

电沉积制备NiCoP/聚多巴胺/碳布及其在超级电容器中的应用

陈宁娜, 朱海燕, 鲍慧荣, 冯晓苗*

南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 柔性电子全国重点实验室, 南京 210023

* 联系人, E-mail: iamxmfeng@njupt.edu.cn

2025-05-06 收稿, 2025-09-02 修回, 2025-11-18 接受, 2025-11-19 网络版发表

国家自然科学基金(62174087)和江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目(25KJB480010)资助

摘要 本文采用一步电化学沉积技术, 在碳布(CC)基底上成功构建了镍钴磷化物/聚多巴胺(NiCoP/PDA)复合材料. 所制备的NiCoP/PDA/CC复合材料在CC基底上表现出卓越的导电性和机械柔性, 进一步探究了不同沉积时间对材料形貌、结构及其性能的影响. 结果表明, 沉积时间为20 min制备的镍钴磷化物/聚多巴胺复合材料(NiCoP/PDA/CC-20)电极在 4.0 mA cm^{-2} 的电流密度下, 具有 $1141.6 \text{ mF cm}^{-2}$ 的高面积比电容, 对应的质量比电容为 713.5 F g^{-1} , 同时具有良好的循环稳定性. 将制备的NiCoP/PDA/CC-20作为正极, 活性炭/碳布(AC/CC)作为负极, 并采用聚乙烯醇/氯化锂(PVA/LiCl)凝胶作为电解质, 组装了NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC柔性非对称超级电容器. 该器件可弯折 180° , 并在 90° 的弯折角度下弯折200次, 表现出优异的柔性. 4.0 mA cm^{-2} 的电流密度下经过8000次循环后, 电容保持率为84.2%, 库仑效率高达99.5%, 具有优异的循环稳定性. 此外, NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC器件在 999.3 W kg^{-1} 的功率密度下, 表现出 84.7 Wh kg^{-1} 的能量密度.

关键词 超级电容器, 过渡金属磷化物(TMP), 电化学沉积, 聚多巴胺(PDA), 碳布(CC)

柔性超级电容器(FSC)凭借其快速充放电能力、高功率密度、优异的循环稳定性、结构设计简洁以及成本效益显著等优势, 作为一种极具潜力的柔性电源, 已获得学术界的高度关注^[1-4]. 依据电荷储存机制, 超级电容器主要分为两类: 双电层型电容器(EDLCs)和赝电容型电容器(PC)^[5]. 通常而言, PC的性能主要受控于可逆氧化还原反应, EDLCs的性能则主要由电极/电解质界面处的离子吸附所决定, PC因此能够提供更高的比电容^[6]. 鉴于电极材料的物理化学特性及其结构在决定电化学性能方面具有决定性影响, 选择具备突出电化学性能的赝电容电极材料对于超级电容器性能的提升至关重要.

磷元素的低电负性可调节材料的电子结构(通过

掺杂引入载流子或优化能带), 从而提升电子传输速率; 同时, 含磷化合物(如过渡金属磷化物, TMPs)可提供高效催化活性位点, 加速氧化还原反应的动力学过程^[7,8]. 然而, TMPs也存在显著的不足, 主要体现在电化学稳定性欠佳以及容易发生团聚现象, 这些因素极大地制约了它们在实际应用中的表现, 特别是在快速充电和放电的过程中, TMPs往往会显现出相对较低的循环稳定性和倍率性能. 将TMPs原位生长于不同导电基底(例如导电碳基底)上, 可以显著缓解TMPs在电化学反应过程中体积膨胀的问题. Du等人^[9]采用原子层沉积技术, 实现了FeNiCoP纳米针在还原氧化石墨烯(rGO)表面的均匀且稳定的涂覆, 制备的铁钴镍磷化物/还原氧化石墨烯(Fe-NiCoP/rGO)复合电极表现出优良的电化学性能, 在电流

引用格式: 陈宁娜, 朱海燕, 鲍慧荣, 等. 电沉积制备NiCoP/聚多巴胺/碳布及其在超级电容器中的应用. 科学通报, 2026, 71: 5863–5876

Chen N, Zhu H, Bao H, et al. Preparation of NiCoP/polydopamine/carbon cloth by electrodeposition and its application in supercapacitors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 5863–5876, doi: [10.1360/CSB-2025-0634](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0634)

密度为 1 A g^{-1} 时,其比电容高达 184.8 mAh g^{-1} ,在电流密度提升至 10 A g^{-1} 时,仍能保持 151.1 mAh g^{-1} 的比电容,该材料优异的性能可归因于rGO的高比表面积与TMPs的高比容量之间的协同作用.此外,FeNiCoP/rGO复合电极具有丰富的活性位点,缩短了离子和电子的传输路径,有效促进了电极反应动力学的提升. Abkharaki等人^[10]通过简便的水热法,在铜泡沫(CF)基底上成功制备了花状结构的无黏合剂电极镍锰磷化物@氧化铜/泡沫铜(NiMnP@CuO/CF).该电极在 1.0 A g^{-1} 的电流密度下,表现出 1552.81 C g^{-1} 的高比容量.在非对称超级电容器应用中,NiMnP@CuO/CF//AC电极材料在 $0\sim 1.6\text{ V}$ 的电势窗口内,实现了 19.43 Wh kg^{-1} 的能量密度和 413.79 W kg^{-1} 的功率密度.然而,在多次循环过程中,活性材料从集流体表面的剥落将引发不可逆的容量衰减以及循环性能的不稳定性^[11-13].

聚多巴胺(PDA)因其提供了多个氧化还原活性位点,例如与金属离子配位的羰基^[14],被认为是过渡金属化合物基超级电容器的高性能正极材料.此外,聚多巴胺(PDA)对多种基材的优异黏附性能,并且有利于在碳基底生长主要源于其分子结构中的邻苯二酚、胺基等活性基团,这些基团通过共价键、氢键及 π - π 相互作用实现与基底的普适性黏结,大 π 共轭结构则通过 π - π 相互作用增强与碳材料(如碳布)的黏附,促进碳基底生长^[15].同时,PDA有利于促进电子快速跃迁并抑制赝电容材料的体积变化,从而改善储能设备的电化学性能^[16].Zhang等人^[17]合成了一种高性能的二维氢氧化镍钴纳米片/石墨烯@聚多巴胺(NiCo-OH/G@PDA)复合材料.该策略借助PDA与金属离子之间的强配位作用,作为PDA诱导NiCo-OH纳米片形成的机制.这种诱导机制促使氢氧化镍钴(NiCo-OH)纳米片以二维结构稳定形成,该结构不仅缩短了电荷及电子的传输路径,还提供了丰富的氧化还原反应位点,从而显著提升了电极的赝电容性能.此外,PDA中的氮/氧(N/O)基团表现出显著的氧化还原活性,这进一步增强了电极材料的赝电容性能,从而提升了整体的电化学性能.得益于二维NiCo-OH纳米片、PDA和石墨烯的协同效应,NiCo-OH/G@PDA复合材料,在电流密度为 1 A g^{-1} 时实现了高达 1520 F g^{-1} 的高比容量,在 50 A g^{-1} 的高电流密度下仍保持了68%的卓越倍率性能,具有良好的循环稳定性.Wang团队^[18]在锌正极表面构建了PDA层,旨在提升水系锌离子电池的性能.PDA中丰富的极性官能团显著增强了其在水溶液中的界面接触能力.这

种增强的界面接触减少了水分子通过快速去溶剂化过程到达锌表面的数量,从而有效降低了锌离子(Zn^{2+})迁移的能垒.采用二氧化锰(MnO_2)作为负极,锌@聚多巴胺//二氧化锰(Zn@PDA//MnO_2)电池具有高放电容量和长循环稳定性,在 1.0 A g^{-1} 的电流密度下,经过1000次循环后性能几乎无明显下降.PDA具有大量官能团,能够为电子传输提供有效通道,而双金属磷化物具备优良的导电性能.当二者复合时,可以显著提升复合材料的整体导电性.同时,PDA的黏附性使其能够紧密地包裹在TMPs表面,形成稳定的复合结构.这种结构设计不仅能够防止磷化物在充放电过程中发生团聚和脱落,还能显著增强材料的机械稳定性.因此,NiCoP/PDA复合材料能够表现出更好的循环稳定性并提高其在超级电容器中的实际应用潜力.

