

氧空位增强金属氧化物的超级电容器储能性能

蒋 超, 张晓华, 卢帅丞, 张葳藤, 王 杰, 闫晓燕, 赵新新, 刘宝胜

(太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 过渡金属氧化物作为超级电容器电极材料, 具有理论比容量高、化学稳定性好以及来源丰富等优点。然而, 其固有的导电性差、利用率低以及循环稳定性差等缺点很大程度上阻碍了其实际应用。金属氧化物中的氧空位能够有效调节其电子性能, 降低能带隙, 显著提高其电导率, 改善电化学倍率性能。此外, 氧空位可以诱导金属的低氧化状态, 促进表面氧化还原反应的进行, 产生更多的活性位点, 提高其电化学储能能力。本文总结了氧空位的制备方法和表征技术, 并分别从单金属氧化物、双金属氧化物、杂原子掺杂金属氧化物的角度进行分类描述, 综述了近年来具有氧空位的金属氧化物在超级电容器中的应用进展。

关键词: 氧空位; 金属氧化物; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1835-12

网络出版时间: 2023-06-08



Electrochemical Performance of Oxygen Vacancies Enhanced Transition Metal Oxides in Supercapacitor

JIANG Chao, ZHANG Xiaohua, LU Shuaicheng, ZHANG Weiteng, WANG Jie, YAN Xiaoyan, ZHAO Xinxin, LIU Baosheng
(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: As electrode materials for supercapacitors, transition metal oxides have some advantages of high theoretical specific capacity, good chemical stability, and abundant sources. However, its inherent poor conductivity, low utilization rate, and poor cycle stability greatly hinder its practical application. Oxygen vacancies in metal oxides can effectively regulate their electronic properties, reduce the band gap, and increase their electrical conductivity, thus significantly improving their electrochemical rate performance. Furthermore, oxygen vacancies can induce a low oxidation state of the metal, provide more active sites for surface redox reactions, and improve its electrochemical storage capacity. The review introduced various preparation methods and characterization techniques of oxygen-vacancy abundant transition metal oxides. This review also represented the latest advances of various metal oxides with oxygen vacancies from single metal oxides, bimetal oxides, and heteroatom doped metal oxides to achieve the superior performance for supercapacitors. In addition, some challenges and opportunities for the further development of metal oxides in electrochemical energy storage were also pointed out.

Keywords: oxygen vacancy; transition metal oxides; supercapacitor; electrochemical performance

现代经济快速发展, 化石能源大量消耗, 寻求绿色可循环的新能源代替传统能源已经迫在眉睫。如何实现可再生能源的充分利用, 对其高效地存储和转换, 早日实现碳中和、碳达峰的目标, 一直是科学家们面临的难题。作为新型储能装置的超级电

容器, 具有功率密度高、充放电速度快、循环寿命长以及安全环保等优势, 是实现能源高效利用的一大武器, 其在轨道交通、可再生能源发电系统、重型机械、航空航天以及消费类电子产品等众多领域具有巨大的应用潜力和 market 价值^[1]。

收稿日期: 2022-11-14。 修订日期: 2022-12-01。

基金项目: 太原科技大学教学改革创新项目(JG202241)。

第一作者: 蒋 超(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张晓华(1992—), 女, 博士, 副教授;

刘宝胜(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-14. Revised date: 2022-12-01.

First author: JIANG Chao (1997—), male, Master candidate.

E-mail: s202114210112@stu.tyust.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Xiaohua (1992—), female, Ph.D., Associate Professor;

LIU Baosheng (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiaohuaz@tyust.edu.cn; liubaosheng@tyust.edu.cn

过渡金属氧化物具有多种氧化态, 作为超级电容器电极材料时, 可通过在其表面或近表面区域发生快速可逆的氧化还原反应来储存能量, 具有理论比容量高、能量密度大, 以及化学稳定性好、来源丰富、价格低廉等优点。然而, 过渡金属氧化物固有的导电性差、氧化还原反应速率缓慢以及电化利用率低等缺点导致其实际比容量较低、功率密度小、循环稳定性差, 严重阻碍了其实际应用^[2]。因此, 如何通过结构设计改善过渡金属氧化物的导电性能, 从本质上提高其氧化还原反应速率和电化利用率, 以期获得具有高能量密度和高功率密度以及循环性能优异的电极材料是实现超级电容器广泛应用的有效途径。

为提高过渡金属氧化物的电化学性能, 研究者将金属氧化物与其它高导电基底复合或通过调节金属氧化物的尺寸和形貌来改善其电化学性能。例如, 通过将金属氧化物材料与石墨烯或碳纳米管等导电性材料进行复合, 从而在一定程度上改善其电化学性能^[2]。此外, 通过调整花状结构、金属有机骨架和中孔结构等独特的形貌来制备具有高表面活化能和大的比表面积的低维纳米结构, 从而可缩短离子的传输路径, 增加活性位点的数量。这些方法都可以在一定程度上提高金属氧化物的电化学性能^[3]。然而, 仅依赖于其它活性材料增加复合材料的整体导电性或从尺寸和形貌方面提高活性位点数量, 并不能从根本上提高金属氧化物自身的导电性能。

缺陷是材料的独特特征, 与其他原子相比, 缺陷位置的原子具有不同的性质。Lu 等^[4]发现, 金属中约 1% 的点缺陷可以储存 0.07~0.50 MJ/kg 的比能量, 而共价结合材料可以存储高达 0.9 MJ/kg 的比能量, 远远高于超级电容器的储能(约 0.035 MJ/kg)。氧空位是一种非化学计量比缺陷, 金属氧化物中氧空位产生时会有较低激活能级的产生, 载流子浓度或电导率会随氧空位浓度而变化。因此, 含氧空位的金属氧化物在催化中得到了广泛的应用, 一些金属氧化物催化剂材料由于氧空位的产生, 催化性能得到了显著的改善。此外, 大量含氧空位的金属氧化物被用于氧还原反应、析氧反应、析氢反应、二氧化碳还原反应和光降解有机污染物等。金属氧化物中氧空位存在的相关分析及其对材料性能的影响可以通过各种表征技术来验证, 如 X 射线光电子能谱、电子自旋共振波普、扫描隧道显微镜和 Raman 光谱等^[5]。

