

ZIF衍生的CoSe₂纳米粒子在CuO@NiMn-LDH异质结构上的原位选择性硒化用于高性能超级电容器

刘晓成^{1,2,3}, 印寿根^{2,3}, 王丽艳¹, 孙士帅^{1*}

¹天津理工大学理学院, 天津市量子光学与智能光子学重点实验室, 天津

²天津理工大学材料科学与工程学院, 天津

³显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津

收稿日期: 2025年5月23日; 录用日期: 2025年6月21日; 发布日期: 2025年6月30日

摘 要

随着能源危机和环境污染问题的日益加剧, 开发高效环保的储能技术成为研究热点。超级电容器因其优异的功率密度与循环稳定性, 在诸多领域展现出广阔前景。然而, 其能量密度偏低急需通过先进电极材料加以提升。泡沫铜衍生的铜基化合物具有良好导电性与稳定性, 是构建自支撑电极的理想模板, 但其单一结构仍存在性能瓶颈。将其与层状双氢氧化物(LDHs)复合构建核壳型结构, 能够有效弥补各自缺陷, 提升电化学性能。金属有机框架(MOFs)作为多孔前驱体, 硫化处理后导电性与活性显著增强, 然而硒化方法仍存在能耗高、成本大等问题。为此, 本文提出一种在室温条件下, 利用硒粉与NaBH₄对ZIF-67与CuO复合材料进行选择性硒化的策略, 成功构筑了Cu_{1.8}Se@NiMn-LDH@CoSe₂三维分级结构电极材料。该材料在10 mA·cm⁻²下表现出高达11.64 F·cm⁻²的面积比容量, 并在5000圈后保持88.13%的容量。组装器件在9 mW·cm⁻²下实现2.20 mWh·cm⁻²的能量密度, 经过5000圈后容量保持率和库仑效率分别可达99.93%和99.86%。本研究为MOF衍生金属硒化物的绿色合成提供了新路径, 并为高性能超级电容器电极的设计提供了重要参考。

关键词

铜基化合物, 选择性硒化, 超级电容器

In-Situ Selective Selenization of CoSe₂ Nanoparticles Derived from ZIF on CuO@NiMn-LDH Heterostructure for High Performance Supercapacitors

*通讯作者。

文章引用: 刘晓成, 印寿根, 王丽艳, 孙士帅. ZIF 衍生的 CoSe₂ 纳米粒子在 CuO@NiMn-LDH 异质结构上的原位选择性硒化用于高性能超级电容器[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1407-1418. DOI: 10.12677/ms.2025.156150

Xiaocheng Liu^{1,2,3}, Shougen Yin^{2,3}, Liyan Wang¹, Shishuai Sun^{1*}

¹Tianjin Key Laboratory of Quantum Optics and Intelligent Photonics, School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin

²School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin

³Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin

Received: May 23rd, 2025; accepted: Jun. 21st, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

With the intensification of the global energy crisis and environmental pollution, the development of efficient and eco-friendly energy storage technologies has become a research hotspot. Supercapacitors, owing to their excellent power density and cycling stability, have shown broad application prospects in various fields. However, their relatively low energy density remains a major bottleneck, which calls for the development of advanced electrode materials. Copper-based compounds derived from copper foam possess good electrical conductivity and chemical stability, making them ideal templates for constructing self-supporting electrodes. Nonetheless, their single-phase structures still suffer from performance limitations. Integrating these materials with layered double hydroxides (LDHs) to form core-shell architectures can effectively compensate for individual shortcomings and enhance electrochemical performance. Metal-organic frameworks (MOFs), as porous precursors, exhibit significantly improved conductivity and redox activity after sulfuration treatment; however, selenization methods are still hindered by high energy consumption and cost. In this study, we propose a room-temperature strategy using elemental selenium and NaBH₄ to selectively selenize a ZIF-67/CuO composite, successfully constructing a Cu_{1.8}Se@NiMn-LDH@CoSe₂ hierarchical electrode material. This material delivers a high areal capacitance of 11.64 F·cm⁻² at a current density of 10 mA·cm⁻², with a capacity retention of 88.13% after 5000 cycles. The assembled device achieves an energy density of 2.20 mWh·cm⁻² at a power density of 9 mW·cm⁻², with capacity retention and Coulombic efficiency reaching 99.93% and 99.86%, respectively, after 5000 cycles. This work not only provides a green and low-temperature synthetic route for MOF-derived metal selenides but also offers a promising strategy for designing high-performance supercapacitor electrodes.

Keywords

Copper-Based Compounds, Selective Selenization, Supercapacitor

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源危机的加剧和环境污染问题的日益严峻,开发高效、环保的储能技术已成为能源材料研究领域的核心课题之一[1] [2]。超级电容器(SCs)因其高功率密度、快速充放电能力和卓越的循环稳定性,在电动交通、便携式电子设备以及可再生能源系统等领域展现出广泛的应用前景。然而,其相对较低的能量密度仍是制约其进一步发展的主要瓶颈[3]。因此,构筑具有高比容量、高导电性且结构稳定的电极材料,是提升超级电容器整体性能的关键途径。

泡沫铜衍生的铜基化合物因其优异的导电性、化学稳定性以及成本低廉,常作为构建自支撑电极材

料的理想模板[4][5]。然而,单一铜基化合物仍面临导电性有限、活性位点不足和循环稳定性较差等问题,难以满足高能量密度和快速充放电的应用需求[6]。为此,将铜基材料与其他功能性材料协同构建复合结构成为一种有效的策略。层状双氢氧化物(LDH)由带正电的金属氢氧化物层和层间可调控的阴离子组成,具有可调节的层间距、丰富的氧化还原位点以及优良的离子传输通道,被认为是最具潜力的超级电容器电极材料之一[7]。但 LDH 同样存在易团聚、活性位点利用率低和导电性不足等问题,从而导致其电容偏离理论值且结构稳定性有限[8]。将 LDH 与铜基化合物整合构建具有分级结构的核壳型电极材料,有望实现结构和性能的协同优化,从而显著提升电化学性能。例如, Yu 等人构建的 $\text{CuO}@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米线阵列在 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下表现出 $3.9 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电容性能[9]; Huang 等人合成的 $\text{CuO}@\text{NiCo-LDH}$ 纳米结构电极在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了 $1220.4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的比电容[10]。这些研究表明,合理设计铜基化合物与 LDH 的复合结构能够有效弥补各自的缺陷,显著提升其电化学性能。但目前,如何进一步拓展其材料体系与结构构型仍是研究热点。

