

# ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO@C@CoS 核壳复合材料的制备 及其在超级电容器中的应用

杨恩东<sup>1</sup>, 李宝乐<sup>2</sup>, 张珂<sup>2</sup>, 谭鲁<sup>2</sup>, 娄永兵<sup>2</sup>

(1. 南通江海储能技术有限公司, 南通 226000; 2. 东南大学 化学化工学院, 南京 210096)

**摘要:** 超级电容器以其高功率性能、稳定的循环性能和优良的安全性等优势, 作为储能器件在新能源汽车和移动电子设备等方面极具前景。然而, 其能量密度相对较低, 限制了实际应用。为提升电化学活性, 本研究通过简便的溶剂热法、煅烧处理和电化学沉积技术, 在碳包覆的 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 微球上沉积了 CoS 纳米片(ZCO-ZO@C@CoS)。碳层不仅可以促进电子传输, 增强导电性, 还提升了结构的稳定性; CoS 纳米片之间形成的开放网络空间促进了离子快速传输。此外, CoS 纳米片具备丰富的电活性位点, 实现了快速可逆的氧化还原反应; 核壳结构内部的纳米线、碳层和外层纳米片的共同作用, 有效提升了材料的整体电化学性能。因此, ZCO-ZO@C@CoS 在 1.5 A·g<sup>-1</sup> 时的比电容达到 1944 F·g<sup>-1</sup>(972.0 C·g<sup>-1</sup>), 20 A·g<sup>-1</sup> 高电流密度下循环 10000 次后比容量保持率为 75%。由 ZCO-ZO@C@CoS(正极)和活性炭(负极)组成的非对称超级电容器器件也表现出优异的比电容、高的倍率性能和优异的循环稳定性, 显示出良好的应用前景。

**关键词:** 非对称超级电容器; 过渡金属硫化物; CoS 纳米片; 分级核壳结构

中图分类号: O614 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0485-09

## ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO@C@CoS Core-shell Composite: Preparation and Application in Supercapacitors

YANG Endong<sup>1</sup>, LI Baole<sup>2</sup>, ZHANG Ke<sup>2</sup>, TAN Lu<sup>2</sup>, LOU Yongbing<sup>2</sup>

(1. Nantong Jianghai Energy Storage Technology Co., Ltd., Nantong 226000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** Supercapacitors, distinguished by their unique advantages, including high power performance, stable cycling behavior, and excellent safety, emerge as highly promising energy storage devices in the fields of new energy vehicles and mobile electronic applications. However, the issue of relatively low energy density continues to constrain their practical applications. To enhance electrochemical activity, CoS nanosheets were deposited onto ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO microspheres coated with carbon (ZCO-ZO@C@CoS) using a facile solvothermal method, calcination treatment, and electrochemical deposition reaction. Carbon layer not only promoted electron transport to enhance electrical conductivity, but also improved the stability of the structure. The open network space formed between CoS nanosheets facilitated rapid ion transport. Additionally, CoS nanosheets possessed abundant

收稿日期: 2023-10-18; 收到修改稿日期: 2024-01-08; 网络出版日期: 2024-01-31

基金项目: 2020 年江苏省科技成果转化专项(BA2020060)

Special Fund of Jiangsu Province for Science and Technology Achievements Transformation (BA2020060)

作者简介: 杨恩东 (1973-), 男, 高级工程师. E-mail: yangendong.sh@163.com

YANG Endong (1973-), male, senior engineer. E-mail: yangendong.sh@163.com

通信作者: 娄永兵, 教授. E-mail: lou@seu.edu.cn

LOU Yongbing, professor. E-mail: lou@seu.edu.cn

electroactive sites, enabling rapid reversible redox reactions. The co-effect of nanowires of the core-shell structure, the carbon layer, and the outer nanosheets effectively enhanced the overall electrochemical performance. Consequently, ZCO-ZO@C@CoS exhibited a specific capacitance of  $1944 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $972.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ) at  $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , with an initial capacity retention of 75% after 10000 cycles at high current density of  $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ . The asymmetric supercapacitor device, comprising ZCO-ZO@C@CoS (positive electrode) and activated carbon (negative electrode), also demonstrated excellent specific capacitance, high-rate performance, and exceptional cycling stability, indicating significant potential for practical applications.

**Key words:** asymmetric supercapacitor; transition metal dichalcogenide; CoS nanosheet; hierarchical core-shell structure

超级电容器(Supercapacitors, SCs)因安全性出色、充放电速率快、功率密度高和循环寿命长等特点,近年来在储能领域备受青睐。然而,相对较低的能量密度限制了其实际应用的进一步发展。为应对这一挑战,研究人员们采用了多种策略制备高性能的电极材料。在此基础上构建的非对称超级电容器(Asymmetric Supercapacitors, ASCs)对于扩大电压窗口、提高能量密度具有重要的实际意义和价值<sup>[1-2]</sup>。相较于氧化物材料,过渡金属硫化物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)具有更好的电化学活性,因此 TMDs 通常被用作有效的赝电容电极材料。然而,目前已有的基于 TMDs 的电极材料仍存在倍率性能不佳和电化学稳定性差等问题。因此,构建形态合理、结构成分可控的电极材料,提高其导电性、稳定性,同时抑制其体积膨胀是一个有潜力的研究方向<sup>[3]</sup>。二维纳米片因具有高的比表面积,结构各向异性,以及更短的电子和离子的扩散路径等突出优势,在这一研究中具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。

与氧化物相比,硫化物(如  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  和  $\text{CuS}$  等)中的价态复杂,更有利于氧化还原反应和电解液离子的嵌入<sup>[5]</sup>。作为一类有望用于 SCs 的 TMDs 材料,硫化钴材料( $\text{Co}_x\text{S}_y$ )具有高容量、低内阻、高倍率性能和良好的容量保持能力等优点<sup>[6]</sup>。但是,在长期循环使用过程中, $\text{Co}_x\text{S}_y$  的机械稳定性较弱。为了进一步提高这类材料的导电性能以及力学稳定性,将其与碳材料结合是常用的改进方法<sup>[7]</sup>。例如, Ahmad 等<sup>[8]</sup>将从 ZIF-67 中提取的二维叶状 CoS/NPC(纳米多孔碳)作为 SCs 电极,在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下比电容达到了  $677 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yang 等<sup>[9]</sup>制备了具有特殊的空心纳米形貌的钼掺杂硫化钴化合物,在  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的测试条件下,比电容达到  $781.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经过 10000 次循环测试之后,比电容仍保持原来的 88.0%,展示出良好的循环稳定性。此外, Jiang 等<sup>[10]</sup>设计并合成了具有纳米笼形状的 CoS 材料,在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

的条件下,比电容达到  $1475 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

本研究通过简便的溶剂热法和后续的煅烧处理,在泡沫镍上制备了碳包覆的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$  微球(ZCO-ZO@C)。随后,通过电沉积法将 CoS 纳米片沉积在 ZCO-ZO@C 基底表面,可控合成了具有核壳结构的 ZCO-ZO@C@CoS,并系统研究了电沉积时间对复合材料的影响。核壳结构所具有的高导电性能和丰富的反应位点,有利于提高电极材料的比容量、循环稳定性和倍率性能。