在金属氧化物中引入氧空位或掺入杂原子能够

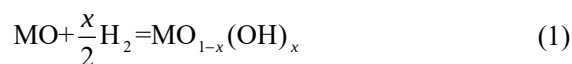
调节其电子性能, 降低能带隙, 有效改善电极材料自身导电性, 提高其电化性能。此外, 氧空位可以诱导产生低氧化态的金属, 从而促进表面氧化还原反应的进行, 产生更多的活性位点, 提高其电化存储能力。本文介绍了氧空位的制备方法以及近年来在金属氧化物中引入氧空位的研究进展, 具体分为单金属氧化物、多金属氧化物和杂原子掺杂氧空位的研究。

1 氧空位制备方法

在金属氧化物中引入氧空位, 是通过增加其载流子密度从而增加电导率的一种有效的方法。目前研究人员已经开发出了多种在金属氧化物中引入氧空位的方法。考虑到环境友好、低成本和可控控等因素, 这里重点介绍了一些在过渡金属氧化物中产生氧空位的常用技术。

1.1 氢气处理

氢气具有很强的还原性, 可以将部分金属离子还原到较低的价态, 同时在生成的金属氧化物中引入氧空位。氢气处理具有一定的危险性, 需要合理谨慎操作, 但相较于其他技术, 氢气处理的效率更高。并且, 氢气处理后的金属氧化物的载流子密度更高, 电化性能更好。氢化处理产生氧空位的过程如式(1)^[9]:



早在 1950 年, 氢气处理就被运用在 TiO₂ 纳米晶体上, 表现出了良好的电化性能。Lu 等^[10]将 TiO₂ 纳米管在氢气气氛中进行热退火, 然后将其作为超级电容器电极材料。氢化后的 TiO₂ 纳米管的比容量是在空气中处理的 TiO₂ 纳米管比容量的 40 倍, 并且展现出了更好的倍率性能和循环性能。到目前为止, 通过氢化得到了多种含氧空位的金属氧化物, 如 MnO_{2-x}^[11]、Fe₂O_{3-x}^[12]、MoO_{3-x}^[13]、WO_{3-x}^[14]等。

1.2 低氧环境中的热退火

虽然氢气处理是产生氧空位十分有效的方法, 但氢气处理需要昂贵的设备并且具有高爆炸性, 存在较大的安全隐患。为此, 研究者将金属氧化物在真空或惰性气体等缺氧条件下进行热退火来产生氧空位。在低氧环境下热退火产生氧空位的过程如式(2)^[15]:



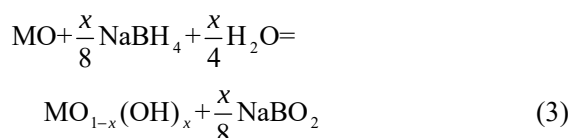
Salari 等^[16]在 580 °C 的条件下对 TiO₂ 纳米管退火 1 h, 其比容量约为未经过处理的 TiO₂ 纳米管比

容量的 10 倍。Lu 等^[17]在 400 °C 的氮气环境中对 Fe₂O₃ 进行热退火, 得到含氧空位的 Fe₂O_{3-x}。在 10 mV/s 的扫描速率下, 具有 277.3 mF/cm² 的高面电容, 远大于未经热退火处理的 Fe₂O₃ 的面电容(152 mF/cm²), 并且表现出更好的倍率性能和循环稳定性。

为了最大程度地发挥氧空位的积极作用, 可通过改变热处理的温度和时间来微调氧空位的含量, 即金属氧化物的还原程度, 从而得到适宜的氧空位含量, 以获得最优的电化学性能。然而, 由于惰性条件的非活动性和反应的高能垒, 氧在低温和短时间内都很容易从金属氧化物中逸出, 在实验中较难控制。

1.3 化学还原

通过使用还原剂, 如 NaBH₄、H₂O₂ 和乙醇等, 也可在金属氧化物中引入氧空位, 其中 NaBH₄ 作为还原剂在 MO 中产生氧空位的反应如式(3)^[1]:

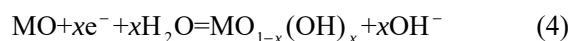


Liu 等^[18]用 NaBH₄ 还原制备了富含氧空位的 Bi₂O_{3-x}, 氧空位的存在提高了 Bi₂O₃ 的比容量和倍率能力。Zhai 等^[19]在石墨烯纳米片上合成含有氧空位的 Fe₂O_{3-x}。通过将其简单地浸泡在 1 mol/L NaBH₄ 溶液中 0.5~2.0 h, 使 Fe₂O₃ 表面成功引入了氧空位。

化学还原法为金属氧化物中产生氧空位提供了一种简便且安全的选择。然而, 除了调节还原剂的浓度和反应时间外, 这种方法控制其反应程度难度较大, 严重限制了其广泛应用。

1.4 电化学还原

通过电化学还原也可在金属氧化物中产生氧空位, 该方法具有成本低、耗时短、易于在室温下制备等优点, 并且电化学还原更加清洁节能。此外, 通过调节电化学还原电压、电流或反应时间可以控制氧空位的含量。电化学还原生成氧空位的过程如式(4)^[1]:



Li 等^[20]发现 Co₃O₄@NiCo₂O₄ 杂化电极在充放电循环过程中形成氧空位和羟基, 从而提高了电极的导电性。Guo 等^[21]提出了反向电压法应用于多种金属氧化物以产生氧空位。这些报道证明, 电化学处理是一种在金属氧化物中产生氧空位简便有效的方法。

1.5 离子掺杂

杂原子对金属氧化物的电子性质有很好的调节

作用。利用异相掺杂的多样性, 可以在金属氧化物中产生氧空位。具有相近离子尺寸和高溶解性的杂原子为金属氧化物提供了丰富的可选杂元素。

Jampani 等^[22]通过化学气相沉积制备了钛掺杂的 VO₂。由于钛掺杂, VO₂ 的电导率得到了显著提高。高价态杂原子的引入可以提高金属氧化物的施主密度, 从而提高其电化学性能。在取代主体金属离子的同时, 高价态杂原子可以将相邻原子还原为低价态, 以保持局部电荷平衡。同时, 在电极表面形成了氧空位, 从而产生快速的电子和离子输运通道。然而, 有效控制杂原子的浓度和空间分布一直是研究人员需要解决的一个难题。

