

2019-12-28

## Morphology Controlled Preparations and Electrochemical Properties of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrode Materials for Supercapacitors

Yue-shen ZHOU

Meng LI

Shuang WU

Zhao-lei LI

*School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China; Department of material science and engineering, Nanjing university, Nanjing 210093, Jiangsu, China; zllinju@126.com*

Yan-min GAO

*School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China; JKDGaoyanmin@163.com*

---

### Recommended Citation

Yue-shen ZHOU, Meng LI, Shuang WU, Zhao-lei LI, Yan-min GAO. Morphology Controlled Preparations and Electrochemical Properties of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019, 25(6): 740-748.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180625

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180625

Artical ID:1006-3471(2019)06-0740-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 740-748

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的形貌调控制备与 超级电容特性的研究

周岳坤<sup>1</sup>, 李 梦<sup>1</sup>, 吴 双<sup>1</sup>, 李照磊<sup>1,2\*</sup>, 高延敏<sup>1\*</sup>

(1. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003;

2. 南京大学材料科学和工程系, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 本文采用水热反应和高温将 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米活性材料原位生长在泡沫镍上, 并通过控制前驱体溶液中 NH<sub>4</sub>F 的添加量, 获得了 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 四种不同的形貌. 以 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF 为正极, AC/NF 为负极, 组装得到纽扣式非对称超级电容器 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF. 通过 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FESEM)、透射电镜 (TEM) 等方法对四种形貌 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的组成和结构进行了分析. 在三电极体系下对不同形貌的 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极进行循环伏安、恒流充放电以及电化学阻抗测试. 结果表明, 当 NH<sub>4</sub>F 的添加量为 5 mmol 时, 所获得的薄纳米线团簇具有最高的面积比容量. 在电流密度为 5 mA·cm<sup>-2</sup> 下, 比容量为 2.77 F·cm<sup>2</sup>. 基于正负两个电极的总面积, 纽扣式非对称超级电容器的最大能量密度达到 114.49 μWh·cm<sup>-2</sup>, 相应的功率密度达到 4001.59 μW·cm<sup>-2</sup>. 同时, 功率密度达到 24000 μW·cm<sup>-2</sup> 时, 对应的能量密度为 80 μWh·cm<sup>-2</sup>.

**关键词:** 钴酸锌; 氟化铵; 面积比容量; 非对称超级电容器

**中图分类号:** O646; O644

**文献标识码:** A

超级电容器是介于传统电容器和电池之间的一种新型储能器件. 与传统电容器相比, 超级电容器具有更大的比容量和更高的能量密度; 与充电电池相比, 超级电容器具有更高的功率密度和更长的循环寿命, 可大电流快速充放电. 作为一种新型的化学储能电源, 超级电容器结合了传统电容器和电池的优点, 在未来的发展和应用中极具潜质<sup>[1-4]</sup>.

根据储能机制的不同, 目前超级电容器所用的电极材料主要分为碳基多孔材料、金属氧化物<sup>[5]</sup>、导电聚合物三类<sup>[1, 6-8]</sup>. 其中, 尖晶石型氧化物具有稳定的结构和三维离子扩散通道, 为其良好的电化学性能提供了理论基础<sup>[9-12]</sup>. Co 基氧化物是一种非常具有潜质的电容器电极材料, 但 Co 在某种程度上有毒且价格较贵, 往往采取在不牺牲电化学性能的前提下掺入 Cu 或 Zn 等金属元素. 同时, Co 基氧化物受限于金属氧化物本质上较低的导电性与在使用中发生的氧化还原反应, 在超级电容器

方面的应用一直未能达到理想状态. 国内外研究人员采用溶剂热法、溶胶-凝胶法及模板法等方法制备了各种三元尖晶石氧化物如 Cu-Co、Zn-Co 等纳米材料, 相比较二元 Co 基氧化物, 具有更好的电导率, 再与导电基底合形成复合结构, 通过纳米化和导电基底搭建的空间网架结构提供良好的导电网络两个方面着手, 从而提高复合物的比电容量性能<sup>[1, 9, 13-15]</sup>.

传统的电极涂制过程中, 需要使用粘结剂和导电剂来和活性物质进行混合使用, 这会减少活性物质的使用率, 同时由于粘结剂的不导电性, 也会增加电极的电阻. 采用原位生长例如水热法将活性物质直接负载在集流体表面可以避免导电剂和粘结剂的使用, 但同时水热法使用过程中也会存在活性物质负载量低的问题<sup>[16]</sup>. 本文采用水热反应和高温使尖晶石型金属氧化物 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 原位生长在泡沫镍上, 同时实验发现 NH<sub>4</sub>F 的添加量对于 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的形貌和负载量有较大影响. 为此, 实验

通过控制前驱体溶液中 NH<sub>4</sub>F 的添加量, 获得了 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 四种不同形貌的电极, 并对四种电极的电化学性能进行了测试和分析. 再以 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF 为正极, AC/NF 为负极, 组装得到纽扣式非对称超级电容器 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF, 并研究了该器件的电化学性能.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、脲(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、氟化铵(NH<sub>4</sub>F)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)均为分析纯, 购自国药化学试剂有限公司; 泡沫镍(NF)购自昆山嘉亿盛电子有限公司.