本文采用一步电沉积技术,在CC基底上成功构建了NiCoP/PDA复合材料.所制备的NiCoP/PDA/CC电极表现出优异的电导率和机械柔韧性,使其成为柔性非对称超级电容器电极的理想选择.进一步探讨了不同沉积时间对材料形貌、结构及其性能的影响.当沉积时间为 20 min 时,所合成的NiCoP/PDA/CC-20电极电化学性能最佳.在电流密度为 4.0 mA cm^{-2} 的条件下,该电极的面积比电容为 1141.6 mF cm^{-2} ,对应的质量比电容为 713.5 F g^{-1} .此外,在 8.0 mA cm^{-2} 的电流密度下经过8000次循环后,其容量保持率仍高达85.8%.将制备的NiCoP/PDA/CC-20作为正极材料,AC/CC作为负极材料,以及PVA/LiCl凝胶作为电解质,构建了NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC柔性非对称超级电容器器件,其在 999.3 W kg^{-1} 的功率密度下具有 84.7 Wh kg^{-1} 的能量密度.在弯折 180° 后,该超级电容器的电容保持率高达93.5%,且在 90° 下弯折200次后,电容保持率仍保持在95.4%.这些结果表明,该器件具备优异的机械稳定性和柔韧性.在 4.0 mA cm^{-2} 的电流密度下,经过8000次循环测试后,该器件的比电容仍维持在初始值的84.2%,库仑效率高达99.5%,显示出优异的循环稳定性.此外,构建的两个非对称装置串联后,成功点亮了红色LED灯,验证了该电极材料在储能领域中潜在的应用前景.

1 实验

1.1 试剂

碳布(CC)购自上海楚兮实业有限公司,无水乙醇购自无锡市化盛化工有限公司,丙酮购自上海凌峰化

学试剂有限公司, 盐酸多巴胺(DA)购自安徽泽升科技股份有限公司, 六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、氯化锂(LiCl)购自国药集团化学试剂有限公司, 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、一水合次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯醇(PVA)购自上海毕得医药科技股份有限公司. 本实验用到的药品均为分析纯, 未经过任何纯化处理.

1.2 材料制备

(1) PDA的合成过程: 将水与乙醇以4:1的体积比混合, 并加入0.8 mL的氨水, 持续搅拌30 min. 随后, 在搅拌状态下加入0.5 g的DA, 继续搅拌30 h. 最后, 用乙醇洗涤, 并在60℃下进行烘干, 从而获得最终产物.

(2) NiCoP/PDA/CC复合材料的制备过程: 首先, 将CC裁剪为统一尺寸(1 cm×2 cm), 依次采用丙酮、乙醇和去离子水进行超声清洗, 以去除表面杂质, 随后在60℃条件下干燥2 h. 接着, 将六水合硝酸镍(0.01 mol L^{-1})和六水合硝酸钴(0.01 mol L^{-1})溶解于60 mL去离子水中, 磁力搅拌(转速为 400 r min^{-1})至完全溶解. 加入 0.02 mol L^{-1} 的一水合次磷酸钠和0.2 vol%的PDA, 通过超声处理确保混合均匀, 此时溶液的pH约为5. 以该溶液作为电解液, 采用恒电流电沉积技术, 以铂丝(Pt丝)作为对电极, 氯化银(Ag/AgCl)电极作为参比电极, 将CC作为工作电极, 在-1 V的电位下沉积20 min. 沉积完成后, 使用去离子水对所得NiCoP/PDA/CC复合材料进行清洗, 并在60℃下干燥1 h.

为探究电沉积时间对电极电化学性能的影响, 调整了电沉积时间参数(分别为10、20、30 min), 以同样方法制备了系列NiCoP/PDA样品. 根据不同的电沉积时间, 相应样品分别命名为NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20及NiCoP/PDA/CC-30.

1.3 表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)对NiCoP/PDA/CC的微观结构特征及元素分布进行了表征; 通过X射线光电能谱(XPS, PHI-5702, Physical Electronics)分析了样品的元素价态; 对NiCoP/PDA/CC的化学结构进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Bruker Vector 22)测试; 在氮气气氛下, 使用Pyris热重分析仪对样品进行了热重分析(TGA), 测试温度范围为35~800℃, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; 采用电子式万能试验机(CMT7504)对不同沉积时间下的NiCoP/PDA/CC力学

性能进行测试.

1.4 电化学测试

所有NiCoP/PDA/CC电极材料的电化学性能评估均在电化学工作站(Bio-logic, VMP3)上进行测试. 实验采用标准三电极体系, 以 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液作为电解质. 实验中, 铂丝电极($0.5 \text{ mm} \times 37 \text{ mm}$)和饱和甘汞电极(SCE)分别作为对电极和参比电极, 而制备的样品则作为工作电极. 电化学性能的评估采用了循环伏安法(CV)、恒电流充放电法(GCD)以及电化学阻抗谱(EIS). CV测试的电压窗口为-0.2~0.6 V(vs. SCE), 并以10、20、40、60、80、100 mV s^{-1} 的扫描速率进行. EIS测试的振幅为5 mV, 频率范围为10 mHz~100 kHz. 所有实验均在标准室温(25℃)条件下进行.

为深入评估NiCoP/PDA/CC-20电极在实际应用中的性能表现, 以其作为正极材料, 负极由活性炭(AC)、导电炭黑(SP)与聚偏氟乙烯(PVDF)以7:2:1的质量比混合, 加入2 mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液并搅拌均匀, 取0.2 mL均匀涂覆于碳布上并在60℃烘干12 h, 制备了AC/CC, 电解质采用PVA/LiCl (1 g:1 g)溶于20 mL去离子水中, 经85℃水浴搅拌2 h后形成的透明凝胶, 将电极与电解液置于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基板上, 借助铜胶带组装为柔性非对称超级电容器器件NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC. 通过循环伏安(CV)和恒流充放电(GCD)分别评估器件的电化学性能, 测试电压范围设为0~1.6 V. 此外, 采用CV法对器件的柔性进行测试, 并利用GCD法对其长期循环稳定性进行考察.

电极的比电容(C , mF cm^{-2})根据式(1)从GCD曲线中计算:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{A \cdot \Delta V}, \quad (1)$$

其中, I (mA)、 Δt (t)、 A (cm^{-2})、 ΔV (V)分别为放电电流、放电持续时间、电极的有效面积、电压窗口.

2 结果与讨论

为研究不同沉积时间(10、20、30 min)对NiCoP/PDA/CC样品微观结构的影响, 采用SEM进行微观形貌分析. 如图1所示, 图1(a)是NiCoP/PDA/CC-10的SEM图, CC基底表面相对光滑, 由于沉积时间较短, 生成的产物较少, 大部分区域并未生长上NiCoP/PDA材料. 插图为高倍的SEM图, 可以观察到基底表面存在一些微小的凸起或凹陷, 这可能是材料在沉积过程中由于生

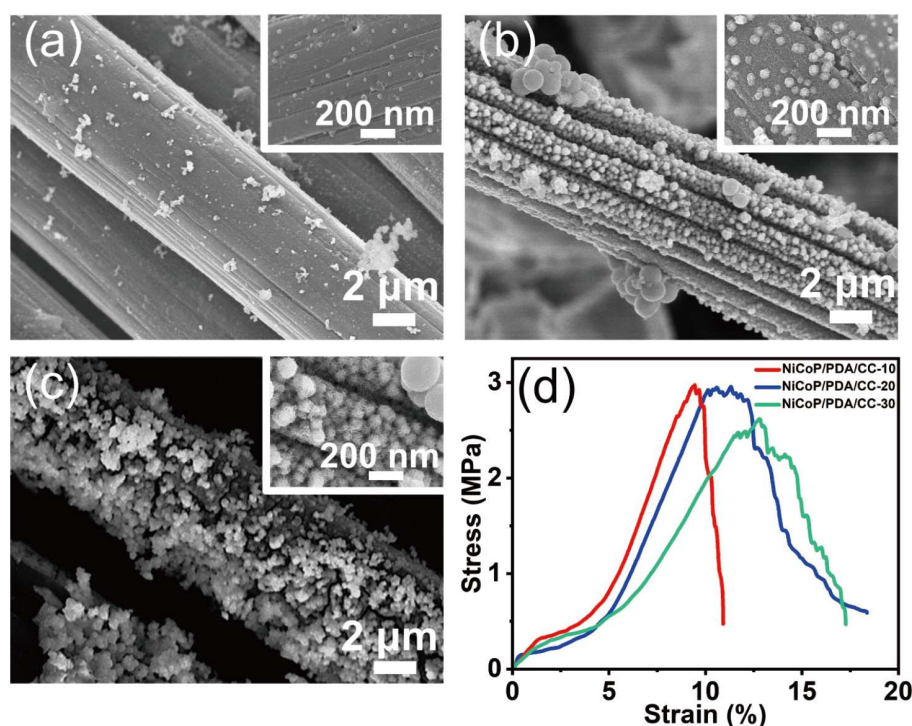


图1 (网络版彩色)不同沉积时间下样品的形貌表征和力学性能。NiCoP/PDACC-10(a)、NiCoP/PDA/CC-20(b)以及NiCoP/PDA/CC-30(c)的SEM图(内插图为高倍的SEM图, 尺寸为200 nm); (d) NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20和NiCoP/PDA/CC-30的应力-应变曲线

Figure 1 (Color online) Morphological characterization and mechanical properties of samples under different deposition times. SEM images of (a) NiCoP/PDA/CC-10, (b) NiCoP/PDA/CC-20, and (c) NiCoP/PDA/CC-30. (d) Stress-strain curves of NiCoP/PDA/CC-10, NiCoP/PDA/CC-20, and NiCoP/PDA/CC-30

