

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2019.05.016

多孔硫化镍中空亚微球的制备及其超电容性能研究

朱裔荣¹, 负潇如¹, 吴尚霖², 李敬迎¹, 姚俊军¹, 李林硕¹

(1. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南工业大学 机械工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以四水合乙酸镍为原料、硫代乙酰胺为沉淀剂和硫源, 采用一步溶剂热法合成了介孔富有的多孔NiS中空亚微球。并采用XRD、FESEM、EDS、TEM、HRTEM、SAED、XPS和氮气吸脱附测试以及循环伏安(CV)、恒流充放电、交流阻抗等进行了材料表征和电化学性能测试。研究表明, 所合成的NiS为介孔富有的多孔中空亚微球结构, 且其尺寸大小较为均匀, 壳层较薄。这种独特的多孔中空结构使得其作为超级电容器电池型正极材料时表现出优异的电化学性能: 3 A·g⁻¹电流密度下的比容量值为155.4 mA·h·g⁻¹, 20 A·g⁻¹电流密度下的比容量值仍然保持在92.9 mA·h·g⁻¹, 倍率容量保持率为59.8%, 且在5 A·g⁻¹电流密度下5 000次循环后比容量仍可达115.3 mA·h·g⁻¹, 初始容量保持率为85.0%。

关键词: 超级电容器; NiS; 中空亚微球; 电池型电极材料

中图分类号: O646; O614.81^{†3} **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9833(2019)05-0092-07

引文格式: 朱裔荣, 负潇如, 吴尚霖, 等. 多孔硫化镍中空亚微球的制备及其超电容性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2019, 33(5): 92-98.

Research on the Preparation and Supercapacitive Properties of Porous Nickel Sulfide Hollow Submicrospheres

ZHU Yirong¹, YUN Xiaoru¹, WU Shanglin², LI Jingying¹, YAO Junjun¹, LI Linshuo¹

(1. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With nickel acetate tetrahydrate as raw material, and thioacetamide as precipitator and sulfur source, mesoporous NiS hollow submicrospheres can be synthesized by using one-step solvothermal method. XRD, FESEM, EDS, TEM, HRTEM, SAED, XPS and nitrogen adsorption and desorption tests, as well as cyclic voltammetry (CV), constant current charge-discharge, AC impedance, are used to characterize and test the electrochemical properties. The results show that the synthesized NiS is characterized with mesoporous and porous hollow submicrospheres with uniform size and thin shell. This unique porous hollow structure enables it to exhibit excellent electrochemical performance as a cathode material for supercapacitor batteries: with the specific capacity at 3 A·g⁻¹ current density being 155.4 mA·h·g⁻¹, the specific capacity at 20 A·g⁻¹ current density remaining 92.9 mA·h·g⁻¹, the rate of retention being 59.8%, and the specific capacity still reaching 115.3 mA·h·g⁻¹ after 5 000 cycles with a current density of 5 A·g⁻¹, while the initial capacity retention rate being 85.0%.

Keywords: supercapacitor; NiS; hollow submicrosphere; electrode material

收稿日期: 2019-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21601057)

作者简介: 朱裔荣(1982-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事新能源材料与器件领域的教学与研究, E-mail: zhuyirong2004@163.com

1 研究背景

社会经济的快速发展、环境的恶化和化石燃料的消耗, 促使人们寻找和开发先进的储能技术^[1-2]。二次电池和超级电容器作为最有效、最实用的储能装置, 近年来引起了世界范围内的广泛关注^[3-4]。超级电容器作为一种极具发展前景的新型储能器件, 与锂离子电池等二次电池相比, 具有更高的功率密度、更快的充放电速度和更长的循环寿命^[5-6]。这些优点使得其在国防军工、交通运输、消费电子、智能电网以及新能源等领域展现出广阔的应用前景^[7-8]。

商业超级电容器能量密度常低于 $10 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1[9]}$, 这在很大程度上制约了其进一步发展, 已难以满足当前社会经济的快速发展。因此, 提高超级电容器的能量密度迫在眉睫, 能量密度 E 的计算公式为 $E=1/2CU^{2[10]}$, 其中 C 是比容量, U 是工作电压。从这一计算公式可知, 要提高超级电容器的能量密度可以采取两种办法: 一是提高超级电容器电极材料的比容量, 二是拓宽超级电容器的工作电压窗口。设计和开发高比容量的电极材料已成为目前的研究热点。