使用德国 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析; 使用德国 ZEISS MERLIN COMPACT 场发射扫描电镜(FESEM)和日本 JEM-2100F 透射电镜对样品的形貌进行观察.

### 1.2 实验方法

泡沫镍预处理: 将泡沫镍(1 × 4 × 1.5 cm)放入 2 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中超声 15 min 去除表面存在的氧化层, 接着使用无水乙醇和去离子水依次清洗泡沫镍 2 次, 最后放入真空干燥箱 60 °C 干燥 3 h.

前驱体溶液配制: 2 mmol 六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、1 mmol 六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、5 mmol 脲(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、一定量氟化铵(NH<sub>4</sub>F)(2、5、10、20 mmol)溶于 40 mL 去离子水, 并进行磁力搅拌获得无杂质清澈溶液.

前驱体溶液转移至 100 mL 水热反应釜中, 放入 120 °C 油浴锅中反应 6 h. 反应结束后取出冷却至室温后, 取出表面覆盖 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体的泡沫镍用无水乙醇和去离子水各清洗 3 次, 放入烘箱 80 °C 干燥 8 h. 最后, 在高温管式炉中以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率, 将 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体在 350 °C 高温处理 2 h, 获得 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 对于加入不同 NH<sub>4</sub>F 量(2、5、10、20 mmol)的样品分别记为 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4.

### 1.3 电化学测试

单电极的电化学测试采用常规的三电极体系, 纽扣式非对称超级电容器的电化学测试采用两电极体系, 电解液均为 2.0 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液. 三电极体系中, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 作为工作电极, 铂片电

极和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极. 纽扣式非对称超级电容器正极采用 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF, 负极采用 YP-50 商用活性炭. 负极由 80% 的活性炭、10% 的粘结剂聚四氟乙烯和 10% 的导电剂导电炭黑组成, 混合物涂覆在 1 × 1 cm<sup>2</sup> 泡沫镍表面上, 100 °C 干燥 10 h 后, 在 10 MPa 下压片后获得. 隔膜采用纤维素纸. 循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)、交流阻抗(EIS)以及循环测试使用瑞士 AUTOLAB-AUT86742 电化学工作站.

对于三电极体系, 面积比容量  $C_A$ (F·cm<sup>-2</sup>) 可以根据充放电曲线由以下公式进行计算:

$$C_A = I \cdot \Delta t / A \cdot \Delta V.$$

其中,  $C_A$  代表面积比容量(F·cm<sup>-2</sup>),  $I$  代表充放电电流(A·cm<sup>-2</sup>),  $\Delta t$  代表放电时间(s),  $\Delta V$  代表电位窗口(V),  $A$  代表电极片面积(cm<sup>2</sup>).

对于两电极体系, 比面积容量  $C_{A, \text{cell}}$ (mF·cm<sup>-2</sup>) 可以根据充放电曲线由以下公式进行计算:

$$C_{A, \text{cell}} = I \cdot \Delta t / A \cdot \Delta V.$$

其中,  $C_{A, \text{cell}}$  代表面积比容量(mF·cm<sup>-2</sup>);  $I$  代表充放电电流(mA·cm<sup>-2</sup>);  $\Delta t$  代表放电时间(s);  $\Delta V$  代表非对称超级电容器电压窗口(V);  $A$  代表正负两电极片总面积(cm<sup>2</sup>).

非对称超级电容器能量密度  $E_A$ (μWh·cm<sup>-2</sup>) 测试由公式  $E_A = 1/2(C_{A, \text{cell}} \Delta V^2) / 3600$  进行计算, 非对称超级电容器功率密度  $P_A$ (μW·cm<sup>-2</sup>) 测试由公式  $P_A = E_A \times 3600 / \Delta t$  进行计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样 XRD 测试

图 1 是样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的 XRD 谱图. 由图可以看出, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的主要衍射峰均分别对应于(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(400)等晶面, 与标准卡片(JCPDF Card: 23-1390)相匹配. 同时, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的 XRD 谱图中均无杂峰出现, 且(311)、(220)、(400)衍射峰峰形尖锐, 也表明采用水热反应和高温处理所获得的 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 四组样品均具有较好的结晶度.

### 2.2 试样的形貌分析

图 2 为样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的 FESEM 的照片. 从图 2A、C、E、G 可

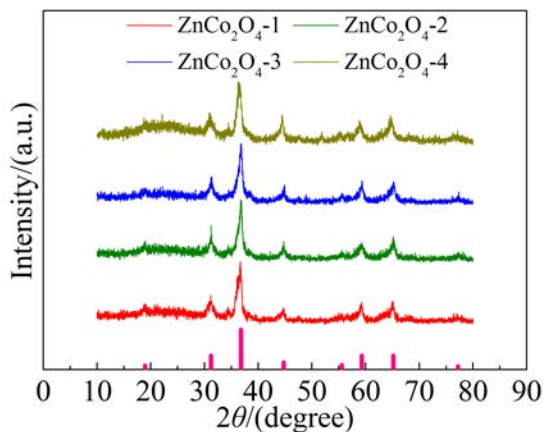


图 1 样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3 and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4