金属有机框架(MOFs)因其超高比表面积、有序多孔结构及可调的金属节点,逐渐成为构筑高性能复合材料的重要前驱体[11][12]。通过对 MOF 进行硫化、磷化等后处理,可以获得更高的导电性与氧化还原活性,显著提升其在储能器件中的性能。低温溶液浸渍法是一种温和的衍生转化技术,能够有效保留 MOF 的原始形貌和孔隙结构。然而,尽管硫化 MOF 相关研究已相对成熟[13]-[16],但在类似条件下实现 MOF 的选择性硒化仍面临挑战。目前,大多数 MOF 衍生硒化物的合成依赖于高温固相反应或蒸汽辅助方法,存在能耗高、结构易坍塌等问题[17]-[20];而基于有机硒前驱体(如硒代乙酰胺)的低温硒化路径虽然在概念上可行,却受限于其高合成成本、化学不稳定性及复杂的制备流程,难以推广应用[21]。因此,开发一种低成本、温和且高效的无机硒化策略,以实现 MOF 衍生金属硒化物的结构定向转化和性能提升,对于其在超级电容器等高性能储能器件中的广泛应用具有重要的现实意义。

基于此,本研究提出一种利用硒粉与 NaBH_4 在室温条件下实现 ZIF-67 与 CuO 复合材料选择性硒化的新方法。所得 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 三维分级结构材料在保持原始形貌的基础上有效提升了电子导电性和结构稳定性,展示出优异的电化学性能。电极在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度表现出 $11.64 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 高面积比容量,5000 圈后容量保持率为 88.13%。对应的器件在 $9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了 $2.20 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的能量密度,经过 5000 圈后容量保持率和库仑效率分别可达 99.93%和 99.86%。本工作不仅为 MOF 衍生硒化物材料的绿色低温合成提供了新路径,也为构建高性能超级电容器电极材料提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. 材料的制备

(1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 前驱体的制备

首先将铜泡沫(尺寸为 $1.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$)依次使用丙酮、3 M 盐酸和乙醇进行超声清洗。清洗后的铜泡沫置于真空干燥箱中。接下来,配制同体积的 2.5 M NaOH 溶液和 0.125 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液缓慢加入 NaOH 溶液中,并持续搅拌 5 分钟以确保混合均匀。随后,在室温条件下,将预处理后的铜泡沫浸泡 10 分钟。浸泡结束后,用去离子水和乙醇依次清洗铜泡沫,并于 60°C 真空干燥箱中干燥过夜,得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 样品。最后,将 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 样品置于马弗炉中,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 200°C ,保温 3 小时,从而制备出 CuO 纳米棒阵列。

(2) $\text{CuO}@\text{NiMn-LDH}$ 前驱体的制备

将 3 mmol $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol 六亚甲基四胺依次溶解于 30 mL 去离子水中。随后,将溶液转移至 50 mL 不锈钢衬里高压釜中,浸入预合成的 CuO 样品并在 90°C 下保持 6 小时。经过上述过程,得到了具有分级核壳异质结构的 $\text{CuO}@\text{NiMn-LDH}$ 最终产物。将样品用去离子水彻底冲洗

并在 60℃ 的真空烘箱中干燥 12 小时。

(3) CuO@NiMn-LDH@ZIF-67 前驱体的制备

将 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加到 50 mL 无水甲醇中并搅拌 20 分钟, 得到 0.04 M 粉红色溶液。将预先制备的 CuO@NiMn-LDH 浸入溶液中并在环境温度下反应 1 小时。随后, 将 5 mmol 2-MI 溶解在 50 mL 无水甲醇中, 连续搅拌 20 分钟, 制备含有配体的 0.1 M 溶液。最后, 将 CuO@NiMn-LDH 前体悬浮在该配体溶液中, 在环境温度下反应 2 小时。将所得产物用无水甲醇和去离子水冲洗, 然后在 60℃ 的真空烘箱中干燥过夜。

(4) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 电极材料的制备

将 80 mg 硒粉和 120 mg NaBH_4 转移到 20 mL 水中, 剧烈搅拌直到澄清。然后将合成 CuO@NiMn-LDH@ZIF-67 前驱体倾斜放入烧杯中, 在环境温度下浸泡 10 分钟。用无水乙醇和水彻底清洗后, 干燥过夜。

2.2. 材料的表征

通过扫描电子显微镜(SEM, EISS Sigma 360)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100F)对样品的形貌进行表征。所制备的 $\text{Cu}_2\text{S@NiMn-LDH@Co}_4\text{S}_3$ 电极材料的晶体结构利用 X 射线衍射(XRD, SmartLab 9KW)进行表征。X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB250Xi)用来分析实验材料的表面元素和相应的价态信息。

2.3. 电化学性能测试

$\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 电极的电化学性能通过电化学工作站(AUTOLAB PGSTAT 302N)测试得出。该电极在电解液为 2 M KOH 的三电极体系下进行。其中, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 电极作为工作电极, Hg/HgO 电极作为参比电极以及铂片电极作为对电极。此外, $\text{Cu}_2\text{S@NiMn-LDH@Co}_4\text{S}_3//\text{AC}$ 非对称超级电容器的电化学性能采用两电极体系进行测试。单电极和器件的循环稳定性使用蓝电电池测试系统(LANHE CT3002A)进行测试。根据以下公式, 基于 GCD 曲线计算比电容:

$$C_m = \frac{I \int V \Delta t}{m V^2} \quad (1)$$

$$C_s = \frac{I \int V \Delta t}{s V^2} \quad (2)$$

其中 C_m ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)、 C_s ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)、 V (V)、 I (A)、 t (s)、 s (cm^2)和 m (g)分别代表质量电容、面积电容、电压范围、放电电流、放电时间、质量和活性面积。

2.4. 器件的组装

ASC 装置中的阳极、阴极和电解质分别由负极、 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 样品($1 \times 1 \text{ cm}$)和 KOH/PVA 凝胶电解质组成。负极由活性炭(AC)、聚四氟乙烯(PTFE)和乙炔黑按 80:10:10 的质量比混合而成, 涂覆在泡沫镍($1 \times 1 \text{ cm}$)上。 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 和 AC 的质量负载分别为 5.0 和 29.5 mg。负极材料的用量根据电极平衡理论确定。相关公式如下:

$$q = C \times m \times \Delta V \quad (3)$$

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \Delta V^-}{C^+ \Delta V^+} \quad (4)$$

