逆的法拉第反应获得较高的比容量以及能量密度, 具有优异的储能性能^[4]。常见的赝电容材料有过渡金属氧化物、硫化物(RuO₂^[5]、NiO^[6-7]、NiCo₂O₄^[1]、MoS₂^[8])、以及导电聚合物(聚吡咯^[9]、聚苯胺^[10])。在目前的研究中, 赝电容材料存在导电性低和充放电过程中体积变化的缺陷, 无法满足新型储能器件的要求。为了进一步提升赝电容材料的电化学性能, 一些新方法发展迅速, 比如以碳材料为基底, 与纳米结构材料复合。纳米结构有利于提升比表面积, 提供更多的活性位点。将不同的电极材料复合在一起生成同时具有纳米结构和异质结结构的复合电极材料, 能够使不同电极材料产生协同作用, 使其表现出更优良的电化学性能。由能量密度公式^[11]可知, 异质结电极材料在提升比电容的同时, 又提高了能量密度。

NiCo₂S₄ 具有 Ni²⁺/Ni³⁺和 Co²⁺/Co³⁺两种氧化还原电子对, 可以更好地进行氧化还原反应^[12-13], 提

升比电容。同时, 相比于对应的氧化物(NiCo₂O₄), 其能隙更窄。在之前的很多研究中, NiCo₂S₄ 的硫化过程通常以硫粉、硫钠、硫脲等作为硫化剂, 通过高温水热法或化学气相沉积法制备。这些方法对于实验条件要求严格、能耗大且易产生难以降解的污染物^[14-17]。

本研究采用室温硫化法, 即在室温条件下, 使用高浓度的硫化钠对前驱体进行浸泡, 根据硫化物、氢氧化物溶解度的差异, 使溶液中的 S²⁻将前驱体中的 OH⁻置换出来, 从而获得以活性炭纤维(ACF)为核、层状 NiCo₂S₄ 为壳, 具有纳米结构的异质结材料(NiCo₂S₄@ACF), 并研究其电容性能。

1 实验方法

1.1 NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料的制备

取 1 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 2 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于 20 mL 去离子水中, 将预先用 20 mL 无水乙醇分散好的活性炭纤维与其混合, 磁力搅拌 20 min, 形成 A 溶液; 将 720 mg 尿素溶于 12 mL 去离子水中, 充分溶解, 形成 B 溶液。将 A、B 液充分混合并移入 100 mL 的水热釜中, 在 100 °C 烘箱中放置 10 h。反应完成后, 自然冷却至室温, 进行抽滤, 用无水乙醇和去离子水反复冲洗, 然后置于 80 °C 的鼓风干燥箱中干燥 10 h, 得到淡紫色的 Ni-Co 前驱体。室温下, 前驱体在 33wt% 的 Na₂S 溶液中浸泡 12 h, 抽滤, 并用去离子水、无水乙醇反复冲洗, 80 °C 下鼓风干燥 10 h, 得到黑色粉末, 再放入管式炉中, 以一定的速率升温至 350 °C, 保温 2 h, 自然冷却后得到 NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料(见图 1)。