可以看出, 对于不同 NH<sub>4</sub>F 添加量所获得的样品, 活性物质都均匀的覆盖在泡沫镍表面. 但从四张高

倍照片中可以看出, 随着 NH<sub>4</sub>F 的添加量不同, 所获得的活性物质形貌有明显区别. 当 NH<sub>4</sub>F 的添加量为 2 mmol 时, 图 2B 显示样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1 的表面是覆盖许多纳米线. 当 NH<sub>4</sub>F 的添加量为 5 mmol 和 10 mmol 时, 从图 2D 和 2F 中可以看出, 随着 NH<sub>4</sub>F 的量的增加, 形成了纳米线团簇, 同时样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3 比样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2 的纳米线团簇更加致密. 当 NH<sub>4</sub>F 的添加量进一步增加达到 20 mmol 时, 获得的样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的表面形貌成了菱形块状. 根据之前相关报道, 普遍认为 F<sup>-</sup> 可以在反应初始阶段与 Co<sup>2+</sup> 结合, 可以降低成核速率, 同时也会参与溶液反应, 形成块状前驱体<sup>[7]</sup>. 在本实验中, 随着 F<sup>-</sup> 的量不断增加, 导致了成核速率下降, 抑制纳米线的形成, 并促进不同形貌的块状前驱体形成, 最后由块状前驱体进一步转化获得四种不同形貌.

由扫描照片可知 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3 的基本构成单元均为纳米线, 图 3 为样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1 纳米线的 TEM 照片. 从图 3A、B 可以

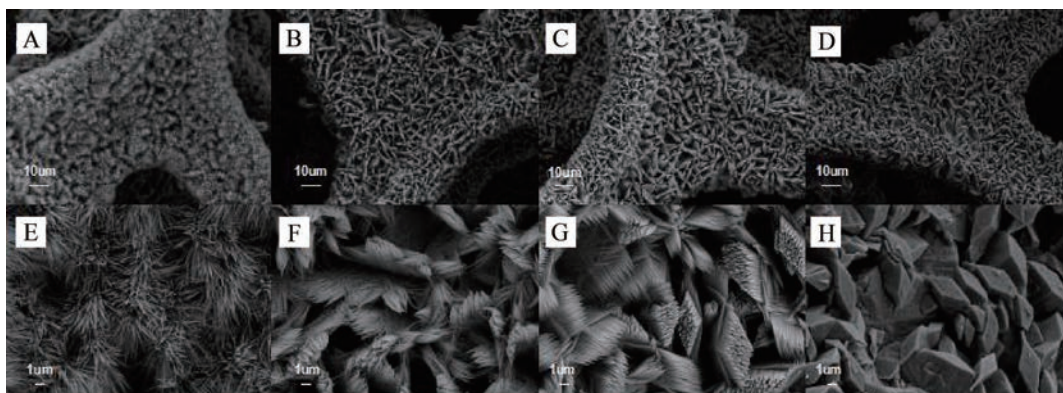


图 2 样品的 SEM 照片 A-B: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1; C-D: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2; E-F: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3; G-H: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4

Fig. 2 FESEM images of A-B: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1; C-D: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2; E-F: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3; G-H: ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4

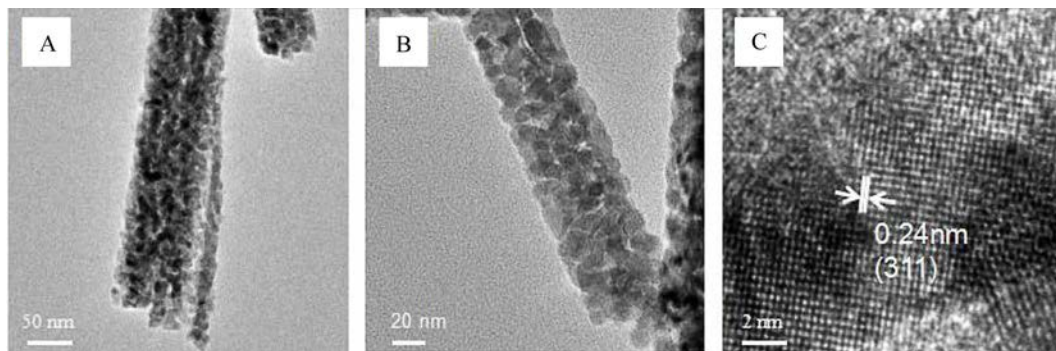


图 3 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1 纳米线的 TEM(A-B)和 HRTEM(C)照片.

Fig. 3 TEM images of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1 nanowires (A-B) and HRTEM image of nanowires (C)

看出,纳米线是由尺寸  $10 \sim 30 \text{ nm}$  的微粒组成,具有多孔结构,这些纳米线的平均直径在  $100 \text{ nm}$  左右.图 3C 显示了纳米线高分辨透射照片.图中, $0.24 \text{ nm}$  的晶面间距对应于  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的 (311) 晶面,与 XRD 衍射峰相符合.