## 1 实验方法

泡沫镍(NF)的处理、活性炭负极的制备、电化学性能测试和电极材料的表征方法见补充材料(S1.1、S1.2、S1.3 和 S1.4)。

### 1.1 ZCO-ZO 微球的合成

采用溶剂热法和煅烧的方式制备 ZCO-ZO 微球,具体操作步骤如下。首先,依次将  $1.5 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.5 \text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $4 \text{ mmol}$  尿素溶解在  $20 \text{ mL}$  去离子水和  $5 \text{ mL}$  无水乙醇的混合液中,搅拌  $30 \text{ min}$  后,将得到的粉红色均质溶液加入到  $50 \text{ mL}$  高压釜中。同时,将预处理的 NF 浸入上述溶液中,密封后在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  反应  $300 \text{ min}$ 。反应结束后,分别用去离子水和无水乙醇超声清洗 NF,以去除表面松散附着的活性物质。接着,将 NF 材料放入  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥。最后,以  $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热处理  $120 \text{ min}$ ,得到 ZCO-ZO 微球( $M_{\text{ZCO-ZO}}=1.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $M$  为复合物在 NF 上的负载量)。改变  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的物质的量比为  $2:1$  和  $1:2$ ,合成对照样品,分别标记为 ZCO-ZO-1 和 ZCO-ZO-2。

### 1.2 ZCO-ZO@C 复合材料的合成

将一定量的 ZCO-ZO 微球添加到  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的葡萄糖水溶液中,  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  搅拌反应  $8 \text{ h}$ ,冷却至室温。最

后,在氩气气氛中,将湿润的NF在350℃煅烧120 min(升温速率  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),完成碳的负载,得到的复合材料记为  $\text{ZCO-ZO@C}$  ( $M_{\text{ZCO-ZO@C}} = 2.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。

### 1.3 $\text{ZCO-ZO@C@CoS}$ 核壳复合材料的合成

以  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫脲和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液为电沉积溶液,以制备的  $\text{ZCO-ZO@C}$  电极作为工作电极, Pt 片作为对电极,  $\text{Hg/HgO}$  电极作为参比电极,采用 CHI 660D 工作站,通过 CV 在 NF 上电沉积,合成  $\text{ZCO-ZO@C@CoS}$  核壳复合材料。设置扫描速率为  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 电压范围为  $-1.2\sim 0.2 \text{ V}$ , 分别电沉积 3、6 和 9 圈。电沉积之后分别用去离子水和无水乙醇将 NF 表面冲洗干净,并放入  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥过夜,得到的复合材料记为  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-}m$  ( $m=3, 6, 9$ ) ( $M_{\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}} = 3.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。

### 1.4 三/两电极体系相关计算

比容量( $C$ ,  $\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$ )和质量比电容( $C_m$ ,  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )的计算公式如下:

$$C = (I \times \Delta t) / m \quad (1)$$

$$C_m = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V) \quad (2)$$

其中,  $I$ 、 $\Delta t$ 、 $\Delta V$  和  $m$  是分别为放电电流(A)、放电时间(s)、电压窗口(V)和 NF 上活性物质的质量(g)。

在组装 ASCs 之前,有必要平衡正/负极电荷,因为活性正负极材料的质量对电荷具有直接且重要的影响。根据公式(3)计算正负极的最佳质量比:

$$m^+ / m^- = (C^- \times V^-) / (C^+ \times V^+) \quad (3)$$

其中,  $m^{+/-}$  是正/负电极材料的质量,  $C^{+/-}$  和  $V^{+/-}$  分别是正/负电极的比电容和电压。

ASCs 的能量密度( $E$ ,  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )和功率密度( $P$ ,  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ )分别通过以下公式计算:

$$E = (C_m \times \Delta V^2) / (2 \times 3.6) \quad (4)$$

$$P = 3600 E / \Delta t \quad (5)$$

其中,  $C_m$  和  $\Delta V$  分别表示两电极系统中的质量比电容( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )和电压窗口(V)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构和形貌的表征

根据文献[11-12]报道,调整电极材料的形貌可以增加表面积和反应活性位点,从而促进氧化还原反应的发生。 $\text{ZCO-ZO}$  材料呈球形微观结构,由纳米线自组装而成。经过与葡萄糖水溶液反应和热处理后, $\text{ZCO-ZO}$  微球表面包覆一层无定形碳,保持了原始形貌[13-14]。碳层作为导电添加剂,不仅有助于离子输送,还可以稳固结构,提高材料的稳定性。

$\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  复合材料展现出花状的核壳微观结构(图 1(a, b)), 平均尺寸约为  $10 \mu\text{m}$ , 电沉积的超薄  $\text{CoS}$  纳米片均匀覆盖在  $\text{ZCO-ZO@C}$  表面,形成的网络结构可以提供更大的比表面积和空间,进而提高电化学性能并缓解充放电过程中的体积变化[15]。

通过 TEM 和 HRTEM 照片可以进一步证实  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  的微观结构。图 1(c)中,  $\text{ZCO-ZO@C}$  纳米线和超薄  $\text{CoS}$  纳米片同时存在,但  $\text{ZCO-ZO@C}$  纳米线结构中的纳米颗粒部分受损,可能是从 NF 上剥离时过度超声造成的。 $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  的 HRTEM 照片(图 1(d))进一步展示了它的核壳结构。其中最内层为高结晶的  $\text{ZCO-ZO}$ , 次外层为碳层,厚度大约为  $3 \text{ nm}$ , 最外层为高活性的非晶  $\text{CoS}$ 。图 1(d)中放大的 HRTEM 照片显示出  $0.162$  和  $0.244 \text{ nm}$  的两个晶面间距,分别对应于  $\text{ZnO}$  相的(110)晶面和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  相的(311)晶面。此外,图 1(e)中  $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{C}$  和  $\text{S}$  元素均匀地分布在样品上,说明已经成功制备了  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$ 。总的来说,这种核壳形貌结构中的纳米片和纳米线共存,能够提供更大的表面积,使电解液更容易接近活性材料表面,从而提高比电容。

### 2.2 相态及元素组成分析

借助经典的 XRD 分析,研究了不同样品的结晶度和晶相。如图 2(a)所示,每个样品都显示了位于  $2\theta=44.3^\circ$ 、 $51.6^\circ$  和  $76.2^\circ$  处的三个强衍射峰,对应于 NF 基底(JCPDF#04-0850)。 $2\theta=31.0^\circ$ 、 $36.6^\circ$ 、 $55.4^\circ$  和  $58.9^\circ$  处的特征衍射峰分别对应于立方  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

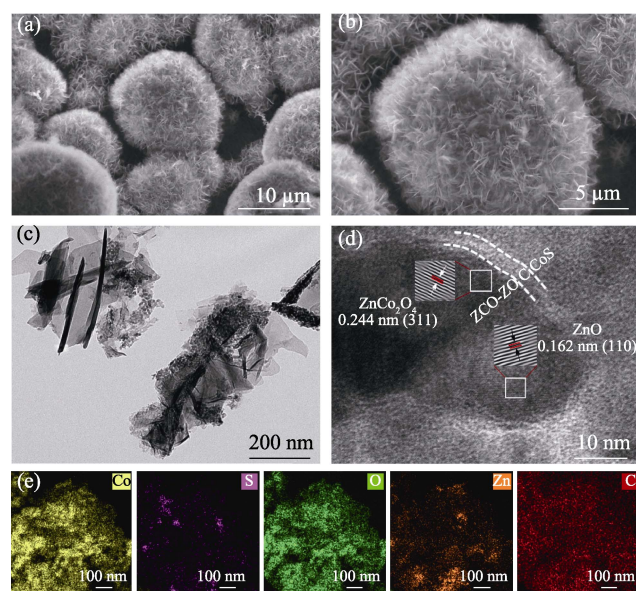


图 1  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  的形貌表征

Fig. 1 Morphological characterization of  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  (a, b) FESEM images; (c) TEM image; (d) HRTEM image; (e) Corresponding EDS elemental mappings