此外, 我们采用双电极结构评估了 ASC 器件的电化学性能, 其功率密度和能量密度通过以下公式确

定:

$$E = \frac{1}{2} C_S \Delta V^2 \quad (5)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (6)$$

其中, P ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 E ($\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$) 分别代表功率密度和能量密度。

3. 结果与讨论

$\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 的制备过程如图 1 所示, 上述实验部分已经详细描述了相关细节。

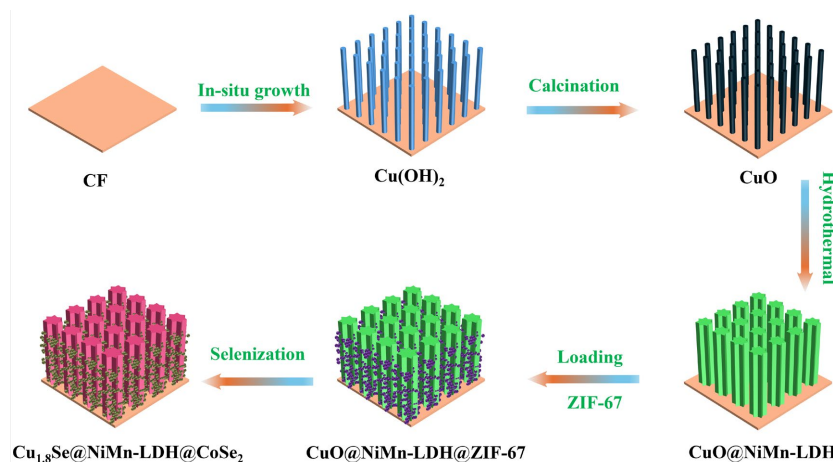


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis process of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ electrode materials

图 1. $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极材料的合成工艺示意图

通过 SEM 在不同放大倍率下研究了制备样品在各个阶段的形态特征。如图 2(a), 图 2(b)所示, 通过在预处理的铜泡沫表面碱性溶液中浸渍化学蚀刻表面上进行原位形成较为笔直的淡蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线。如图 2(c), 图 2(d)所示, 将获得 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 前体在马弗炉下高温退火处理后, 获得了略微卷曲的 CuO 纳米线。在水热过程之后, CuO 纳米线表面紧密的包裹了相互交叉的超薄纳米片, 表明了 NiMn-LDH 的成功生长。这种高比表面的核壳异质结构可以提供丰富的反应位点, 为 ZIF-67 的负载提供锚定位点, 如图 2(d), 图 2(e)所示。为了调节化学组成并进一步改善电子/离子转移动力学, NiMn-LDH 表面均匀地负载 ZIF-67 纳米粒子。此外, 在选择性硒化后合成了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 的最终电极材料, 如图 2(g), 图 2(h)所示。与前体相比, 其整体形态结构没有发生改变。硒化后, 电极的电化学性质得到了显著改善, 这归因于硒化物较高的电导率和多组分相互协同作用。通过 EDS 光谱进一步说明了 Cu 、 Ni 、 Mn 、 Co 和 Se 元素在 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 中均匀分布。

此外, 通过 TEM 研究了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 的精确化学晶体结构和微观结构。图 3(a)~(c)显示了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 复合材料的不同放大倍率下的 TEM 图像, 其中图 3(a)显示出纳米片紧密的包裹在纳米线中, 证明了其独特的核壳结构。此外, 在图 3(c)高分辨率透射电子显微镜中其有序的晶格条纹显示了 0.203 nm 的平均间距, 对应于 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ 的(220)晶面。在图 3(d)~(f)显示了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 复合材料的其它位置不同倍率的 TEM 图像, 图 3(f)高分辨率透射电子显微镜中显示了纳米片有明显的晶格条纹, 间距为 0.190 和 0.197 nm , 分别反映了 CoSe_2 相的(121)和 NiMn-LDH 的(018)平面。

由此也证明了 CoSe_2 在 NiMn-LDH 纳米片生长。

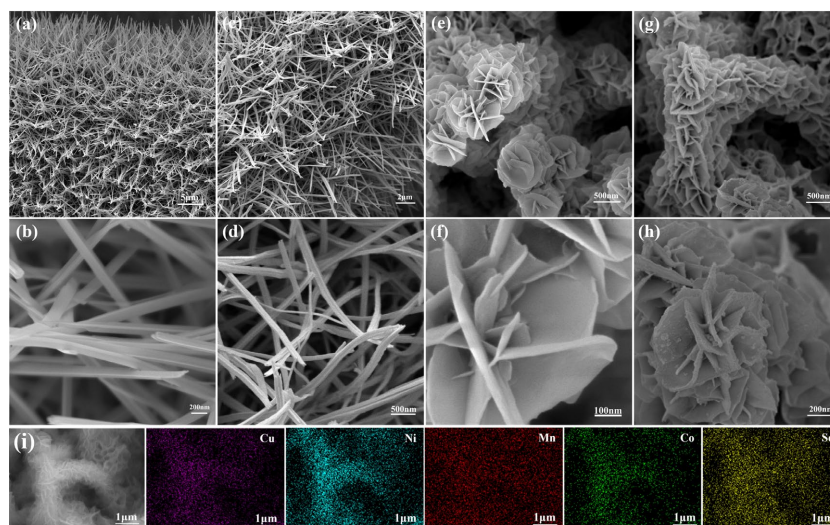


Figure 2. SEM images of (a) (b) Cu(OH)_2 nanowire arrays, (c) (d) CuO nanowire arrays, (e) (f) CuO@NiMn-LDH core-shell nanostructure, (g) (h) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 3D core-shell nanostructure with different magnifications, (i) Mapping of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ electrode material

图 2. 不同放大倍数的(a) (b) Cu(OH)_2 纳米线阵列, (c) (d) CuO 纳米线阵列, (e) (f) CuO@NiMn-LDH 核壳纳米结构, (g) (h) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 3D 核壳纳米结构的 SEM 图像, (i) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 电极材料的 Mapping 图