长速率不均匀所导致的。图1(b)是NiCoP/PDA/CC-20的SEM图, 随着沉积时间的增加, NiCoP/PDA材料在CC上的沉积量逐渐增多, 开始出现圆形的NiCoP/PDA, 并且分布更加均匀, 部分结构相互融合形成更大的团簇。在高倍SEM观察下, 可以发现材料的表面粗糙, 出现网状孔隙结构, 并且孔隙分布较为均匀。这种结构为电荷传输提供了通道, 有利于提高材料的电化学性能。图1(c)是NiCoP/PDA/CC-30的SEM图, 随着沉积时间的进一步延长, 生成的产物越来越多, 基底完全被材料覆盖, NiCoP/PDA的过度生长导致表面形貌显著改变。由高倍的SEM图所示, NiCoP/PDA多层堆积导致出现明显的“绒球状”形貌。不同沉积时间下的NiCoP/PDA/CC应力-应变曲线如图1(d)所示, 所有NiCoP/PDA/CC均表现出相似的变形行为^[19]。其中, NiCoP/PDA/CC-30最大应力仅为2.5 MPa, 表明随着沉积时间增加电极材料韧性下降。NiCoP/PDA/CC-10和NiCoP/PDA/CC-20的应力值均在3.0 MPa左右, 但在相同应力时NiCoP/PDA/CC-20的应变值高于NiCoP/PDA/CC-10, 表明在沉积时间为20 min时, 该电极同时具有较好的强度和韧性。

为进一步研究样品组成与结构特性, 图2(a)与图2(b)分别为NiCoP/PDA/CC-20样品的低倍率SEM图像及其能量色散X射线谱(EDS)图, 图2(c)则呈现了相应的元素分布图。EDS分析结果表明, NiCoP/PDA/CC-20样品中C、O、N、P、Co和Ni六种元素分布均匀, 此结果证实了该复合材料成功合成。

为深入研究NiCoP/PDA复合材料的化学结构特性, 对其进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析。图3(a)为NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30样品的傅里叶变换红外光谱图。位于 3625 cm^{-1} 的吸收峰归属于N-H伸缩振动^[20], 而位于 3088 cm^{-1} 的吸收峰则对应于水分子中O-H伸缩振动, 表明样品中含有吸附的水分子。位于 2395 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由于样品吸附的二氧化碳(CO_2)所致。位于 1018 及 638 cm^{-1} 的峰分别归属于磷-氧(P-O)键和金属-氧(M-O)键的弯曲振动^[21]。位于 1584 、 1365 以及 1151 cm^{-1} 的吸收峰分别归属于C=C、C-H以及C-N键的伸缩振动^[22,23]。FT-IR谱图表明所有样品具有一致的吸收峰特征, 且吸收峰强度随电沉积时间的增加而

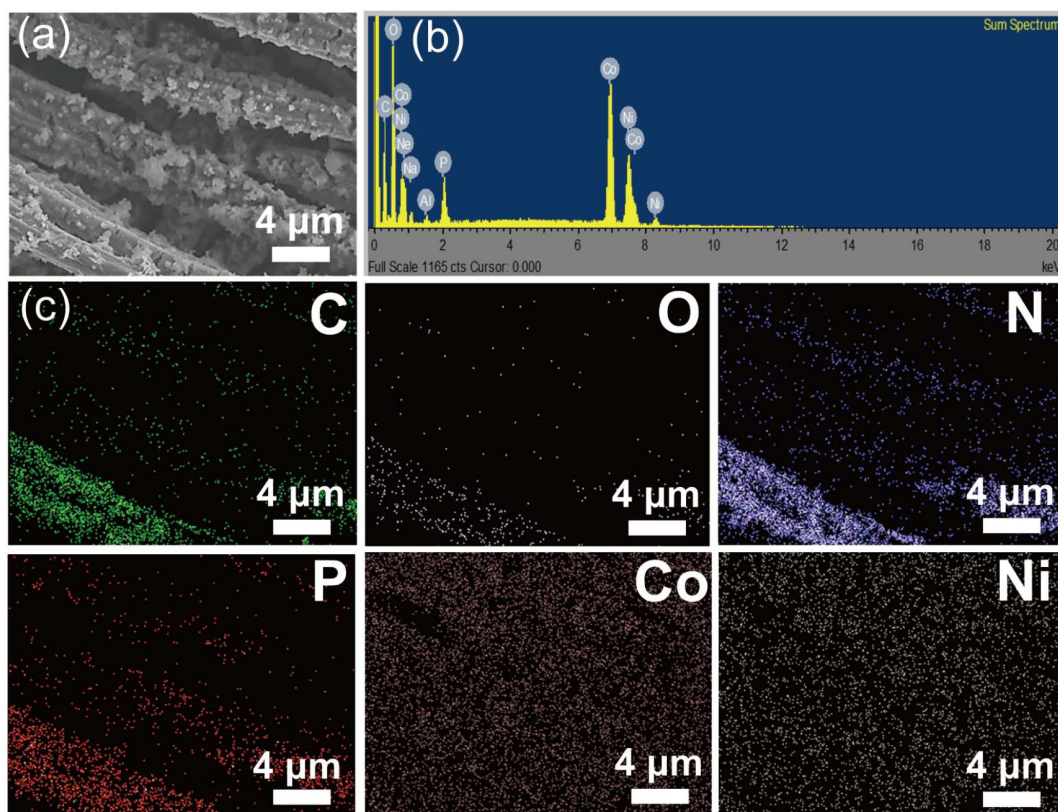


图 2 (网络版彩色)NiCoP/PDA/CC-20的形貌组成表征. NiCoP/PDA/CC-20的SEM图(a)、EDS谱图(b)和相应元素的分布图(c)
Figure 2 (Color online) Morphological and compositional characterization of NiCoP/PDA/CC-20. (a) SEM image, (b) EDS spectrum, and (c) corresponding elemental mapping images of NiCoP/PDA/CC-20

逐渐增强. 所获得的光谱图与文献[24]所报道的光谱数据一致, 这验证了NiCoP/PDA复合材料的成功制备.

为研究材料的热稳定性, 测试了样品的热重分析(TG)曲线(图3(b)). NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30三个样品在35~800℃的温度区间内失重变化过程相同, 并存在4个主要的热失重阶段. 首先, 在35~220℃温度区间内, NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30的质量损失分别为1.74 wt%、2.50 wt%和4.77 wt%, 此现象归因于材料中吸附的水分或结晶水的蒸发. 在220~310℃的温度区间内, 质量损失分别为1.55 wt%、3.45 wt%和5.17 wt%, 可归因于PDA侧链(例如羟基、氨基)的断裂, 从而引发失重现象, 生成H₂O、NH₃等气体. 在310~520℃的温度区间内, NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30的质量损失分别为0.87 wt%、1.58 wt%和2.66 wt%, 可归因于聚合物主链的碳化过程, 伴随着CO₂、CO等气体的释放[25]; 在520~630℃的温度区间内, NiCoP/PDA/CC-10、Ni-

CoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30的质量损失分别为0.97 wt%、1.58 wt%和3.89 wt%, 该质量损失可归因于NiCoP相的热分解过程[26], 在630~800℃的温度区间内, 曲线呈现出平缓的趋势, 这表明材料在此温度区间内相对稳定, 可能已经完成了分解过程或形成了稳定的残余物质[19].

为了进一步确定样品的组成, 对其进行了XPS表征. NiCoP/PPy/CC-3的XPS全谱图如图3(c)所示, 其表明C、N、O、Ni、Co和P元素共存, 这与EDS结果一致. 图3(d)中的C 1s谱图中位于284.2、279.6、278.4 eV处的3个峰分别对应C-N、C-OH和C=C键[27,28]. N 1s谱图(图3(e))可拟合为位于403.5、406.6 eV处的2个峰, 分别对应PDA中的吡啶氮和石墨氮[29]. 在P 2p谱图(图3(f))中, 位于129.7 eV的峰对应金属-磷(M-P)键, 而位于133.6 eV的另一个峰则对应NiCoP在空气中被氧化而生成的P-O键[30]. 图3(g)为Ni 2p谱图, 其中位于856.7和874.5 eV的峰分别对应Ni²⁺2p_{3/2}和Ni²⁺2p_{1/2}, 并伴随2个位于862.1和880.3 eV的卫星峰(标记为“Sat.”), 位于