相(JCPDF#23-1390)的(220)、(311)、(422)和(511)晶

面;而在  $2\theta=34.2^\circ$ 、 $36.0^\circ$ 、 $47.4^\circ$ 和  $62.5^\circ$ 处的其他衍射峰与纤锌矿六方 ZnO 相(JCPDF#36-1451)的(002)、(101)、(102)和(103)晶面对应。ZCO-ZO 微球的 XRD 谱图与立方  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  相和六方 ZnO 相的特征峰吻合。在 ZCO-ZO 微球表面包裹一层无定形碳后, ZCO-ZO@C 的 XRD 谱图没有明显的变化,并且 ZCO-ZO@C@CoS- $m$ ( $m=3, 6, 9$ )的 XRD 谱图中也没有观察到新的衍射峰,这可能是由于沉积的 CoS 为非晶形态。随着 CoS 沉积量的增加, ZCO-ZO@C@CoS- $m$ ( $m=3, 6, 9$ )中  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和 ZnO 的衍射峰强度均有所降低。因此,可以得出结论:在 NF 上成功合成了 ZCO-ZO 和 ZCO-ZO@C。

XPS 方法可以准确地确定 ZCO-ZO@C@CoS-6 复合材料中元素的组成和键合状态,从而进一步证明 ZCO-ZO@C@CoS-6 的存在。XPS 光谱图中(图 2(b))有 Zn2p, Co2p, O1s 和 S2p 的结合能峰。在高分辨率 Zn2p XPS 光谱图中(图 2(c)),位于 1021.0 和 1044.1 eV 处的特征峰对应于  $\text{Zn}2p_{3/2}$  和  $\text{Zn}2p_{1/2}$  自旋轨道,表明复合材料中存在  $\text{Zn}^{2+}$ 。与 ZCO-ZO@C 相比, ZCO-ZO@C@CoS-6 中  $\text{Zn}2p_{3/2}$  的自旋轨道位置发生了微弱的负向移动,说明沉积 CoS 后 Zn 周围的电子密度增加。在高分辨率 O1s XPS 光谱图中(图 2(d)),位于 531.1 eV 处的特征峰(O1)归属于  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和 ZnO 两种氧化物中的晶格氧,而 533.2 eV 处的小峰(O2)对应于表面氧<sup>[16-17]</sup>。有趣的是, ZCO-ZO@C@CoS-6 中 O 特征峰的结合能比 ZCO-ZO@C 更大,说明电沉积反应对 O 的影响比

较大。高分辨率 Co2p XPS 光谱图中(图 2(e))有三个特征峰,其中 798.1 和 805.4 eV 处是两个卫星峰(Sat.), 780.0 和 795.1 eV 处的峰归属于  $\text{Co}^{3+}$ , 781.2 和 796.4 eV 处的峰归属于  $\text{Co}^{2+}$ 。因此,  $\text{Co}2p_{3/2}$  和  $\text{Co}2p_{1/2}$  的宽峰表明 ZCO-ZO@C@CoS-6 表面存在  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  物种<sup>[18]</sup>。同样与 ZCO-ZO@C 相比, ZCO-ZO@C@CoS-6 中  $\text{Co}2p_{3/2}$  的自旋轨道向高结合能方向发生了移动,说明 Co 的电子密度降低。通过比较 ZCO-ZO@C@CoS-6 和 ZCO-ZO@C 可以发现,电沉积的 CoS 和 ZCO-ZO@C 之间电子发生重新排列,这对于提高电极材料的导电性是有利的。

在高分辨率 S2p XPS 光谱图中(图 2(f)), 161.9 和 168.4 eV 处出现了与  $\text{S}^{2-}$  和  $-\text{SO}^-$  相匹配的两个特征峰,这表明材料表面发生了轻微的硫酸基氧化<sup>[19]</sup>。进一步分析发现, S2p 在 161.8 和 163.0 eV 处的自旋轨道分别与  $\text{S}2p_{3/2}$  和  $\text{S}2p_{1/2}$  相匹配<sup>[20-21]</sup>。上述的结果进一步证实成功合成了 ZCO-ZO@C@CoS 复合材料。

### 2.3 三电极体系中材料的电化学特性

在  $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 电解液中采用三电极体系评估了 ZCO-ZO, ZCO-ZO@C 和 ZCO-ZO@C@CoS-6 电极的电化学特性。如图 3(a)所示,所有样品的 CV 曲线都显示出典型的电池特性,在  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率和 0~0.5 V 的电压范围内出现明显的氧化还原峰<sup>[22]</sup>。值得注意的是, ZCO-ZO 和 ZCO-ZO@C 电极材料具有相似的 CV 曲线闭合面积,但在 ZCO-ZO@C

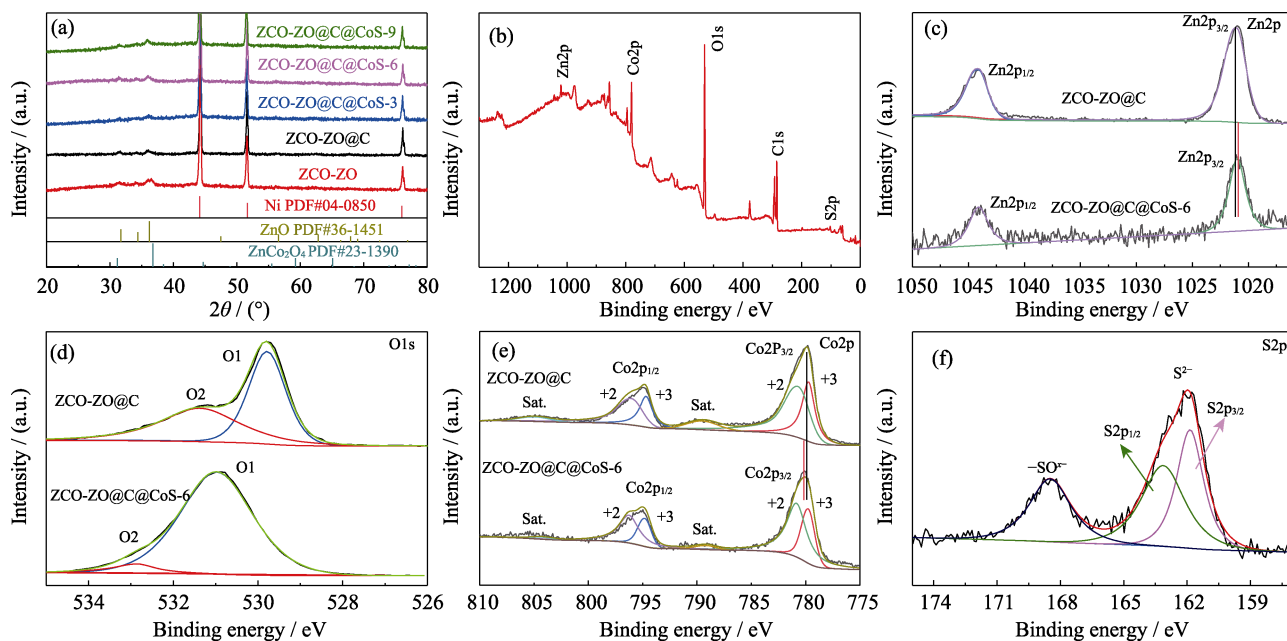


图 2 复合材料的成分及元素价态表征

Fig. 2 Characterization of components and elemental valence states for composites  
(a) XRD patterns; (b) Total XPS spectrum; (c-f) High-resolution XPS spectra of (c) Zn2p, (d) O1s, (e) Co2p, and (f) S2p