## 2.3 电化学性能测试

### 2.3.1 三电极体系

#### 1) 循环伏安测试分析

图 4A-D 分别为样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 在不同扫描速率下的循环伏安曲线,使用的扫描速率为  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $15 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,电位窗口为  $0 \sim 0.5 \text{ V}$ .从图 4A-D 可见, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 的 CV 曲线均存在比较宽的氧化还原峰,并随着扫描速率的逐渐增加氧化还原峰未产生较大偏移,表明具有较好的电容特性.同时在同一扫描速率下,各样品的反应电流不同,产生的 CV 曲线面积也不同,可以观察在同一扫描速率下,样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 拥有最大的 CV 曲线面积,代表其拥有最高的电荷储存.

#### 2) 恒电流充放电测试分析

图 5A-D 分别为样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 在不同电流密度下的恒电流充放电图谱.测试所用的电流密度分别为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .由图 5 A-D 可见,样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 的恒电流充放电曲线中充电和放电具有较好的对称性,说明电极具有较高的库仑效率.同时各电极放电曲线未出现平台,呈线性特征,表明具有良好的电容特性,与 CV 曲线特征具有一致性.图 5E 是样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 在电流密度为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时的充放电曲线,其中样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 具有最长的放电时间.根据上述计算公式,在电流密度为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时四组样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 的面积比容量分别为  $1.01 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.77 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.17 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.72 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,如图 5F 所示,样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 具最高的面积比容量,这归因于其较高的负载量和优越的形貌结构.

#### 3) 交流阻抗测试分析

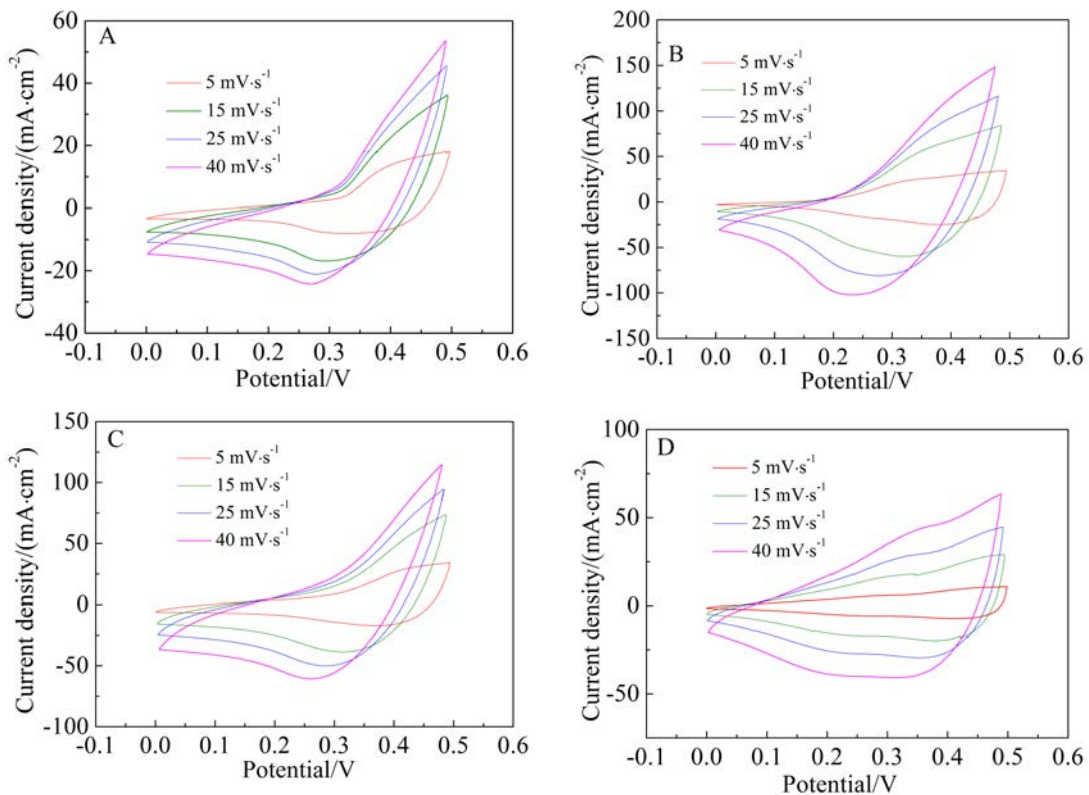


图 4 样品的循环伏安曲线 A:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1; B:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2; C:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3; D:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4  
Fig. 4 CV curves of samples A:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1; B:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2; C:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3; D:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4