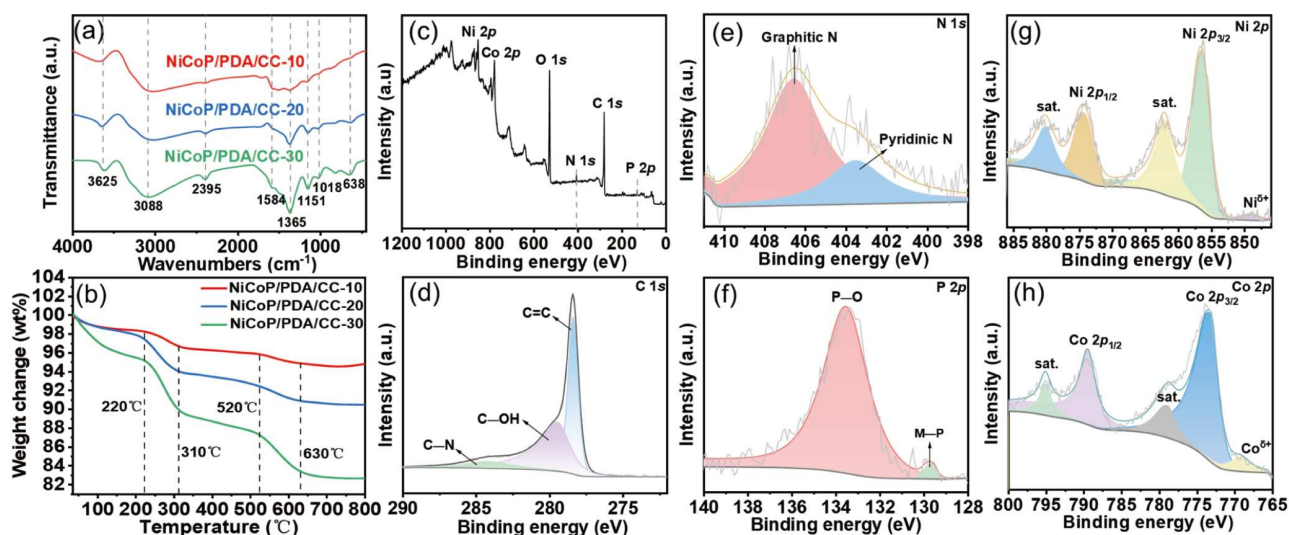


图3 (网络版彩色)不同沉积时间下样品的结构表征. NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20和NiCoP/PDA/CC-30的FT-IR图(a)和TG曲线(b); (c) NiCoP/PDA/CC-20的XPS谱图; NiCoP/PDA/CC-20的C 1s(d)、N 1s(e)、P 2p(f)、Ni 2p(g)和Co 2p(h)的XPS谱图

Figure 3 (Color online) Structural characterization of samples under different deposition times. FT-IR spectra (a) and thermogravimetric (TG) curves (b) of NiCoP/PDA/CC-10, NiCoP/PDA/CC-20, and NiCoP/PDA/CC-30. (c) XPS spectra of NiCoP/PDA/CC-20. XPS spectra of (d) C 1s, (e) N 1s, (f) P 2p, (g) Ni 2p, and (h) Co 2p

849.2 eV的较弱的 $\text{Ni}^{\delta+}$ 峰(金属元素的非整数氧化态, δ 接近0)则被归因于Ni-P键的存在^[31,32]. 图3(h)为Co 2p的XPS谱图, 其中位于857.0和874.7 eV的2个峰分别归属于 $\text{Co}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+}2p_{1/2}$, 并伴随2个位于779.1和795.1 eV的卫星峰, 位于769.3 eV的弱 $\text{Co}^{\delta+}$ 归因于Co-P键^[33].

为全面评估材料的电化学性能, 对所有样品进行了CV、GCD和EIS测试. 图4(a)为20 mV s^{-1} 的扫描速率下, NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30电极材料的CV曲线. 相较于其他电极, NiCoP/PDA/CC-20电极表现出最大的峰电流, 这表明其具有更高的电荷储存能力. 如图4(b)所示, 在4.0 mA cm^{-2} 的电流密度下对所有样品进行恒流充放电测试, 所有GCD曲线的非线性形状, 表明法拉第电化学反应在电极内占据主导地位, 其中, NiCoP/PDA/CC-20电极相较于其他电极放电时间更长, 表明其具有最高的电容. 依据放电时间的计算, NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20以及NiCoP/PDA/CC-30的面积比容分别为901.4、1141.6、280.5 mF cm^{-2} , 对应的质量比电容为693.4、713.5、133.6 F g^{-1} , 该结果与CV测试结果一致. 图4(c)展示了三种样品不同电流密度(4.0、4.5、5.0、6.0、8.0 mA cm^{-2})下的比容量, NiCoP/PDA/CC-10的面积比电容为901.4、749.7、553.7、377.7、183.3

mF cm^{-2} , 对应的质量比电容为693.4、576.7、425.9、290.5、141.0 F g^{-1} , NiCoP/PDA/CC-20的面积比电容为1141.6、953.9、845.0、714.5、573.4 mF cm^{-2} , 对应的质量比电容为713.5、596.2、528.1、446.5、358.4 F g^{-1} , NiCoP/PDA/CC-30的面积比电容为280.5、266.6、230.9、185.2、167.7 mF cm^{-2} , 对应的质量比电容为133.6、126.9、109.9、88.2、79.8 F g^{-1} . 在8.0 mA cm^{-2} 的较大电流密度下, NiCoP/PDA/CC-20电极依然保持了573.4 mF cm^{-2} (358.4 F g^{-1})的比容量. 图4(d)为不同样品在0.01 Hz至100 kHz频率范围内的阻抗谱图, 其中插图部分呈现了相应的等效电路图(其中 R_{ct} 是电荷转移电阻, W 是扩散电阻, R_s 是溶液电阻, C_{DL} 为电容). 经测定, 三个样品的电荷转移电阻(R_{ct})值分别为0.17、0.11、1.45 Ω , 其中NiCoP/PDA/CC-20样品表现最小的电荷转移电阻. 此外, 所有电极材料在低频区域均具有理想的线性特征, 这表明其具备优异的离子扩散速率. 基于以上分析结果, 当电沉积时间为20 min时, NiCoP/PDA/CC-20电极具有突出的电化学性能.

图5(a)为NiCoP/PDA/CC-20电极在-0.2~0.6 V电压窗口内, 不同扫描速率下的CV曲线. 如图所示, NiCoP/PDA/CC-20电极的CV曲线展示出一对显著的氧化还原峰, 这表明该电极具有显著的赝电容特性. 随着扫描速度的增加, 氧化峰电位向正电位方向移动, 而还原峰

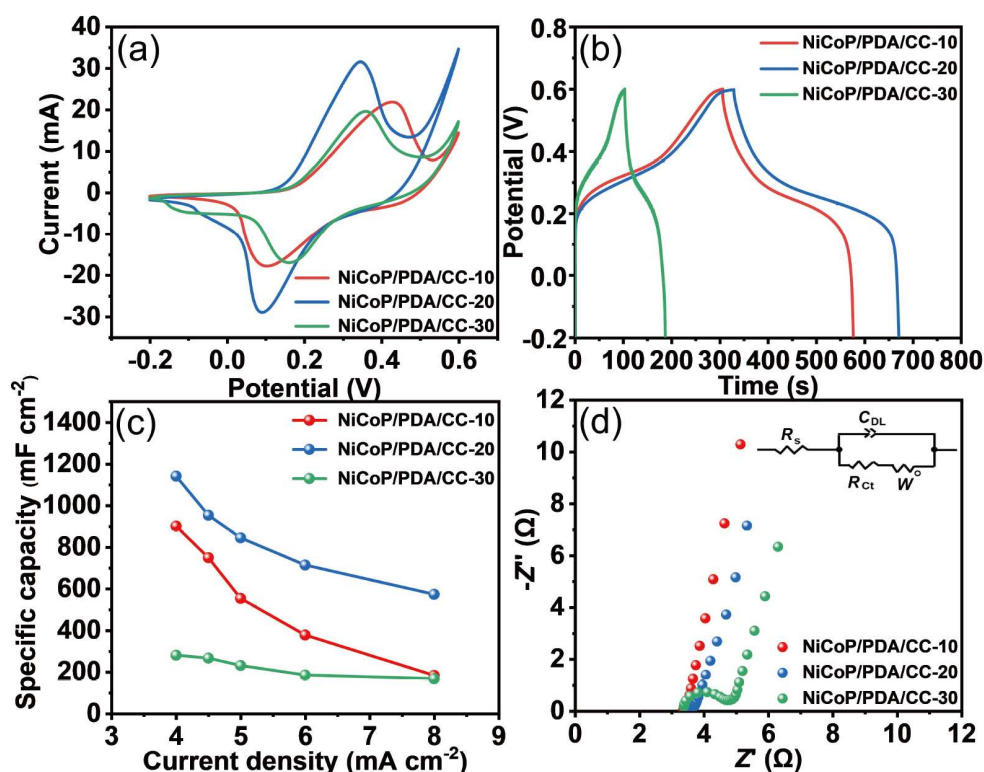


图4 (网络版彩色)不同沉积时间下样品的电化学性能。(a) 扫描速率为 20 mV s^{-1} 时NiCoP/PDA/CC-10、NiCoP/PDA/CC-20、NiCoP/PDA/CC-30电极的CV曲线;(b) 4.0 mA cm^{-2} 电流密度下的GCD曲线;(c) 不同电流密度(4.0 、 4.5 、 5.0 、 6.0 、 8.0 mA cm^{-2})下的面积比电容;(d) EIS图(插图为拟合的等效电路图)