由单一元素掺杂产生的多个氧化态会提高电荷存储能力。这种优点可以通过多种不同类型的掺杂组合的方式来进一步提高, 所得到的离子掺杂的金属氧化物比单离子掺杂具有更多的价态可调位点、更好的导电性和更高的稳定性。

2 氧空位的表征技术

确定氧空位是否成功引入到金属氧化物中十分重要。先进的表征技术不仅可以有效确认氧空位的存在, 还有助于探索氧空位如何影响配位环境和局域电子态。因此, 这里总结了一些常见的氧空位表征技术。

2.1 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱(XPS)是一种元素分析技术, 能准确检测出材料表面的化学成分和元素含量。氧空位的产生会形成低价金属离子, 因此, 通过 XPS 可以检测低价金属离子和氧元素来确定表面氧空位的存在^[6]。

Feng 等^[23]用 XPS 分析了低结晶的 CuCo₂O₄ (L-CCO)、普通结晶的 CuCo₂O₄ (G-CCO)和高结晶的 CuCo₂O₄ (H-CCO)的化学组成和氧化状态, 如图 1。从 Co 2p 谱可以看出, 随着结晶度的降低, 在 780.8 eV 和 796.3 eV 处的峰强度显著增加, 表明在 L-CCO 样品中有更多的 Co³⁺转化为 Co²⁺, 并引入了氧空位。在 Cu 2p XPS 谱中也观察到了类似的变化, 在 941.6 eV 和 961.8 eV 处很容易观察到 2 个峰, 证实了 Cu²⁺的存在。Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 的峰向较低的结合能移动, 表明在 L-CCO 样品中形成了更多的 Cu²⁺来补偿氧空位。

2.2 电子自旋共振波谱

电子自旋共振波谱(ESR)或电子顺磁共振波谱(EPR)是检测金属氧化物中氧空位的方法之一。当未

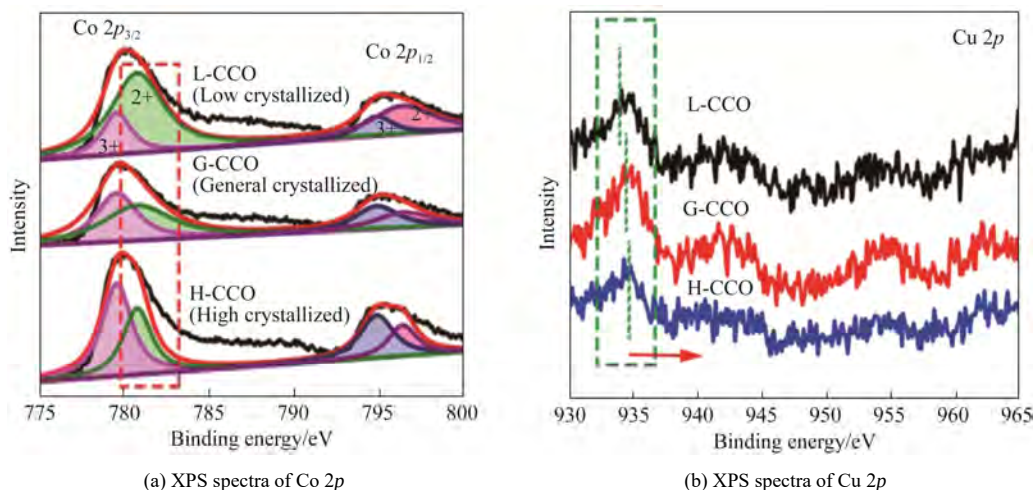


图 1 CuCo_2O_4 (CCO) 的高分辨率 XPS 光谱^[23]
Fig. 1 High-resolution XPS spectra of CuCo_2O_4 (CCO)^[23]

配对的电子处于不同的原子或化学键上, 其电子自旋共振谱可以反映出来, 氧空位引起的电子结构变化必然导致 ESR 信号的变化。

Lei 等^[7]用 ESR (图 2) 来检测氧空位的存在。在 $g=2.004$ 处, 3 个样品的信号强度的增强表明氧空位浓度的增加。此外, EPR 也可以检测到氧空位的存在, 但它仅限于单电子被捕获的氧空位, 无法确定氧空位是在金属氧化物材料的内部还是表面。

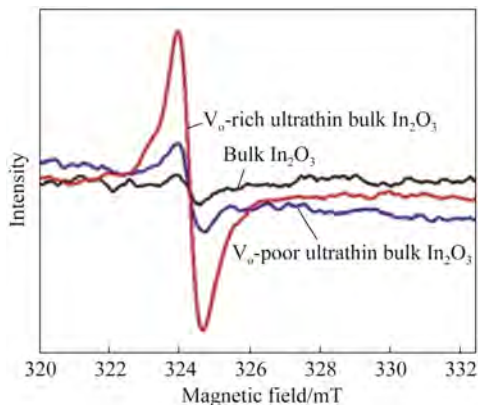


图 2 含氧空位 In_2O_3 的电子自旋共振波谱^[7]
Fig. 2 Electron spin resonance spectra of oxygen deficient In_2O_3 ^[7]

2.3 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜 (STM) 通过直接成像的原子结构来探索金属氧化物中氧空位的存在。Feng 等^[8]用 STM 研究了含氧空位的 TiO_2 (110) 单晶表面活性中心的催化过程。从图 3 可以看出, 氧空位 (OVs) 是 TiO_2 单晶 (110) 面上的主要结构缺陷。所有吸附的 H_2O 分子都位于氧空位的位置, 表明氧空位是催化的主要反应中心。

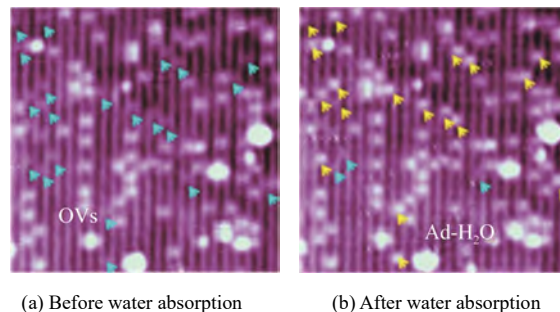


图 3 TiO_2 的 STM 图像 (黄色箭头表示充满水的氧空位)^[8]
Fig. 3 STM images of TiO_2 (Yellow arrows refer to the OV's mostly filled with H_2O)^[8]