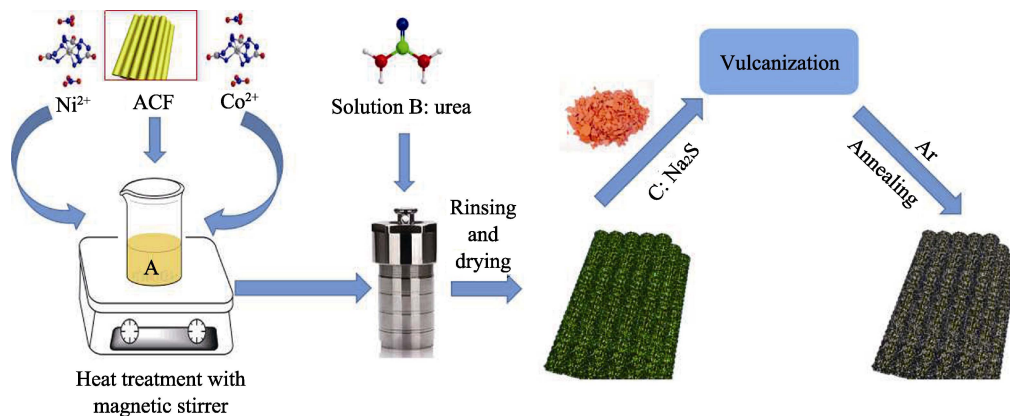


图 1 NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料的制备流程图

Fig. 1 Preparation process of NiCo₂S₄@ACF composite electrode material

1.2 材料的结构表征

采用扫描电镜(SEMS-4800 型)表征样品形貌;用 X 射线衍射分析仪(D8 DISCOVER with GADDS 型, CuK α , 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 扫描范围 $2\theta=25^\circ\sim 60^\circ$)和 X 射线光电子能谱仪(K-alpha, ThermoFisher)对样品进行物相表征。

1.3 电化学性能测试

1.3.1 石墨纸的预处理

将石墨纸裁剪成 1 cm \times 4 cm, 分别置于无水乙醇和去离子水中超声 30 min, 重复 3 次, 于 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h。

1.3.2 电极的预处理

使用去离子水对氧化汞参比电极、铂片电极进行反复冲洗, 自然晾干, 使用 1 mol/L KOH 溶液对氧化汞电极进行饱和处理。

1.3.3 超级电容器的制备及测试

超级电容器的制备过程: 待测样品, 导电炭黑, 聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 配置成浆料, 用胶头滴管滴涂到水平放置的石墨纸上, 自然风干 10 h, 然后移入鼓风干燥箱中 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 48 h。

采用上海辰华 CHI760E 电化学工作站进行电化学测试。在三电极测试体系下, 以 Hg/HgO 为参比电极, 铂片为辅助电极, 在 2 mol/L KOH 中进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)、恒流充放电(Galvanostatic Charge-discharge, GCD)和电化学阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试。

1.3.4 非对称超级电容器的组装测试

以 NiCo $_2$ S $_4$ @ACF 和 ACF 分别作为非对称超级电容器的正负极, 根据电子守恒定律 $Q^+=Q^-$ ($Q=C_m\Delta V$)进行活性物质质量比值的确定和负载。在两电极体系下, 以 2 mol/L KOH 为电解液, 对不同电压窗口进行 CV 测试, 选择最优的运行窗口, 然后在该电压窗口下进行 CV 和 GCD 测试。此外, 对该非对称装置进行循环充放电测试, 测试圈数为 2000 圈。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 (a)~(b)是预处理后 ACF 的 SEM 照片, 从图(a)中可以看出该纤维直径均匀, 图(b)中纤维表面有褶皱以及微孔, 该结构为 Ni、Co 的生长提供了更大的附着力, 使修饰物不易脱落; 图(c)是制成的单一 NiCo $_2$ S $_4$ 微球的形貌, 该物质为规则的纳米花状, 并且表面孔洞多, 具有较大的比表面积; 图(d)为长有 Ni-Co 前驱体的 ACF 表面, 从图中可以看出负载

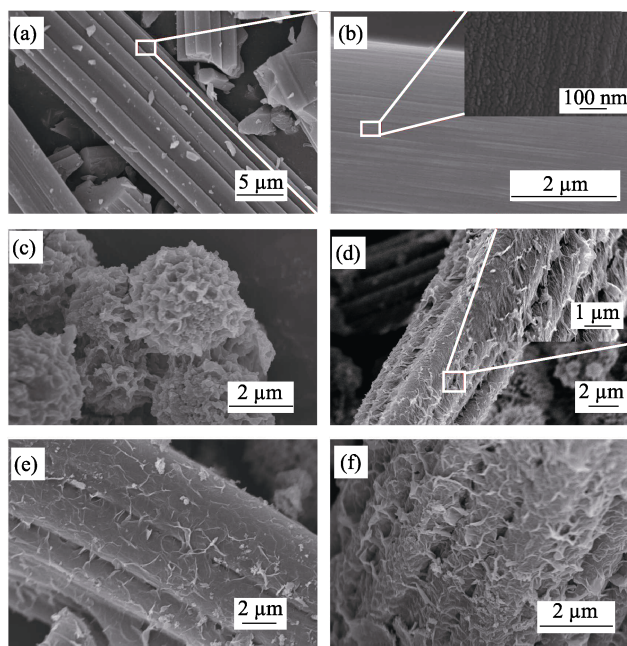


图 2 制备原料及复合电极材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of raw materials and composite electrode material