目前, 被广泛研究的超级电容器电极材料主要有双电层碳材料、赝电容材料和电池型材料^[11]。近年来, 电池型材料因在这3类材料中拥有更高的比容量而受到广泛关注。常见的电池型电极材料主要有金属氧化物 ($\text{NiO}^{[12]}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4^{[13]}$)、氢氧化物 ($\text{Ni}(\text{OH})_2^{[14]}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2^{[15]}$) 和硫化物 ($\text{NiS}^{[16]}$ 、 $\text{Co}_3\text{S}_4^{[17]}$) 等。而硫化物由于其比对应的氧化物和氢氧化物具有更高的电导率和更丰富的氧化还原反应能力^[18], 从而有利于提高其电化学性能。在所研究的硫化物中, 硫化镍因具有较高的比容量最受研究者的关注, 但其存在一些问题, 主要在于其循环稳定性较氧化物差。为此, 研究者们对其进行各种各样的改性研究, 而合成循环性能优异的特殊结构和形貌不失为一种较好的方法。中空微纳米结构电极材料近年来已引起研究者们极大的兴趣, 因为它们拥有大的比表面积、低的密度、有利动力学的开孔结构以及表面可渗透性等优点^[19]。而且, 多孔材料也已被证明在能量储存领域是一种很有前景的候选电极材料, 它不仅能够增加更多的电活性位点而增强电极材料的比容量, 而且能够减轻充放电过程中的体积变化, 改善循环稳定性^[20]。因此, 可以预期的是, 将多孔中空微纳米结构材料用于储能电极材料将会表现出优异的电化学性能。

本文以四水合乙酸镍为原料, 硫代乙酰胺为沉淀剂和硫源, 无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备多孔 NiS 中空亚微球材料。并利用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、场发射扫描电子显微镜 (field

emission scanning electron microscopy, FESEM)、透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)、高分辨率透射电镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM)、能量色散谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS)、X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积测试对材料进行表征, 并采用循环伏安 (cyclic voltammetry, CV)、恒流充放电 (galvanostatic current charge-discharge, GCD) 和交流阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 等研究了材料的比容量、倍率性能、循环稳定性以及阻抗。以期开发高性能超级电容器及其它能量储存器件电极材料提供有益的借鉴和思路。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

四水合乙酸镍、硫代乙酰胺、无水乙醇, 均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产。

D5000 型 X 射线衍射仪, 德国西门子公司; MIRA3 型场发射扫描电子显微镜, 捷克泰思肯有限公司; JEM-2100F 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; K-ALPHA 型 X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; ASAP-2000 型氮气吸附-脱附测量仪, 美国麦克仪器公司; CHI 760E 型辰华电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

2.2 多孔 NiS 中空亚微球的制备

首先称取 1 mmol 四水合乙酸镍并溶于 30 mL 无水乙醇中, 搅拌 1 h。接着向溶液中加入 1 mmol 硫代乙酰胺, 继续搅拌 30 min。然后将混合溶液加入反应釜中, 在 200 °C 温度下反应 4 h 后自然冷却至室温。将所得产物用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤, 最后, 将所得沉淀物置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 即得到多孔 NiS 中空亚微球。

2.3 多孔 NiS 中空亚微球的表征

为了确定所获得的产物, 用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜观察样品的形貌, 用 X-射线光电子能谱仪对样品进行元素组成分析, 并用氮气吸附-脱附测量仪测定样品的孔径分布和比表面积。

2.4 多孔 NiS 中空亚微球的电化学性能测试

将活性材料 (多孔 NiS 中空亚微球)、导电剂 (乙炔黑) 和黏接剂 (PVDF) 按照 7:2:1 的质量比混合, 加入少量 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 充分研磨使其分散均匀。然后将混合物均匀涂覆在泡沫镍上, 在真空干燥箱中于 100 °C 下干燥过夜, 再将其在 10

MPa 压力下压制得工作电极。电化学测试过程采用三电极系统，即工作电极是所制备的活性材料电极，对电极是 Pt 片电极，参比电极是 Hg/HgO 电极，电解液是 2 mol/L 氢氧化钾溶液。采用 CHI 760E 型电化学工作站对样品电极进行 CV、GCD 和 EIS 测试。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