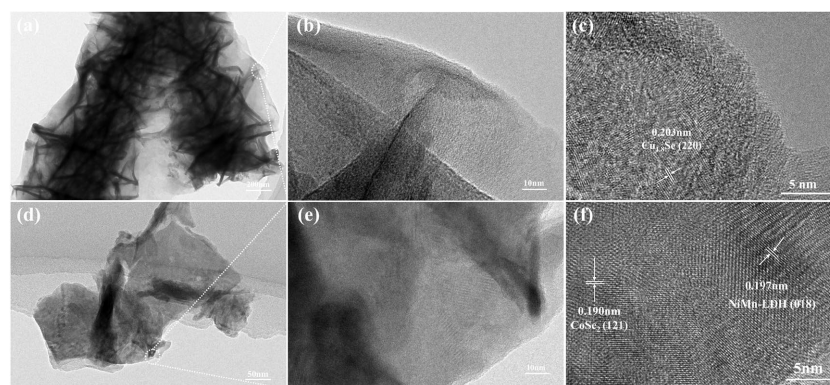


Figure 3. (a) (d) TEM images of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ electrode materials at different positions, (b) (e) enlarged TEM images, (c) (f) HRTEM images of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ electrode materials

图 3. (a) (d) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 电极材料不同位置的 TEM 图像, (b) (e) 放大的 TEM 图像, (c) (f) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se@NiMn-LDH@CoSe}_2$ 电极材料的 HRTEM 图像

通过 XRD 分析以确定所制备的复合材料的结晶度和相组成。显然, 在每个合成样品的 XRD 曲线中可以观察到图 4(a)中 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 处的三个尖锐衍射峰, 这可归因于 CF (JCPDF No.04-0836)。此外, 位于 16.7° 、 23.8° 、 34.0° 、 35.9° 、 38.1° 、 39.7° 和 53.3° 的五个特征峰(JCPDF No.35-0505)证实了 Cu(OH)_2 的形成。 CuO (JCPDF No.48-1548)的明显衍射峰出现在 35.2° 、 38.9° 处, 证明 Cu(OH)_2 成功转化为 CuO 。随着 CuO 纳米棒表面生成 NiMn-LDH 纳米片, 新出现的衍射峰位于 11.3° 、 22.7° 、 33.4° 、 34.2° 、 59.8° 和 61.2° (JCPDF No.38-0715)。 21.8° 、 29.5° 和 31.0° 处的弱衍射峰证明了 ZIF-67 纳米晶体的成功合成。硒化后, 观察到了新的衍射峰 26.8° 、 44.5° 、 52.8° 对应于 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (JCPDF No. 83-1462)的(111)、(220)、(331)晶面, 30.8° 、 36.3° 、 64.7° 的弱衍射峰对应 CoSe_2 (JCPDF No. 02-1458)的(110)、(012)、(220)晶面。

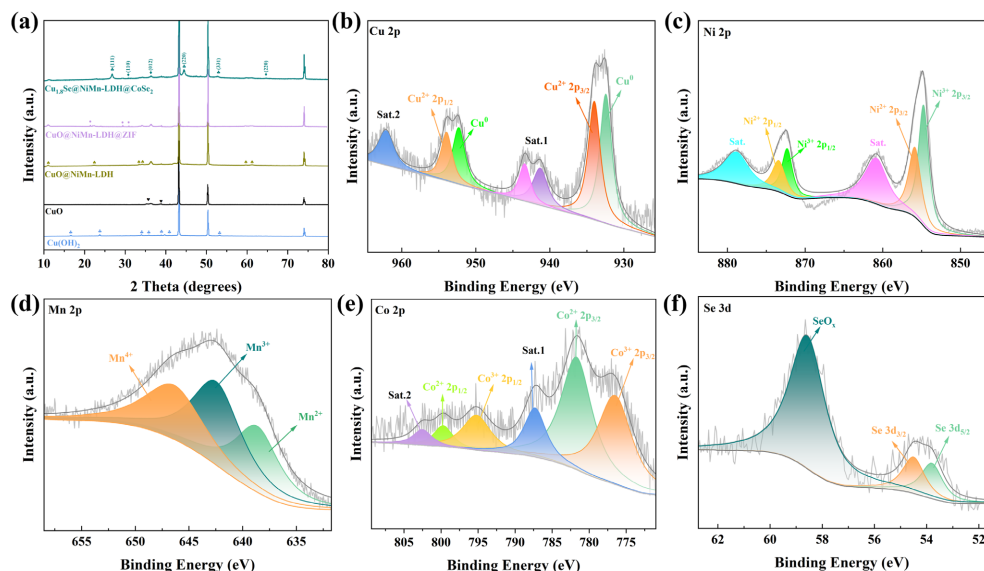


Figure 4. (a) XRD spectrum of the prepared electrodes, High-resolution spectra for (b) Cu 2p, (c) Ni 2p, (d) Mn 2p, (e) Co 2p, and (f) Se 2p of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$

图 4. (a) 制备电极的 XRD 光谱, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 的 (b) Cu 2p, (c) Ni 2p, (d) Mn 2p, (e) Co 2p 和 (f) Se 2p 的高分辨率光谱

利用 XPS 研究了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 的化学组成和价态。Cu 2p 光谱(图 4(b))中, 峰位于 953.9 和 934. eV 处, 对应于 $\text{Cu}^{2+} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$, 证明 Cu^{2+} 的存在。952.3 和 932.4 eV 处的特征峰指向 CF 中的 Cu^0 。类似地(图 4(c)), 872.5 和 854.9 eV 处的两个主要自旋轨道峰分别归属于 $\text{Ni} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni} 2p_{3/2}$ 。873.3 和 855.8 eV 处的特征峰对应于 Ni^{3+} , 873.4 和 855.8 eV 处的峰对应于 Ni^{2+} 。在 878.7 和 860.9 eV 处观察到两个卫星峰。自旋能量分离在 17.7 eV 附近, 卫星峰振荡非常强, 证实了 Ni^{2+} 的存在[22]。Mn 2p 光谱(图 4(d))可分为 Mn^{2+} (638.6 eV)、 Mn^{3+} (642.5 eV) 和 Mn^{4+} (646.4 eV) [23]。Co 2p 谱(图 4(e)), 位于 795.2 和 776.5 eV 处的峰对应于 Co^{3+} , 而位于 799.5 和 781.7 eV 处的峰对应于 Co^{2+} , 在 802.2 和 787.3 eV 处有两个卫星峰。如图 4(f)所示, Se 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 峰位于 54.5 和 53.8 eV 中, 与先前报道的 Co-Se 键结果相符。另外, 在 58.6eV 处的高宽峰可能是由硒-氧结构引起的, 这是由 CoSe_2 的部分氧化引起的[24]。