(a-b) Pretreatment ACF; (c) NiCo $_2$ S $_4$ microspheres; (d) NiCo $_2$ S $_4$ @ACF precursor; (e-f) NiCo $_2$ S $_4$ @ACF

有层片状物质; (e)~(f)是长有 NiCo $_2$ S $_4$ 的 ACF 形貌, 可以看出生长在纤维表面的 NiCo $_2$ S $_4$ 呈片状结构, 且分布均匀。片状结构使材料的比表面积进一步增大, 与电解液的接触面积增加, 使离子的扩散路径缩短, 为贮存电荷提供了更大的空间, 提高了比容量。

2.2 物相分析

图 3 是采用水热-室温硫化-高温煅烧三步法制备的 NiCo $_2$ S $_4$ @ACF 复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看到在 2θ 为 26.741 $^\circ$, 31.474 $^\circ$, 38.192 $^\circ$, 50.302 $^\circ$ 和 55.125 $^\circ$ 的衍射峰, 分别对应 NiCo $_2$ S $_4$ 的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面(20-0782)^[18]。这表

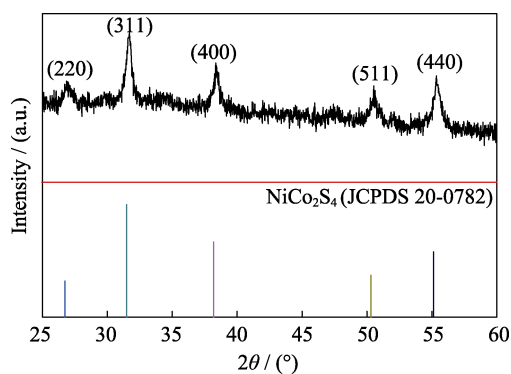


图 3 NiCo $_2$ S $_4$ @ACF 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of NiCo $_2$ S $_4$ @ACF composites

明在室温条件下, 前驱体中的 OH⁻被高浓度硫化钠溶液中的 S²⁻成功置换。另外, 如图 3 所示, 所制备样品的半峰宽较宽, 表明 NiCo₂S₄@ACF 粒径较小, 小颗粒有利于增大比表面积以及提高比电容^[7]。

2.3 NiCo₂S₄@ACF 复合材料三电极性能测试

为了评估 NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料的电化学性能, 在 0~0.7 V 电压范围内, 测试了不同扫描速率(5、10、20、30 和 40 mV/s)下 NiCo₂S₄@ACF 复合材料电极的 CV 曲线(图 4(a))。从曲线的形状可以看出, 存在明显的电流峰值, 这是 Ni²⁺/Ni³⁺ 和 Co²⁺/Co³⁺ 发生氧化还原反应的体现。随着扫描速率的增大, 氧化还原峰面积都在增加, 且两者面积几乎相同。此现象表明 NiCo₂S₄@ACF 复合电极在反应过程中电子离子传递速率快, 准可逆性良好, 拥有典型的法拉第赝电容特性^[19]。同时, 氧化峰和还原峰所对应的电位值分别向两侧移动, 使得峰电位差增大, 这是电极表面发生电化学极化所导致的。CV 曲线形状未发生明显变化, 说明 NiCo₂S₄@ACF 复合电极阻抗较低, 且可逆性良好^[20]。

