

柔性超级电容器复合电极材料制备及电化学性能研究

任 啸¹, 王 静^{1*}, 李闽彬¹, 张永琰¹, 张廷月¹, 田哲圭²

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²湖西大学半导体工程系, 韩国 牙山

收稿日期: 2026年7月5日; 录用日期: 2026年8月5日; 发布日期: 2026年8月13日

摘 要

采用水热法和电沉积法制备了柔性碳布/镍钴铝层状双氢氧化物(NiCoAl-LDH/CC)复合材料电极, 对通过这两种方法制备的样品的性能进行了系统比较, 研究结果表明, 与水热法相比, 电沉积法在无粘结剂配置下, 在相同的集流体性能下表现更优。具体而言, 优化后的电沉积样品在电流密度为1 A/g时, 实现了2322 F/g的质量比电容。在电压窗口 $\Delta V = 1.75$ V的条件下, 这种柔性双电极装置在电流密度为1 A/g时的能量密度达到60.06 Wh/kg, 平均功率密度为880 W/kg。值得注意的是, 在高功率密度4380 W/kg的情况下, 其能量密度仍保持在58.7 Wh/kg。在5 A/g电流密度下, 5000次循环充放电后电容保持率为85.7%。

关键词

柔性电极材料, 复合材料, 超级电容器, 电化学性能

Preparation and Electrochemical Performance Research of Composite Electrode Materials for Flexible Supercapacitors

Xiao Ren¹, Jing Wang^{1*}, Minbin Li¹, Yongyan Zhang¹, Tingyue Zhang¹, Zhegui Tian²

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Department of Semiconductor Engineering, Hoseo University, Asan, South Korea

Received: July 5, 2026; accepted: August 5, 2026; published: August 13, 2026

*通讯作者。

文章引用: 任啸, 王静, 李闽彬, 张永琰, 张廷月, 田哲圭. 柔性超级电容器复合电极材料制备及电化学性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(8): 7-20. DOI: 10.12677/ms.2026.168170

Abstract

Flexible carbon cloth/NiCoAl-layered double hydroxide (NiCoAl-LDH/CC) composite material electrodes were prepared by hydrothermal and electrodeposition methods. The performance of the samples prepared by these two methods was systematically compared. The research results show that, compared with the hydrothermal method, the electrodeposition method performs better in a binder-free configuration or under the same current collector performance. Specifically, the optimized electrodeposition sample achieved a mass-specific capacitance of 2322 F/g at a current density of 1 A/g. Under a voltage window of $\Delta V = 1.75$ V, the energy density of this flexible dual-electrode device reached 60.06 Wh/kg and the average power density was 880 W/kg at a current density of 1 A/g. Notably, at a high power density of 4380 W/kg, its energy density remained at 58.7 Wh/kg. After 5000 cycles of charge and discharge at a current density of 5 A/g, the capacitance retention rate was 85.7%.

Keywords

Flexible Carbon Fabric, Composite Material, Supercapacitor, Electrochemical Performance

Copyright © 2026 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

诸如可穿戴电子设备、便携式物联网设备以及电网侧电力调节等应用领域的迅速扩展，给储能设备带来了诸多挑战，尤其是在平衡多个关键目标方面：高功率密度、延长使用寿命、安全性以及机械灵活性[1]。超级电容器(SCs)作为一种关键技术，得益于其出色的功率输出、快速充电/放电能力以及长循环寿命，填补了传统电介质电容器和二次电池之间的空白[2]。层状双氢氧化物(LDHs)是高性能赝电容器电极的最有前景的候选材料之一，因为它们具有可调的金属阳离子成分和层间阴离子/水分子插入能力。双金属或三金属的LDHs，特别是基于镍和钴的那些，可以通过诸如 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 等可逆氧化还原转变提供高比电容。引入 Al^{3+} 可以在层状结构中增强电荷密度调节，稳定层状框架，并防止过度溶解或晶格坍塌，从而在循环稳定性和速率性能之间实现更好的平衡。

柔性储能设备的发展对当前集流体/载体提出了特定要求，它们不仅必须具有高导电性、低表面积密度和化学稳定性，还必须具备出色的弯曲耐久性、织物级柔韧性和大规模加工的可扩展性[3]。在各种金属和碳基载体中，碳布具有三维相互连通的导电网络，并且具有开放的孔隙，这在高表面积负载条件下既有利于电子传输，又有利于电解质渗透。这减少了离子扩散距离，减轻了极化现象，并保持了速率性能[4]。

在本研究中，进行了两组水热实验和两组电沉积实验，通过单一的酸处理提高了碳布的电化学活性和附着力。结果表明，所有四组材料都表现出优异的电化学性能。其中，通过长期电沉积实验组制备的 NiCoAl-LDH/E2CC 材料在 1 A/g 时的比电容达到 2322 F/g，且具有出色的循环稳定性。最终制造出的设备实现了 60.06 Wh/kg 的能量密度和 880 Wh/kg 的功率密度。

2. 实验

2.1. 材料合成

碳布(CC，尺寸为 2×2 cm，由苏州思瑞科技有限公司提供)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合

硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)均由阿拉丁公司提供。硝酸(HNO_3)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钾(KOH)、聚丙烯酸(PAA)、聚偏氟乙烯(PVDF)、导电炭黑(Super P)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)以及丙酮/乙醇/去离子水均为分析纯级别。

2.2. 碳布酸化预处理

首先, 将碳布剪成 $2 \times 2 \text{ cm}$ 的尺寸, 用丙酮、去离子水和无水乙醇依次浸泡碳布, 然后在超声处理 20 min 后, 在 60°C 下真空干燥 1 h [5]。将浓硫酸和浓硝酸以 3:1 的比例混合搅拌 10 min, 然后将干燥后的碳布浸泡在该溶液中过夜。每隔一天用去离子水和乙醇交替冲洗, 直至呈中性, 然后在 60°C 下真空干燥 8 h 以备后用[6]。

2.3. 水热法合成 NCA-LDH

向 50 ml 去离子水中加入 140 毫克十二烷基硫酸钠(CTAB)。在磁力搅拌 15 min 后, 加入 3 mmol 的硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1 mmol 的硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和 6 mmol 的硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。再经过 10 min 的磁力搅拌后, 加入 3.6 g 尿素, 并继续磁力搅拌 45 min。将混合溶液转移到带有聚四氟乙烯(PTFE)内衬的水热反应器中[7]。使用 PTFE 支架支撑酸化并干燥的碳布(CC), 然后将布浸入溶液中。在 120°C 下进行水热反应 12 h。在不干扰反应器自然冷却过程直至达到室温的情况下, 将 CC 从釜中取出, 并用去离子水和乙醇交替冲洗 3 次以去除未沉积的物质。最后, 将 CC 在 60°C 的真空烘箱中干燥, 以获得 NiCoAl-LDH/SCC 前驱体[8]。

为了确保样品的均匀性, 前一个反应器中的溶液经过过滤后, 在 60°C 下真空干燥 8 h, 以获得 NiCoAl-LDH 粉末。活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯按照 8:1:1 的比例混合并研磨, 然后涂覆在碳布上, 在 60°C 下真空干燥 8 h, 从而得到 NiCoAl-LDH/ACC 前驱体[9]。

2.4. 通过电沉积制备 NCA-LDH

与电解液相同的溶液是通过上述水热前驱体溶液制备工艺制备的, 温度控制在室温, 将转子加入电解液中, 转速为 1000 r/min, 在沉积过程中施加了三个阶段的电位静电: -0.80 V (10 s) $\rightarrow -1.00 \text{ V}$ (25 s) $\rightarrow -0.90 \text{ V}$ (25 s), 并且设置了两种不同的沉积时间[10]。这些周期分别为 12 (12 min) 和 24 (24 min) 次, 以在沉积过程中使转子正常运转, 从而提高溶液的流动性并优化沉积速率。同时, 确保工作电极与对电极水平对称。样品在 60°C 下真空干燥 8 h, 分别获得 NiCoAl-LDH/E1CC 和 NiCoAl-LDH/E2CC。