在三电极体系通过 CV、GCD 和 EIS 测试了所制备电极的电化学性能。图 5(a)展示了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 样品在 0~0.65 V 的扫描范围内, 在各种扫描速率(10、15、20、25、30 和 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的 CV 曲线。曲线清楚地表明, 电压范围内出现了具有两对氧化还原峰的非矩形曲线, 这解释了电极材料的赝电容特性。这些峰与电极组合物中涉及 Ni、Mn 和 Co 离子的氧化和还原过程有关。随着扫描速率的增加, CV 曲线中的峰电流相应增加, 阴极峰和阳极峰分别向更负和更正的电位移动, 这种现象可归因于电子转移动力学的限制。由于极化现象, 随着扫描速率的增加, 法拉第氧化还原峰逐渐移出工作电位窗口。图 5(b)描绘了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 样品在不同电流密度(10、15、20、25、30 和 40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下在 0~0.5 V 电位窗口内的 GCD 曲线。GCD 曲线用于评估库仑效率、比电容和电容保持率。高度对称的 GCD 曲线表明 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 样品具有赝电容性质和良好的电化学可逆性。根据公式(2)中的公式可知, 在 10、15、20、25、30 和 40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下电极的 C_s 分别为 11.64、11.45、10.09、10.45、10.05 和 9.42 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 5(c)将 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{NiMn-LDH}@\text{Co}_4\text{S}_3$ 电极的电化学性能与其他样品进行了比较, $\text{Cu}_2\text{S}@\text{NiMn-LDH}@\text{Co}_4\text{S}_3$ 电极在 CV 曲线中闭合面积最大, 表明性能更为优异, 独特的异质结构进一步支持了其增强

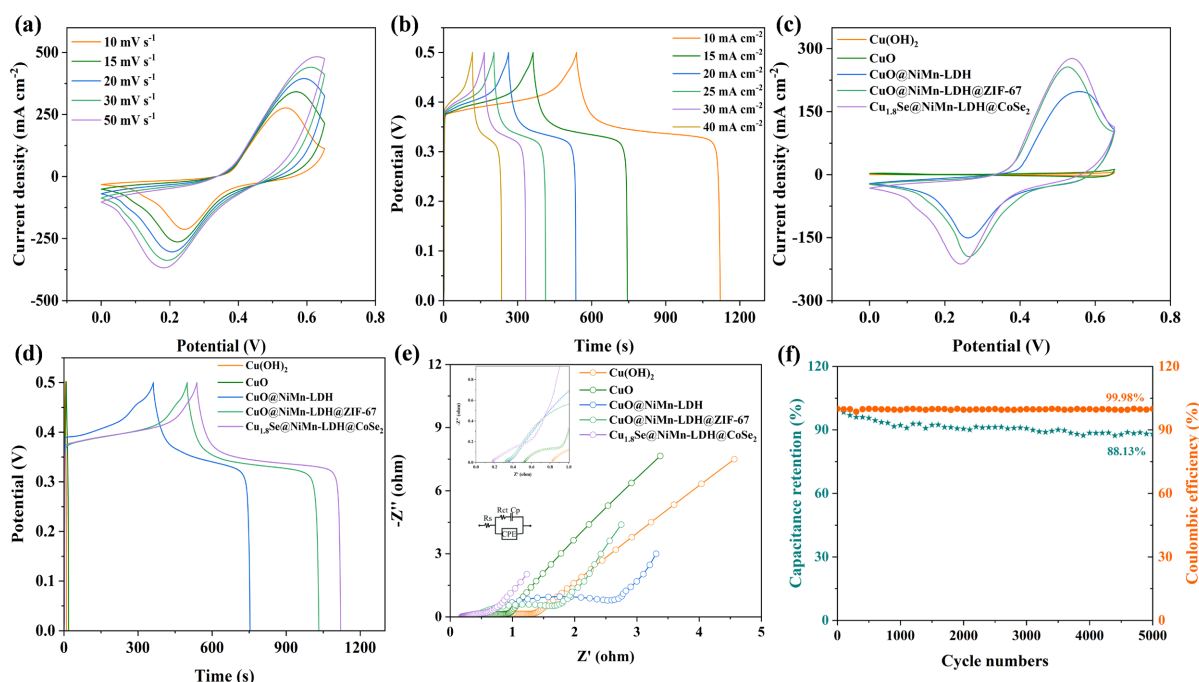


Figure 5. (a) CV curves of at different scan rates, (b) GCD curves at different current densities of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ electrode, Comparison of (c) CV curves and (d) GCD curves of all prepared electrodes, (e) Impedance curves of electrode, (f) syclic performance of electrode at $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for 5000 circles

图 5. $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极(a) 在不同扫描速率的 CV 曲线, (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线, 所有制备的电极(c) CV 曲线和(d) GCD 曲线对比图, (e) 电极的阻抗曲线, (f) 电极在 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 5000 次循环性能

的电化学储能能力。图 5(d)是 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下测得的 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{NiMn-LDH}@\text{Co}_4\text{S}_3$ 和其他电极的 GCD 曲线。根据公式(2), 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, $\text{CuO}@\text{NiMn-LDH}$ 和 $\text{CuO}@\text{NiMn-LDH}@\text{ZIF-67}$ 电极的 C_s 值分别为 10.67 和 $7.82 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 证实了 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{NiMn-LDH}@\text{Co}_4\text{S}_3$ 在电化学性能方面优于其他材料。此外, 还进一步研究了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuO 、 $\text{CuO}@\text{NiMn-LDH}$ 和 $\text{CuO}@\text{NiMn-LDH}@\text{ZIF-67}$ 、 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极材料的电导率和反应动力学。在 0.01 Hz 至 100 kHz 频率范围内的开路电位下测量了电化学阻抗谱。如图 5(e)所示, 奈奎斯特图和拟合等效电路图显示 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极在高频区表现出最低的内阻(0.178Ω), 这表明 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极在五个电极中表现出最好的电导率。 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极的电荷转移电阻最小表明在电极 - 电解质界面的法拉第反应中表现出最快的电子传输效率, 并且在这五个电极材料中具有最好的导电性。此外, 该电极在低频区域具有最陡的斜率, 表明电极的扩散电阻最低。此外, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 样品优异的电化学性能还体现在其突出的循环稳定性上。在三电极体系中以 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 进行循环稳定性测试(图 5(f)), 结果表明该电极在 5000 次循环中的保持率为 88.13% , 库仑效率为 99.98% 。这种卓越稳定性归功于混合维度的纳米结构和可逆的氧化还原特性。