2.4 Raman 光谱

Raman 光谱是识别微结构变化的有用工具。分子的振动和转动信息可以通过分析入射光频率的散射光谱来获得。当金属氧化物中出现氧空位时, 峰会移动或出现新的峰^[5]。Zhang 等^[24]通过 Raman 光谱研究了 MnO_2 与含氧空位的 MnO_2 ($\text{MnO}_2\text{-C}$) 的差异。如图 4 所示, 由于存在氧空位, 在 $\text{MnO}_2\text{-C}$ Raman 光谱中出现了峰的移动。

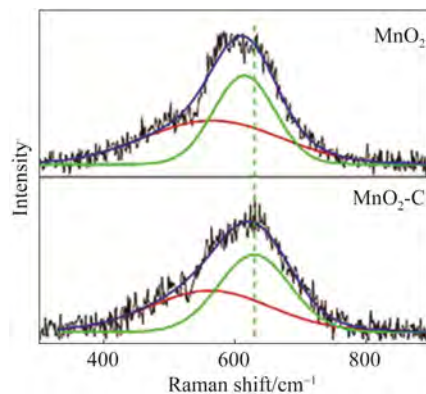


图 4 MnO_2 和 $\text{MnO}_2\text{-C}$ 样品的 Raman 光谱^[24]
Fig. 4 Raman spectra of MnO_2 and $\text{MnO}_2\text{-C}$ samples^[24]

3 单金属氧化物电极材料

1988 年, Meisheimer 等^[25]最早采用热分解法将 RuO_2 用作超级电容器的电极材料。 RuO_2 具有高电导率、大容量、强稳定性和良好的可逆性, 理论比容量很高, 可达 1 580 F/g。然而, RuO_2 的价格昂贵, 难以大规模应用。因此, 研究人员一直在寻找替代贵金属氧化物的电极材料。 Co_3O_4 、 MnO_2 等一系列价格低廉、毒性低、性能优良的金属氧化物进入人们的视野。低成本和低毒性的特性使其比贵金属氧化物拥有更广阔的应用前景。

单金属氧化物具有比容量高, 循环稳定性好, 价格便宜等优点。这里主要介绍了 MnO_2 、 MoO_3 和 Co_3O_4 。

3.1 MnO_2

MnO_2 是一种单金属氧化物, 其含量丰富、成本低、环境友好, 理论比容量高达 1 370 F/g^[26]。与贵金属相比, MnO_2 的活性较低。为此, 可通过引入氧空位来增强 MnO_2 的活性^[24]。Cheng 等^[26]通过对 MnO_2 进行热处理来产生氧空位, 含氧空位的 MnO_2 在氧化还原反应过程中具有更高的正电位、更大的电流和更低的过氧化物产率。Qiu 等^[27]通过电沉积法和氢化法在碳布上制备含有氧空位的 MnO_{2-x} , 最大能量密度达到 56.04 W·h/kg。Cui 等^[28]使用等离子体处理得到了具有氧空位的水钠锰矿 MnO_2 (LOV- MnO_2), 其中氢等离子体在整个 MnO_2 中产生氧空位, 随后用氧等离子体处理导致表面氧空位的愈合和剩余的晶格氧空位。LOV- MnO_2 中较低的能垒有利于离子插层, 提高扩散速度。得到的 LOV- MnO_{2-x} 表现出较高的电导率和电化学活性, 在电流密度为 1 A/g 时, LOV- MnO_{2-x} 的比容量高达 445.1 F/g。Zeng 等^[29]将 MnO_2 生长在碳布上, 然后

用氮气等离子体处理, 得到了高负载量的 N-MnO_{2-x} (12 mg/cm²) 电极。得益于分层结构和丰富的氧空位, 制备的 N-MnO_{2-x} 电极具有 443 F/g 的高比容量和 5 320 mF/cm² 的高面电容。此外, N-MnO_{2-x} 电极循环 8 000 次后的电容保持率为 96%, 具有良好的循环寿命。

3.2 MoO_3

正交晶系的 MoO_3 (α - MoO_3) 具有很高的理论容量。然而, 低电导率和缓慢的反应动力学阻碍了 MoO_3 的广泛使用。氧空位可以作为浅层供体, 增加 MoO_3 载流子浓度, 从而改善电化学性能^[24]。

Kim 等^[30]对 α - MoO_3 的结构和电荷存储特性进行了研究。通过微波活化水热制备了含氧空位的 R-MoO_{3-x} 。通过透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)发现, 这些材料以纳米带状的形式存在, 宽度为 100~500 nm, 长度为 3~5 μm , 如图 5。为了了解氧空位对电化学行为的影响, 对 R-MoO_{3-x} 进行高温完全氧化处理。与 α - MoO_3 相比, R-MoO_{3-x} 在 100 mV/s 的扫描速率下得到的容量更高, 动力学更快(充电时间为 20 s)。 R-MoO_{3-x} 储存容量约 550 C/g, 而完全氧化的材料的容量小于 400 C/g。此外, R-MoO_{3-x} 的循环性能比 α - MoO_3 更稳定。

李春晓等^[31]以二水草酸与 MoO_3 为原料, 将其与异丙醇在温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h 制备成含氧空位的 MoO_{3-x} 。对 MoO_{3-x} 材料进行 SEM 和 TEM 分析, 如图 6, MoO_{3-x} 外观呈花状, 内部结构完整, 样品呈片状, 比表面积大。该材料具有明显的氧空位结构, 氧空位的引入导致更大的层间间距, 有利于离子的进入, 从而促进更快的电荷存储动力学^[32], 并使 α - MoO_3 结构在锂离子的插入和移除过程中得以保留, 可以有效地维持材料结构的稳定性, 如式(5)^[30]:

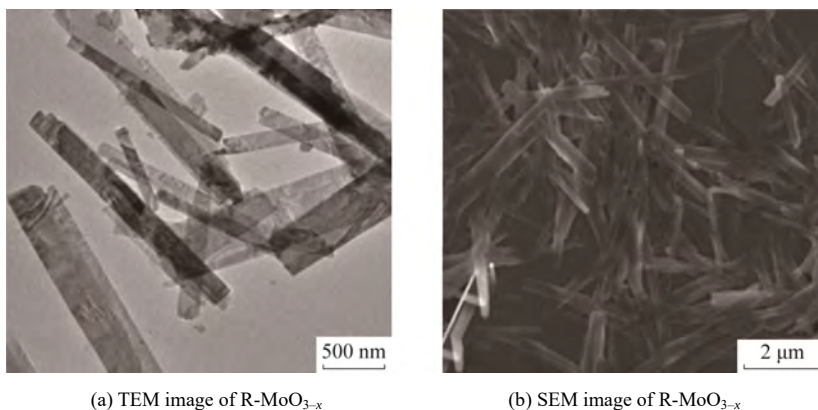
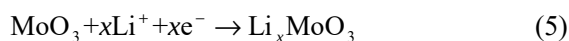
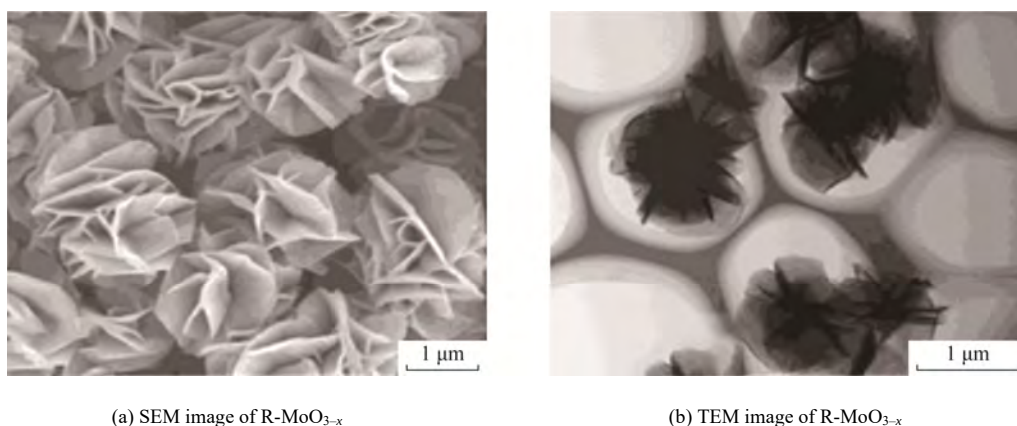


图 5 R-MoO_{3-x} 材料的 TEM 和 SEM 照片^[30]

Fig. 5 TEM and SEM images of R-MoO_{3-x} ^[30]

(a) SEM image of R-MoO_{3-x}(b) TEM image of R-MoO_{3-x}图6 MoO_{3-x}材料的SEM和TEM照片^[31]Fig. 6 SEM and TEM images of MoO_{3-x}^[31]

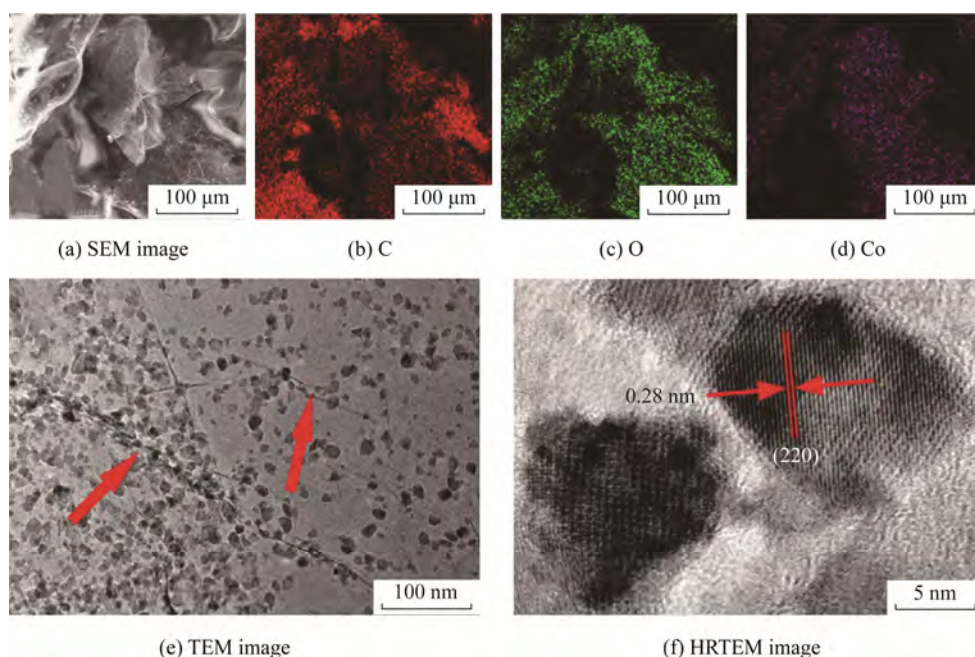
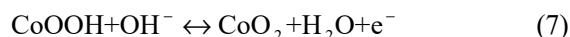
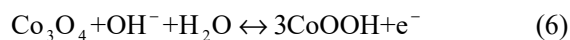
在 5 A/g 的电流密度下循环 1000 圈后, 其可逆比容量约为 588 F/g, Coulombic 效率接近 100%。

3.3 Co₃O₄

Co₃O₄ 具有理论容量高、成本低和环境友好等优点。然而, 合成具有高电化学活性的 Co₃O₄ 电极材料是目前面临的主要挑战。

Yang 等^[33]通过激光诱导还原和破碎来制备富含氧空位的 Co₃O₄ 纳米粒子/石墨烯复合材料(UCNG)。在激光照射下, 氧化石墨烯(GO)通过光热效应被还原为高导电性的石墨烯, 同时多孔 Co₃O₄ 纳米棒(P-Co₃O₄)被完全粉碎成具有短距离离子扩散的超细 Co₃O₄ 纳米颗粒, 紧密地锚定在石墨烯上, 并在 Co₃O₄ 表面产生了大量的氧空位, 从而使