采用 X 射线衍射 (XRD) 表征所制备样品的物相和纯度，所得结果如图 1 所示。

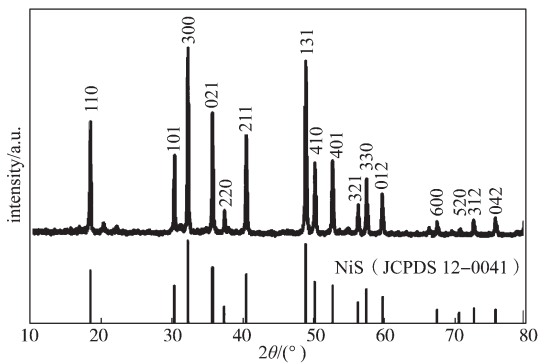


图 1 多孔 NiS 中空亚微球的 XRD 图谱

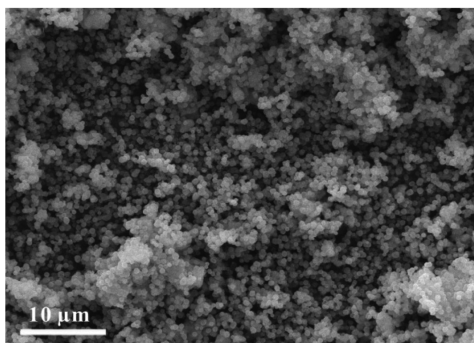
Fig. 1 XRD spectra of porous NiS hollow microspheres

由图 1 可知，在 2θ 为 18.4, 30.3, 32.2, 35.7, 37.3, 40.5, 48.8, 50.1, 52.6, 56.3, 57.4, 59.7, 67.4, 70.5, 72.6, 75.7° 处的特征衍射峰分别对应于 (110)(101)(300)(021)(220)(211)(131)(410)(401)(321)(330)(012)(600)(520)(312)(042) 晶面，这与 NiS 的标准衍射图谱吻合 (JCPDS 卡片号 12-0041)。此外，未检测到其它结晶相的峰，这表明制备的 NiS 产物纯度较高。

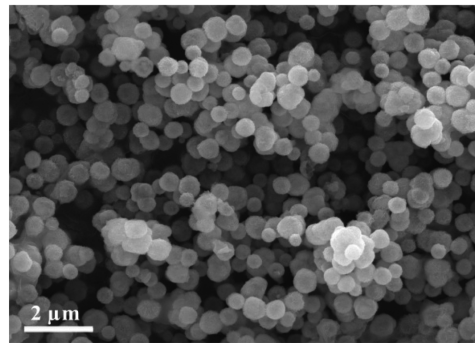
3.2 形貌分析

采用 FESEM、EDS、TEM、HRTEM 和 SAED 研究 NiS 样品的形貌和结构特征，如图 2~5 所示。

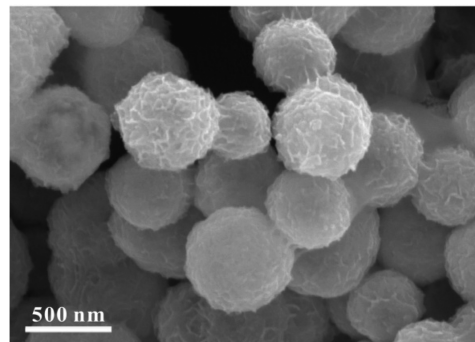
由图 2 所示 FESEM 图可以看出，所制备的 NiS 样品为中空结构的亚微米球，表面由许多纳米片组成，且中空亚微米球的尺寸较均匀，其直径约为 500 nm。



a) 放大 5 000 倍



b) 放大 20 000 倍



c) 放大 100 000 倍

图 2 多孔 NiS 中空亚微球在不同放大倍数下的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM images of porous NiS hollow microspheres at different magnifications

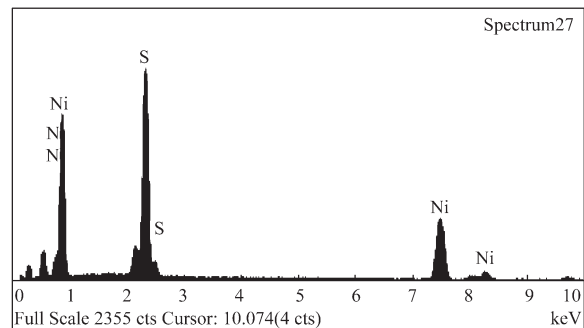
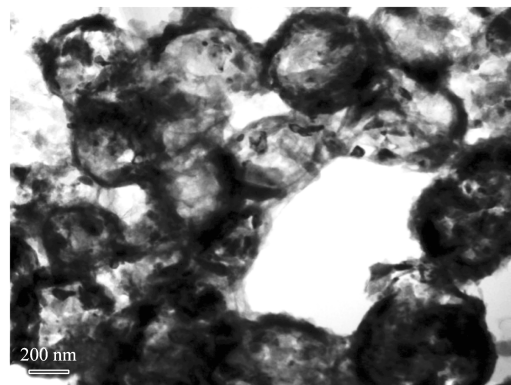