为了进一步探究 $\text{Cu}_2\text{S}@\text{NiMn-LDH}@\text{Co}_4\text{S}_3$ 样品的电荷存储机理和反应动力学, 在扫描速率为 2 、 4 、 6 、 8 和 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下测试了 CV 曲线, 如图 6 所示。通过电化学测试结合以下方程研究了电荷存储机理:

$$i = av^b \quad (7)$$

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (8)$$

$$\log i = b \log v + \log a \quad (9)$$

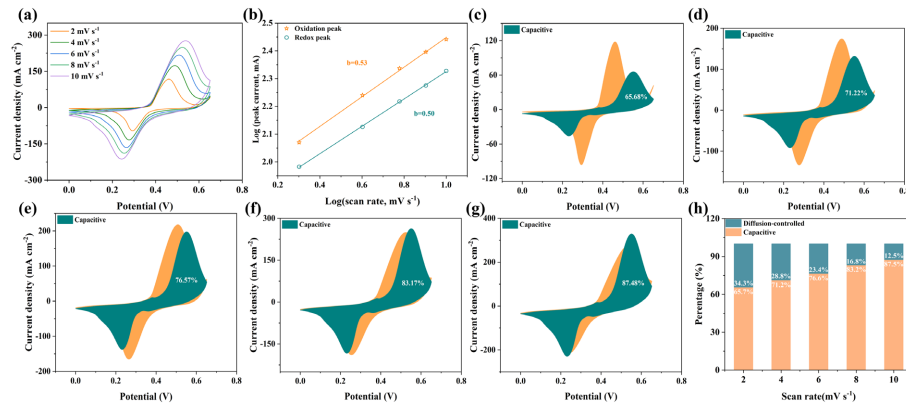


Figure 6. (a) CV curves at different scan rates, (b) Linear relationship between scan rate and peak anode current, (c)~(g) Capacitance contribution ratio at different scan rates (2, 4, 6, 8, 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), (h) Percentage capacity contribution at different scan rates for $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ electrode

图 6. $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极 (a) 不同扫速下的 CV 曲线, (b) 扫速与阳极峰值电流之间的线性关系, (c)~(g) 不同扫速 (2、4、6、8、10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下的电容贡献比, (h) 不同扫速下的容量贡献百分比

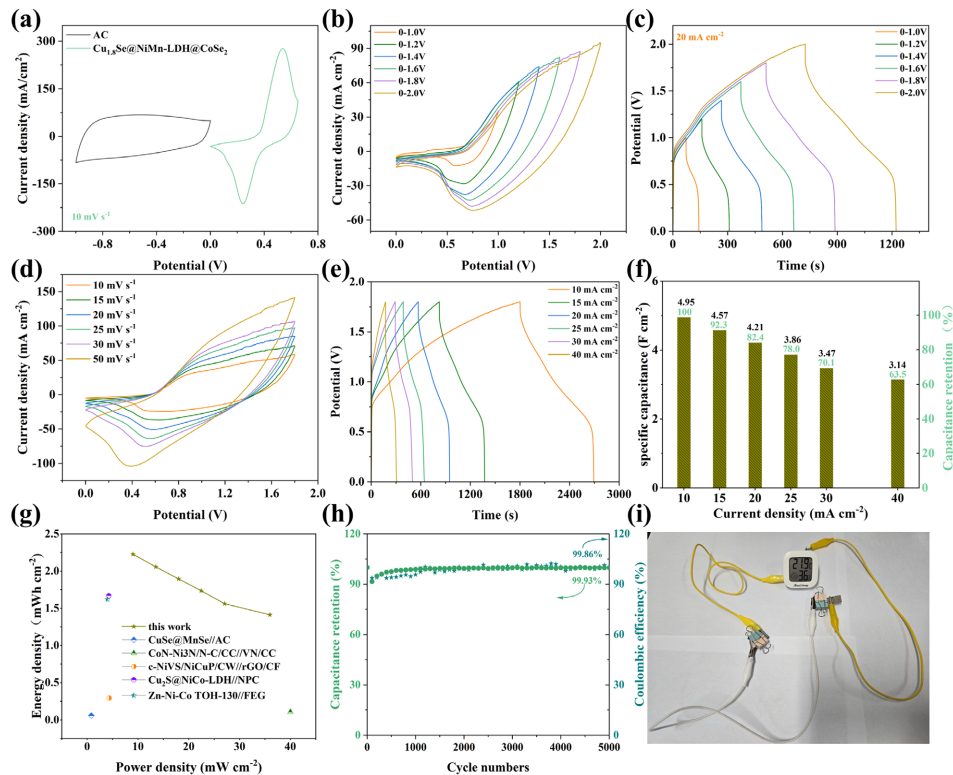


Figure 7. Two-electrode tests of the $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ ASC device. (a) CV curves of the $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ positive electrode and AC negative at $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) CV curves at a sweep rate of $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ with different sweep windows, (c) GCD curves at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with various sweep ranges, (d) CV curves at different sweep rates, (e) GCD curves of at different current densities of the ASC device, (f) Areal capacitance and rate performance of the $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ device, (g) Ragone comparison chart with previously published articles, (h) Cycling stability at a current density of $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and application example of power a thermal hygrometer using the assembled ASC

图 7. $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ 器件的双电极测试. (a) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ 正极和 AC 负极在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线, (b) 扫描速率为 $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 且扫描窗口不同的 CV 曲线, (c) 扫描范围为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的 GCD 曲线, (d) 不同扫描速率下的 CV 曲线, (e) ASC 器件在不同电流密度下的 GCD 曲线, (f) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ ASC 器件的面积电容和倍率性能, (g) 与先前发表的文章的 Ragone 对比图, (h) 电流密度为 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的循环稳定性以及使用组装的 ASC 为热湿度计供电的应用示例