2.5. 表征

使用扫描电子显微镜(SEM, 来自德国的蔡司 Gemini SEM 300 冷场发射扫描电子显微镜)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, 来自美国的 FEI Talos F200x 场发射透射电子显微镜)对样品进行了形态特征的测定。通过 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品中官能团、晶体结构以及其他微观成分的存在情况。使用美国的 Micromeritics ASAP 2460 表面面积和孔隙率分析仪(BET 法)对样品的表面积进行了分析。

2.6. 电化学性能测试

在 3 mol/L 浓度 KOH 溶液中, 于 CHI660C 工作站上采用三电极配置进行电化学测量, 其中铂板作为参比电极, 银/氯化银作为参比电极[11]。在 0~0.6 V 范围内进行了循环伏安法(CV), 以捕捉更广泛的电位范围内的氧化还原反应; 而在更保守的 0~0.5 V 范围内进行了恒电流循环伏安法(GCD), 以尽量减少 IR 降/极化效应, 并确保可靠的电容评估。电极和非对称器件的循环稳定性在两电极配置中进行评估[12]。

2.7. 柔性准固态不对称超级电容器的组装

将 2×2 cm 的聚丙烯酰胺(PAA)凝胶浸泡在 6 mol/L 浓度的氢氧化钾(KOH)溶液中 24 h, 直至完全膨胀至饱满状态。将得到的 PAA-KOH 凝胶切成 2×2 cm 的小块作为电解质[13]。然后, 以镍钴铝层状双氢氧化物(NiCoAl-LDH)/E2CC 作为正极, 以活性炭(AC)作为负极, 制备了柔性准固态不对称超级电容器[14]。

在典型的工艺中, 将活性炭(AC)、导电剂(Super P 和石墨烯)以及粘合剂(聚四氟乙烯, 分散度 60 wt%) 在乙醇中以质量比 80:10:5:5 混合, 以制备 AC 电极浆料。将均匀研磨的浆料涂覆在碳布(2×2 cm)上, 并在 80°C 下干燥一夜[15]。干燥后, PAA-KOH 电解质的两侧分别覆盖正极和负极, 并用塑料密封材料封装各成分, 形成一个具有夹层结构的封闭式柔性准固态不对称超级电容器, 其表示为 NiCoAl-LDH/E2CC//PAA-KOH//AC//CC。

3. 结果与讨论

3.1. 材料特性分析

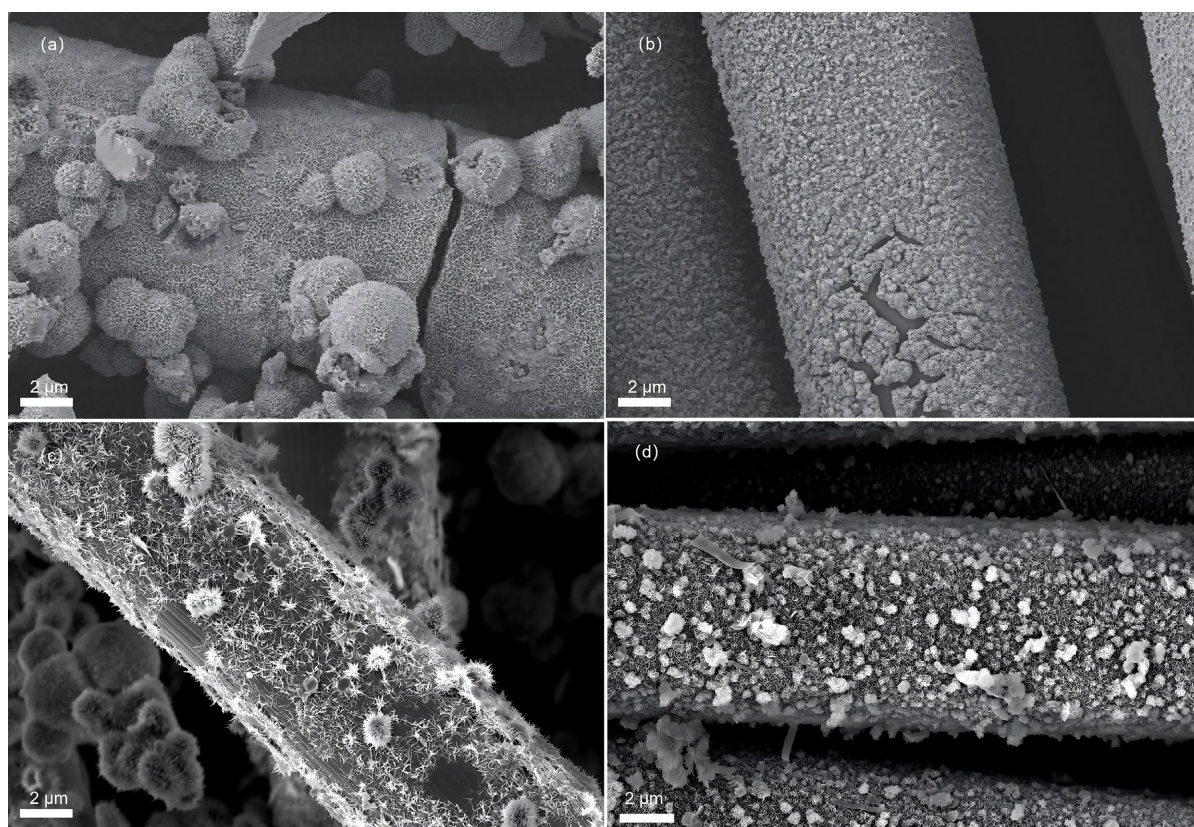


Figure 1. (a) SEM image of NiCoAl-LDH/SCC; (b) SEM image of NiCoAl-LDH/ACC; (c) SEM image of NiCoAl-LDH/E1CC; (d) SEM image of NiCoAl-LDH/E2CC

图 1. (a) 镍钴铝-LDH/SCC 的扫描电子显微镜图像; (b) 镍钴铝-LDH/ACC 的扫描电子显微镜图像; (c) 镍钴铝-LDH/E1CC 的扫描电子显微镜图像; (d) 镍钴铝-LDH/E2CC 的扫描电子显微镜图像

如图 1(a)所示, 该图展示了通过水热法直接在碳布上沉积的镍、钴和铝的扫描电子显微镜图像。图像显示了一种相对规则的颗粒结构, 其中包括层状和球形颗粒。颗粒聚集现象明显, 一些颗粒的边缘处存在裂纹。这些裂纹可能是由于沉积过程中的应力释放或后续的后处理所致。在更高的放大倍数下, 颗粒的表面结构变得更加复杂, 呈现出明显的网状多孔特征。图 1(b)展示了通过水热法制备的粉末涂覆在

碳布上的扫描电子显微镜图像。该结构具有相对均匀的颗粒，表面光滑，尽管可见的裂纹表明颗粒与碳布基底之间的结合不完全。在更高的放大倍数下，在结合点处观察到紧密排列的颗粒。图 1(c)和图 1(d)展示了通过控制不同的电沉积时间制备出的 NiCoAl-LDH 材料的扫描电子显微镜图像。可以看出，与水热法相比，使用电沉积法在碳布上形成了更多的活性位点，有利于提升离子传输效率。相比之下，图 1(d)展示了分布更密集的较大颗粒。酸化的碳布显著增加了表面粗糙度和化学反应活性，产生了众多的成核点。此外，这种分层结构有助于纳米花朵的附着，从而提供稳定的电化学电位，并促进高效的电子传输。这一观察结果表明，在电沉积过程中，该材料形成了有序的晶体结构，这可能增强了其电化学活性和导电性。

通过电沉积，该材料展现出更为复杂的表面结构，其中包括网状孔隙特征。这些孔隙有助于电解质离子在电极中的扩散，降低了离子扩散的阻力，并改善了电化学性能。此外，可以看出随着电沉积时间的增加，更多的沉积物附着在碳布纤维的表面，导致更多的纳米花纳米片堆积，这只会增加材料的比表面积，并优化孔隙结构[16]。

图 2 展示了钴(Co)、镍(Ni)、铝(Al)和氧(O)的分布情况。钴和镍在纳米尺度上表现出强烈的共聚集现象，这表明电沉积成功地在碳布表面形成了均匀的镍钴合金外层，从而提高了电化学反应的效率。铝的信号相对较弱，主要集中在每个形态单元内，这表明铝主要作为合金框架的一部分，提供结构支撑。氧的信号与金属分布密切相关，表明外层可能含有氧化物，有助于形成稳定的界面结构[17]。这些分布模式与电沉积过程中调节沉积时间和优化孔隙结构的策略相一致，进一步提高了材料的电化学性能。