图 3 多孔 NiS 中空亚微球的 EDS 图

Fig. 3 EDS diagram of porous NiS hollow microspheres

由图 3 所示 EDS 图可知，此图谱中存在 Ni 和 S 元素，这进一步证实生成了 NiS 样品。



a) 放大倍数较低的 TEM 图

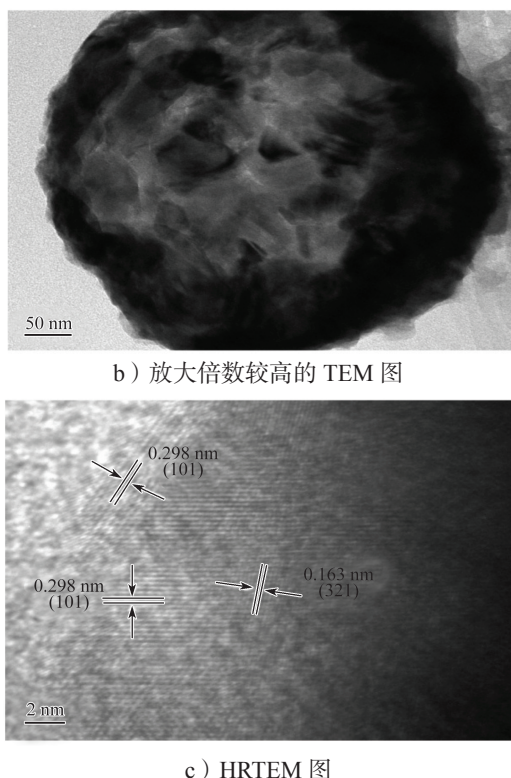


图 4 多孔 NiS 中空亚微球的 TEM 图和 HRTEM 图
Fig. 4 TEM and HRTEM images of porous NiS hollow submicrospheres

如图 4a 和 b 所示, NiS 样品的 TEM 图进一步证实了它是中空结构的亚微米球, 这可从图中观察到的相对黑暗边缘和发亮中心这一强烈对比而得到较好说明。此外还可看到中空亚微米球的尺寸大小与从 FESEM 图观察到的一致, 且其壳层厚度很薄, 约为 50 nm。这种薄壳层的中空结构有利于电解液离子的浸润, 提供更多的电化学活性位点, 从而实现更多的法拉第反应。由图 4c 所示中空 NiS 亚微球 HRTEM 图, 可以得知其晶格条纹的晶面间距是 0.163 nm 和 0.298 nm, 分别对应 NiS 的 (321) 和 (101) 面间距。

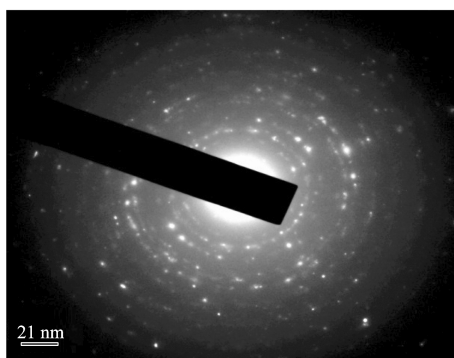


图 5 多孔 NiS 中空亚微球的 SAED 图
Fig. 5 SAED pattern of porous NiS hollow submicrospheres