为了进一步研究 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极在氧化还原反应中的储能机理, 在不同扫速下(2、4、6、8 和 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)进行了 CV 测试(图 6(a))。根据阳极峰值电流 i 与扫速 v 的方程式(9), 并结合以 $\log(v)$ 和 $\log(i)$ 所绘曲线的斜率可以得出 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极的阳极峰的 b 值为 0.53 (图 6(b)), 表明了该电极涉及电容和扩散控制。此外, 表面电容贡献和扩散电容贡献百分比可通过方程(8)来进行计算。图 6(c)~(g)展示了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极在 2、4、6、8 和 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的表面电容贡献比, 分别为 65.68%、71.22%、76.57%、83.17%和 87.48%。如图 6(h)所示, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极的表面电容贡献百分比随着扫描速率的增大而增大, 这主要由于扩散时间有限, 随着扫速的不断增大, 电解质离子只能在电极材料的表面进行反应。

为了进一步研究 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 无粘合剂电极的实际应用, 制造了 ASC 设备($\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$)。通过根据等式(4)计算电荷平衡来执行阴极和阳极的质量负载。从图 7(a)中, 在 2 M KOH 电解液中的三电极条件下, 在 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下分别测量了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 和 AC 电极的 CV 曲线。图 7(b)中显示了 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ 在 $30\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下 $1\sim 2\text{ V}$ 电压窗口下的 CV 曲线。其结果表明, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ 拥有 1.8 V 的电压窗口。此外, 在图 7(c)中显示了 ASC 设备在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下各种电压范围内的 GCD 曲线。GCD 曲线的形状在整个电压窗口中几乎保持不变, 表示组装 ASC 设备就有较好的电化学性能。图 7(d)和图 7(e)显示了以各种扫描速率($10\sim 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)和不同电流密度(分别为 $10\sim 40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)测试的 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ ASC 设备的 CV 和 GCD 曲线。如图 7(f)所示, ASC 的面积电容是根据等式(2)计算的。在 10 、 15 、 20 、 25 、 30 和 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 计算相应的面积比电容电容为 4.95 、 4.57 、 4.21 、 3.86 、 3.47 和 $3.14\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 倍率性能高达 63.5% 。为了进一步研究 ASC 的能量存储能力, 图 7(g)显示了能量密度密度图(Ragone 图)。 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ 混合超级电容器以 $9\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度呈现 $2.20\text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的能量密度, 这优于大部分先前报道的一些设备[25]-[29]。令人印象深刻的是, 图 7(g)显示在 5000 次循环 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ ASC 仍然保持初始电容的 99.93% 和 99.86% 库伦效率。如图 7(i)所示, 两个 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2//\text{AC}$ 串联的混合超级电容器可以为湿度温度计功率供电 18 分钟, 从而确认其潜在的实用应用前景。

4. 结论

总之, 我们引入了一种简单的选择性硒化方法制造具有独特结构的电极材料, 从而显著增强电化学性能。这项工作为超级电容器材料的设计和改进行带来了新的视角。 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}@\text{NiMn-LDH}@\text{CoSe}_2$ 电极在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时表现出令人印象深刻的 $11.64\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 面积电容。在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下经过 5000 次循环后, 它保留了其原始电容的 88.13% 。此外, ASC 设备在 $9\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了 $2.20\text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的能量密度。当循环次数达到 5000 次时, 它保持了其原始电容的 99.93% 。此外, 两个串联的 ASC 设备可以为热湿度计供电约 18 分钟。这项研究极大地推动了创新电极材料的发展, 特别是对于需要更高能量密度和增强循环稳定性以在储能应用中实现卓越性能的储能系统。

基金项目

天津理工大学教学研究与改革项目: “基于‘建构型知识群’问题链的《原子物理学》教学方式探索”, 项目号: ZD22-17。

参考文献

- [1] Hou, Z., Yu, J., Zhou, X., Chen, Z., Xu, J., Zhao, B., et al. (2023) Enhanced Performance of Hybrid Supercapacitors by the Synergistic Effect of $\text{Co}(\text{OH})_2$ Nanosheets and NiMn Layered Hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*,