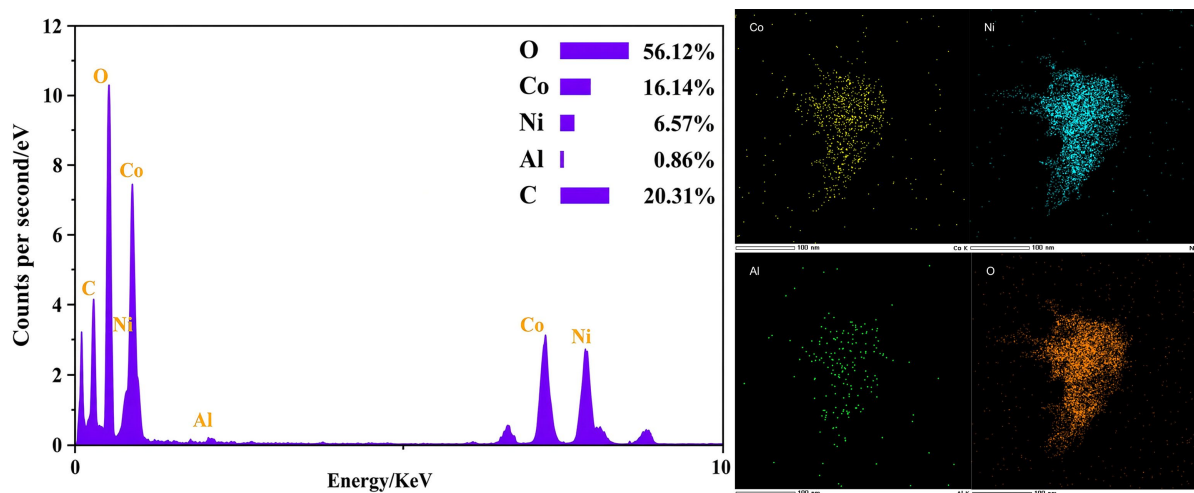


Figure 2. Energy spectrum and elemental distribution maps of NiCoAl-LDH/E2CC

图 2. 镍钴铝-LDH/E2CC 的能谱图及元素分布图

图 3(a)展示了 NiCoAl-LDH/E2CC 的 XRD 光谱图，其中在 2θ 角度为 11.8° 、 23.6° 、 34.8° 、 39.4° 和 45.6° 处有明显的衍射峰，分别对应于 (003)、(006)、(012)、(015)、(018) 和 (110) 晶面。这些峰与标准卡片 (JCPDS/ICDD 51-0045) 相匹配，证实了 NiCoAl-LDH/E2CC 具有典型的层状双氢氧化物(LDH)材料所具有的良好层状结构。这些峰的宽广特性表明存在堆积缺陷，而层状/纳米球结构则由碳布支架所支持[18]。未观察到其他杂质峰，进一步证实了通过电沉积成功制备了 NiCoAl-LDH/E2CC 复合材料。这种结构配置有助于提高材料的电化学性能。

如图 3(b)所示，对 NiCoAl-LDH/E2CC 的 XPS 分析显示，仅存在 O 1s、Co 2p、Ni 2p、C 1s 和 Al 2p 峰，未检测到其他元素。在图 3(c)中，Co 2p 谱图显示出两个明显的峰，分别位于 780.94 eV 和 796.92 eV，对应于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}。还观察到了在 785.3 eV 和 803.1 eV 处的显著卫星峰，这表明存在

Co^{2+} 和 Co^{3+} 的氧化态。 $\text{Co } 2p$ 谱图的宽广程度以及卫星峰的存在表明钴处于混合价态。卫星峰是 Co^{3+} 的特征,这意味着外层可能含有 Co^{3+} 氧化物或羟基化物。图 3(d)显示出 $\text{Ni } 2p$ 峰位于 856.16 eV 和 873.44 eV,分别对应于 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$,还有在 860.24 eV 和 879.35 eV 处的卫星峰。图 3(f)中的 $\text{Al } 2p$ 峰出现在 73.83 eV,证实了材料内部框架中存在铝,低结合能表明铝主要处于 Al^{3+} 状态。 $\text{Ni } 2p$ 、 $\text{Co } 2p$ 和 $\text{Al } 2p$ 的 XPS 结果与文献中报道的值一致。在图 3(e)中,529.75 eV、531.19 eV 和 532.07 eV 处的峰值分别对应于 M-O 键、OH-基团和吸附氧键。这些 XRD 和 XPS 结果表明,通过电沉积合成的 NiCoAl-LDH/CC 材料具有稳定的层状结构。钴和镍的混合氧化态对于材料的电化学性能至关重要,而卫星峰的存在进一步证实了钴和镍的氧化。结构内的氧和铝的分布提高了材料的电容和稳定性。除了峰的归属外,通过 XPS 扫描中的灵敏度因子校正定量确定了元素的原子百分比,由此得出镍、钴和铝的原子比。由于本研究中未采用基于电感耦合等离子体(ICP)的定量分析,因此主要根据 XPS 定量结果结合 EDS 成像光谱讨论了铝的掺入情况。

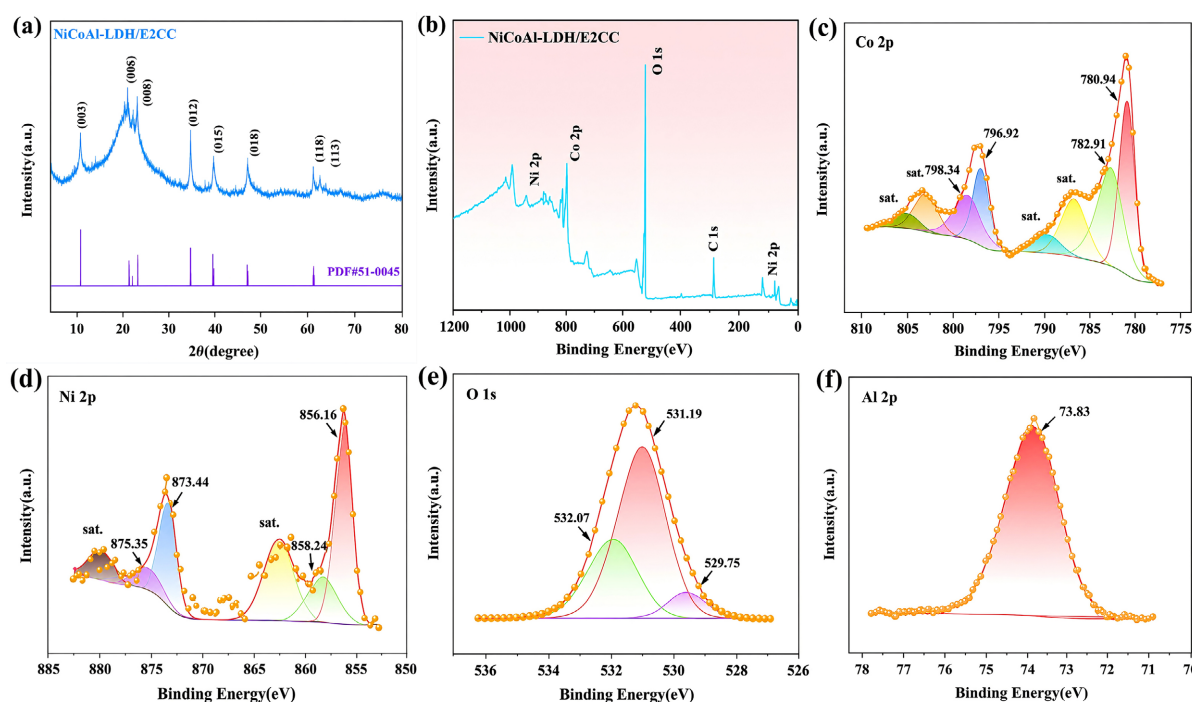


Figure 3. (a) XRD patterns of NiCoAl-LDH/E2CC ; (b) full XPS spectrum of NiCoAl-LDH/E2CC ; (c) high-resolution XPS spectrum (deconvoluted) of $\text{Co } 2p$; (d) $\text{Ni } 2p$; (e) $\text{O } 1s$; (f) $\text{Al } 2p$