Figure 4 (Color online) Electrochemical properties of samples under different deposition times. (a) CV curves of NiCoP/PDA/CC-10, NiCoP/PDA/CC-20, and NiCoP/PDA/CC-30 electrodes at a scan rate of 20 mV s^{-1} . (b) GCD curves at a current density of 4.0 mA cm^{-2} . (c) Area-specific capacitance at various current densities (4.0 , 4.5 , 5.0 , 6.0 , 8.0 mA cm^{-2}). (d) EIS diagram (the illustration is a fitted equivalent circuit diagram)

电位则向负电位方向移动^[34]。图5(b)为不同电流密度下的GCD曲线, NiCoP/PDA/CC-20电极的GCD曲线在所有电流密度下几乎呈现出完美的对称性, 并且没有明显电压降。如图5(c)所示, 在不同电流密度(4.0 、 4.5 、 5.0 、 6.0 、 8.0 mA cm^{-2})条件下, 该电极的面积比电容值分别为 1141.6 、 953.9 、 845.1 、 714.5 、 573.4 mF cm^{-2} , 对应的质量比电容为 713.5 、 596.2 、 528.1 、 446.5 、 358.4 F g^{-1} 。如图5(d)所示, 在 8.0 mA cm^{-2} 的电流密度下, NiCoP/PDA/CC-20电极经过8000次循环后, 电容保持率为 85.8% , 库仑效率为 99.6% , 该电极表现出优异的循环稳定性。NiCoP/PDA/CC-20材料融合了双电层电容与法拉第电容的特性, 从而实现了高效的电荷存储与传输。

为了深入研究所得电极材料的电荷存储机制, 在低扫描速率(1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 mV s^{-1})下进行了CV测试(图5(e))。如图5(f)所示, 通过计算阴极和阳极电流峰值^[35,36], NiCoP/PDA/CC-20的 b 值分别为 0.82 和 0.84 。

$$i = av^b, \quad (2)$$

$$\log i = \log a + b \log v, \quad (3)$$

式中, i 代表电流, v 表示扫描速率, a 为常数项。当 $b=1$ 时, 表示电荷存储由表面电容过程控制, 而当 $b=0.5$ 时, 表示电化学过程为扩散控制法拉第过程。当 $b=0.5\sim 1$ 时, 表示两种电容行为共存。这些数值揭示了该电极材料的电荷存储机制为混合控制过程, 包括电容控制与扩散控制两个方面, 且电容控制占据主导地位^[37]。如图5(g)所示, 在 1 mV s^{-1} 的扫描速率下, NiCoP/PDA/CC-20的电容贡献占比为 58% , 这表明电化学反应具有较高的速率和快速的反应动力学。随着扫描速率的提升, 电容贡献比例也呈现出相应的增加, 这进一步证实了该复合材料具有优异的倍率性能。该材料能够在高电流密度条件下维持较高的比电容, 这主要得益于NiCoP与PDA复合结构的协同作用, 这种复合结构有效地缓解了材料在充放电过程中的体积膨胀问题, 防止了活性物质的团聚或脱落, 从而确保了在高倍率条件下的结构稳定。

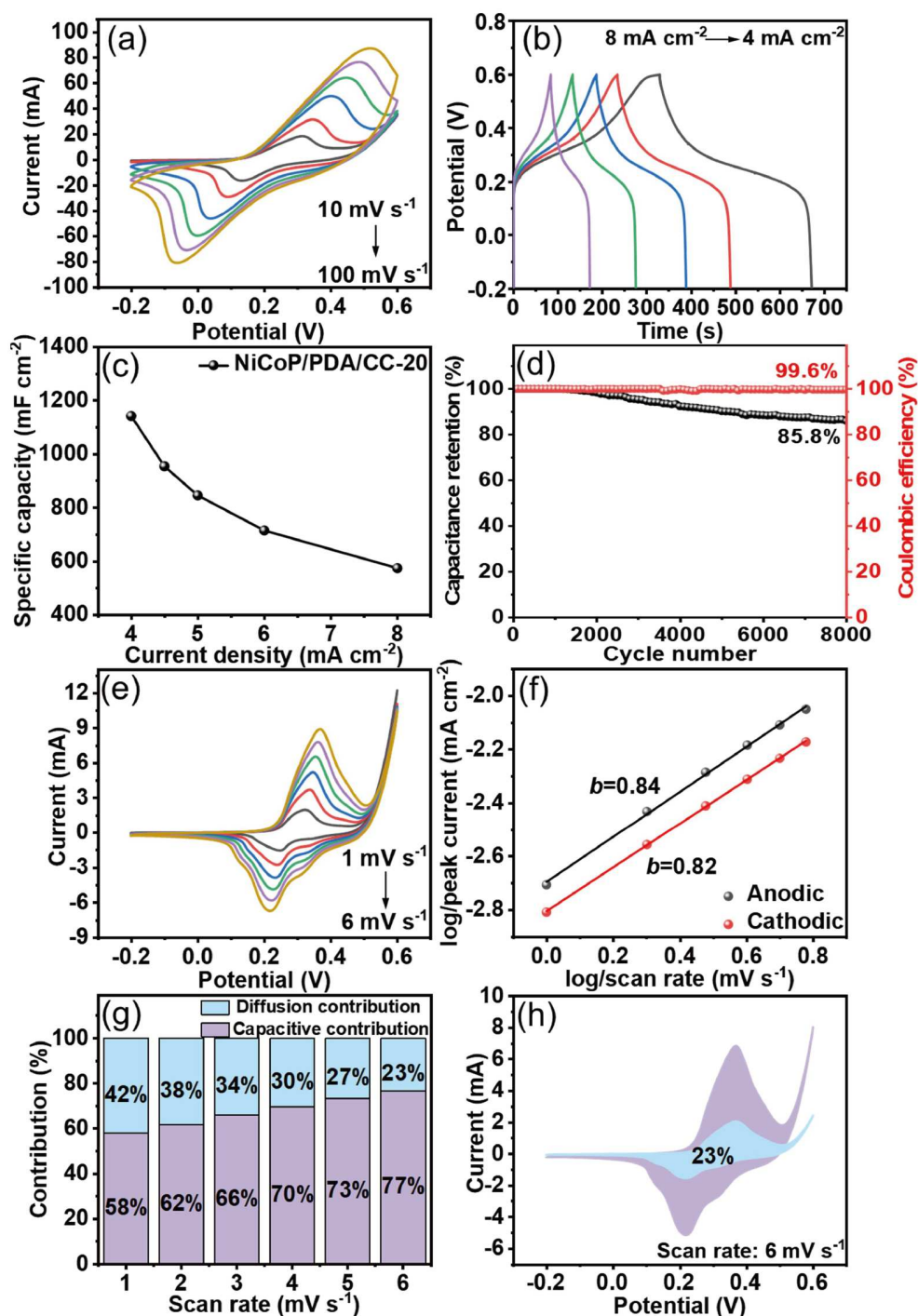


图 5 (网络版彩色)NiCoP/PDA/CC-20的电化学性能。NiCoP/PDA/CC-20电极(a)在不同扫速(10、20、40、60、80、100 mV s^{-1})下的CV曲线; (b) 不同电流密度(4.0、4.5、5.0、6.0、8.0 mA cm^{-2})下的GCD曲线; (c) 不同电流密度(4.0、4.5、5.0、6.0、8.0 mA cm^{-2})下的面积比电容; (d) 电流密度为8.0 mA cm^{-2} 的长循环性能; (e) 不同扫描速率(1、2、3、4、5、6 mV s^{-1})下NiCoP/PDA/CC-20的CV曲线; (f) b 值; (g) 电容贡献率和扩散贡献率; (h) 扫描速率为6 mV s^{-1} 下的电容贡献和扩散贡献曲线

Figure 5 (Color online) Electrochemical properties of NiCoP/PDA/CC-20. (a) CV curves of NiCoP/PDA/CC-20 electrodes at different scan rates (10, 20, 40, 60, 80, 100 mV s^{-1}). (b) GCD curves at different current densities (4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 8.0 mA cm^{-2}). (c) Area specific capacitance at different current densities (4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 8.0 mA cm^{-2}). (d) Long cycle stability plot at a current density of 8.0 mA cm^{-2} . (e) CV curves of NiCoP/PDA/CC-20 at different scan rates (1, 2, 3, 4, 5, 6 mV s^{-1}); (f) b value. (g) Capacitance contribution rate and diffusion contribution rate; (h) capacitance and diffusion contribution curves at a scan rate of 6 mV s^{-1}

性。此外,该复合材料依然能够提供充足的电化学活性位点,并构建了大量电解质离子传输通道,从而促进了整体反应动力学的加速。如图5(h)所示,随着扫描速率的增加,电容性贡献显著上升,在 6 mV s^{-1} 的扫描速率下,其贡献率为77%。电容贡献的高占比揭示了NiCoP/PDA/CC-20电极在电荷存储过程中主要依赖于表面电容效应,有利于实现快速的充放电过程,进而提升电极的倍率性能和循环稳定性。上述实验结果表明,所制备的NiCoP/PDA/CC-20电极具有优异的电荷储存能力。