上电沉积 CoS 纳米片之后,  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  显示出最大的曲线面积, 表现出最佳的电化学性能<sup>[22-23]</sup>。图 3(b)比较了  $\text{ZCO-ZO}$ ,  $\text{ZCO-ZO@C}$  和  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度和  $0\sim 0.5 \text{ V}$  的电压范围条件下的恒流充放电(GCD)曲线。 $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极的放电时间最长, 远远优于其他电极。通过计算获得的  $\text{ZCO-ZO}$ ,  $\text{ZCO-ZO@C}$  和  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极的质量比电容分别为  $1344$ 、 $1424$  和  $1941 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 比容量分别为  $672.0$ 、 $71.02$  和  $970.5 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极的比容量最大。这可能是由于  $\text{ZCO-ZO@C}$  微球与 CoS 纳米片的共同作用提供了更大的氧化还原活性表面积和更强的电化学活性。图 3(c)展示了  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极在不同扫描速率下的 CV 曲线。当扫描速率从  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  增加到  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时, CV 形状几乎保持不变, 表明电极具有良好的倍率性能。同时, 阳极峰和阴极峰分别在正负电位上移动, 这是由于高扫描速率下电极材料发生极化, 并且内阻增加。通过 GCD 曲线(图 3(d))计算得出,  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  在  $1.5$ 、 $2$ 、 $3$ 、 $5$ 、 $8$ 、 $10$  和  $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的质量比电容分别为  $1944$ 、 $1941$ 、 $1930$ 、 $1896$ 、 $1845$ 、 $1814$  和  $1664 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (相应的比容量分别为  $972.0$ 、 $970.5$ 、 $965.0$ 、 $948.0$ 、 $922.5$ 、 $907.0$  和  $832.0 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ )。在  $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极仍保持  $85.6\%$  的高倍率性能(图 3(e))。有趣的是,  $\text{ZCO-ZO@C}$  电极在  $1.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下具有  $1429 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$

的质量比电容(相应的比容量为  $714.5 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 在  $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下仍保持  $83.1\%$  的高倍率性能, 明显优于单独的  $\text{ZCO-ZO}$  电极( $43.0\%$ ), 表明碳包覆有助于提高材料的结构稳定性。

通过 EIS 研究电极的电阻和反应动力学, 如图 3(f)所示。在集流体上直接生长电极材料, 可以显著降低电极和集流体界面的电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )。 $\text{ZCO-ZO}$ ,  $\text{ZCO-ZO@C}$  和  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  的 Nyquist 谱图在高频区中呈现可忽略的半圆形, 表示  $R_{\text{ct}}$  较小<sup>[24-27]</sup>。通常, 等效内阻( $R_s$ )由高频区曲线与  $x$  轴的截距来确定。通过等效电路图来拟合实验数据, 如图 3(f)的插图所示。 $\text{ZCO-ZO}$ 、 $\text{ZCO-ZO@C}$  和  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极的  $R_s$  分别为  $0.91$ 、 $0.57$  和  $0.7 \Omega$ , 表明碳包覆可以明显减小  $R_s$ 。沉积 CoS 之后  $R_s$  略有提高, 这可能是由于 CoS 纳米片完全包裹了  $\text{ZCO-ZO@C}$ , 阻碍其与 NF 集流体的直接接触。在低频区域, 三个电极的直线部分斜率逐渐增大, 对应的扩散电阻逐渐减小, 表明分级核壳结构可以促使电解液离子在电化学过程中快速扩散<sup>[28-30]</sup>。综上所述,  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  复合电极具有较低的  $R_s$  和  $R_{\text{ct}}$  以及较高的离子电导率, 这表明核壳结构加速了反应动力学, 从而改善了电极的电容性能<sup>[31]</sup>。

此外, 循环稳定性也是衡量 SCs 性能的重要指标。图 4 为在  $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的高电流密度下对  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  电极进行长期循环测试的结果。10000 次循环之后, 复合电极具有  $75\%$  的比容量保

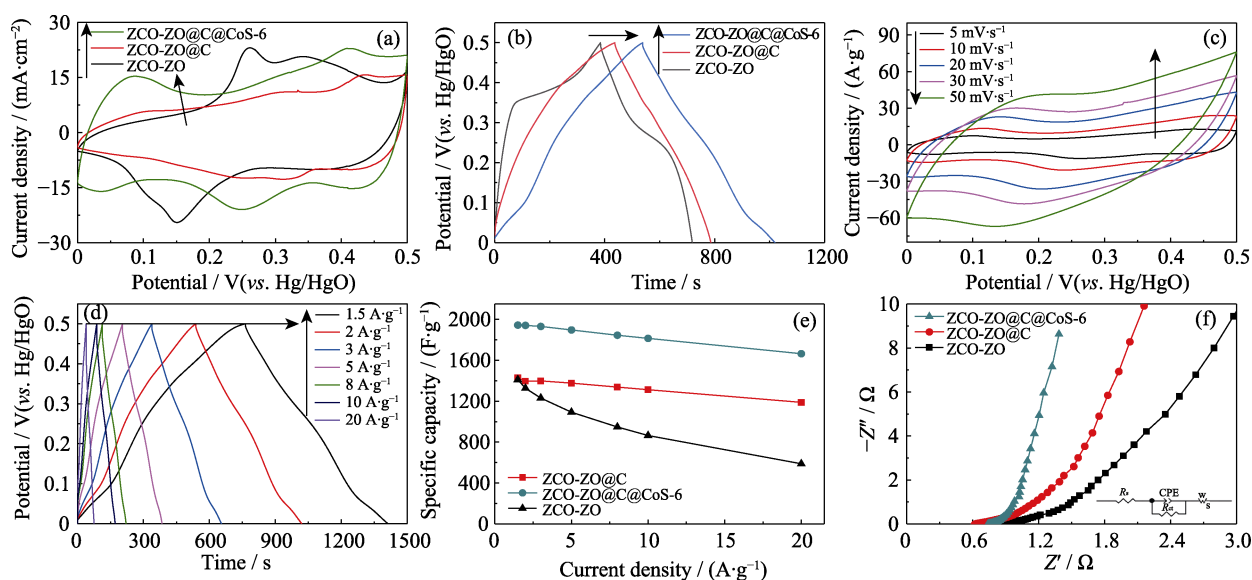


图3  $\text{ZCO-ZO}$  微球、 $\text{ZCO-ZO@C}$  和  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  复合电极的电化学表征

Fig. 3 Electrochemical characterization of  $\text{ZCO-ZO}$  microspheres,  $\text{ZCO-ZO@C}$  and  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  composite electrodes (a) CV curves at a scan rate of  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b) GCD curves at a current density of  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (c) CV curves at various scan rates and (d) GCD curves at different current densities of  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  composite electrode; (e) Specific capacities at different current densities; (f) Nyquist plots with inset showing corresponding equivalent circuit

Colorful figures are available on website

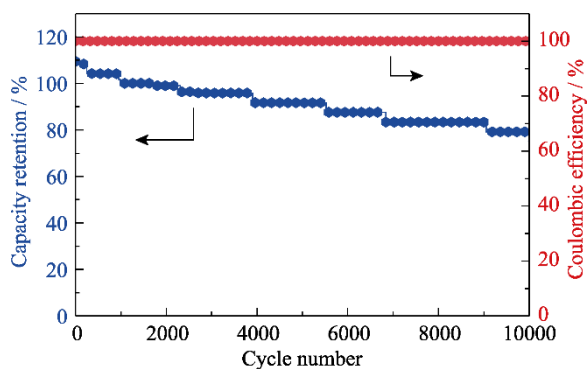


图 4 ZCO-ZO@C@CoS-6 电极在  $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下 10000 次的循环性能