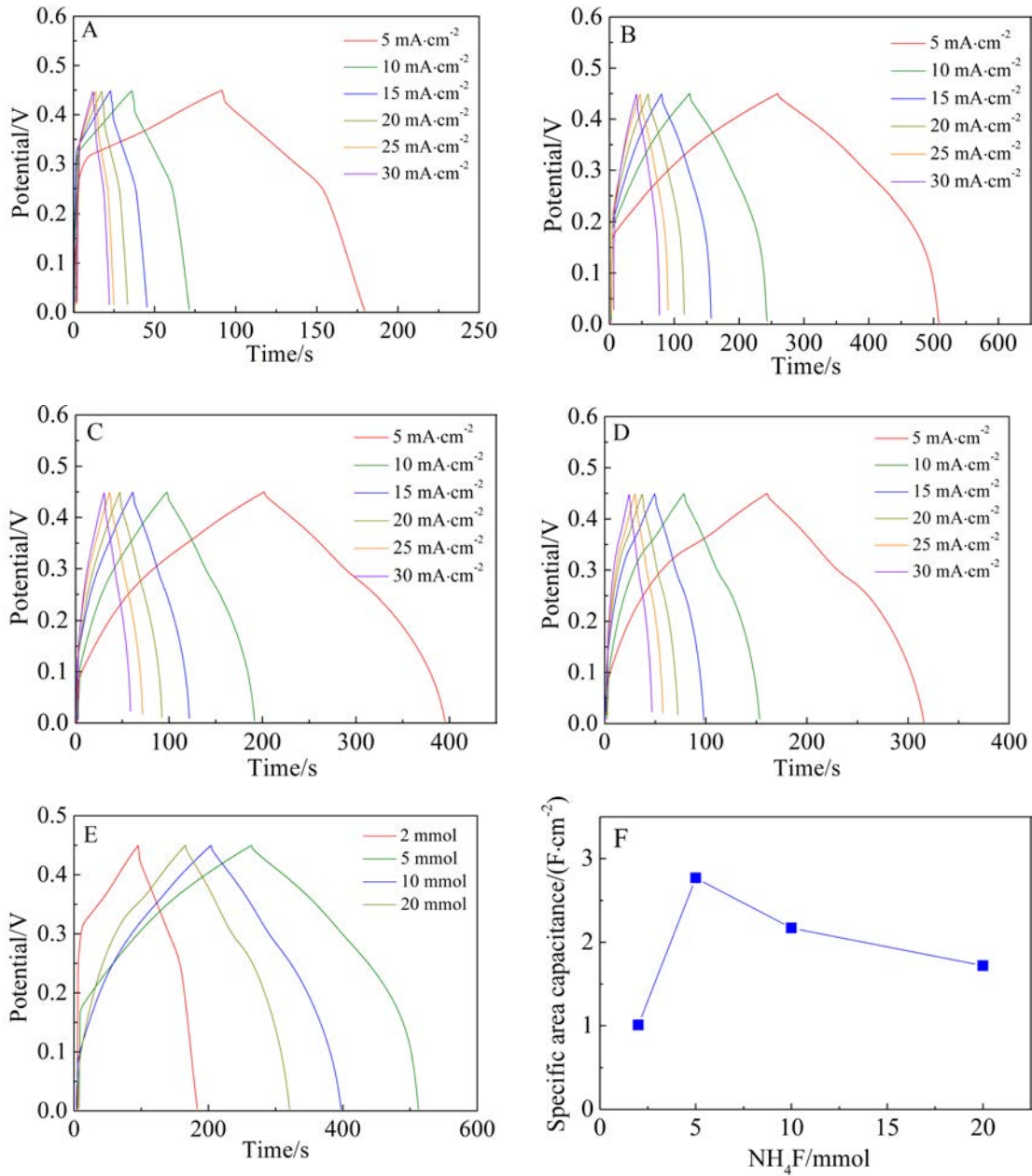


图 5 样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1 (A)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 (B)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3 (C)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 (D) 在不同电流密度下的充放电曲线；在电流密度为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 的充放电曲线(E)；电流密度为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 的面积比容量(F)

Fig. 5 Charge and discharge curves of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1 (A)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 (B)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3 (C)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 (D) at various current densities; Charge and discharge curves of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 at current density of  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (E); Areal capacitance of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 at current density of  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (F).

图 6 为样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 的交流阻抗图谱. 高频区半圆在实轴上截距为电极内阻, 包括离子在电解液中扩散电阻、活性物质内阻和集流体和活性物质接触电阻, 从图中可以看出  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 曲线在实轴上截距相差不大, 表明它们

具有相近的内阻. 高频区半圆的直径代表由法拉第反应引起的电荷转移电阻, 从图中可以看出在高频区, 样品  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 的曲线具有较小的半圆直径, 表明他们具有更低的电荷转移电阻, 而  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -3、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -4 具有较高的电荷转移电阻, 这得益于  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -1、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2 具有的不致

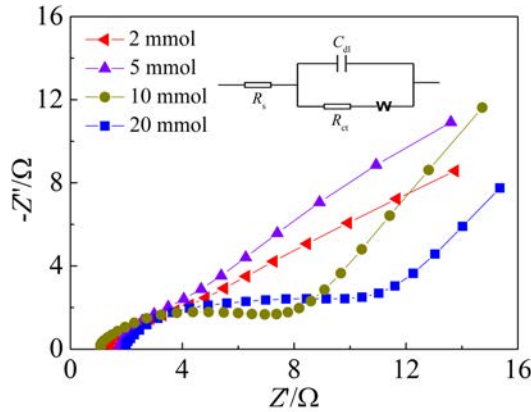


图 6 样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的交流阻抗图谱(插入部分为等效电路图)