UCNG 电极能够进行快速可逆的 Faraday 反应, 如式(6)~式(7)^[33]。如图 7a~图 7d, 超细的 Co₃O₄ 纳米粒子均匀分布在石墨烯片层中。从图 7e 可以清楚地观察到石墨烯。高分辨率透射电子显微镜图像(图 7f)显示了 Co₃O₄ 纳米颗粒晶格条纹, 层间距为 0.28 nm, 单层石墨烯与超细的 Co₃O₄ 纳米粒子相结合, 拥有更大的有效表面积和更短的离子扩散距离。在电流密度为 1 A/g 时, UCNG 的比容量达到了 916.5 F/g。即使电流密度高达 10 A/g, 仍具有 93.7% 的电容保持率, 表现出优异的倍率性能。连续 20000 次循环后, 99.3% 的初始电容保持不变, 表明循环稳定性增强。

图7 UCNG 的SEM照片以及相应的元素谱和TEM照片和HRTEM照片^[33]Fig. 7 SEM image of UCNG and the corresponding elemental mapping; TEM image and HRTEM image^[33]

Ma 等^[34]通过 NaBH_4 溶液还原法来调节 Co_3O_4 的电子结构, 通过增强氧化还原反应以获得较高的电化学性能。还原后的 $\text{R-Co}_3\text{O}_{4-x}$ 所富含的氧空位赋予了更多的电化学活性位点, 降低了电极电阻, 提高了超级电容器性能。与原始的 Co_3O_4 (347.4 F/g) 相比, $\text{R-Co}_3\text{O}_{4-x}$ 具有较高的比容量(464.9 F/g)和较低的电荷转移电阻。

4 多金属氧化物电极材料

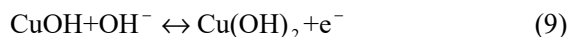
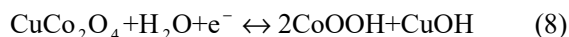
单金属氧化物导电性较差, 其电化学利用率较低, 极大地限制了其在超级电容器中的应用^[31]。研究人员通过复合 2 种或多种金属氧化物, 如 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 NiMoO_4 等, 进一步提高其电化学性能。含有氧空位的多金属氧化物成本低、导电性好、比表面积大, 具有多重氧化态, 并且不同原子之间的协同作用可以提高材料的比容量, 从而提高超级电容器的能量密度^[31]。这里主要介绍了 CuCo_2O_4 和 CoMoO_4 。

4.1 CuCo_2O_4

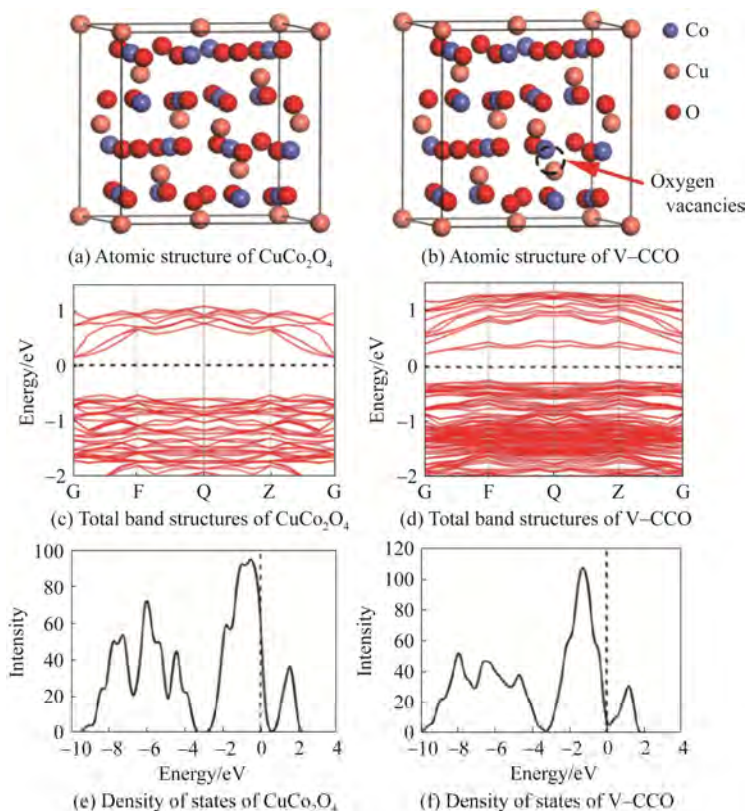
CuCo_2O_4 是一种理想的电极材料。然而, CuCo_2O_4 仍存在导电性差、活性位点含量不足等问题, 导致其能量密度较低, 阻碍其大规模应用。为

了克服这些挑战, 人们提出了各种方法: 1) 合成具有特定纳米结构(洋葱结构、纳米片、双壳空心球等)的 CuCo_2O_4 电极材料, 以实现高比表面积^[35]; 2) 用高导电性材料(碳纳米管、还原石墨烯等)包裹 CuCo_2O_4 颗粒, 以提高其导电性并抑制体积膨胀^[36]; 3) 通过与其它金属电极材料(MnCo_2O_4 、 CuCo_2S_4 、 MnO_2 等)形成复合材料来创建异质纳米结构, 以协同效应提高电化学性能^[37]。然而, 尽管这些方法在一定程度上可以改善其电化学性能, 但其复杂制备工艺和较差的导电性仍限制了其实际应用。因此, 从本质上提高 CuCo_2O_4 电极的电导率至关重要。

Feng 等^[23]通过在 N_2 和 O_2 的混合气氛下对前驱体进行退火处理得到富含氧空位的、具有介孔、低结晶的 CuCo_2O_4 (V-CCO) 电极材料。V-CCO 在电流密度为 1 A/g 时的比容量为 1 006 F/g。其主要基于以下氧化还原反应^[37]:



这种优异的赝电容性能归因于 V-CCO 电极的非晶纳米结构和丰富的氧空位, 可以提供更多的活性位点和快速的离子嵌入通道, 从而加快氧化还原反应。图 8a 和图 8b 显示了原始的 CuCo_2O_4 和 V-CCO



V-CCO is CCO with high oxygen vacancies.