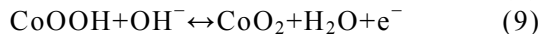
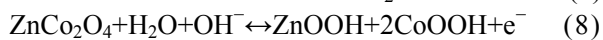
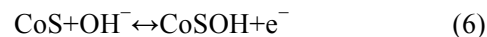
Fig. 4 Cycling performance of ZCO-ZO@C@CoS-6 electrode at  $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  for 10000 cycles

持率和接近 100% 的库仑效率, 显示出优异的循环稳定性和电化学可逆性。

通过改变电沉积圈数可以影响沉积物的质量和微观形貌, 进而改变复合材料的电化学性能<sup>[32]</sup>。因此, 通过调节 CV 过程中的沉积圈数, 制备了 ZCO-ZO@C@CoS- $m$  ( $m=3, 9$ ) 复合电极, 以进一步研究 CoS 沉积量对复合电极电化学性能的影响。图 5 为 ZCO-ZO@C@CoS- $m$  ( $m=3, 9$ ) 的电化学表征结果。ZCO-ZO@C@CoS- $m$  ( $m=3, 9$ ) 的 CV 曲线(图 5(a, c))呈现了与 ZCO-ZO@C@CoS-6 类似的氧化还原峰, 证明不同 CoS 沉积圈数获得的复合材料具有相同的储能机制。通过 GCD 曲线计算了不同电流密度下的比容量和倍率性能。ZCO-ZO@C@CoS-  $m$  ( $m=3, 9$ )

的 GCD 曲线(图 5(b, d))均呈现非线性, 这与具有氧化还原峰的 CV 曲线一致, 说明存在法拉第储能机理。在电流密度为  $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时, ZCO-ZO@C@CoS-3 和 ZCO-ZO@C@CoS-9 的质量比电容分别为  $1615$  和  $1311 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 具有 82.2% 和 82.7% 的容量保持率(图 5(e))。EIS 谱图(图 5(f))显示, ZCO-ZO@C@CoS-9 电极的  $R_s$  和  $R_{ct}$  明显高于 ZCO-ZO@C@CoS-3 电极。这可能是因为 CoS 纳米片过量, 阻碍了电解液渗透, 导致内部的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnO}$  物质无法充分参与氧化还原反应。

为了进一步研究 ZCO-ZO@C@CoS-6 核壳复合电极的电荷存储动力学特性, 进行了  $0.2 \sim 1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内的 CV 测试。如图 6(a) 所示, 随着扫描速率增大, 氧化峰和还原峰分别向更高和更低的电位略微移动, 这表明 ZCO-ZO@C@CoS-6 电极经历了迅速的法拉第氧化还原反应。在  $0 \sim 0.5 \text{ V}$  范围内, 可观察到两对明显的氧化还原峰, 说明该材料具有可逆法拉第反应的赝电容特性。在  $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫描速率下,  $0.08/0.11 \text{ V}$  和  $0.28/0.40 \text{ V}$  附近的氧化还原峰主要来自 ZCO-ZO 和 CoS 在 KOH 电解液中的可逆氧化还原反应<sup>[12,16,33]</sup>。该反应如下所示:



显然, ZCO-ZO@C@CoS 电极发生的可逆氧化

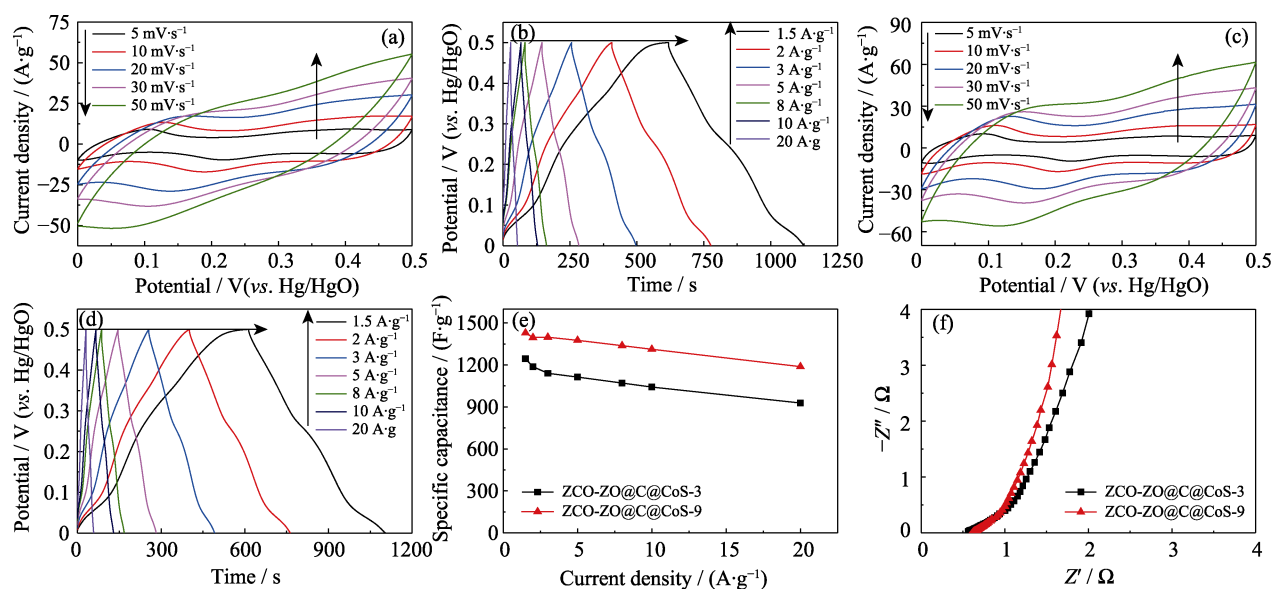


图 5 ZCO-ZO@C@CoS-3 和 ZCO-ZO@C@CoS-9 复合电极的电化学表征

Fig. 5 Electrochemical characterization of ZCO-ZO@C@CoS-3 and ZCO-ZO@C@CoS-9 composite electrodes (a, c) CV curves at various scan rates and (b, d) GCD curves at different current densities of (a, b) ZCO-ZO@C@CoS-3 and (c, d) ZCO-ZO@C@CoS-9 composite electrodes; (e) Specific capacities at different current densities; (f) Nyquist plots