Fig. 6 Impedance Nyquist plots of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 (the insert shows the equivalent circuit diagram)

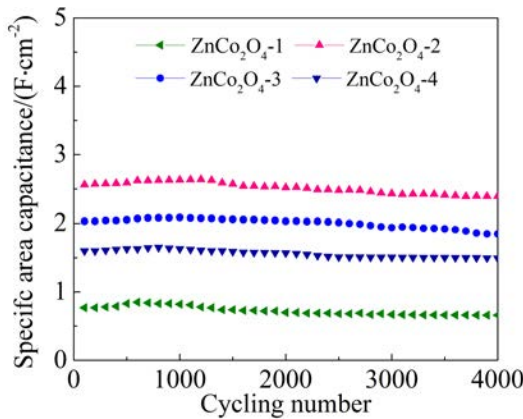


图 7 样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 在电流密度为 15 mA·cm<sup>-2</sup> 时面积比容量和充放电循环次数关系变化

Fig. 7 Dependences of the areal capacitance of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 at current density of 15 mA·cm<sup>-2</sup> on the charge/discharge cycle number

密的纳米线结构,有助于电荷的转移.图 6 插入的部分是 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 的等效电路图<sup>[18-19]</sup>.

#### 4) 充放电稳定性测试

图 7 为样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 在电流密度为 15 mA·cm<sup>-2</sup> 时 4000 次循环内的面积比容量变化曲线.与之前关于 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作为电极报道类似,ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2、

ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-3、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-4 在循环过程中,均存在随着循环次数增加,比容量出现不同程度的先增加再递减的现象,这种先增加的情况归因于电极材料的活化过程.从图中可以看出,进行 4000 次循环的过程中,样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2 一直保持着最高的面积比容量值,同时循环结束后,容量保留可以达到 92%,表明电极具有良好的循环稳定性<sup>[20-21]</sup>.

#### 2.3.2 两电极体系

图 8A 所示是纽扣式非对称超级电容器 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF 在扫速均为 30 mV·cm<sup>-2</sup> 时,不同电压窗口下的 CV 曲线.由图可知,该 CV 曲线呈现类矩形形状.当电压窗口增大到 0~1.7 V 或者以上时,曲线局部开始发生变形和凸起,代表不可逆的反应发生,因此该纽扣式非对称超级电容器电压窗口定为 0~1.6 V.图 8B 为该纽扣式非对称超级电容器在电压窗口为 0~1.6 V 时,不同扫速下的 CV 曲线,可以发现曲线呈类矩形,并且反应电流随着扫速的增大而增加.图 8C 为 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线,从图中可以看出该充放电曲线具有良好的对称性和线性,表明该纽扣式非对称超级电容器具有极好的电容性.根据正负极两电极片的总面积,计算得到该纽扣式超级电容器在电流密度为 5 mA·cm<sup>-2</sup>、7.5 mA·cm<sup>-2</sup>、10 mA·cm<sup>-2</sup>、15 mA·cm<sup>-2</sup>、20 mA·cm<sup>-2</sup>、25 mA·cm<sup>-2</sup> 和 30 mA·cm<sup>-2</sup> 时,面积比容量分别为 322 mF·cm<sup>-2</sup>、295 mF·cm<sup>-2</sup>、281 mF·cm<sup>-2</sup>、277 mF·cm<sup>-2</sup>、275 mF·cm<sup>-2</sup>、253 mF·cm<sup>-2</sup> 和 225 mF·cm<sup>-2</sup>,如图 8D 所示.图 8E 为该纽扣式超级电容器的交流阻抗.图 8F 为纽扣式非对称超级电容器 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF 的比能量密度和比功率密度图,由图可知,电容器的能量密度可达到 114.49 μWh·cm<sup>-2</sup>,相应的功率密度达到 4001.59 μW·cm<sup>-2</sup>.同时功率密度达到 24000 μW·cm<sup>-2</sup> 时,对应的能量密度为 80 μWh·cm<sup>-2</sup>.相比较而言,该纽扣式非对称超级电容器的比能量和功率密度要远远高于一些之前所报道的类似超级电容器器件<sup>[22-23]</sup>,表明本实验研究的电容器具有明显优势和应用前景.

图 9 为两颗纽扣式超级电容器串联点亮 LED 灯泡的线路图.如图所示,本实验所组装的纽扣式超级电容器可以使红色 LED 灯发出较为强烈的红光,表明该组装的器件具有良好的电化学性能,具