图 3. (a) 镍钴铝层状双氢氧化物/E2CC 的 XRD 图谱; (b) 镍 钴铝层状双氢氧化物/E2CC 的完整 XPS 光谱; (c) 高分辨率 XPS 光谱(去卷积后)中的 $\text{Co } 2p$; (d) $\text{Ni } 2p$; (e) $\text{O } 1s$; (f) $\text{Al } 2p$

为了评估电沉积的 NiCoAl-LDH/E2CC 复合材料的表面积和孔隙结构,进行了氮吸附-脱附测量(图 4)。图 4(a)显示了一种 IV 型等温线,伴有典型的 H3 压力滞后环,这证实了存在介孔结构。相应的巴雷特-乔尼-哈尔登(BJH)孔径分布(图 4(b))显示出相对较窄的范围,孔径主要集中在 2 至 10 纳米之间,表明该样品主要包含介孔。在电沉积过程中纳米片的堆叠进一步优化了材料的孔隙结构。根据 BET 分析, NiCoAl-LDH/E2CC 的表面积为 $108.47 \text{ m}^2/\text{g}$,表明其具有较高的表面活性和良好的电化学性能,适用于能量存储应用。与通过水热法合成的样品相比,电沉积显著提高了表面积,并优化了孔隙结构。BJH 分析显示孔体积为 $0.1701 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径分布相对均匀,进一步证实了完善的介孔结构。其扩大的比表面积和孔隙体积为电化学反应提供了大量活性位点,从而促进了离子扩散和电荷转移[19]。

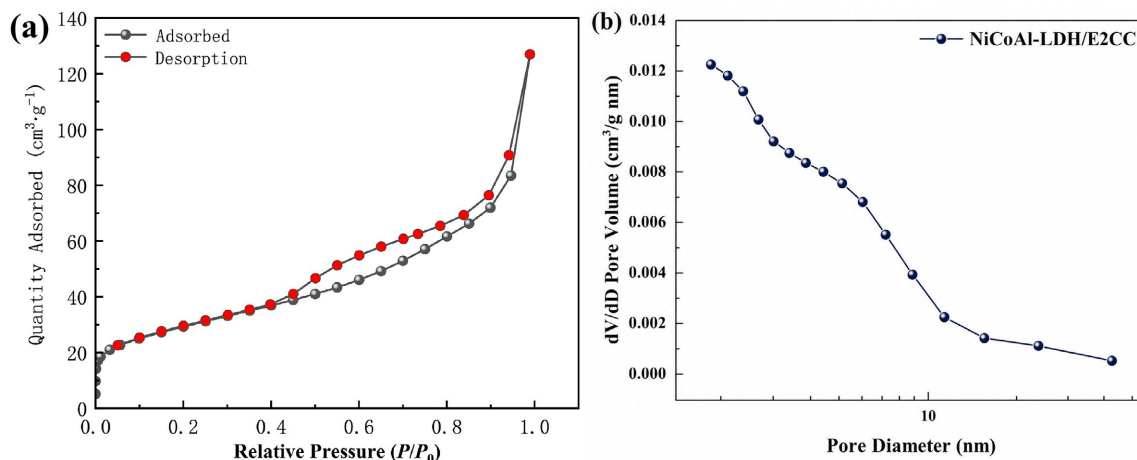
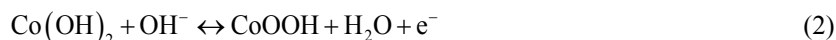
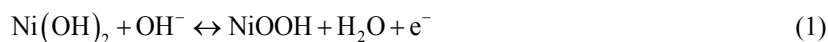


Figure 4. (a) N₂-adsorption and desorption curves; (b) pore size distribution curves of the samples

图 4. (a) 氮气吸附与解吸曲线; (b) 样品的孔径分布曲线

3.2. 电化学性能表征

图 5(a)~(d)展示了这四种材料在不同扫描速率下的 CV 曲线, 以及在不同电流密度下的 CP 曲线。图 5(a)显示在较低扫描速率下电流密度较高, 这表明存在明显的赝电容行为。随着扫描速率的增加, 曲线变得越来越不对称, 表明在较高扫描速率下电化学反应是受扩散限制的。相比之下, 图 5(b)显示电流密度较低, 反映出电化学活性较弱。对于电沉积材料, 图 5(c)展现出良好的电化学性能, 特别是在低扫描速率下, 较高的电流密度表示具有较强的电容行为。随着扫描速率的增加, CV 曲线中的电流密度上升, 但曲线的对称性和氧化还原峰的位置发生了变化, 这表明在较高扫描速率下电荷转移和离子扩散成为限制因素。图 5(d)显示 NiCoAl-LDH/E2CC 具有优异的电化学性能, 包括更高的电流密度和增强的循环稳定性。这表明进一步优化电沉积时间能够进一步提升材料的电化学性能。在比较 NiCoAl-LDH/SCC、NiCoAl-LDH/ACC、NiCoAl-LDH/E1CC 和 NiCoAl-LDH/E2CC 这几种材料时, 后者在低电位下具有更高的电流密度, 这表明其具有更强的电荷存储能力。相比之下, 图 5(a)~(c)显示电流密度明显更低, 反映出它们的电容性能较弱。所有循环伏安曲线都呈现出三个可逆的法拉第氧化还原过程, 如以下方程所示[20]:



该图表明, 放电时间随着电流密度的增加而缩短, 这体现了电流密度与放电时间之间的典型反比关系。NiCoAl-LDH/E2CC 在所有电流密度下都表现出更长的放电时间, 尤其是在低电流密度下, 其放电平台能长时间保持稳定。这种行为表明其具有更高的比电容和更强的电化学稳定性。相比之下, 其他三种材料在较高电流密度下放电时间明显更短, 放电平台迅速下降。这种行为归因于它们更高的内阻、较差的电解质渗透性和增加的电荷转移阻抗[21]。

比电容(C)可以通过以下公式计算[22]:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (4)$$

其中 I 为放电电流, Δt 为放电时间, m 为活性物质的质量, ΔV 为电压窗口。实验数据表明, NiCoAl-LDH/E2CC 的比电容为 2322 F/g, 在电流密度为 5 A/g 时的保持率为 85.7%。相比之下, NiCoAl-LDH/SCC

的比电容为 1754 F/g, 在 5 A/g 电流密度下的保持率为 76.3%。NiCoAl-LDH/ACC 的比电容为 1678 F/g, 在 5 A/g 电流密度下的保持率为 70.2%。NiCoAl-LDH/E1CC 的比电容为 1846 F/g, 在 5 A/g 电流密度下的保持率为 87.4%(图 6(a))。这些结果表明, 通过电沉积制备的电极材料的电化学性能优于通过水热法制备的电极材料。

通过比较各样品的质量负载, 发现质量负载较高的 NiCoAl-LDH/E2CC (5.2 mg/cm²)表现出最佳的电化学性能, 这可能与它更高的活性物质负载量有关。质量负载能够提供更多的电荷存储位点, 从而提高比电容, 如表 1 所示。然而, 更高的质量负载并不总是更好, 过高的质量负载可能会导致材料密度过大, 进而影响离子扩散和电化学反应速率, 尤其是在高充放电速率的情况下。结合 EIS 数据分析, 尽管 NiCoAl-LDH/E2CC 具有较高的质量负载, 但其电化学阻抗(低 R_s 和 R_{ct} 值)较低, 表明该样品具有良好的导电性和高电荷传输效率。