图 5 所示 SAED 图表明, 制备的中空 NiS 亚微球具有多晶的本质, 这与 XRD 分析结果一致。

3.3 XPS 分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 被用来表征 NiS 样品的元素组成, 如图 6 所示。

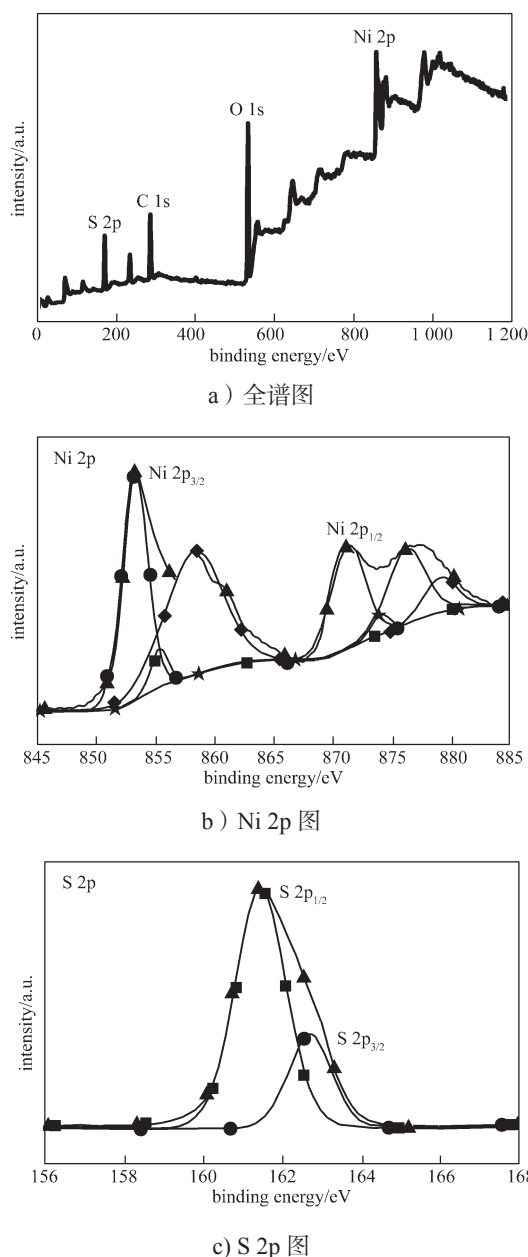


图 6 多孔 NiS 中空亚微球的 XPS 图谱
Fig. 6 XPS spectra of porous NiS hollow submicrospheres

由图 6a 所示样品全谱图可知, 样品中存在 Ni、S、C、O 元素, 而 C 和 O 元素是由于样品暴露在空气中不可避免的表面吸附引起的。图 6b 是 Ni 2p 的高分辨图, 在 853.3、871.4 eV 处的峰分别对应 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 同时还可以观察到伴随的卫星峰, 这与文献中的报道相一致^[21]。图 6c 是 S 2p 的高分辨图, 在 161.4、162.7 eV 处的峰分别对应 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2}^[22]。以上结果进一步证实了 NiS 样品的形成, 这与 XRD 和 EDS 的分析结果一致。

3.4 氮气吸脱附测试

氮气吸脱附测试被用来表征所制备的 NiS 样品的 BET 比表面积和孔结构, 所得结果如图 7 所示。

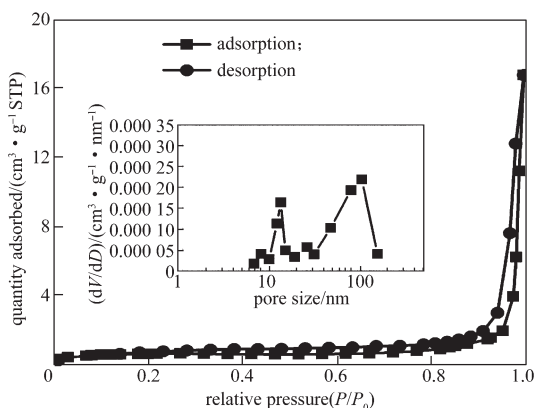


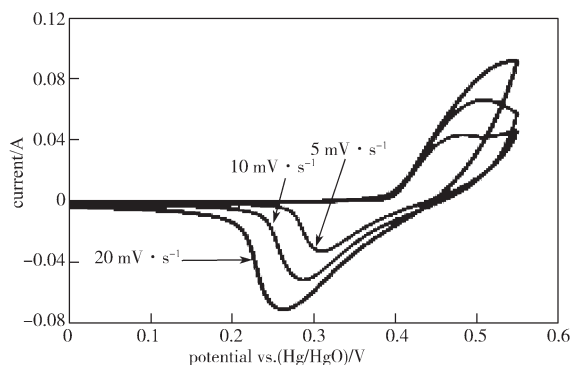
图 7 多孔 NiS 中空亚微球的氮气吸脱附等温线和孔径分布曲线 (插图)

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curves of porous NiS hollow microspheres