图 4(b)~(c)为 NiCo₂S₄@ACF 复合电极在不同电流密度下的充放电曲线和倍率曲线。从图中可以看出, 在充放电过程中, 电压和时间不在线性关系,

而两个明显的平台是与充放电过程中 NiCo₂S₄@ACF 复合电极异质结构的双重氧化还原过程相对应的, 电容的贡献者含有 NiCo₂S₄ 的氧化还原反应, 这和 CV 曲线的特征一致^[21]。从图中可以看出, 随着电流密度的增大, 放电时间缩短, 表明在较低的电流密度下电极材料的利用率更高。另外, 值得注意的是, 图形对称性良好, 说明 NiCo₂S₄@ACF 复合电极的库伦效率较高。由充放电比电容计算公式^[22](式 1) 计算得出图 4(c)所示的倍率曲线。

$$C = \frac{2i \int V dt}{mV^2} \Big|_{V_f}^{V_i} \quad (1)$$

其中, i (A)为放电电流, m (g)为活性电极材料的质量, V_f 和 V_i 分别为电压窗口的最大值和最小值。NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料的电流密度分别为 0.5、1、2、3、4、5 和 10 A/g 时, 其比电容分别为 1558、1542、1506、1446、1392、1349 和 1204 F/g(685、678、663、636、612、593 和 530 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), 相对于单一金属硫化物其电容性能有了明显地提升。如此优良的性能和 NiCo₂S₄@ACF 复合电极的异质结构密切相关。首先, 材料的层状结构提供了更大的

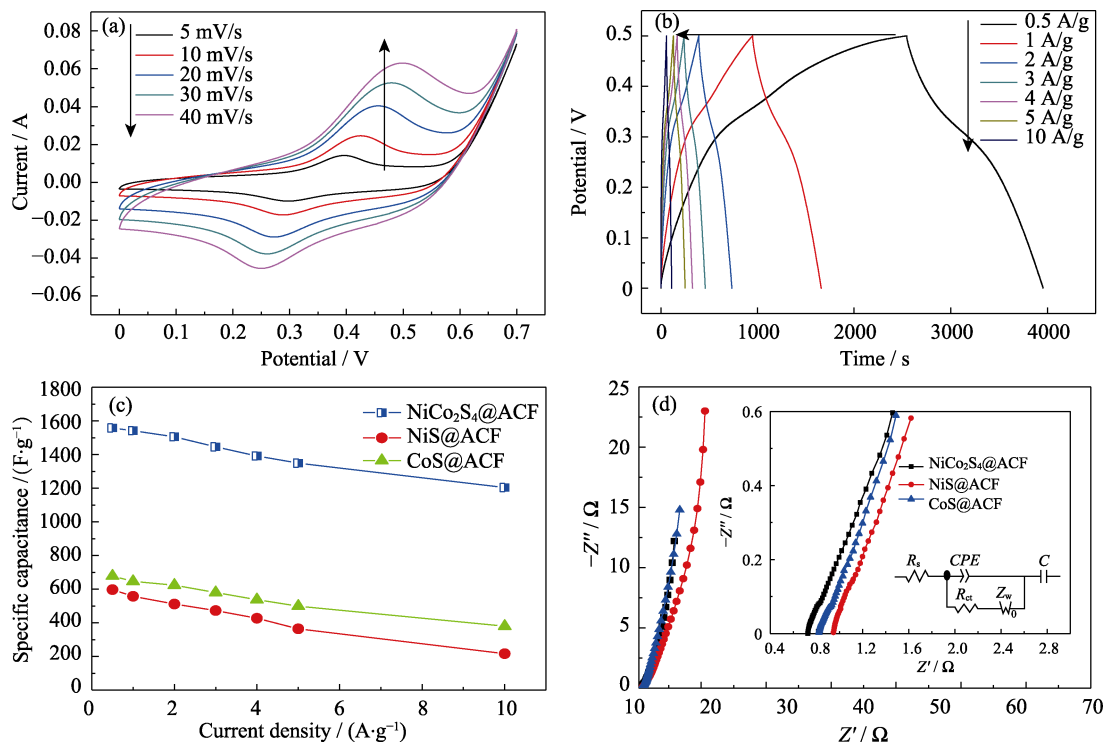


图 4 NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料(a)不同扫描速率下的 CV 曲线和(b)不同电流密度下恒流充放电曲线; NiCo₂S₄@ACF、NiS@ACF 和 CoS@ACF 复合电极材料的(c)倍率曲线和(d)能斯特阻抗曲线, (d)中插图为放大图和等效电路图