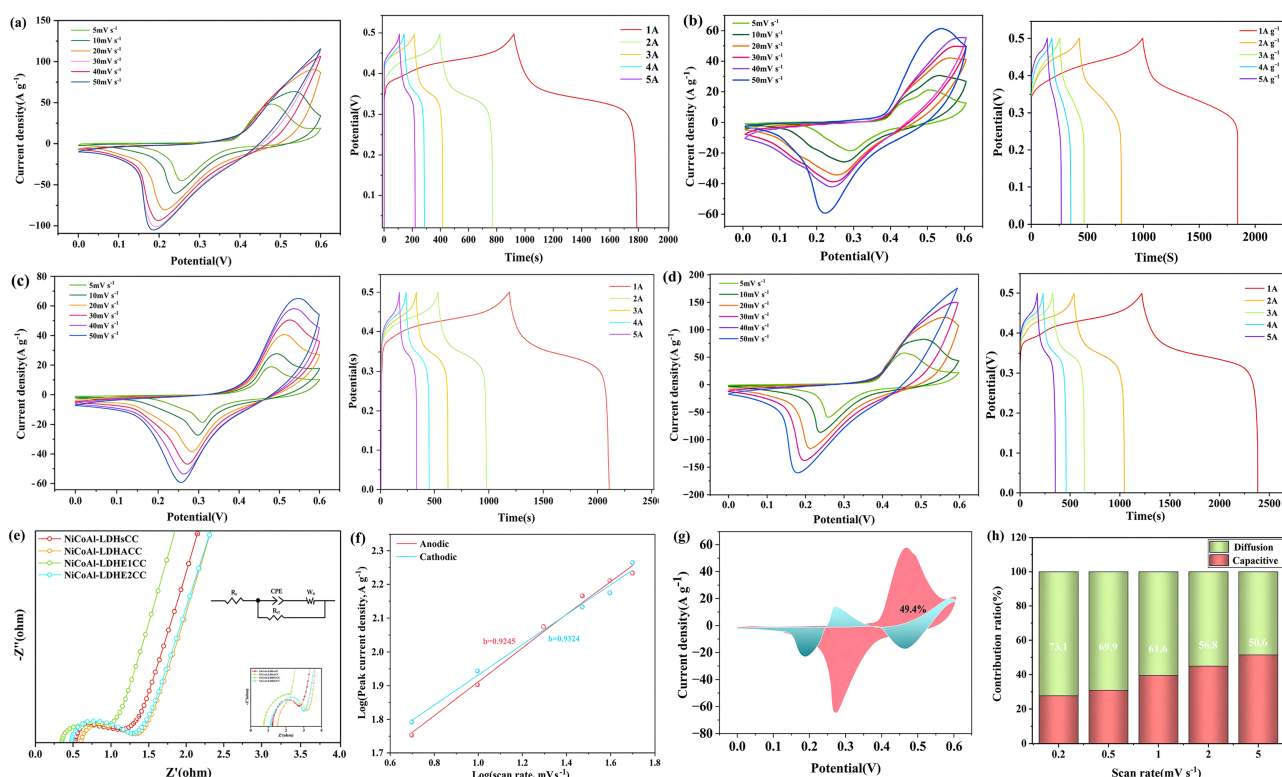


Figure 5. (a) CV/GCD curves of NiCoAl-LDH/SCC; NiCoAl-LDH/ACC; (b) GCD curves of NiCoAl-LDH/SCC; NiCoAl-LDH/ACC; (c) NiCoAl-LDH/E1CC; (d) NiCoAl-LDH/E2CC; (e) EIS plots and fitting results; (f) relationship between peak current and logarithm of scan rate for NiCoAl-LDH/E2CC at different scan rates; (g) surface capacitance and diffusion control contributions of NiCoAl-LDH/E2CC electrodes at 5 mV/s; (h) the percentage of the electrode contributing both capacitors at different scanning rates

图 5. (a) NiCoAl-LDH/SCC、NiCoAl-LDH/ACC 的循环伏安/恒电流曲线; (b) NiCoAl-LDH/SCC、NiCoAl-LDH/ACC 的恒电流曲线; (c) NiCoAl-LDH/E1CC; (d) NiCoAl-LDH/E2CC; (e) EIS 图谱及拟合结果; (f) 在不同扫描速率下 NiCoAl-LDH/E2CC 的峰值电流与扫描速率对数之间的关系; (g) 5 mV/s 时 NiCoAl-LDH/E2CC 电极的表面电容和扩散控制贡献; (h) 不同扫描速率下同时贡献电容的电极所占百分比

这表明 NiCoAl-LDH/E2CC 能够有效地优化孔隙结构, 缩短离子扩散路径, 并在更高的质量负载下进一步提高电化学性能。其他样品, 如 NiCoAl-LDH/ACC, 具有更高的质量负载(4.7 mg/cm²), 但由于涂层过程中杂质导致的离子扩散受限, 其电化学性能低于 NiCoAl-LDH/E2CC。因此, 电沉积能够通过合理控制质量负载来有效提升电化学性能, 尤其是在提高比电容和循环稳定性方面表现尤为显著[23]。

为了评估 NiCoAl-LDH/E2CC、NiCoAl-LDH/E1CC、NiCoAl-LDH/SCC 和 NiCoAl-LDH/ACC 的电化学性能,我们在频率范围从 100 KHz 到 0.01 Hz 以及振幅为 5 mV 的条件下进行了电化学阻抗谱(EIS)测量。所获得的 EIS 谱图(如图 5(e)所示)通过使用 Zview EIS 数据分析软件进行了模拟和分析。

Table 1. Summary of mass load and specific capacitance for each sample

表 1. 各样品的质量负载及比电容汇总情况

样品	质量载荷(mg/cm ²)	比电容(F·g ⁻¹)	面积电容(F·cm ⁻²)
NiCoAl-LDH/SCC	3	1754	5.262
NiCoAl-LDH/ACC	4.7	1678	7.887
NiCoAl-LDH/E1CC	2.8	1846	5.169
NiCoAl-LDH/E2CC	5.2	2322	12.07

半圆弧与实轴的交点代表内部电阻(R_s),其由活性物质的固有电阻、电解质的电阻以及电极与导电基底之间的接触电阻共同决定。半圆弧反映了电极的界面特性,并代表电荷转移电阻(R_{ct}) [24]。半圆直径越小, R_{ct} 值越低。在低频区域,直线与电极内的电解质扩散有关;斜率越陡,离子扩散电阻越低。E1CC 显示出最小的半圆,对应于等效电路拟合得出的最低电荷转移电阻而溶液/串联电阻则来自高频截距($R_s = 0.38 \Omega$),表明电荷转移电阻降低,电荷交换效率提高。相比之下,NiCoAl-LDH/E2CC ($R_s = 0.49 \Omega$)、NiCoAl-LDH/SCC ($R_s = 0.57 \Omega$)和 NiCoAl-LDH/ACC ($R_s = 0.62 \Omega$)的 R_{ct} 值较高,表明电荷转移效率较低。这解释了这些材料在较高电流密度下的电化学性能和比电容保持情况。NiCoAl-LDH/E2CC 的半圆直径略大于 NiCoAl-LDH/E1CC 的半圆直径,这表明其电荷转移阻抗更高,电化学反应速率略慢。尽管 NiCoAl-LDH/E2CC 表现出的 R_{ct} 略高于 NiCoAl-LDH/E1CC,但其电化学性能仍然优于其他样品。这说明单一 R_{ct} 参数不能完全决定超级电容器电极性能。在实际充放电过程中,总极化不仅来源于界面电荷转移过程,还包括欧姆极化和离子扩散极化。特别是在高电流密度条件下, IR_s 贡献和离子传输限制逐渐占据主导作用。NiCoAl-LDH/E2CC 具有较低的 R_s 、更高的活性材料负载以及优化的分级孔结构,可以有效降低电子传输阻抗和离子扩散限制。因此,尽管其界面电荷转移阻抗略高,但其丰富的氧化还原活性位点和优异的质量传输能力最终赋予其更高的比电容和倍率性能。然而,NiCoAl-LDH/E2CC 仍具有较低的电荷转移阻抗和较小的内阻,这表明其在实际电化学反应中具有出色的电化学性能。

通过比较不同电沉积时间下的材料,发现尽管通过长时间电沉积制备的 NiCoAl-LDH/E2CC 材料具有较大的电荷转移电阻(R_{ct}),但其内部电阻(R_s)仍然较低,这表明尽管长时间电沉积导致粒子堆积更加密集,但该材料在其整体结构中仍保持良好的导电性[25]。这可能是由于长时间电沉积使得材料表面形成了更多的纳米结构,从而增加了活性位点的数量,并在高电流密度下保持良好的电化学性能。然而,长时间电沉积也会导致纳米片过度堆积,形成更密集的结构和更低的孔隙率,这增加了离子扩散路径,从而导致更高的电荷转移阻抗(R_{ct})。特别是在较高电流密度下,长时间电沉积的样品显示出更慢的电化学反应速率。这一现象表明,沉积时间的控制不仅会影响材料的孔隙结构和比表面积,还会对其离子传输效率和电荷转移速率产生影响。通过电化学阻抗谱分析,我们发现,在实际的电化学反应中,NiCoAl-LDH/E2CC 由于其优化的孔隙结构和较低的内阻,尽管电荷转移阻抗较高,但仍表现出优异的电化学性能。这进一步凸显了沉积时间控制在调节材料电化学性能方面所起的关键作用。