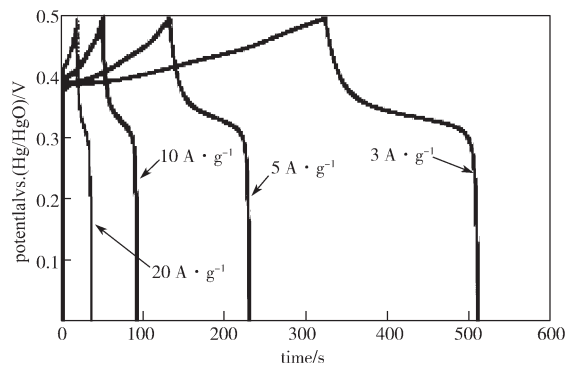
由图 7 可知, 氮气吸脱附等温线呈现为典型的 IV 型吸附行为, 且伴随着一个 H3 滞后环, 这表明制备的样品存在介孔结构^[23]。该结构通过如图 7 中插图所示孔径分布数据得到进一步证实。从孔径分布图可知, 样品孔结构含有丰富的介孔和大孔, 孔尺寸主要集中在 5~20 nm 和 50~150 nm。这种高度多孔的中空结构有利于电解液离子的浸润, 加快其在电极中扩散的动力学过程^[24]。此外, NiS 样品的比表面积和总孔隙体积分别为 12.8 m² · g⁻¹ 和 0.123 cm³ · g⁻¹。高的比表面积和丰富的孔隙能够扩大电化学活性位点去发生法拉第可逆氧化还原反应, 有利于电解质离子渗透和快速的电子运输, 从而改善其电化学性能。

3.5 电化学性能测试

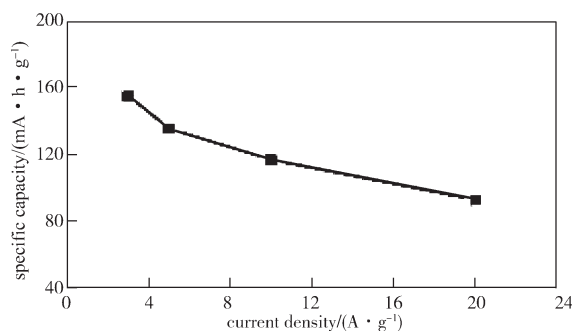
为了表明这独特的多孔 NiS 中空亚微球的优势, 使用循环伏安法、恒电流充放电法、循环稳定性和电化学交流阻抗法评价它的电化学性能, 所得结果如图 8 和图 9 所示。



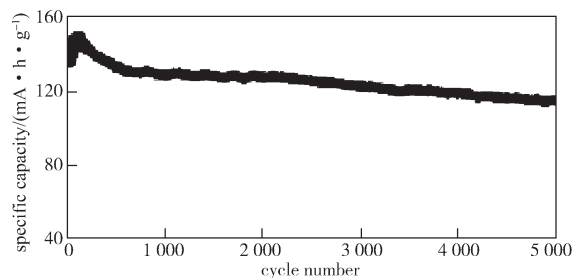
a) 不同扫描速率下的循环伏安曲线



b) 不同电流密度下的恒流充放电曲线



c) 倍率性能曲线



d) 5 A · g⁻¹ 电流密度下的循环稳定性

图 8 多孔 NiS 中空亚微球电极性能测试结果

Fig. 8 Performance test results of porous NiS hollow microspheres electrode

图 8a 为多孔 NiS 中空亚微球电极在 2 mol/L KOH 溶液中 0~0.55 V 的电位范围内, 不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图可知, 多孔 NiS 中空亚微球电极具有明显的氧化还原峰, 表明该材料有明显的法拉第特性, 该氧化还原峰可归因于 Ni²⁺/Ni³⁺ 之间的法拉第氧化还原反应^[25]。且峰电流随着扫描速率的增大而增大, 并未发生明显扭曲, 这说明多孔 NiS 中空亚微球电极具有良好的电化学可逆性。

图 8b 为电极在 2 mol/L KOH 溶液中 0~0.5 V 的电位范围内不同电流密度下的恒电流充放电曲线。从该曲线可观察到明显的充放电平台, 这表明制备的多孔 NiS 中空亚微球电极具有典型的法拉第行为, 能够很好地与 CV 曲线中的氧化还原峰相匹配。

多孔 NiS 中空亚微球电极的比容量可根据放电曲线计算得到, 见图 8c, 在 3, 5, 10, 20 A · g⁻¹ 电流密度下

的比容量分别为 155.4, 135.7, 116.9, 92.9 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其倍率容量保持率达 59.8%。这是因为, 多孔中空微纳米结构有利于充放电过程中电解液离子快速传输和电子的迁移, 从而提高了微球的倍率性能。

从图 8d 所示多孔 NiS 中空亚微球电极在 0~0.5 V 电位范围内 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下进行 5 000 次重复的恒流充放电测试图可看到, 多孔 NiS 中空亚微球电极的比容量随着循环的进行有所增加, 在 100 次循环时达最大值, 为 $149.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于在循环过程中电解液离子逐渐渗透到电极内部材料中, 经过一些次数的循环后才充分活化^[26]。随着循环的继续, 其比容量一定程度降低。5 000 次循环后, 比容量仍然保持在 $115.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其初始容量保持率可达 85.0%。这优良的循环稳定性同样归因于其独特的介孔富有的多孔中空微纳米结构, 能够缓解充放电循环过程中电解液离子嵌入和脱出过程中的结构变化。