- 646, 753-762. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.128>
- [2] Kumar, J., Neiber, R., Abbas, Z., Soomro, R., BaQais, A., Amin, M., *et al.* (2023) Hierarchical NiMn-LDH Hollow Spheres as a Promising Pseudocapacitive Electrode for Supercapacitor Application. *Micromachines*, **14**, Article 487. <https://doi.org/10.3390/mi14020487>
 - [3] Chen, Y., Kang, C., Ma, L., Fu, L., Li, G., Hu, Q., *et al.* (2021) MOF-Derived Fe₂O₃ Decorated with MnO₂ Nanosheet Arrays as Anode for High Energy Density Hybrid Supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, **417**, Article ID: 129243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129243>
 - [4] Dey, R.S., Hjulær, H.A. and Chi, Q. (2015) Approaching the Theoretical Capacitance of Graphene through Copper Foam Integrated Three-Dimensional Graphene Networks. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 6324-6329. <https://doi.org/10.1039/c5ta01112d>
 - [5] Gong, S., Shi, Y., Su, Y., Li, Y., Ding, L., Lin, J., *et al.* (2021) *In Situ* Growth of 3D Lamellar Mn(OH)₂ on CuO-Coated Carbon Cloth for Flexible Asymmetric Supercapacitors with a High Working Voltage of 2.4 V. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 13385-13394. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05164>
 - [6] Zeng, J., Bejtka, K., Ju, W., Castellino, M., Chiodoni, A., Sacco, A., *et al.* (2018) Advanced Cu-Sn Foam for Selectively Converting CO₂ to CO in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **236**, 475-482. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.056>
 - [7] Li, C., Zhang, G., Li, X., Wang, H., Huo, P. and Wang, X. (2022) Construction of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dot Embedded Niga Layered Double Hydroxide for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **163**, Article ID: 110591. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110591>
 - [8] Liang, H., Lin, J., Jia, H., Chen, S., Qi, J., Cao, J., *et al.* (2018) Hierarchical NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH Hybrid Electrodes on Carbon Cloth for Excellent Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 15040-15046. <https://doi.org/10.1039/c8ta05065a>
 - [9] Yu, D., Zhang, Z., Teng, Y., Meng, Y., Wu, Y., Liu, X., *et al.* (2019) Fabrication of CuO@NiMoO₄ Core-Shell Nanowire Arrays on Copper Foam and Their Application in High-Performance All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **440**, Article ID: 227164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227164>
 - [10] Huang, X., Yang, R., Yin, H., Mo, Y., Shi, X., Li, W., *et al.* (2023) CuO@NiO-LDH Core-Shell Structure for Flexible Fiber-Shaped Supercapacitor Electrode Material. *Journal of Energy Storage*, **74**, Article ID: 109319. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109319>
 - [11] Zhao, M., Huang, Y., Peng, Y., Huang, Z., Ma, Q. and Zhang, H. (2018) Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets: Synthesis and Applications. *Chemical Society Reviews*, **47**, 6267-6295. <https://doi.org/10.1039/c8cs00268a>
 - [12] Jayaramulu, K., Horn, M., Schneemann, A., Saini, H., Bakandritsos, A., Ranc, V., *et al.* (2020) Covalent Graphene-MoF Hybrids for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2004560. <https://doi.org/10.1002/adma.202004560>
 - [13] Chen, S., Ma, G., Wang, Q., Sun, S., Hisatomi, T., Higashi, T., *et al.* (2019) Metal Selenide Photocatalysts for Visible-Light-Driven z-Scheme Pure Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 7415-7422. <https://doi.org/10.1039/c9ta00768g>
 - [14] Chakraborty, B., Beltrán-Suito, R., Hlukhy, V., Schmidt, J., Menezes, P.W. and Driess, M. (2020) Crystalline Copper Selenide as a Reliable Non-Noble Electro(pre)catalyst for Overall Water Splitting. *ChemSusChem*, **13**, 3222-3229. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000445>
 - [15] Sobhani, A. and Salavati-Niasari, M. (2021) Transition Metal Selenides and Diselenides: Hydrothermal Fabrication, Investigation of Morphology, Particle Size and Their Applications in Photocatalyst. *Advances in Colloid and Interface Science*, **287**, Article ID: 102321. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102321>
 - [16] Ho Na, J., Chan Kang, Y. and Park, S. (2021) Electrospun MoF-Based ZnSe Nanocrystals Confined in N-Doped Mesoporous Carbon Fibers as Anode Materials for Potassium Ion Batteries with Long-Term Cycling Stability. *Chemical Engineering Journal*, **425**, Article ID: 131651. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131651>
 - [17] Xu, X., Liu, J., Liu, J., Ouyang, L., Hu, R., Wang, H., *et al.* (2018) A General Metal-Organic Framework (MoF)-Derived Selenidation Strategy for *in Situ* Carbon-Encapsulated Metal Selenides as High-Rate Anodes for Na-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1707573. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707573>
 - [18] Xu, H., Ye, K., Zhu, K., Gao, Y., Yin, J., Yan, J., *et al.* (2021) Hollow Bimetallic Selenide Derived from a Hierarchical MoF-Based Prussian Blue Analogue for Urea Electrolysis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **8**, 2788-2797. <https://doi.org/10.1039/d1qi00230a>
 - [19] Huang, Z., Xu, B., Li, Z., Ren, J., Mei, H., Liu, Z., *et al.* (2020) Accurately Regulating the Electronic Structure of Ni_xSe_y@Ni Core-Shell Nanohybrids through Controllable Selenization of a Ni-MoF for pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction. *Small*, **16**, Article ID: 2004231. <https://doi.org/10.1002/sml.202004231>
 - [20] Fang, G., Wang, Q., Zhou, J., Lei, Y., Chen, Z., Wang, Z., *et al.* (2019) Metal Organic Framework-Templated Synthesis

- of Bimetallic Selenides with Rich Phase Boundaries for Sodium-Ion Storage and Oxygen Evolution Reaction. *ACS Nano*, **13**, 5635-5645. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00816>
- [21] Blank, Z. and Brenner, W. (1971) The Growth of Group II-VI Crystals in Gels. *Journal of Crystal Growth*, **11**, 255-259. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90093-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90093-5)
- [22] Gao, G., Wang, K. and Wang, X. (2023) Peony Flower-Like Cu_xS@NiMn LDH Heterostructure as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 1347-1359. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.035>
- [23] Chen, S., Lu, C., Liu, L., Xu, M., Wang, J., Deng, Q., *et al.* (2020) A Hierarchical Glucose-Intercalated Ni₂G-LDH@NiCo₂S₄ Core-Shell Structure as a Binder-Free Electrode for Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Nanoscale*, **12**, 1852-1863. <https://doi.org/10.1039/c9nr09083e>
- [24] Chen, T., Li, S., Wen, J., Gui, P. and Fang, G. (2017) Metal-Organic Framework Template Derived Porous CoSe₂ Nanosheet Arrays for Energy Conversion and Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 35927-35935. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12403>
- [25] Tang, G., Zhang, X., Tian, B., Guo, P., Liang, J. and Wu, W. (2023) Hollow Heterogeneous CuSe@MnSe for High-Performance Printed Flexible Supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, **471**, Article ID: 144590. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144590>
- [26] Li, K., Zhao, B., Zhang, H., Lv, H., Bai, J., Ma, H., *et al.* (2021) 3D Porous Honeycomb-Like Co-Ni₃N/N-C Nanosheets Integrated Electrode for High-Energy-Density Flexible Supercapacitor. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2103073. <https://doi.org/10.1002/adfm.202103073>
- [27] Yuan, Z., Wang, H., Shen, J., Ye, P., Ning, J., Zhong, Y., *et al.* (2020) Hierarchical Cu₂S@NiO-LDH Double-Shelled Nanotube Arrays with Enhanced Electrochemical Performance for Hybrid Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 22163-22174. <https://doi.org/10.1039/d0ta08006c>
- [28] Naderi, L. and Shahrokhian, S. (2020) Nickel Vanadium Sulfide Grown on Nickel Copper Phosphide Dendrites/Cu Fibers for Fabrication of All-Solid-State Wire-Type Micro-Supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **392**, Article ID: 124880. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124880>
- [29] Huang, Z., Sun, F., Batmunkh, M., Li, W., Li, H., Sun, Y., *et al.* (2019) Zinc-Nickel-Cobalt Ternary Hydroxide Nanoarrays for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 11826-11835. <https://doi.org/10.1039/c9ta01995b>