Colorful figures are available on website

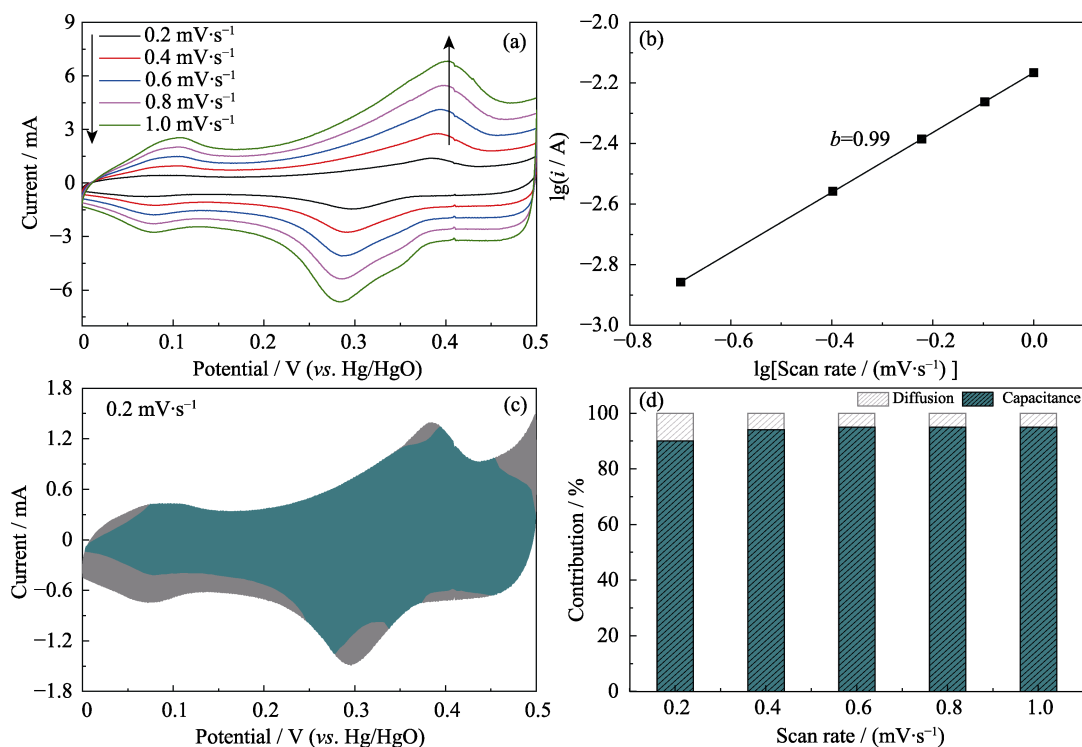


图6 ZCO-ZO@C@CoS-6 复合电极的定量电容分析

Fig. 6 Quantitative capacitance analysis of ZCO-ZO@C@CoS-6 composite electrode

(a) CV curves at low scanning rates; (b) Fitted  $b$ ; (c) Capacitive and diffusive contributions at  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (grey: total capacity; green: pseudocapacity); (d) Percentage contributions to charge storage at different scan rates

Colorful figures are available on website

还原反应包括电容和扩散控制过程<sup>[30-31]</sup>。两种机制通过以下公式进行判断:

$$i_p = av^b \quad (11)$$

$$\lg i_p = \lg a + b \lg v \quad (12)$$

其中,  $i_p$  为图 6(a) 中 CV 的峰值电流,  $v$  为扫描速率, 参数  $a$  和  $b$  是常数。根据图 6(b) 中峰值电流( $i_p$ )对扫描速率( $v$ )的依赖性分析, 计算得出 ZCO-ZO@C@CoS-6 电极阳极峰的  $b$  为 0.99, 表明其具有良好的电容特性。通过以下公式定量计算扩散控制和电容的贡献:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (13)$$

$$i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (14)$$

其中,  $i$  是 CV 的相应电流,  $v$  是扫描速率,  $k_1 v$  和  $k_2 v^{1/2}$  分别代表电容贡献和扩散控制贡献。

图 6(c) 中绿色阴影区域表示 ZCO-ZO@C@CoS-6 电极在  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下的电容贡献, 拟合 CV 曲线的面积, 计算得到电容贡献率为 90%。如图 6(d) 所示, 随着扫描速率增大到  $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电容贡献率提高至 95%。这些结果表明 ZCO-ZO@C@CoS-6 复合材料具有显著的赝电容特性, 并且不受扩散限制。此外, 低扫描与高扫描速率下的 CV 曲线形状基本一致, 表明该电极的电子/离子迁移速率快, 结构稳定, 导电性良好。

## 2.4 两电极体系中材料的电化学特性

为了研究 ZCO-ZO@C@CoS-6 电极的实际应用价值, 使用 ZCO-ZO@C@CoS-6 作为正极, 活性炭 (AC) 作为负极, 在 KOH 电解液 ( $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中组装 ASC 装置。CV 测试结果如图 7(a) 所示。AC 电极在  $-1.0 \sim 0 \text{ V}$  (vs. Hg/HgO) 的电压窗口内进行测量, ZCO-ZO@C@CoS-6 电极在  $0 \sim 0.5 \text{ V}$  (vs. Hg/HgO) 的电压窗口内进行测量, 从而得出 ASC 的电压窗口为  $1.5 \text{ V}$ 。根据 ASC 在不同电压窗口下的 CV 曲线 (图 7(b)), 稳定工作电压窗口可以扩展到  $1.6 \text{ V}$ 。图 7(c) 显示了 ASC 在  $0 \sim 1.6 \text{ V}$  不同扫描速率下的 CV 曲线, 表现出良好的可逆性。根据图 7(d) 的 GCD 曲线计算, ASC 在  $1, 2, 3, 5, 8$  和  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时的质量比电容分别为  $160.0, 151.6, 145.9, 136.9, 127.5$  和  $121.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  (相应的比容量分别为  $80.0, 75.8, 73.0, 68.5, 63.8$  和  $60.7 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 具有 75.8% 的容量保持率 (图 7(e))。随着电流密度增大, 比电容下降, 这是由于扩散条件下, 电解液离子在较短反应时间内无法快速到达活性表面, 导致电活性材料的利用率降低。

由于 ASC 具有相对较宽的电压窗口和较高的比容量, 因此, 它在  $800 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  下可提供  $56.87 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的高能量密度。甚至在  $8000 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  的高功率密度下, 该 ASC 的能量密度也可以达到  $43.11 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。值得注意



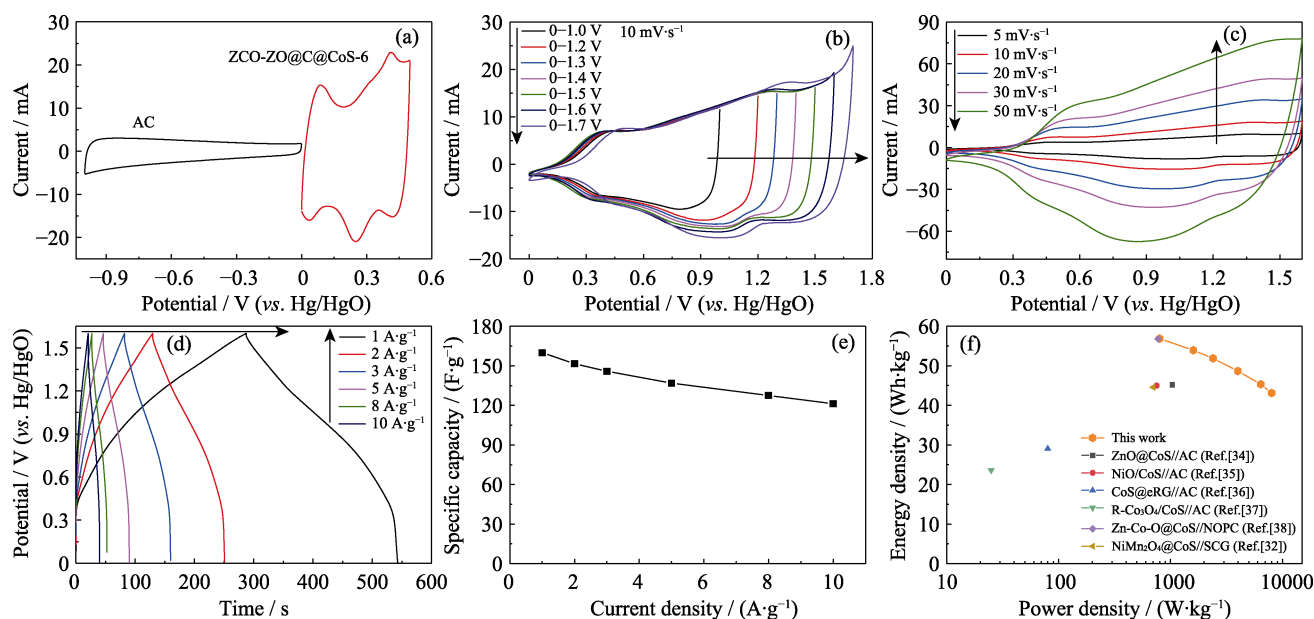


图 7 ZCO-ZO@C@CoS-6//AC ASC 的电化学表征

Fig. 7 Electrochemical characterization of ZCO-ZO@C@CoS-6//AC ASC

- (a) CV curves of ZCO-ZO@C@CoS-6 and AC electrodes in two-electrode system at a constant scan rate of  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) CV curves at  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  for different wide ranges of voltage windows; (c) CV curves at a constant voltage window; (d) GCD curves and (e) calculated specific capacities for the ASC device; (f) Ragone plots of this work in comparison with reported SCs