为了优化超级电容器的能量和功率密度,必须深入了解其电容存储机制。电容行为可分为电双层电容和赝电容,其中赝电容通过氧化还原反应提供额外的电荷存储,从而提高能量密度。在本研究中,分析了 NiCoAl-LDH/E2CC 在不同扫描速率下的电化学性能,并对其赝电容行为进行了检测和比较,以更

深入地理解其电荷存储机制。

图 5(f)展示了 NiCoAl-LDH/E2CC 在不同扫描速率下的电容贡献, 电化学测试在不同扫描速率下进行。通过分析不同扫描速率下的电容贡献, 揭示了该材料在快速充电和放电条件下的电化学行为。根据公式[26]:

$$i = av^b \quad (5)$$

$$\log(i) = b \log(v) + \log(a) \quad (6)$$

阳极的 b 值为 0.49475, 阴极的 b 值为 0.55324, 这表明扩散控制的法拉第过程对电荷存储的贡献相当显著。同时, 电容贡献分析(表面控制项, 包括电容脱附层和快速伪电容)显示, 在更高的扫描速率下, 电容部分的比例在增加。因此, 这些电极表现出的是混合存储机制, 而非以电容脱附层为主的特性。

为了研究这种材料的能量存储机制, 我们使用以下公式来计算总电容的贡献[27]:

$$\frac{i(V)}{v^{\frac{1}{2}}} = k_1 v^{\frac{1}{2}} + k_2 \quad (7)$$

其中 $i(V)$ 表示在特定电位 V 下的当前响应值, v 表示扫描速率, k_1 和 k_2 为常数。

图 5(g)展示了表面电容贡献(以粉色突出显示)以及扩散控制贡献(以蓝绿色表示), 这些贡献是根据扫描速率(5 mV/s)下的循环伏安曲线拟合得出的。在该扫描速率下, 表面电容约占总电荷存储的 49.4%, 而扩散控制贡献为 50.6%。这表明 NiCoAl-LDH/E2CC 电极表现出快速表面响应和高效内部离子存储的协同组合, 从而通过实现高功率密度和令人满意的能量密度来提高整体超级电容器性能。图 5(h)展示了在不同扫描速率下 NiCoAl-LDH/E2CC 电极的表面电容与扩散控制贡献的比率。数据表明, 在最低扫描速率(0.2 mV/s)下, 表面电容贡献约为 26.9%, 随着扫描速率上升至 5 mV/s, 这一比例逐渐增加到约 49.4%。这一趋势表明, 在较低的扫描速率下, 电荷存储机制主要受扩散控制过程的支配。

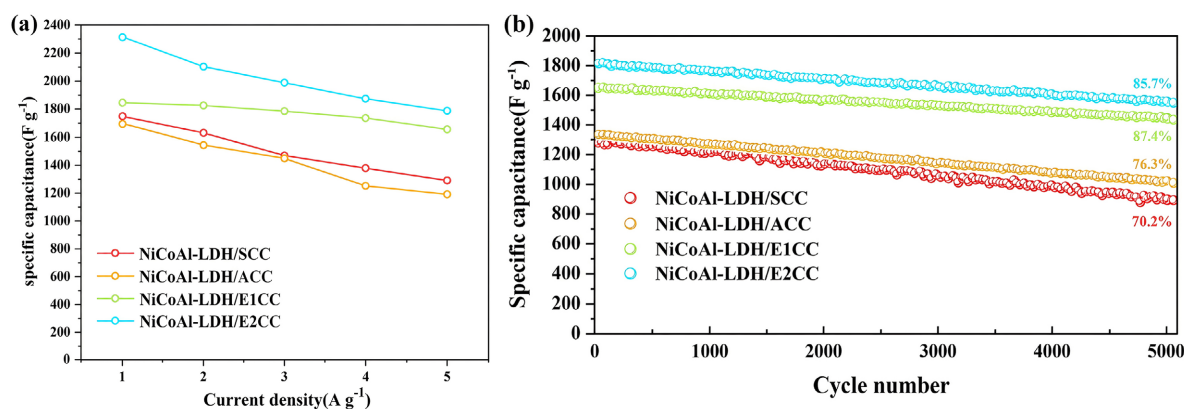


Figure 6. (a) Rate performance diagram; (b) long cycle at 5 A/g current density

图 6. (a) 速率性能图; (b) 在 5 A/g 电流密度下的长循环曲线

图 6(b)展示了不同材料在经过 5000 次循环后其比电容的变化情况。如图所示, 所有材料在循环过程中其比电容均有所下降; 然而, NiCoAl-LDH/E2CC 表现出出色的循环稳定性, 其保留率为 85.7%, 表明该材料在长期循环中仍能保持较高的电化学性能。NiCoAl-LDH/E1CC 的保留率为 87.4%, 这可能是由于电沉积时间较短, 导致纳米片堆叠较少, 离子扩散得到改善, 从而减少了充放电循环过程中的体积膨胀或收缩。NiCoAl-LDH/SCC 和 NiCoAl-LDH/ACC 的比电容保留率较低(分别为 76.3%和 70.2%), 这表明在长期使用过程中性能有显著下降, 可能是因为电解质渗透性较低和表面剥落。综合考虑所有电化学性能,

NiCoAl-LDH/E2CC 表现出最佳性能, 具有较高的比电容和出色的长循环稳定性。这归因于其优化的孔隙结构和良好的导电性, 使其非常适合用于高功率、长寿命的电化学能量存储应用。

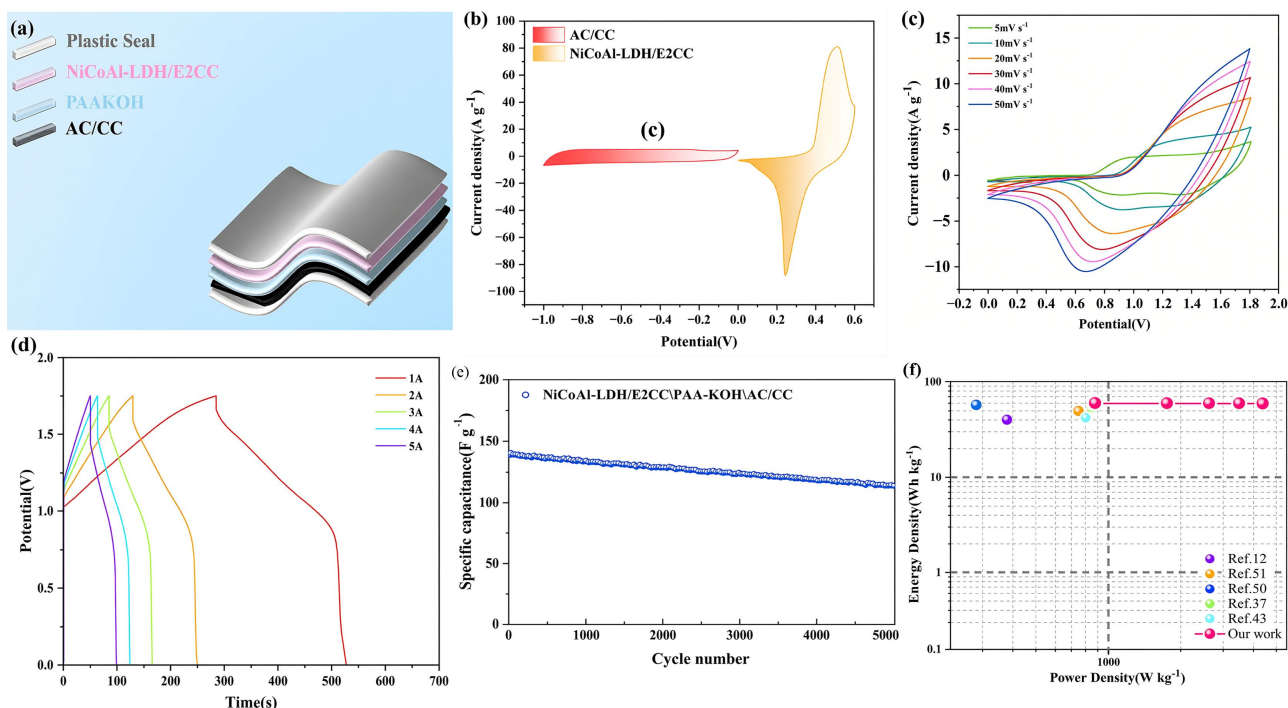


Figure 7. (a) is the schematic diagram of the device; (b) is the curve of the positive and negative electrodes at 10 mV/s; (c) is the CV curve of the capacitor at different sweep speeds; (d) is the CP curve at different magnifications of the capacitor; (e) the device has a long cycle at 5 A/g magnification; (f) Ragone