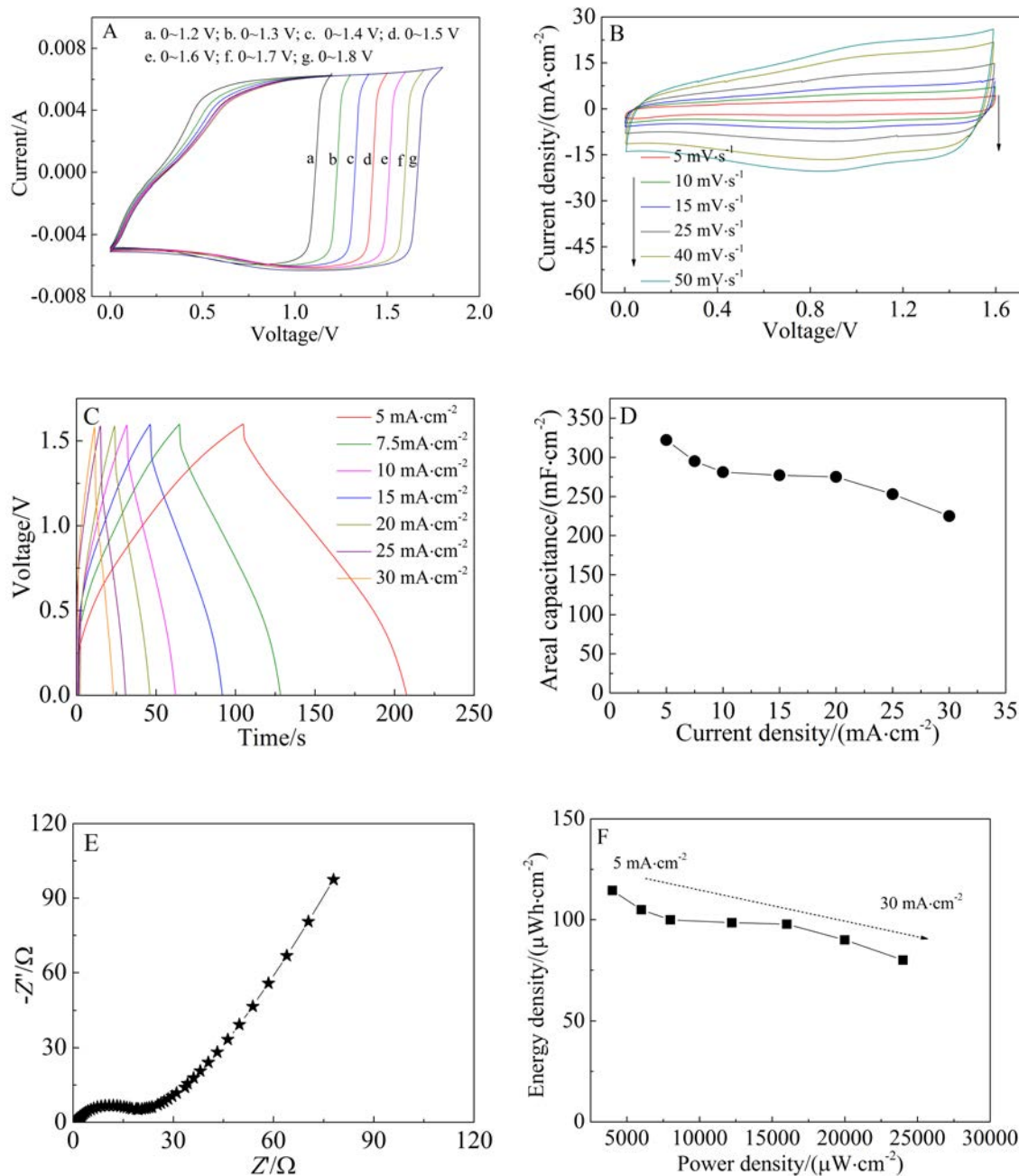


图 8 (A)非对称超级电容器 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF 在不同电压窗口下的 CV 曲线;(B)非对称超级电容器 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF 在不同扫速下的 CV 曲线;(C)恒电流充放电曲线和(D)不同充放电电流密度下的面积比容量;(E)交流阻抗图谱;(F)比能量和比功率密度图。

Fig. 8 (A) CV curves of the ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF ASC device at different voltage windows;(B) CV curves of the ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF ASC device at different scan rates;(C) Galvanostatic charge/discharge curves and (D) areal capacitance of ASC device at different current densities;(E) Impedance Nyquist plots;(F) Ragone plots of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2/NF//AC/NF ASC device.

有一定的应用前景。

### 3 结 论

本文采用水热反应和高温热解,使 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米活性材料均匀生长在泡沫镍表面,并通过控制

反应溶液中 NH<sub>4</sub>F 的量,获得了 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的不同形貌.其中,样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2 具有最高的面积比容量和良好的电容特性.对样品 ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-2 进行纽扣式非对称超级电容器的组装,采用活性炭作为负极,



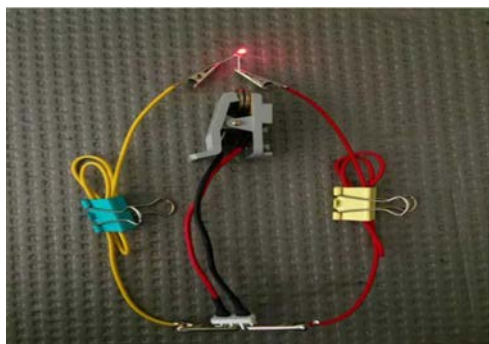


图 9 两个非对称装置串联点亮 LED 灯的线路图  
Fig. 9 Photograph showing that two ASC devices connected in series can light up a LED