为探究该材料在储能领域的应用潜力,采用NiCoP/PDA/CC-20电极作为正极,AC/CC电极为负极,PVA/LiCl凝胶作为电解质,构建了柔性非对称超级电容器。图6(a)揭示了在0~1.6 V的电势窗口内,不同扫描速率(10、20、40、60、80、100 mV s^{-1})下的CV曲线。所有CV曲线均呈现出近似矩形的形态,即便在扫描速率为100 mV s^{-1} 时,曲线形状仍保持良好。这一现象说明,电极材料具有卓越快速电荷传输性能。如图6(b)所示,该非对称超级电容器在不同电流密度(1.0、1.2、1.5、2.0、3.0、4.0 mA cm^{-2})下,其GCD曲线呈现出稳定的三角形形态,这表明其具备良好的倍率性能。当电流密度分别为1.0、1.2、1.5、2.0、3.0、4.0 mA cm^{-2} 时,相应的面积比电容分别为190.5、175.9、153.9、132.7、118.7、89.5 mF cm^{-2} ,对应的质量比电容分别为119.1、109.9、96.2、82.9、74.2、55.9 F g^{-1} 。

为探究所制备超级电容器的柔韧性和机械稳定性,在100 mV s^{-1} 的扫描速率下,对器件在不同弯曲角度及循环次数后的电化学性能进行了研究。图6(c)为该器件在不同弯曲角度(0°、45°、90°、135°、180°)下的CV曲线。从图中可以看出,不同弯曲角度下的CV曲线保持高度一致,这表明该器件具备优异的抗弯曲性能和柔性。图6(d)为该器件弯折角度为90°时不同弯曲次数(0、50、100、150、200次)下的CV曲线。图6(e)则表明,在90°的弯折角度下经过200次弯曲后,电容保持率仍高达95.4%。图6(f)显示,在180°弯曲角度下,电容保持率为93.5%。该柔性非对称超级电容器器件在经历多次弯曲后,仍具有优异的机械稳定性和电化学性能。

为评估NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC超级电容器器件的长期循环稳定性,在4.0 mA cm^{-2} 的电流密度下进行了循环测试。如图6(g)所示,随着循环次数的增加,电容保持率虽然略有下降,然而经过8000次充放电循环后容量保持率仍能保持84.2%,表明在长循

环过程中电极没有发生显著的活性物质脱落等现象,且库仑效率高达99.5%,表明充放电过程具有高度的可逆性,离子传输过程中的损耗低,同时未发生明显的副反应或自放电现象。这充分证明了该超级电容器具备出色的循环稳定性。将两个此类装置串联,成功点亮了红色LED灯,直观展示了该器件在储能装置中的潜力。此外,该器件的Ragone图如图6(h)所示,由图可知,该器件可以在 999.3 W kg^{-1} 的功率密度下可以提供 84.7 Wh kg^{-1} 的最高能量密度。在最高功率密度为 4003.3 W kg^{-1} 时,仍能保持 39.7 Wh kg^{-1} 的高能量密度,性能优于近年来报道的一些同类材料,如碳布@聚多巴胺衍生的氮掺杂碳层/镍钴磷化物//活性炭纳米纤维(CC@NC/NiCoP//ACNFs)(700 W kg^{-1} 时为 28.47 Wh kg^{-1})^[38]、镍和钴的摩尔比为1:3的镍钴磷化物(NiCoP-3//AC)(811.2 W kg^{-1} 时为 48.4 Wh kg^{-1})^[39]、镍钴磷化物/10 mmol羧基碳纳米管@6 μL 聚吡咯//活性炭(NCP@CNT10@PPy6//AC)(700 W kg^{-1} 时为 34.8 Wh kg^{-1})^[40]、三维-磷化锰/镍//三维-四硫化三铁-氮化铁/镍钴导电多孔网(3D-Mn₃P/Ni//3D-Fe₃S₄-Fe₄N/NiCo)(782.57 W kg^{-1} 时为 51 Wh kg^{-1})^[41]、镍钴磷化物@硫化镍//活性炭(NiCoP@NiS//AC)(800 W kg^{-1} 时为 30.47 Wh kg^{-1})^[42]、双金属钴镍磷/碳纳米纤维/碳纳米管//磷化钴/碳纳米纤维/碳纳米管(CoNiP/CNF/CNT//CoP/CNF/CNT)^[43]。

由表1可知,与其他同类电极材料相比,本文制备的NiCoP/PDA/CC材料电化学性能优异,在三电极体系中的比电容和长循环稳定性均优于以往报道的同类电极材料。

3 结论

本文通过一步电沉积技术成功制备了CC负载的纳米结构NiCoP/PDA电极材料。通过调整电沉积时间,确定了最佳的制备参数,并探讨了其在柔性非对称超级电容器中的应用潜力。通过电化学测试, NiCoP/PDA/CC-20电极表现出卓越的电化学性能。三电极体系下,电流密度为4.0 mA cm^{-2} 时,其面积比电容为1141.6 mF cm^{-2} ,对应的质量比电容为713.5 F g^{-1} 。在8.0 mA cm^{-2} 的电流密度下经过8000次循环后,容量保持率仍保持在85.8%。此外, NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC柔性非对称超级电容器在 999.3 W kg^{-1} 的功率密度下,表现出 84.7 Wh kg^{-1} 的能量密度,同时具有良好的循环寿命(在4.0 mA cm^{-2} 的电流密度下循环8000次后保持84.2%),

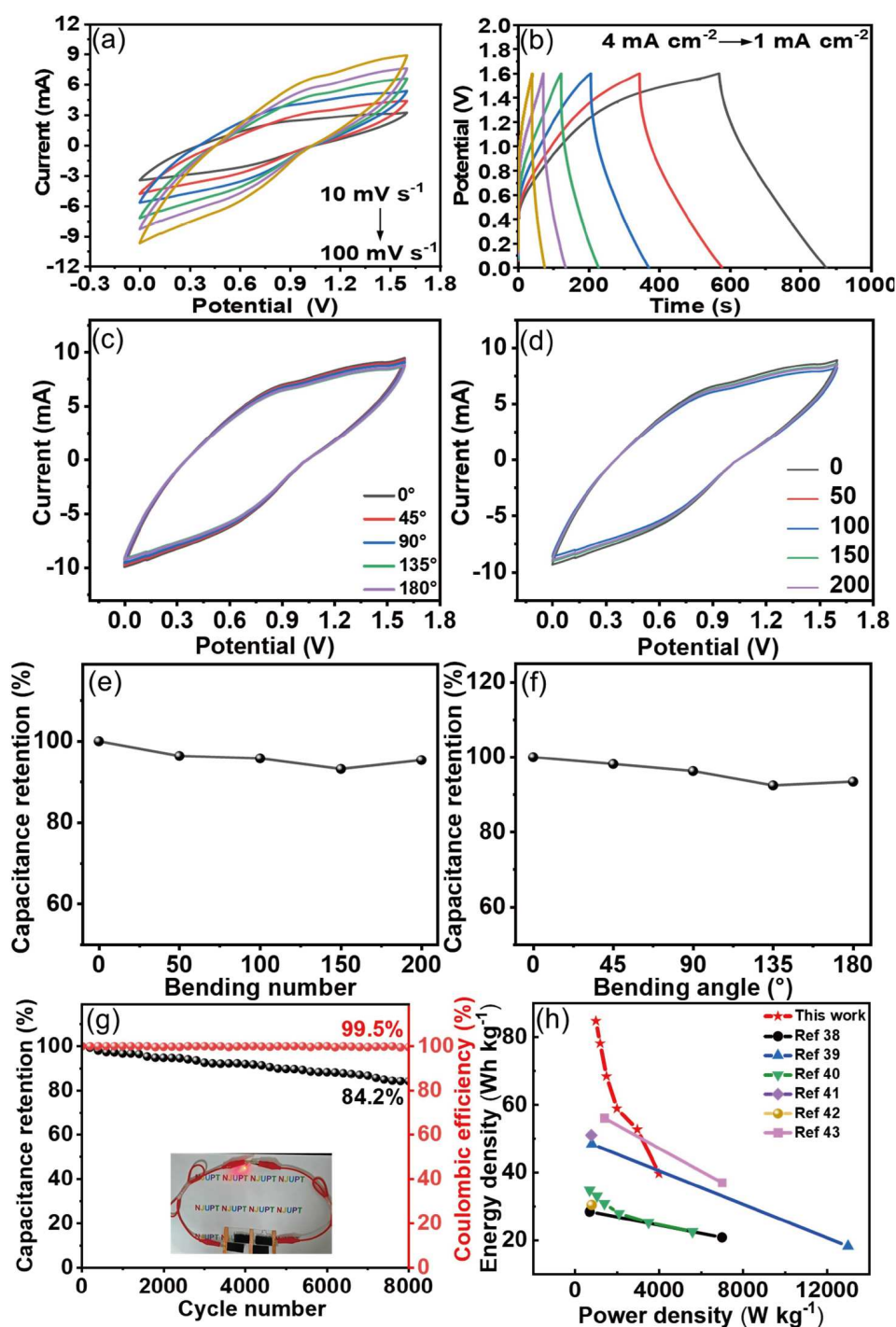


图 6 (网络版彩色)非对称超级电容器器件的电化学性能. (a) 不同扫描速率(10、20、40、60、80、100 mV s⁻¹)下的CV曲线; (b) 不同电流密度(1.0、1.2、1.5、2.0、3.0、4.0 mA cm⁻²)下的GCD曲线; (c, e) 不同弯折角度(0°、45°、90°、135°、180°)下的CV曲线及其容量保持率; (d, f) 弯折角度为90°时不同弯折次数(0、50、100、200次)下的CV曲线及其容量保持率; (g) NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC在电流密度为4.0 mA cm⁻²时的长期循环性能, 循环次数为8000次. 插图图为点亮红色LED灯的非对称超级电容器的组装图; (h) Ragone图