图 8 CuCo_2O_4 和 V-CCO 的原子结构, 总能带结构和态密度^[23]

Fig. 8 Atomic structure, total band structures and density of states of CuCo_2O_4 and V-CCO^[23]

的原子结构模型。图 8c 和图 8d 显示在 V-CCO 的 Fermi 能区出现了 2 个杂质带, 这 2 个带增强了价带到导带的电子传导, 证实了氧空位的引入提高了 CuCo_2O_4 的电导率。 CuCo_2O_4 和 V-CCO 的态密度(图 8e 和图 8f)表明, 引入氧空位后, Fermi 能级向导带方向移动, 进一步证实了氧空位有效地提高 V-CCO 的导电性。以 V-CCO 和 AC 作为正、负极的非对称超级电容器器件在 800 W/kg 的功率密度下获得 $58.7 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 的高能量密度(图 9)。并且, 经过 10 000 次循环后仍具有 71.2% 的电容保

持率。

4.2 CoMoO_4

Li 等^[38]采用水热合成和加氢还原法制备了含氧空位的 CoMoO_{4-x} 多孔纳米片。与 CoMoO_4 纳米片相比, CoMoO_{4-x} 多孔纳米片有更高的比表面积和更丰富的孔结构。加氢还原过程产生氧空位并降低其电阻。由图 10a 和图 10c 可见, CoMoO_4 纳米片在泡沫镍基质上生长良好, 并相互交织在一起, 形成了纵横交错的形貌。当引入氧空位后(图 10b 和图 10d), CoMoO_{4-x} 纳米片上产生了大量的气孔, 变

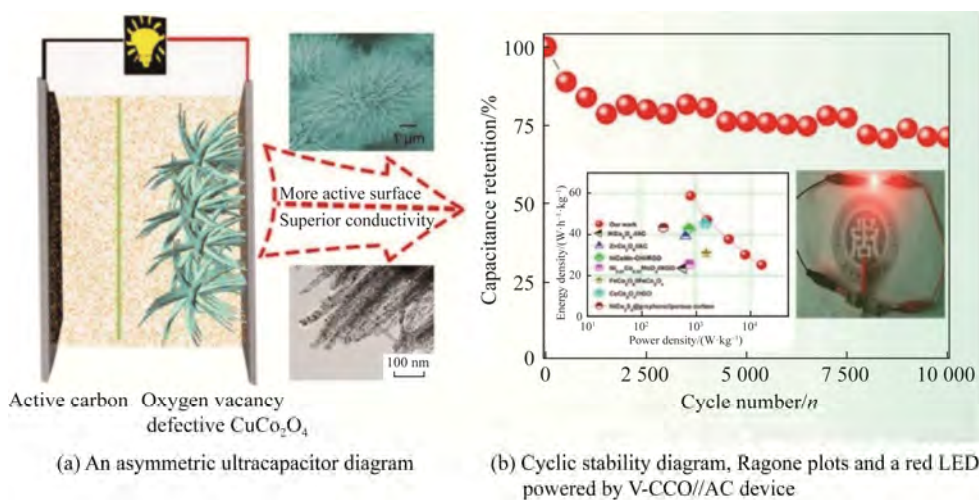


图 9 非对称超级电容器图和电化学性能图^[23]

Fig. 9 An asymmetric ultracapacitor diagram and electrochemical performance diagrams^[23]

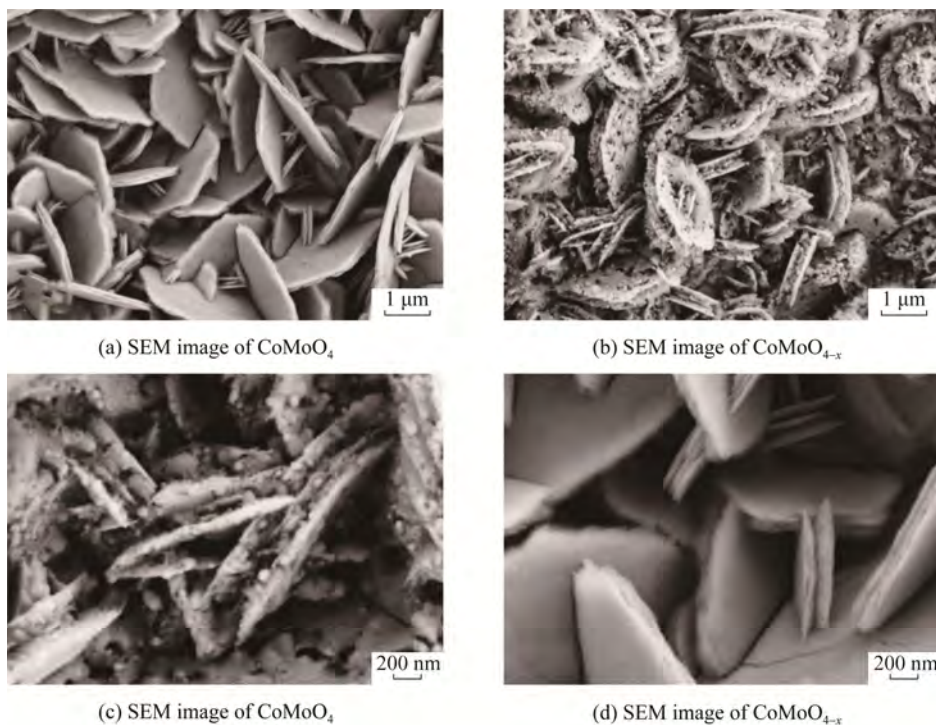


图 10 CoMoO_4 、 CoMoO_{4-x} 样品的 SEM 照片^[38]

Fig. 10 SEM images of CoMoO_4 and CoMoO_{4-x} ^[38]

得更薄, 距离更远。纳米薄片上形成的孔洞和扩大的层间距为离子和电子提供了更便利的传输通道。 CoMoO_{4-x} 多孔纳米片在 2 mA/cm^2 电流密度下的比容量(1989 F/g)远高于 CoMoO_4 (917 F/g)。当电流密度从 2 mA/cm^2 增加到 20 mA/cm^2 时, CoMoO_{4-x} 的电容保持率为 91.3%, 比 CoMoO_4 高 7.4%。以 CoMoO_{4-x} 为正极, AC 为负极, 构建了非对称超级电容器, 在功率密度为 800 W/kg 时, 实现了 $62.3 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 的高能量密度。其优异的电化学性能归因于 CoMoO_{4-x}

中的氧空位, 其增加了载流子密度, 加快了电子转移速度, 提高了导电性。Sivakumar 等^[39]将氧空位引入三维花状 CoMoO_4 纳米结构中, $\text{CoMoO}_{4-x}/\text{AC}$ 混合超级电容器在功率密度为 845.45 W/kg 时, 其能量密度为 $49.87 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。