Fig. 4 (a) CV characteristics of NiCo₂S₄@ACF composite electrode materials at different scan rates, (b) GCD curves of NiCo₂S₄@ACF composite electrodes at various current densities, (c) specific capacitance and (d) Nyquist plots of NiCo₂S₄@ACF, NiCo₂S₄@ACF, NiS@ACF and CoS@ACF composite electrodes with inset in (d) showing magnified curves and equivalent circuit

比表面积,促进了电解液的渗透,使得电极与电解液接触良好,为电荷的附着提供了更多的活性位点;其次,异质结材料比单一金属有更强的层状取向,改善了电子从活性材料向集流体的传输,更有效地贡献赝电容。

在频率范围 0.01 Hz~100 kHz 条件下进行 EIS 测试和等效电路拟合,结果如图 4(d)所示,可以发现,在低频区, NiCo₂S₄@ACF 复合电极的曲线比单一金属硫化物电极曲线更接近 Y 轴,这说明 NiCo₂S₄@ACF 复合电极具有更低的扩散阻抗以及更快的离子扩散速度,其电容性能有更大的优势。在高频区, NiCo₂S₄@ACF 复合电极阻抗图谱的横截距略小于其余两个电极,说明电极材料与集流体界面接触电阻更小,材料的导电性更好^[18]。

2.4 非对称超级电容器两电极体系性能测试

为了进一步探索 NiCo₂S₄@ACF 复合电极材料的实际应用,将 NiCo₂S₄@ACF 和 ACF 分别作为正负极,根据公式:

$$m^+ / m^- = (C^- \times \Delta V^-) / (C^+ \times \Delta V^+) \quad (2)$$

其中, m^+ (g)和 m^- (g)、 C^+ (F/g)和 C^- (F/g)、 ΔV^+ (V)和 ΔV^- (V)分别为正负极的活性质量、比电容以及电压范围。由其计算出两电极所需要的活性质量比为

$$E = 0.5C_m \Delta V^2 / 3.6 \quad (3)$$

3.43, 组装成非对称电容器,在两电极体系下进行测试。图 5(a)是 20 mV/s 时 NiCo₂S₄@ACF 和 ACF 的 CV 曲线。为了找到最优的工作电压,非对称电容器在最大电压为 0.8~1.8 V、扫速为 20 mV/s 下进行 CV 测试(图 5(b))。曲线中有一对明显的氧化还原峰,这些峰可能归因于双电层以及 NiCo₂S₄@ACF 电极材料的法拉第氧化还原反应。另外,从曲线的形状可以判定材料具有良好的稳定性^[21]。然而,当电压达到 1.8 V 时,曲线出现一个明显的驼峰,可能是由于电极发生了一系列不可逆反应^[22]。经过分析,选择 0~1.6 V 为工作电压窗口进行进一步测试(图 5(c))。图 5(e)中所示的电容值是根据图 5(d)中的 GCD 曲线计算得出。结果表明,该非对称电容器在 1 A/g 时的容量值为 138.9 F/g,重要的是在 10 A/g 的电流密度下仍能保持在 81.3 F/g,具有良好的倍率性能。图 5(f)是非对称电容器在 7 A/g 的电流密度下,充放电 2000 圈的循环曲线,从图中可以看出,经过循环测试后,该电容器的电容保有率仍高达 90.27%,高于很多非对称电容器^[23-25]。

根据式(1)计算出不同电流密度下的容量值,然后根据公式:

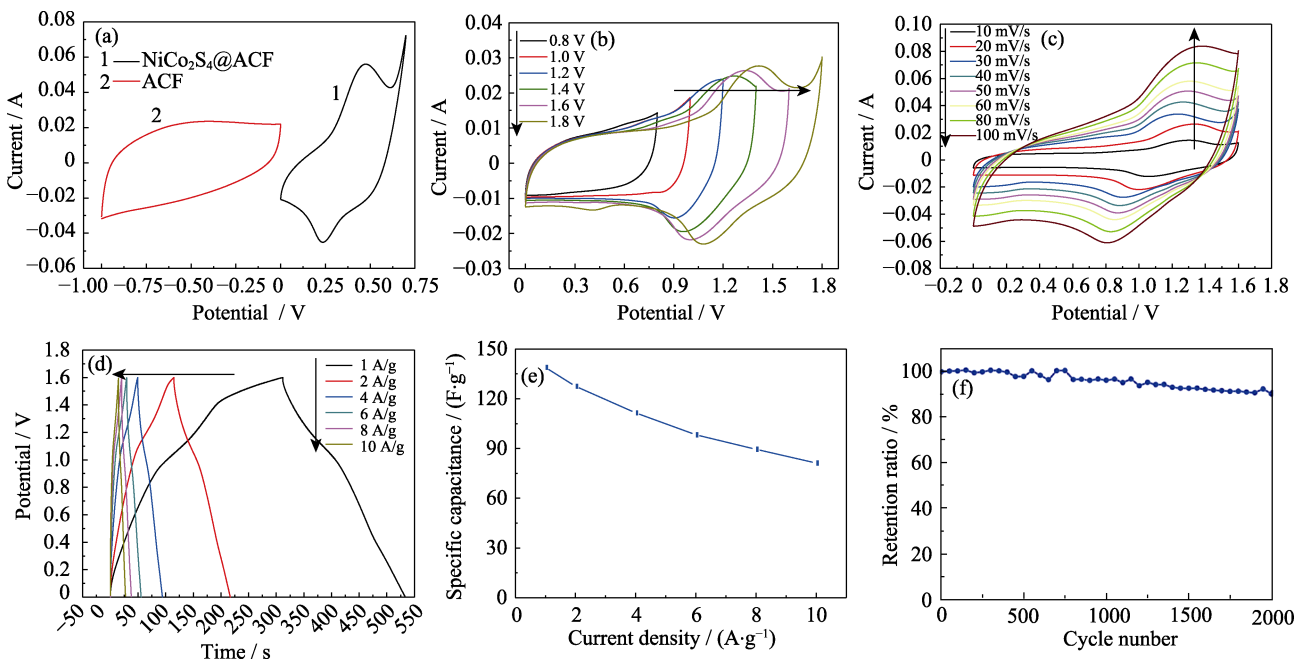


图 5 (a) NiCo₂S₄@ACF 和 ACF 电极在扫描速率为 20 mV/s 时的 CV 曲线; 非对称电容器(b)在不同电压窗口、扫描速率为 20 mV/s 时和(c)在电压窗口为 0~1.6 V、不同扫速下的 CV 曲线, (d)在不同电流密度下的 GCD 曲线, (e)在不同电流密度时的容量值以及(f)在电流密度为 7 A/g 下的循环曲线

Fig. 5 CV curves (a) of NiCo₂S₄@ACF electrode and ACF electrode at scan rate of 20 mV/s; and (b) ASC device in different voltage window at 20 mV/s and (c) ASC device in a voltage window of 0~1.6 V at different scan rates, (d) GCD curves and (e) specific capacitance of ASC device at various current densities, and (f) cycling performance of ASC device at current density of 7 A/g

$$P = 3600E / \Delta t \quad (4)$$

其中, $E(\text{Wh/kg})$ 为能量密度, $C_m(\text{F/g})$ 为比电容, $\Delta V(\text{V})$ 为电压范围, $P(\text{W/kg})$ 为功率密度, $\Delta t(\text{s})$ 为放电时间。由此计算出该装置的能量密度和功率密度, 结果如图 6 所示, 该装置在功率密度低至 800 W/kg 时, 其能量密度高达 49.38 Wh/kg , 且功率密度上升到 16762 W/kg 时, 能量密度仍然能保持在 19.56 Wh/kg 。这样优良的性能明显高于文献报道的含 NiCo_2S_4 的非对称超级电容器(表 1)。经过以上测试结果表明, $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{ACF}$ 不仅循环寿命持久, 能量密度也较高, 在实际应用领域具有广阔的前景。