获得了较高的比能量和比功率密度, 表明该材料具有较好的应用前景。

### 参考文献(References):

- [1] Lukatskaya M R, Dunn B, Gogotsi Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12647.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] Wang F, Wu X, Yuan X, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6816-6854.
- [4] Palaci n M.R, Simon P, Tarascon J.M. Nanomaterials for electrochemical energy storage: the Good and the bad[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2016, 63(3): 417-423.
- [5] Shao W K(邵雯柯), Zhao L(赵雷), Wang Q F(王秋凡), et al. The study of asymmetric supercapacitor based on  $\text{WO}_3$ /carbon cloth[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(1): 1-11.
- [6] Conway B.E, Birss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66: 1-14.
- [7] Conway B.E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, 138(6): 1539-1548.
- [8] Jiang C C, Cao Y K, Xiao G Y, et al. A review on the application of inorganic nanoparticles in chemical surface coatings on metallic substrates[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(13): 7531-7539.
- [9] Liu B, Liu B Y, Wang Q F, et al. New energy storage option: toward  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  nanorods/nickel foam architectures for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10011-10017.
- [10] Yuvaraj S, Selvan R K, Lee Y S. An overview of  $\text{AB}_2\text{O}_4$ - and  $\text{A}_2\text{BO}_4$ -structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(26): 21448-21474.
- [11] Yao L L, Zhang L L, Liu Y X, et al.  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  octahedral nanocrystals synthesized via a one-step co-precipitation process and their catalytic properties in benzyl alcohol oxidation[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(46): 8887-8897.
- [12] Wang H(万慧), Ying Z R(应宗荣), Liu X D(刘信东), et al. Preparation and electrochemical properties of attapulgite-supported nitrogen-doped carbon@ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  composites for supercapacitors[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2017, 23(1): 28-35.
- [13] Liu S, Hui K S, Kim K H, et al. Vertically stacked bilayer  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{MnCo}_2\text{O}_4$  heterostructures on functionalized graphite paper for high-performance electrochemical capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(21): 8061-8071.
- [14] Okubo M, Hosono E, Kim J, et al. Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in  $\text{LiCoO}_2$  electrode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(23): 7444-7452.
- [15] Gogotsi Y. What nano can do for energy storage[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5369-5371.
- [16] Zhang G Q, Lou X W. General solution growth of mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(7): 976-979.
- [17] Yu Z Y, Cheng Z X, Tai Z X, et al. Tuning the morphology of  $\text{CO}_3\text{O}_4$  on Ni foam for supercapacitor application [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(51): 45783-45790.
- [18] Li M G, Yang W W, Huang Y R, et al. Hierarchical mesoporous  $\text{CO}_3\text{O}_4@/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  hybrid nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Science China - Materials*, 2018, 61(9): 1167-1176.
- [19] Gai Y S, Shang Y Y, Gong L Y, et al. A self-template synthesis of porous  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  microspheres for high-performance quasi-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2): 1038-1044.
- [20] Chuo H X, Gao H, Bu W B, et al. Rationally designed hierarchical  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanostructures for high-performance pseudocapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(48): 20462-20469.
- [21] Yang D W, Wang Y Q, Wang Q Y, et al. Preparation and supercapacitive properties of hierarchical  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@/\text{Ni}_3\text{S}_2$  core/shell nanowire arrays on Ni foam[J]. *Materials Letters*,

- 2018, 213: 222-226.
- [22] Kang Q, Zhao J, Li X, et al. A single wire as all-inclusive fully functional supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 201-208.
- [23] Deka Boruah B, Maji A, Misra A. Synergistic effect in the heterostructure of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  and hydrogenated zinc oxide nanorods for high capacitive response[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(27): 9411-9420.

## Morphology Controlled Preparations and Electrochemical Properties of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ Electrode Materials for Supercapacitors

ZHOU Yue-shen<sup>1</sup>, LI Meng<sup>1</sup>, WU Shuang<sup>1</sup>, LI Zhao-lei<sup>1,2\*</sup>, GAO Yan-min<sup>1\*</sup>

(1. *School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China*; 2. *Department of material science and engineering, Nanjing university, Nanjing 210093, Jiangsu, China*)

**Abstract:** In this work, hydrothermal reaction and high temperature were used to grow  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  active materials on Ni foam. The crystal structures and surface morphologies of four samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical performances were characterized by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) testing and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on an electrochemical station. It can be seen that active materials tended to form denser structures with an increasing amount of  $\text{NH}_4\text{F}$  in the solution system and four different morphologies of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  were obtained: nanoneedles, thin nanoneedles-clusters, thick nanoneedles-clusters, and lozenge-like bulks.  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  with the thin nanoneedles-clusters morphology held the best electrochemical performance with the capacitance of  $2.77 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$  at the current density of  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . A button asymmetric supercapacitor ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2/NF//AC/NF) assembled with  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ -2/NF and AC/NF exhibited the excellent performance in energy storage. The button asymmetric supercapacitors achieved an energy density of  $114.49 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$  at power density of  $4001.59 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  and a power density of  $24000 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  at energy density of  $80 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**Key words:** zinc cobaltate; ammonium fluoride; areal capacitance; asymmetric supercapacitors