Figure 6 (Color online) Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor devices. (a) CV curves at different scan rates (10, 20, 40, 60, 80, 100 mV s⁻¹). (b) GCD curves at different current densities (1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 mA cm⁻²). (c, e) CV curves and capacity retention rates at different bending angles (0°, 45°, 90°, 135°, and 180°). (d, f) The CV curves and capacity retention rates under different bending times (0, 50, 100, and 200 times) when the bending angle is 90°. (g) The long-term cycling performance of NiCoP/PDA/CC-20||AC/CC at a current density of 4.0 mA cm⁻² over 8000 cycles. The illustration shows the assembly diagram of an asymmetric supercapacitor that illuminates a red LED light. (h) Ragone plots

表 1 近年报道的同类电极材料与NiCoP/PDA/CC的电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical performances between similar electrode materials reported in recent years and NiCoP/PDA/CC

电极材料	比电容 (电流密度)	三电极容量保持率 (电流密度, 循环次数)	参考文献
NiCoP/PDA/CC	1141.6 mF cm ⁻² 或713.52 F g ⁻¹ (4 mA cm ⁻²)	85.8%(8 mA cm ⁻² , 8000次)	本工作
CoP/CNF/CNT	200.0 F g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	78%(10 A g ⁻¹ , 10000次)	[43]
Fe-Co-Ni-P/CC	593.0 C g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	84.2%(10 A g ⁻¹ , 5000次)	[44]
PPy/Ni ₂ P	476.5 F g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	89%(1 A g ⁻¹ , 3000次)	[45]
FeP/PEDOT	438.39 mF cm ⁻² 或149.11 F g ⁻¹ (1 mA cm ⁻²)	82.12%(1 mA cm ⁻² , 5000次)	[46]
NiP-PANI	301 C g ⁻¹ (0.5 A g ⁻¹)	未给出	[47]

并且可弯折180°, 拥有优异的机械稳定性和柔性. 将两个非对称器件串联, 成功点亮了红色LED灯, 直观展示了该器件在储能装置中的潜力. 这些结果表明, NiCoP/

PDA/CC-20电极材料不仅具有较高的比电容和良好的倍率性能, 还具备出色的柔韧性和机械稳定性, 其在柔性电子设备和可穿戴技术中具有广阔的应用前景.

参考文献

1 Xu S, Yang D, Zhang F, et al. Fabrication of NiCo₂O₄ and carbon nanotube nanocomposite films as a high-performance flexible electrode of supercapacitors. *RSC Adv*, 2015, 5: 74032–74039

2 Feng C, Zhang J, He Y, et al. Sub-3 nm Co₃O₄ nanofilms with enhanced supercapacitor properties. *ACS Nano*, 2015, 9: 1730–1739

3 Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828

4 Lian T, Dong X, Gao J, et al. Progress on the performances and applications of supercapacitors for thermoelectric conversion (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 1567–1578 [连通通, 董晓坤, 高江珊, 等. 基于热电转换的超级电容器性能及应用研究进展. 科学通报, 2022, 67: 1567–1578]

5 Huang M, Zhang Y, Li F, et al. Facile synthesis of hierarchical Co₃O₄@MnO₂ core-shell arrays on Ni foam for asymmetric supercapacitors. *J Power Sources*, 2014, 252: 98–106

6 Lu X, Yu M, Wang G, et al. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2160–2181

7 Li H, Huang Z, Qian P, et al. Phosphorus-tuned nickel boride nanocatalyst with enhanced *p-p* interaction for expediting sulfur electrochemistry in lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2024, 35: 2419837

8 Zhao X, Geng S, Zhou T, et al. Unlocking deep and fast potassium-ion storage through phosphorus heterostructure. *Small*, 2023, 19: 2301750

9 Du C, Shi S, Chen G, et al. Structurally stable Fe–Ni–Co phosphide/graphene and nitrogen-doped carbon/graphene constructed by atomic layer deposition for high-performance hybrid supercapacitor. *Mater Today Energy*, 2023, 34: 101287

10 Abkharaki A M, Ensafi A A. Phosphorus heteroatom doped in NiMn@CuO/CF as transition metal phosphide materials for hybrid supercapacitor. *J Energy Storage*, 2024, 98: 112953

11 Blake A J, Kohlmeyer R R, Drummy L F, et al. Creasable batteries: understanding failure modes through dynamic electrochemical mechanical testing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 5196–5204

12 Zhang Y Z, Wang R H, Yue L, et al. Designing cellulose triacetate-based universal binder for high-voltage sodium-ion battery cathodes with enhanced ionic conductivity and binding strength. *Adv Mater*, 2025, 37: 202501531

13 Li S, Dong R, Li Y, et al. Advances in free-standing electrodes for sodium ion batteries. *Mater Today*, 2024, 72: 207–234

14 Li R, Parvez K, Hinkel F, et al. Bioinspired wafer-scale production of highly stretchable carbon films for transparent conductive electrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 5535–5538

15 Zhang C, Xiang L, Zhang J, et al. Revisiting the adhesion mechanism of mussel-inspired chemistry. *Chem Sci*, 2022, 13: 1698–1705

16 Bie Y, Yang J, Liu X, et al. Polydopamine wrapping silicon cross-linked with polyacrylic acid as high-performance anode for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 2899–2904

17 Zhang X, Yang S, Tian Y, et al. From 1D to 2D: dopamine constructed 2D NiCo-hydroxide nanosheets/graphene composites for high-performance supercapacitors. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5: 2373–2381

18 Wang T, Wang P, Pan L, et al. Stabling zinc metal anode with polydopamine regulation through dual effects of fast desolvation and ion confinement. *Adv Energy Mater*, 2022, 13: 2203523