图 7. (a) 为装置的原理图; (b) 为在 10 mV/s 电流下正负极的曲线图; (c) 为在不同扫描速度下电容器的循环伏安曲线; (d) 为在不同放大倍数下电容器的循环性能曲线; (e) 在 5 A/g 的放大倍数下, 该装置具有较长的循环寿命; (f) 拉贡图

图 7(a)展示了柔性准固态不对称超级电容器的制造原理图, 清晰地展示了其结构组成。NiCoAl-LDH/E2CC 是正极材料, AC 是负极材料, PAA-KOH 凝胶是电解质。正负极材料的质量比例通过以下公式确定[28]:

$$\frac{M_+}{M_-} = \frac{C_- \times \Delta V_-}{C_+ \times \Delta V_+} \quad (8)$$

如图 7(b)所示, 在 10 mV/s 扫描速率下, NiCoAl-LDH/E2CC 正极和 AC/CC 负极分别在不同的电位区间内表现出良好的电化学响应, 二者具有较好的电位匹配关系, 为构建具有较宽工作电压窗口的非对称超级电容器提供了基础。这种设计有效地将出色的电荷存储能力和导电性结合了起来, 而外包装部分则由一层塑料密封层构成, 这确保了极佳的机械稳定性和灵活性, 使其非常适合可穿戴柔性电子设备[29]。为了评估工作潜力窗口, 我们以 5 mV/s 的扫描速率在各种电压下进行了循环伏安法(CV)和恒电流库仑滴定法(GCD)测试。在实际测试中, 当设备的充电电压增加到大于 1.8 V 时, 我们确实观察到了一些不良现象, 例如设备内部出现可见的气泡, 这表明存在明显的副作用(可能与电解质分解/水分分解有关) [30], 并且结合在该工作电压下测试的 CV 和 GCD 图像, 我们将设备的工作电压窗口限制在 1.75 V 以内, 以确保测试的稳定性和数据的可靠性。

图 7(c)展示了在扫描速率从 5 到 50 mV/s 范围内的完整循环伏安(CV)曲线, 而图 7(d)则呈现了在电流密度从 1 到 5 A/g 范围内的恒流充放电曲线, 展示了加速的充放电响应和理想的电容特性。该材料在

低扫描速率和低电流密度下表现出优异的电化学性能, 具有良好的可逆性和稳定性。随着扫描速率和电流密度的增加, 材料的电化学反应速率会有所受到影响, 但电流响应会增强。该装置表现出出色的倍率性能, 在 1 A/g 时达到 141.2 F/g, 在 5 A/g 时达到 138.1 F/g。为了进一步评估器件的循环稳定性, 如图 7(e) 所示, 在 5 A/g 电流密度下经过 5000 次连续充放电循环后, 该柔性不对称准固态超级电容器的电容保持率仍达到 81.2%, 表明该器件在高电流密度下具有良好的长期循环稳定性[31]。该装置的能量和功率密度计算公式如下[32]:

$$E = \frac{I \int_0^{\Delta t} V dt}{3.6 \times m} \quad (9)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (10)$$

其中, I 、 V 、 Δt 和 m 分别代表放电电流、工作电压、放电时间和设备的总质量。值得注意的是, m 表示两电极上活性物质的总质量, 其中负极的质量是根据电荷平衡关系确定的[33]。这个质量基础不包括碳布集流体、凝胶电解质、隔膜和包装[34]。图 7(f) 给出了该柔性不对称准固态超级电容器的 Ragone 图, 用于评价器件能量密度与功率密度之间的关系。由图 7(f) 可知, 该器件在功率密度为 880 W/kg 时可获得 60.06 Wh/kg 的能量密度; 当功率密度提高至 4380 W/kg 时, 其能量密度仍可保持在 58.7 Wh/kg, 表明所构筑器件在较高功率输出条件下仍具有良好的能量存储能力。

4. 结论

本研究表明, 通过使用碳布作为支架采用电沉积法制备 NiCoAl-LDH/E2CC 和 NiCoAl-LDH/E1CC 电极材料, 其电化学性能优于通过水热法制备的 NiCoAl-LDH/SCC 和 NiCoAl-LDH/ACC 电极材料。由这些电极材料制成的柔性不对称准固态电容器具有更宽的工作电压范围, 以及出色的能量密度和循环寿命。本研究中探索的电沉积法不仅为提高材料的电化学性能提供了一种新颖的方法, 还为开发用于能源存储应用的高导电性、柔性阴极提供了新的机遇。

基金项目

安徽理工大学揭榜挂帅项目“传感器电极修饰关键材料研究”JBGS2024GDYJY009; Hoseo 大学创新支持项目研究基金(2024-0015-01)。

参考文献

- [1] Bhat, M.Y., Hashmi, S.A., Khan, M., Choi, D. and Qurashi, A. (2023) Frontiers and Recent Developments on Supercapacitor's Materials, Design, and Applications: Transport and Power System Applications. *Journal of Energy Storage*, **58**, Article 106104. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106104>
- [2] Kim, C.Y., Lee, J., Jeong, E.Y., Jang, Y., Kim, H., Choi, B., et al. (2025) Wireless Technologies for Wearable Electronics: A Review. *Advanced Electronic Materials*, **11**, Article 2400884. <https://doi.org/10.1002/aelm.202400884>
- [3] Cao, Y., Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, X., Ding, N., Zou, X., et al. (2025) Flexible Wireless Charging Energy Storage Devices. *Journal of Energy Storage*, **134**, Article 118229. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.118229>
- [4] Ghouri, A.S., Aslam, R., Siddiqui, M.S. and Sami, S.K. (2020) Recent Progress in Textile-Based Flexible Supercapacitor. *Frontiers in Materials*, **7**, Article 58. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00058>
- [5] Wu, S., Li, Y., Chen, L., Zhang, Y., Zeng, L. and Fan, H. (2025) Hexapod Cobalt Phosphosulfide Nanorods Encapsulating into Multiple Hetero-Atom Doped Carbon Frameworks for Advanced Sodium/Potassium Ion Battery Anodes. *Chinese Chemical Letters*, **36**, Article 109796. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.109796>
- [6] Liu, F., Fang, Y., Ren, J. and Wang, H. (2023) Quinone-Rich N-Carbon Spheres Loaded Carbon Cloth as High-Performance Electrode for Double-Layer Capacitor. *Journal of Nanoparticle Research*, **25**, Article 93. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05750-1>