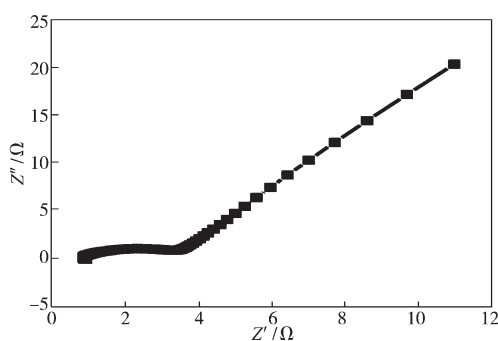


图9 多孔 NiS 中空亚微球电极的 Nyquist 图

Fig. 9 Nyquist diagram porous NiS hollow submicrosphere electrode

由图 9 所示电极在 100 kHz~0.01 Hz 频率内的 Nyquist 图可知, 在高频区域, 多孔 NiS 中空亚微球电极表现出一个小的实轴截距和半圆直径, 表明电极有低的内阻 R_s 和电荷转移电阻 R_{ct} , 分别为 $0.876\ \Omega$ 和 $2.390\ \Omega$, 这可以很好地解释为何多孔 NiS 中空亚微球电极会拥有良好的倍率性能。在低频区域, 直线的斜率通常可反映电极材料的电容行为。众所周知, 直线斜率接近 45° 表示纯的电池行为, 而直线的斜率接近 90° 则表示理想的纯电容行为^[27]。从图中可看出, 直线的斜率介于两者之间, 这说明所制备的多孔 NiS 中空亚微球电极兼具法拉第电池和电容特性的混合行为。因此, 这可以合理地解释为何制备的多孔 NiS 中空亚微球电极, 兼具电池高的比容量、电容高的倍率和优异的循环稳定性。

4 结论

采用一步溶剂热法成功地制备了介孔丰富的多孔

NiS 中空亚微球, 并对其进行了系统的材料结构、形貌和组成表征以及电化学性能测试。

1) XRD 和 EDS 表征证实了 NiS 样品的形成, 且其图谱中未检测到其它结晶相的峰, 表明所制备的 NiS 产物纯度较高。

2) FESEM、TEM 形貌测试证实所生成的 NiS 样品为中空结构的亚微米球。HRTEM 表征可得知其晶格条纹的晶面间距是 0.163 nm 和 0.298 nm , 分别对应 NiS 的 (321) 和 (101) 面的间距。SAED 图表明所制备的中空 NiS 亚微球具有多晶的本质。

3) XPS 元素分析进一步证实了 NiS 样品的形成, 这与 XRD 和 EDS 的分析结果一致。

4) 氮气吸脱附等温线呈现出一个典型的 IV 型吸附行为, 且伴随着 H3 滞后环, 表明所制备的样品存在介孔结构。

5) 电化学测试结果表明, 所制备的多孔 NiS 中空亚微球电极表现出高的比容量 ($3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的比容量值为 $155.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、良好的倍率性能 ($20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下倍率容量保持率为 59.8%) 和优异的循环稳定性 ($5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 5 000 次循环后初始容量保持率为 85.0%)。这些优异的电化学性能归因于其独特的介孔富有的多孔中空亚微球结构, 不仅有利于充放电过程中电解液离子的快速传输和电子的迁移, 从而增强动力学行为, 而且能够有效地缓解充放电循环过程中电解液离子嵌入和脱出过程中的结构变化, 从而提高循环稳定性。这种独特的多孔中空结构使得其作为超级电容器正极材料时表现出优异的电化学性能。

以上结果表明, 制备的介孔富有的多孔 NiS 中空亚微球是一种有前景的高性能超级电容器正极材料。

参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI Y, DUNN B. Where do Batteries End and Supercapacitors Begin[J]. Science, 2014, 343: 1210-1211.
- [2] DUBAL D P, GOMEZ-ROMERO P, SANKAPAL B R, et al. Nickel Cobaltite as an Emerging Material for Supercapacitors: An Overview[J]. Nano Energy, 2015, 11: 377-399.
- [3] XU Panpan, YE Ke, CAO Dianxue, et al. Facile Synthesis of Cobalt Manganese Oxides Nanowires on Nickel Foam with Superior Electrochemical Performance[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 204-211.
- [4] LIU Yu, WEN Shiyang, SHI Weidong. CO_3S_4 Nano-Needles Decorated on NiCO_2O_4 Nanosheets for High-

- Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2018, 214: 194–197.
- [5] KOY, KWON M, BAE W K, et al. Flexible Supercapacitor Electrodes Based on Real Metal-Like Cellulose Papers[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 536.
- [6] SUN H T, MEI L, LIANG J F, et al. Three-Dimensional Holey-Graphene/Niobia Composite Architectures for Ultrahigh-Rate Energy Storage[J]. *Science*, 2017, 356: 599–604.
- [7] WU Z, LI L, YAN J M, et al. Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(6): 1600382.
- [8] ARMAROLI N, BALZANI V. Towards an Electricity-Powered World[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3193–3222.
- [9] FAN Z J, YAN J, WEI T, et al. Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO₂ and Activated Carbon Nanofiber Electrodes with High Power and Energy Density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(12): 2366–2375.
- [10] ZHU Y R, WU Z B, JING M J, et al. Porous NiCo₂O₄ Spheres Tuned Through Carbon Quantum Dots Utilised as Advanced Materials for an Asymmetric Supercapacitor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 866–877.
- [11] ZHUY R, HUANG Z D, HU Z L, et al. 3D Interconnected Ultrathin Cobalt Selenide Nanosheets as Cathode Materials for Hybrid Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 30–37.
- [12] SUN W T, XIAO L, WU X. Facile Synthesis of NiO Nanocubes for Photocatalysts and Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 772: 465–471.
- [13] NUMAN A, DURAISAMY N, SAIHA OMAR F, et al. Enhanced Electrochemical Performance of Cobalt Oxide Nanocube Intercalated Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor Application[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 34894–34902.
- [14] JI J Y, ZHANG L L, JI H X, et al. Nanoporous Ni(OH)₂ Thin Film on 3D Ultrathin-Graphite Foam for Asymmetric Supercapacitor[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6237–6243.
- [15] WANG L Q, FU J Y, ZHANG Y, et al. Mesoporous β -Co(OH)₂ Nanowafers and Nanohexagonals Obtained Synchronously in One Solution and Their Electrochemical Hydrogen Storage Properties[J]. *Progress in Natural Science Materials International*, 2016, 26(6): 555–561.
- [16] SINGH A, ROBERT A J, SLADE R C T, et al. High Electrochemical Performance in Asymmetric Supercapacitors Using MWCNT/Nickel Sulfide Composite and Graphene Nanoplatelets as Electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 16723–16730.
- [17] RUI X H, TAN H T, YAN Q Y. Nanostructured Metal Sulfides for Energy Storage[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 9889–9924.
- [18] ZHANG H H, GUAN B, GU J N, et al. One-Step Synthesis of Nickel Cobalt Sulphides Particles: Tuning the Composition for High Performance Supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64): 58916–58294.
- [19] YU L, ZHANG L, WU H B, et al. Formation of Ni_xCo_{3-x}S₄ Hollow Nanoprisms with Enhanced Pseudocapacitive Properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(14): 3711–3714.
- [20] MAO D, YAO J, LAI X, et al. Hierarchically Mesoporous Hematite Microspheres and Their Enhanced Formaldehyde-Sensing Properties[J]. *Small*, 2011, 7(5): 578–582.
- [21] ZHOU W J, CAO X H, ZENG Z Y, et al. One-Step Synthesis of Ni₃S₂ Nanorod@Ni(OH)₂ Nanosheet Core-Shell Nanostructures on a Three-Dimensional Graphene Network for High-Performance Supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2216–2221.
- [22] LU Y, LI X N, LIANG J W, et al. A Simple Melting-Diffusing-Reacting Strategy to Fabricate S/NiS₂-C for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 17616–17622.
- [23] PENG S J, LI L L, TAN H T, et al. MS₂ (M = Co and Ni) Hollow Spheres with Tunable Interiors for High-Performance Supercapacitors and Photovoltaics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(15): 2155–2162.
- [24] YUAN C Z, WU H B, XIE Y, et al. Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis, and Energy-Related Applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(6): 1488–1504.
- [25] ZHU B T, WANG Z Y, DING S J, et al. Hierarchical Nickel Sulfide Hollow Spheres for High Performance Supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(3): 397–400.
- [26] ZHU Y R, WU Z B, JING M J, et al. Mesoporous NiCo₂S₄ Nanoparticles as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 584–590.
- [27] ZHAO J, LAI H W, LYU Z Y, et al. Hydrophilic Hierarchical Nitrogen-Doped Carbon Nanocages for Ultrahigh Supercapacitive Performance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3541–3545.

(责任编辑: 廖友媛)