3 结论

通过水热-室温置换-高温煅烧的方法制备了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{ACF}$ 复合电极材料, 经过一系列物相和电化学表征与测试分析表明, 可以在室温下成功制备硫化物, 过程环保节能, 制备的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{ACF}$ 复

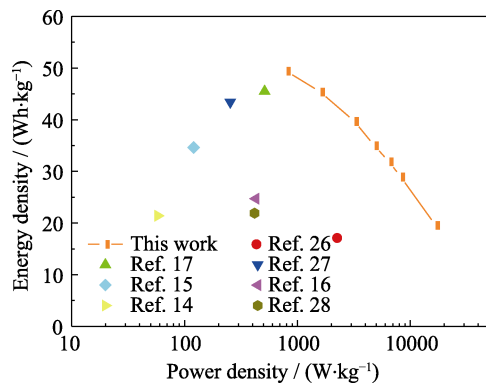


图 6 非对称电容器的拉贡图

Fig. 6 Ragon plots of the ASC device

表 1 水系下不同非对称电容器的能量密度和功率密度

Table 1 Energy densities and powder densities of different ASC in an aqueous system

Sample	Energy density/ (Wh·kg ⁻¹)	Power density/ (W·kg ⁻¹)	Ref.
NiCo ₂ S ₄ @ACF	49.38	800.00	This work
NiCo ₂ S ₄ nanoboxes	17.10	2250.00	[26]
NiCo ₂ S ₄ nanosheets	45.50	512.00	[17]
NiCo ₂ S ₄ @graphene	43.40	254.30	[27]
NiCo ₂ S ₄ /Ppy	34.62	120.19	[15]
NiCo ₂ S ₄ hollow microsphere	24.70	428.00	[16]
NiCo ₂ S ₄ @ NiMoO ₄ /NF	21.40	58.00	[14]
NiCo ₂ S ₄ @RGO	21.90	417.10	[28]

合电极材料具有均匀的层状结构, 极大地扩大了和电解液的接触面积, 增加了活性位点, 为电化学反应创造条件。 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{ACF}$ 复合电极在电流密度为 1 A/g 的条件下, 比电容高达 1542 F/g ($678 \mu\text{F/cm}^2$)。将 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{ACF}$ 和 ACF 分别用作非对称超级电容器的正负极, 当功率密度为 800 W/kg 时, 能量密度高达 49.38 Wh/kg , 同时循环稳定性良好, 充放电 2000 圈后, 比电容仍保持 90.27%, 这表明该材料作为高性能超级电容器电极具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] ZHU Y R, JI X B, WU Z P, *et al.* Spinel NiCo_2O_4 for use as a high-performance supercapacitor electrode material: understanding of its electrochemical properties. *Journal of Power Sources*, 2014, **267**: 888–900.
- [2] LIU X H, WEN Z B, WU D B, *et al.* Tough BMIMCl-based ionogels exhibiting excellent and adjustable performance in high-temperature supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(30)**: 11569–11573.
- [3] LI Y H, CAO L J, QIAO L, *et al.* Ni-Co sulfide nanowires on nickel foam with ultrahigh capacitance for asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(18)**: 6540–6548.
- [4] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2000, **45(15)**: 2483–2498.
- [5] WU Z S, WANG D W, REN W C, *et al.* Anchoring hydrous RuO_2 on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(20)**: 3595–3602.
- [6] YE X D, HU J G, YANG Q, *et al.* Preparation and properties of NiO/AC asymmetric capacitor. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(3)**: 250–256.
- [7] ZHANG L J, GAO B, ZHANG X G. Pyrolysis preparation of nickel oxide and its electrochemical capacitance. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(4)**: 398–402.
- [8] SAMO M, TROISI A. Supercapacitors based on high surface area MoS_2 and $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanostructures supported on physical exfoliated graphite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, **17(6)**: 3735–3743.
- [9] CHANG Y H, HAN G Y, XIAO Y M, *et al.* Internal tandem flexible and compressible electrochemical capacitor based on polypyrrole/carbon fibers. *Electrochimica Acta*, 2017, **257**: 335–344.
- [10] MAIER M A, SURESH BABU R, SAMPAIO D M, *et al.* Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (metal = Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28(23)**: 17405–17413.
- [11] PANG H, WEI C Z, MA Y H, *et al.* Nickel phosphite superstructures assembled by nanotubes: original application for effective electrode materials of supercapacitors. *ChemPlusChem*, 2013, **78(6)**: 546–553.
- [12] LIU X B, WU Z P, YIN Y H. Hierarchical $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{PANI}$ core/shell nanowires grown on carbon fiber with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**: 330–339.
- [13] HU Q Q, GU Z X, ZHENG X T, *et al.* Three-dimensional $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiO}$ hierarchical nanowire arrays for solid-state symmet-