- [7] Chen, Z., Tian, K., Hao, N., Wang, J., Liu, X., Xu, L., *et al.* (2024) Study on Microwave Absorption Performance of Nickel Cobalt Bimetallic Nanosheet Arrays@ Hydrophilic Carbon Cloth Composite with Core-Sheath Structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **970**, Article 172594. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172594>
- [8] Gaikwad, P., Tiwari, N., Kamat, R., Mane, S.M. and Kulkarni, S.B. (2024) A Comprehensive Review on the Progress of Transition Metal Oxides Materials as a Supercapacitor Electrode. *Materials Science and Engineering: B*, **307**, Article 117544. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117544>
- [9] Malavekar, D., Pujari, S., Jang, S., Bachankar, S. and Kim, J.H. (2024) Recent Development on Transition Metal Oxides-Based Core-Shell Structures for Boosted Energy Density Supercapacitors. *Small*, **20**, Article 2312179. <https://doi.org/10.1002/smll.202312179>
- [10] Wang, Y., Yang, H., Lv, H., Zhou, Z., Zhao, Y., Wei, H., *et al.* (2022) High Performance Flexible Asymmetric Supercapacitor Constructed by Cobalt Aluminum Layered Double Hydroxide@ Nickel Cobalt Layered Double Hydroxide Heterostructure Grown *In-Situ* on Carbon Cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, **610**, 35-48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.019>
- [11] Wang, Y., Jiang, D., Zhang, Y., Chen, J., Xie, M., Du, C., *et al.* (2024) Controlled Preparation of Cobalt Carbonate Hydroxide@ Nickel Aluminum Layered Double Hydroxide Core-Shell Heterostructure for Advanced Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **654**, 379-389. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.059>
- [12] Shi, A., Yang, G., Mu, C., Ye, W., Guo, Y., Sun, Z., *et al.* (2026) Electrochromic Dynamic Windows with Redox Mediators. *Advanced Materials*, **38**, e72800. <https://doi.org/10.1002/adma.72800>
- [13] Chen, S., Pan, C., Wang, Q., Luo, J. and Fu, X. (2024) Advancements in Current Collectors for Composite Lithium Metal Anodes. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article 2409812. <https://doi.org/10.1002/adfm.202409812>
- [14] Shah, S.S., Das, M. and Ogawa, T. (2025) One Stone, Three Birds: Innovations and Challenges of Layered Double Hydroxides in Batteries, Supercapacitors, and Hydrogen Production. *Batteries*, **11**, Article 193. <https://doi.org/10.3390/batteries11050193>
- [15] Shah, S.S., Das, M., Ogawa, T., Ali, A., Zada, L., Ullah, S., *et al.* (2025) Synergistic Strategies for High-Energy Carbon Supercapacitors: A Comprehensive Review of Nanostructure, Doping, Composite, and Electrolyte Engineering. *Batteries & Supercaps*, **9**, e202500564. <https://doi.org/10.1002/batt.202500564>
- [16] Hao, Z., Lu, Y., Yang, G., Zhao, Q., Yan, Z. and Chen, J. (2025) Designing Current Collectors to Stabilize Li Metal Anodes. *Advanced Materials*, **37**, Article 2415258. <https://doi.org/10.1002/adma.202415258>
- [17] Zhang, F., Zhang, Y., Luo, C., Zhang, D. and Zhao, Z. (2022) Performance Study of μ DMFC with Foamed Metal Cathode Current Collector. *RSC Advances*, **12**, 4145-4152. <https://doi.org/10.1039/d2ra00246a>
- [18] Zhang, S., Xiao, S., Li, D., Liao, J., Ji, F., Liu, H., *et al.* (2022) Commercial Carbon Cloth: An Emerging Substrate for Practical Lithium Metal Batteries. *Energy Storage Materials*, **48**, 172-190. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.014>
- [19] Shah, S.S., Aziz, M.A., Ali, M., Hakeem, A.S. and Yamani, Z.H. (2024) Advanced High-Energy All-Solid-State Hybrid Supercapacitor with Nickel-Cobalt-Layered Double Hydroxide Nanoflowers Supported on Jute Stick-Derived Activated Carbon Nanosheets. *Small*, **20**, Article 2306665. <https://doi.org/10.1002/smll.202306665>
- [20] Shah, S.S., Rauf, S., Tayyab, Z., Yang, C., Alibrahim, K.A., Sabir, M., *et al.* (2025) *In-Situ* Synthesis of Sulfur-Doped Sakura Carbon and NiCo Layered Double Hydroxide Composites for High Energy All-Solid-State Supercapacitors. *Ceramics International*, **51**, 52163-52180. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.424>
- [21] Hasan, M.M., Islam, T., Shah, S.S., Awal, A., Aziz, M.A. and Ahammad, A.J.S. (2022) Recent Advances in Carbon and Metal Based Supramolecular Technology for Supercapacitor Applications. *The Chemical Record*, **22**, e202200041. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200041>
- [22] Yaka, A.P., Caglar, Y. and Caglar, M. (2024) Electrical Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based Nanostructured ZnO Synthesized by Addition CTAB with Hydrothermal Method. *Optical Materials*, **149**, Article 114985. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.114985>
- [23] Gao, H., Li, X. and Ma, Y. (2025) Nickel Cobaltate/Nickel Cobalt Layered Double Hydroxide Composites as Electrodes for Asymmetric Flexible Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **695**, Article 137802. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137802>
- [24] Bin Abu Sofian, A.D.A., Imaduddin, I.S., Majid, S.R., Kurniawan, T.A., Chew, K.W., Lay, C., *et al.* (2024) Nickel-Rich Nickel-Cobalt-Manganese and Nickel-Cobalt-Aluminum Cathodes in Lithium-Ion Batteries: Pathways for Performance Optimization. *Journal of Cleaner Production*, **435**, Article 140324. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140324>
- [25] Ovchinnikova, K.V., Bobrikova, I.G., Zhukova, I.Y., Kuts, A.A. and Degtyar, L.A. (2024) Kinetics of Electrodeposition of Nickel-Cobalt-Alumina Composite Electrochemical Coating. *Russian Journal of Electrochemistry*, **60**, 245-251. <https://doi.org/10.1134/s1023193524040074>
- [26] Mo, D., Zhang, J., Chen, G., Huang, Z., Liu, X., Cai, W., *et al.* (2024) Stirred-Electrodeposition Construction of Porous Fe-Doped NiSe Nanoclusters as a Bifunctional Catalyst for Water Splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, **1002**,

- Article 175090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175090>
- [27] Guo, S.B., Zhang, W.B., Chai, S.S., *et al.* (2023) Nickel-Cobalt Phosphide Interfacial Heterostructures as Supercapacitor Electrode Material for Electrochemical Energy Storage Application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **947**, Article 117803. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117803>
- [28] Shelke, N.T., Yewale, M.A., Kadam, R.A., Nakate, U.T., Jadhavar, A.A. and Shin, D.K. (2023) Facile Hydrothermal Synthesis and Fabrication of Nickel Cobalt Oxide as an Advanced Electrode for Electrochemical Capacitors. *Surfaces and Interfaces*, **43**, Article 103555. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103555>
- [29] Ray, S.K., Kokayi, M., Desai, R., Dahal, R., Ashie, M.D., Mantripragada, S., *et al.* (2024) Ni/NiO Nanoparticles Loaded Carbon Sphere for High-Performance Supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, **320**, Article 129403. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129403>
- [30] Chen, L., Liu, Z., Yang, W., Wu, S., Li, Y., Zhang, Y., *et al.* (2024) Micro-Mesoporous Cobalt Phosphosulfide (Co₃S₄/CoP/NC) Nanowires for Ultrahigh Rate Capacity and Ultrastable Sodium Ion Battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, **666**, 416-423. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.04.044>
- [31] Li, Y., Wu, S., Chen, L., Fan, H., Zhang, Y. and Zeng, L. (2025) Multiple Yolks-Shell Cobalt Phosphosulfide Nanocrystals Encapsulating into Rich Heteroatoms Co-Doped Carbon Frameworks for Advanced Sodium/Potassium Ion Batteries. *Chinese Chemical Letters*, **36**, Article 110371. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.110371>
- [32] Zhang, B., Dong, W., Wang, Y., Cao, X., Peng, J., Di, Y., *et al.* (2025) Vacuum Thermal Reduction of Used Alkaline Zn-Mn Batteries to Recover Zn and Prepare Al-Mn Alloys. *Separation and Purification Technology*, **379**, Article 134860. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134860>
- [33] Zong, N., Wang, J., Liu, Z., Wu, S., Tong, X., Kong, Q., *et al.* (2024) Electrode Materials with High Performance of Nickel Sulfide/Titanium Nitride@ Co-Based Metal-Organic Frameworks/Nickel Foam for Supercapacitors. *Energies*, **17**, Article 2788. <https://doi.org/10.3390/en17112788>
- [34] Cui, Y., Han, C., Si, H., Liu, K., Liu, H., Sang, S., *et al.* (2023) Carbon Dots Integrated into Nickel-Cobalt Hydroxide as Superior Electrode for Supercapattery. *Electrochimica Acta*, **451**, Article 142279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142279>