Colorful figures are available on website

的是, Ragone 图谱(图 7(f))显示, ZCO-ZO@C@CoS-6//AC ASC 与  $\text{ZnO@CoS//AC}$ (在  $1039 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $45.20 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[34]</sup>、 $\text{NiO/CoS//AC}$ (在  $750 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $45 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>、 $\text{CoS@eRG//AC}$ (在  $80 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $29.00 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>、 $\text{R-Co}_3\text{O}_4/\text{CoS//AC}$ (在  $25 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $23.60 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>、 $\text{Zn-Co-O@CoS//NOPC}$ (在  $772 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $56.80 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[38]</sup>和  $\text{NiMn}_2\text{O}_4@\text{CoS//SCG}$ (在  $700 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $44.56 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>等装置相比,表现出最大的能量密度和功率密度,证明其具有实际应用潜力。

图 8 为 ZCO-ZO@C@CoS-6//AC ASC 的电化学机理示意图,其性能增强的原因可以解释为:

1) 高结晶的 ZCO-ZO 具有优异的导电性能,可以加强活性物质与导电基底的连接,有助于电子快

速传输;其微球结构可以为 CoS 提供更大的沉积面积,有利于增加 CoS 的沉积质量,并且避免堆积;原位生长在 NF 上的 ZCO-ZO 作为支架,可以避免使用黏结剂,有利于提高电极的稳定性和反应动力学。

2) 碳层为活性核心的 ZCO-ZO 微球提供了外层保护,增强了结构的稳定性,同时还促进了电子传输,显著增强了导电性。

3) CoS 纳米片之间相互连接形成了大量开放的网络空间,这不仅可以促进电解液扩散和离子传输,还能够适应充放电过程中的体积变化,从而提高倍率性能<sup>[21]</sup>。

4) CoS 纳米片具有丰富的电活性位点,与电解液充分接触,可以实现与离子的快速可逆氧化还原反应,从而提高赝电容<sup>[34, 39]</sup>。

5) 核壳结构内部的纳米线、碳层以及外层纳米片的共同作用有效提高了复合材料的整体电化学性能。

### 3 结论

本研究采用溶剂热法和电化学沉积技术制备了无黏结剂的分级 ZCO-ZO@C@CoS-6 核壳复合材料。通过在 ZCO-ZO 微球表面包裹碳层,显著提高了材料的导电性。电沉积 CoS 纳米片后,纳米片之间形成的网络结构增加了活性表面积,有利于氧化还原反应的发生。因此,该赝电容电极材料表现出了出色的比



图 8 ZCO-ZO@C@CoS-6//AC ASC 的结构及机理示意图

Fig. 8 Structure and mechanism diagram for ZCO-ZO@C@CoS-6//AC ASC



电容( $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时为  $1944 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/972.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ )、高倍率性能( $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时为  $1664 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/832.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ )和优异的循环稳定性(在  $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下经过 10000 次循环后, 比容量保持率为 75%)。此外, 以  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6}$  为正极, AC 为负极构建的  $\text{ZCO-ZO@C@CoS-6//AC}$  ASC 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时表现出了优秀的比电容( $160.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}/80.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 并且在  $800 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  的功率密度下具有高能量密度( $56.87 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 表明该核壳材料具有广阔的实际应用前景。