- ric supercapacitor with enhanced electrochemical performances. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **304**: 223–231.
- [14] ZHANG Y, XU J, ZHENG Y Y, *et al.* NiCo₂S₄@NiMoO₄ core-shell heterostructure nanotube arrays grown on Ni foam as a binder-free electrode displayed high electrochemical performance with high capacity. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(1): 412–420.
- [15] YAN M L, YAO Y D, WEN J Q, *et al.* Construction of a hierarchical NiCo₂S₄@PPy core-shell heterostructure nanotube array on Ni foam for a high-performance asymmetric supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**(37): 24525–24535.
- [16] ZHU Y R, JI X B, WU Z B, *et al.* NiCo₂S₄ hollow microsphere decorated by acetylene black for high-performance asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2015, **186**: 562–571.
- [17] SHEN L F, WANG J, XU G Y, *et al.* NiCo₂S₄ nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(3): 1400977–1–7.
- [18] LI D L, GONG Y N, PAN C X. Facile synthesis of hybrid CNTs/NiCo₂S₄ composite for high performance supercapacitors. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 29788–29794.
- [19] MA X J, KONG L B, ZHANG W B, *et al.* Design and synthesis of 3D Co₃O₄@MMoO₄ (M=Ni, Co) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 2014, **130**: 660–669.
- [20] WAN H Z, JIANG J J, YU J W, *et al.* NiCo₂S₄ porous nanotubes synthesis *via* sacrificial templates: high-performance electrode materials of supercapacitors. *CrystEngComm*, 2013, **15**(38): 7649–7651.
- [21] HE X Y, LI R M, LIU J Y, *et al.* Hierarchical FeCo₂O₄@NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1573–1583.
- [22] ZHANG G X, CHEN Y M, HE Z N, *et al.* Surfactant dependence of nanostructured NiCo₂S₄ films on Ni foam for superior electrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 289–294.
- [23] TANG Z, TANG C H, GONG H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(6): 1272–1278.
- [24] CHEN R N, LIU L, ZHOU J S, *et al.* High-performance nickel-cobalt-boron material for an asymmetric supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Journal of Power Sources*, 2017, **341**: 75–82.
- [25] ZHANG Y F, PARK M, KIM H Y, *et al.* Moderated surface defects of Ni particles encapsulated with NiO nanofibers as supercapacitor with high capacitance and energy density. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **500**: 155–163.
- [26] HOU L R, HUA H, BAO R Q, *et al.* Anion-exchange formation of hollow NiCo₂S₄ nanoboxes from mesocrystalline nickel cobalt carbonate nanocubes towards enhanced pseudocapacitive properties. *ChemPlusChem*, 2016, **81**(6): 557–563.
- [27] FENG Y, ZHENG C, YUAN X H, *et al.* Core-shell structure ultrathin NiCo₂S₄@graphene as high performance positive electrode for hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(14): 5856–5861.
- [28] WANG F P, LI G F, ZHOU Q Q, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of sandwich-type NiCo₂S₄@reduced graphene oxide composite as active electrode material for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2017, **425**: 180–187.