- 19 Lin C M, Liu S J, Wen Y S, et al. Sandwich-like interfacial structured polydopamine (PDA)/Wax/PDA: a novel design for simultaneously improving the safety and mechanical properties of highly explosive-filled polymer composites. *Energy Mater Front*, 2022, 3: 189–198
- 20 Zhang G Z, He Z W, Ran X W, et al. Synthesis, characterization and thermal decomposition properties of ANPyO@PDA composites (in Chinese). *Chin J High Pressure Phys*, 2023, 37: 107–119 [张功震, 何志伟, 冉宪文, 等. ANPyO@PDA复合材料的制备、表征及热分解性能. 高压物理学报, 2023, 37: 107–119]
- 21 Nie S, Zhang C, Peng C, et al. Study of the synergistic effect of nanoporous nickel phosphates on novel intumescent flame retardant polypropylene composites. *J Spectrosc*, 2015, 2015: 1–7
- 22 Ding X, Zhu J, Hu G, et al. Core-shell structured CoNi_2S_4 @polydopamine nanocomposites as advanced electrode materials for supercapacitors. *Ionics*, 2018, 25: 897–901
- 23 Zeng R, Deng H, Xiao Y, et al. Cross-linked graphene/carbon nanotube networks with polydopamine “glue” for flexible supercapacitors. *Compos Commun*, 2018, 10: 73–80
- 24 Elanthamilan E, Ganeshkumar A, Wang S F, et al. Fabrication of polydopamine/polyaniline decorated multiwalled carbon nanotube composite as multifunctional electrode material for supercapacitor applications. *Synth Met*, 2023, 298: 117423
- 25 Ji M, Jiang N, Chang J, et al. Near-infrared light-driven, highly efficient bilayer actuators based on polydopamine-modified reduced graphene oxide. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5412–5419
- 26 Yao Z, Wang G, Shi Y, et al. One-step synthesis of nickel and cobalt phosphide nanomaterials via decomposition of hexamethylenetetramine-containing precursors. *Dalton Trans*, 2015, 44: 14122–14129
- 27 Liu Y, Wang H, Zhou J, et al. Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode. *Electrochim Acta*, 2013, 112: 44–52
- 28 Yan M, Yao Y, Wen J, et al. Construction of a hierarchical NiCo_2S_4 @PPy core-shell heterostructure nanotube array on Ni foam for a high-performance asymmetric supercapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 24525–24535
- 29 Zhou D, Yang L, Yu L, et al. Fe/N/C hollow nanospheres by Fe(III)-dopamine complexation-assisted one-pot doping as nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reduction. *Nanoscale*, 2015, 7: 1501–1509
- 30 He S, Li Z, Mi H, et al. 3D nickel-cobalt phosphide heterostructure for high-performance solid-state hybrid supercapacitors. *J Power Sources*, 2020, 467: 228324
- 31 Fang Z, Peng L, Qian Y, et al. Dual tuning of Ni–Co–A (A = P, Se, O) nanosheets by anion substitution and hole engineering for efficient hydrogen evolution. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5241–5247
- 32 Zhu S F, Song L L, Li S S, et al. Mechanism of water splitting based on NiCoP bonded by carbon quantum dots (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 606–616 [朱世璠, 宋利黎, 李诗诗, 等. 碳量子点键合磷化钴酸镍的全解水反应及其机理. 科学通报, 2024, 69: 606–616]
- 33 Mishra I K, Zhou H, Sun J, et al. Hierarchical $\text{CoP}/\text{Ni}_3\text{P}_4/\text{CoP}$ microsheet arrays as a robust pH-universal electrocatalyst for efficient hydrogen generation. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2246–2252
- 34 Liu B, Mo R, Kong D, et al. 3D nitrogen-doped graphene decorated CoNi_2S_4 @polypyrrole electrode for pseudocapacitor with ultrahigh electrochemical performance. *FlatChem*, 2017, 6: 1–10
- 35 Yu X, Lu B, Xu Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO_4 -3D graphene hybrid electrodes. *Adv Mater*, 2013, 26: 1044–1051
- 36 Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2520–2531
- 37 Zhou X, Chen P, Liu Y, et al. Preparation and lithium storage properties of ZIF-derived hollow $\text{NiS}_2/\text{CoS}_2$ @HNC (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 464–472 [周雪, 陈平, 刘莹, 等. ZIF衍生的中空 $\text{NiS}_2/\text{CoS}_2$ @HNC的制备及储锂性能. 科学通报, 2024, 69: 464–472]
- 38 Zhang Z, Song N, Wang J, et al. Polydopamine-derived carbon layer anchoring NiCo-P nanowire arrays for high-performance binder-free supercapacitor and electrocatalytic hydrogen evolution. *SusMat*, 2022, 2: 646–657
- 39 Qu G, Sun P, Xiang G, et al. Moss-like nickel-cobalt phosphide nanostructures for highly flexible all-solid-state hybrid supercapacitors with excellent electrochemical performances. *Appl Mater Today*, 2020, 20: 100713
- 40 Shi X, Sun L, Li X, et al. High-performance flexible supercapacitor enabled by polypyrrole-coated $\text{NiCoP}@$ CNT electrode for wearable devices. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 606: 135–147
- 41 Swain N, Balasubramaniam S, Ramadoss A. Effective Energy storage performance derived from 3D porous dendrimer architecture metal phosphides/metal nitride-sulfides. *Small*, 2024, 20: 2309800
- 42 Dong Y, Yue X, Liu Y, et al. Hierarchical core-shell-structured bimetallic nickel-cobalt phosphide nanoarrays coated with nickel sulfide for high-performance hybrid supercapacitors. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 628: 222–232
- 43 Zhang N, Xu J Y, Wei B, et al. Mille-crêpe-like metal phosphide nanocrystals/carbon nanotube film composites as high-capacitance negative electrodes in asymmetric supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 3: 4580–4588
- 44 Xie M, Zhou M, Zhang Y, et al. Freestanding trimetallic Fe–Co–Ni phosphide nanosheet arrays as an advanced electrode for high-performance

- asymmetric supercapacitors. [J Colloid Interface Sci](#), 2022, 608: 79–89
- 45 Liu S, Chen Y, Ren J, et al. An effective interaction in polypyrrole/nickel phosphide (PPy/Ni₂P) for high-performance supercapacitor. [J Solid State Electrochem](#), 2019, 23: 3409–3418
- 46 Luo J, Zheng Z, Kumamoto A, et al. PEDOT coated iron phosphide nanorod arrays as high-performance supercapacitor negative electrodes. [Chem Commun](#), 2018, 54: 794–797
- 47 Nayak S, Kittur A A, Nayak S, et al. Nickel phosphide-polyaniline binary composite as electrode material using chitosan biopolymer electrode binder for supercapattery applications. [Mater Today Proc](#), 2022, 54: 912–922

Summary for “电沉积制备NiCoP/聚多巴胺/碳布及其在超级电容器中的应用”

Preparation of NiCoP/polydopamine/carbon cloth by electrodeposition and its application in supercapacitors

Ningna Chen, Haiyan Zhu, Huirong Bao & Xiaomiao Feng*

State Key Laboratory of Flexible Electronics (LoFE) & Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China

* Corresponding author, E-mail: iamxmfeng@njupt.edu.cn

Flexible supercapacitors (FSCs) have emerged as critical components for next-generation wearable electronics, portable devices, and flexible systems due to their rapid charge–discharge kinetics, high power density, and exceptional cycling stability. Among FSCs, pseudocapacitors stand out for their ability to leverage reversible redox reactions at electrode surfaces, enabling higher specific capacitance compared to electric double-layer capacitors. Transition metal phosphides (TMPs), such as NiCoP, are particularly promising pseudocapacitive materials owing to their low electrical resistivity, abundant active sites, and tunable electronic properties achieved through phosphorus doping. However, TMPs face significant challenges, including structural degradation during repeated charge–discharge cycles, volume expansion caused by ion insertion–extraction, and poor long-term stability in aqueous electrolytes. These limitations hinder their practical application in flexible energy storage systems. To address these issues, researchers have explored hybrid composites by integrating TMPs with conductive polymers. Polydopamine (PDA), a bioinspired adhesive polymer, has attracted attention for its distinctive properties, including strong interfacial adhesion, redox-active functional groups (e.g., catechol and amine moieties), and mechanical flexibility. PDA simultaneously acts as a conductive scaffold and a stabilizing agent, mitigating volume expansion in TMPs while enhancing electron transport. This synergistic integration of TMPs and PDA offers a pathway to overcome the intrinsic limitations of TMPs, enabling the development of high-performance FSCs with improved energy density and durability. This study introduces a one-step electrochemical deposition method for fabricating NiCoP/PDA composite electrodes on carbon cloth (CC) substrates, leveraging the complementary benefits of TMPs and PDA. The fabrication process involves concurrent deposition of NiCoP nanoparticles and PDA layers, yielding a uniform coating and robust interfacial bonding. The effects of deposition time (10, 20, and 30 min) on the morphology, composition, and electrochemical performance of the composite electrodes were systematically examined. The optimal electrode, NiCoP/PDA/CC-20 (deposited for 20 min), exhibited exceptional electrochemical properties, with a high areal capacitance of $1141.6 \text{ mF cm}^{-2}$ at 4.0 mA cm^{-2} (corresponding to a specific capacitance of 713.5 F g^{-1}) and remarkable cycling stability, retaining 85.8% of its initial capacitance after 8000 cycles at 8.0 mA cm^{-2} . The superior performance of NiCoP/PDA/CC-20 is attributable to the synergistic integration of TMPs and PDA. The PDA layer on the CC substrate effectively prevents phosphide aggregation, enhances charge transfer kinetics, and provides mechanical resilience against volume expansion. Additionally, the porous structure of the composite creates numerous ion diffusion pathways, improving rate capability and the accessibility of active sites. To assess the practical applicability of NiCoP/PDA/CC-20, a flexible asymmetric supercapacitor (ASC) was assembled using this composite as the positive electrode and activated carbon (AC)/CC as the negative electrode, separated by a PVA/LiCl gel electrolyte. The device achieved an impressive energy density of 84.7 Wh kg^{-1} at a power density of 999.3 W kg^{-1} , outperforming many recently reported FSCs. The ASC retained 93.5% of its capacitance after bending to 180° and 95.4% after 200 bending cycles at 90° , demonstrating excellent mechanical robustness. Furthermore, the device showed excellent cycling stability, maintaining 84.2% of its capacitance and 99.5% coulombic efficiency over 8000 cycles at 4.0 mA cm^{-2} . Two ASCs connected in series successfully powered a red light-emitting diode, confirming their potential for wearable electronics. This study highlights the NiCoP/PDA/CC composite as an electrode material for FSCs, offering high energy density, exceptional cycling stability, and mechanical robustness. The one-step fabrication approach simplifies large-scale production, and the design principles (including synergistic material integration and structural optimization) provide a framework for developing advanced FSCs. Future research can focus on scaling up the synthesis process, optimizing cost-effectiveness, and integrating these supercapacitors into multifunctional wearable systems.

supercapacitors, transition metal phosphide (TMP), electrodeposition, polydopamine (PDA), carbon cloth (CC)

doi: [10.1360/CSB-2025-0634](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0634)