## 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230481> 查看。

## 参考文献:

- [1] LI M, WANG J, WANG F, *et al.* Construction of internal and external defect electrode materials based on hollow manganese-cobalt-nickel sulfide nanotube arrays. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **568**: 150900.
- [2] LIU L, TIAN Q, YAO W, *et al.* All-printed ultraflexible and stretchable asymmetric in-plane solid-state supercapacitors (ASCs) for wearable electronics. *J. Power Sources*, 2018, **397**: 59.
- [3] CHEN J, LIU B, CAI H, *et al.* Covalently interlayer-confined organic-inorganic heterostructures for aqueous potassium ion supercapacitors. *Small*, 2023, **19**(4): 2370022.
- [4] MOHANTY A, JAIHINDH D, FU Y P, *et al.* An extensive review on three dimension architectural metal-organic frameworks towards supercapacitor application. *J. Power Sources*, 2021, **488**: 229444.
- [5] JAVED M S, DAI S, WANG M, *et al.* Faradic redox active material of  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  nanowires with a high conductance for flexible solid state supercapacitors. *Nanoscale*, 2015, **7**(32): 13610.
- [6] LI X, SUN J, FENG L, *et al.* Cactus-like  $\text{ZnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$  hybrid with high electrochemical performance for supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 2018, **753**: 508.
- [7] TABRIZI A G, ARSALANI N, NAGHSBANDI Z, *et al.* Growth of polyaniline on  $\text{rGO-Co}_3\text{S}_4$  nanocomposite for high-performance supercapacitor energy storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**(27): 12200.
- [8] AHMAD R, IQBAL N, NOOR T. Development of ZIF-derived nanoporous carbon and cobalt sulfide-based electrode material for supercapacitor. *Materials*, 2019, **12**(18): 2940.
- [9] YANG Z, MA Q, HAN L, *et al.* Design of Mo-doped cobalt sulfide hollow nanocages from zeolitic imidazolate frameworks as advanced electrodes for supercapacitors. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, **6**(8): 2178.
- [10] JIANG Z, LU W, LI Z, *et al.* Synthesis of amorphous cobalt sulfide polyhedral nanocages for high performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(23): 8603.
- [11] WU X, HAN X, MA X, *et al.* Morphology-controllable synthesis of Zn-Co-mixed sulfide nanostructures on carbon fiber paper toward efficient rechargeable zinc-air batteries and water electrolysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(14): 12574.
- [12] SAMUEL E, JOSHI B, KIM M W, *et al.* Morphology engineering of photoelectrodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104648.
- [13] LIN J, LIU Y, WANG Y, *et al.* Rational construction of nickel cobalt sulfide nanoflakes on  $\text{CoO}$  nanosheets with the help of carbon layer as the battery-like electrode for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2017, **362**: 64.
- [14] YIN X, LI H, YUAN R, *et al.*  $\text{NiCoLDH}$  nanosheets grown on MOF-derived  $\text{Co}_3\text{O}_4$  triangle nanosheet arrays for high-performance supercapacitor. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2021, **62**: 60.
- [15] GAO R, ZHANG Q, SOYEKWO F, *et al.* Novel amorphous nickel sulfide@ $\text{CoS}$  double-shelled polyhedral nanocages for supercapacitor electrode materials with superior electrochemical properties. *Electrochim. Acta*, 2017, **237**: 94.
- [16] KALE S B, BHARDWAJ A, LOKHANDE V C, *et al.* Amorphous cobalt-manganese sulfide electrode for efficient water oxidation: meeting the fundamental requirements of an electrocatalyst. *Chem. Eng. J.*, 2021, **405**: 126993.
- [17] XU Z, DU C, YANG H, *et al.*  $\text{NiCoP@CoS}$  tree-like core-shell nanoarrays on nickel foam as battery-type electrodes for supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, 2021, **421**: 127871.
- [18] LIU Z, ZHANG Z, LI Z, *et al.* 3D hierarchical iron-cobalt sulfide anchored on carbon fiber with abundant active short chain sulfur for high-efficiency capture of elemental mercury. *Chem. Eng. J.*, 2021, **418**: 129442.
- [19] QIN J F, XIE J Y, WANG N, *et al.* Surface construction of loose  $\text{Co}(\text{OH})_2$  shell derived from ZIF-67 nanocube for efficient oxygen evolution. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **562**: 279.
- [20] ZHANG Q, LIU Z, ZHAO B, *et al.* Design and understanding of dendritic mixed-metal hydroxide nanosheets@N-doped carbon nanotube array electrode for high-performance asymmetric supercapacitors. *Energy Storage Mater.*, 2019, **16**: 632.
- [21] LI W, ZHANG B, LIN R, *et al.* A dendritic nickel cobalt sulfide nanostructure for alkaline battery electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(23): 1705937.
- [22] XIONG G, HE P, LYU Z, *et al.* Bioinspired leaves-on-branchlet hybrid carbon nanostructure for supercapacitors. *Nat. Commun.*, 2018, **9**: 790.
- [23] PURKAIT T, SINGH G, KUMAR D, *et al.* High-performance flexible supercapacitors based on electrochemically tailored three-dimensional reduced graphene oxide networks. *Sci. Rep.*, 2018, **8**: 640.
- [24] MEI B A, LAU J, LIN T, *et al.* Physical interpretations of electrochemical impedance spectroscopy of redox active electrodes for electrical energy storage. *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**(43): 24499.
- [25] KIM W J, CHO S, HONG J, *et al.* Hierarchically nanostructured 1D-2D flowerlike copper sulfide electrode for high-performance supercapacitor application by one-pot synthetic procedure. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **578**: 152086.
- [26] MEI B A, MUNTESHARI O, LAU J, *et al.* Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices. *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**(1): 194.
- [27] GU H, ZENG Y, WAN S, *et al.* A well-controlled three-dimensional tree-like core-shell structured electrode for flexible all-solid-state supercapacitors with favorable mechanical and electrochemical durability. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(29): 16099.
- [28] HU N, HUANG L, GONG W, *et al.* High-performance asymmetric supercapacitor based on hierarchical  $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{@CoS}$  core-shell microspheres and stereotaxically constricted graphene. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**(12): 16933.
- [29] LIU G, WANG B, LIU T, *et al.* 3D self-supported hierarchical core/shell structured  $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{@CoS}$  arrays for high-energy supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**(4): 1822.
- [30] KANG L, ZHANG M, ZHANG J, *et al.* Dual-defect surface engineering of bimetallic sulfide nanotubes towards flexible asymmetric solid-state supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(45): 24053.
- [31] LIU S, KANG L, HU J, *et al.* Realizing superior redox kinetics of hollow bimetallic sulfide nanoarchitectures by defect-induced manipulation toward flexible solid-state supercapacitors. *Small*, 2022, **18**(5): 2104507.
- [32] ASHOK KUMAR K, PANDURANGAN A, ARUMUGAM S, *et al.* Effect of bi-functional hierarchical flower-like  $\text{CoS}$  nanostructure on its interfacial charge transport kinetics, magnetic and electrochemical behaviors for supercapacitor and DSSC applications. *Sci. Rep.*, 2019, **9**: 1228.
- [33] IQBAL M Z, KHAN J, AFZAL A M, *et al.* Exploring the synergetic electrochemical performance of cobalt sulfide/cobalt phosphate composites for supercapattery devices with high-energy and rate capability. *Electrochim. Acta*, 2021, **384**: 138358.
- [34] SHI J, LI X, HE G, *et al.* Electrodeposition of high-capacitance 3D  $\text{CoS}$ /graphene nanosheets on nickel foam for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(41): 20619.
- [35] LU Y, YANG W, LI W, *et al.* Room-temperature sulfurization for obtaining  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{/CoS}$  core-shell nanosheets as supercapacitor electrodes. *J. Alloys Compd.*, 2020, **818**: 152877.
- [36] HE Y, XIE L, DING S, *et al.* Core-shell nanostructured  $\text{Zn-Co-O@CoS}$  arrays for high-performance hybrid supercapacitors. *Dalton Trans.*, 2021, **50**(14): 4923.
- [37] PENG S, LI L, WU H B, *et al.* Controlled growth of  $\text{NiMoO}_4$  nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**(2): 1401172.
- [38] SHEN L, WANG J, XU G, *et al.*  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**(3): 1400977.
- [39] FANG Y, CHEN X, YIN C, *et al.* Boosting the capacitive property of cobalt sulfide through interface engineering for high-performance supercapacitors. *Ceram. Int.*, 2021, **47**(17): 24973.

补充材料:

# ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO@C@CoS 核壳复合材料的制备及其在超级电容器中的应用

杨恩东<sup>1</sup>, 李宝乐<sup>2</sup>, 张珂<sup>2</sup>, 谭鲁<sup>2</sup>, 娄永兵<sup>2</sup>

(1. 南通江海储能技术有限公司, 南通 226000; 2. 东南大学 化学化工学院, 南京 210096)

## S1 实验方法

### S1.1 NF 的预处理

实验开始之前, 先将表面氧化层除去。将 NF 裁剪为 2 cm×2 cm, 并依次使用 3 mol·L<sup>-1</sup> HCl、去离子水以及无水乙醇清洗。最后, 将清洗干净的 NF 在 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 称重备用。多次称重干燥后的 NF, 取其平均值, 以提高实验数据的准确性。

### S1.2 活性炭负极的制备

在本实验中, 采用活性炭电极作为负极, 通过涂覆法制备, 具体步骤如下所示:

(1)浆料的制备: 用分析天平依次称量活性炭、聚偏二氟乙烯(黏结剂)和乙炔黑(导电剂), 三者的质量比为 8:1:1。将称量的物质放入研钵中, 研磨均匀之后滴加适量的 *N*-甲基吡咯烷酮, 再次研磨, 直至成为均一状态。

(2)浆料的涂覆: 将浆料均匀地涂覆在处理过的 NF 上, 使用吹风机吹干。采用少量多次的方法, 确保活性炭在 NF 上涂覆均匀, 在 90 °C 真空干燥箱中干燥 12 h。最后, 称量计算出活性炭的质量。

### S1.3 电化学性能测试

循环伏安(CV)测试的参数设置: 低扫描速率(0.2~1.0 mV·s<sup>-1</sup>), 不同扫描速率(5~50 mV·s<sup>-1</sup>), 扫描段数(4 段)。恒电流充放电测试的方法: 电流密度(1~20 A·g<sup>-1</sup>), 根据三电极/两电极测试设置最低电压和最高电压, 充放电段数(2 段)。根据曲线的放电时间计算相应电流密度下的质量比电容。电化学阻抗谱(EIS)测试: 初始电位(开路电压), 低频率(0.01 Hz), 高频率(100 kHz)。根据不同电极材料的 EIS 图, 对比其等效内阻、电子转移阻抗和 Warburg 阻抗来确定导电性能。所有样品的电化学测试都在 CHI-660D 电化学工作站上进行。

### S1.4 电极材料的表征

X 射线粉末衍射(XRD)测试采用日本株式会社理学(Rigaku)生产的 X 射线粉末衍射仪, 型号为 Ultima IV; 所有样品的扫描电子显微镜(SEM)照片是采用美国 Thermo Scientific(FEI)公司生产的扫描电子显微镜拍摄, 型号为 FEI Inspect F50; 样品的透射电子显微镜(TEM)照片采用 FEI 公司生产的透射电镜拍摄, 型号为 Talos F200X G2; 样品的 X 射线光电子能谱(XPS)照片采用型号为 Thermo Scientific K-Alpha 的 X 射线光电子能谱仪获取。