表 1 总结了一些金属氧化物经过氧空位处理前后的性能对比。由表 1 可知, 双金属氧化物通常具有较高的比容量, 通过引入氧空位, 其比容量更高, 而且具有优异的循环稳定性。

表 1 一些金属氧化物电极材料的比容量和循环稳定性比较

Table 1 Comparison of specific capacitance and cyclic stability of some metal oxide electrode materials

Material	Specific capacitance	Synthetic technique	Ov specific capacitance	Cycle life	Reference
CuCo_2O_4	400 F/g at 1 A/g	Hypoxic thermal annealing	1 006 F/g at 1 A/g	71.2% (10 000th)	[23]
MnO_2	220 F/g at 0.5 A/g	H_2O_2 reduction	286.9 F/g at 0.5 A/g	83.9% (10 000th)	[24]
MoO_3	230.7 F/g at 1 A/g	$\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ reduction	353 F/g at 1 A/g	101% (30 000th)	[32]
Co_3O_4	130 F/g at 1 A/g	Laser induced reduction	978.1 F/g at 1 A/g	99.3% (20 000th)	[33]
CoMoO_4	917 F/g at 2 mA/cm^2	Hydrogen treatment	1 989 F/g at 2 mA/cm^2	98.8% (5 000th)	[38]
Co_2MnO_4	170 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ at 1 A/g	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ reduction	269 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ at 1 A/g	95.4% (5 000th)	[44]
NiCo_2O_4	1 617.5 F/g at 1 mA/cm^2	Ion doping	2 986.25 F/g at 1 mA/cm^2	96.5% (12 000th)	[53]

5 杂原子掺杂金属氧化物电极材料

通过在金属氧化物中同时引入杂原子和氧空位, 可显著提高其电导率并提供丰富的 Faraday 氧化还原活性位点。这里主要介绍了 P- CoMoO_{4-x} 、F- Co_2MnO_4 和 N- NiCo_2O_4 。

5.1 P- CoMoO_{4-x}

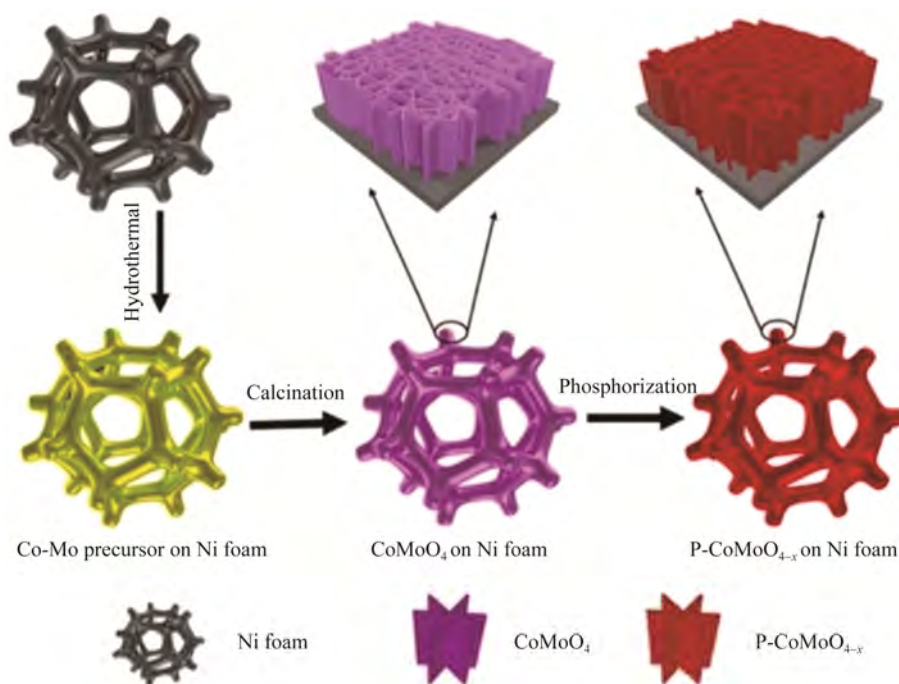
为提高 CoMoO_4 的电化学利用率, Liu 等^[40]通过退火处理, 将由水热法生长在镍基底上的 Co-Mo 前驱体转化为晶态 CoMoO_4 。在氩气氛下, 通过气相磷化将得到的 CoMoO_4 进一步热转化为 P- CoMoO_{4-x} , 如图 11 所示。在电解液为 1 mol/L KOH 的三电极体系中, P- CoMoO_{4-x} 表现出 1368 C/g 的高比容量, 超过了理论 Faraday 容量值。超高容量归因于 P- CoMoO_{4-x} 纳米晶格中同时引入的氧空位和 P 原子, 使其具有高度暴露的活性位点和丰富的介孔结构, 增加了活性材料和电解质之间的接触面积, 并提供了快速的离子和电子传输通道。此外, 在 10 A/g 的高电流密度下连续循环 5 000 次后, P- CoMoO_{4-x} 具有 95.3% 的电容保持率, Coulombic 效率保持在 97.9%, 远高于 CoMoO_4 (85.9% 的电容保持率, 91.4% 的 Coulombic 效率)。循环后的 P- CoMoO_{4-x} 的形态和结构都保持了良好的完整性, 而 CoMoO_4 结构遭受明显的粉碎和团聚, 造成一定的接触损失, 引起快速的容量衰减。通过第一性原

理计算, 发现 P 掺入 P- CoMoO_{4-x} 晶格, 导致了 Co—O 键能降低, 并形成低价的 Mo, 从而提高了表面反应活性和氧化还原反应动力学。P- $\text{CoMoO}_{4-x}/\text{AC}$ 非对称超级电容器在 850 W/kg 的功率密度下, 达到了 $58 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 的高能量密度, 并且在 10 A/g 的电流密度下循环 10 000 次后容量保持率为 98.7%。

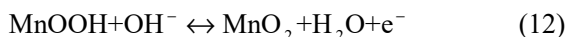
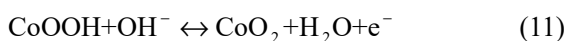
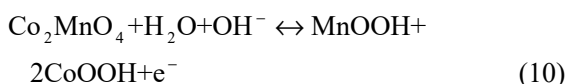
5.2 F- Co_2MnO_4

具有多种氧化态的钴锰氧化物是一类具有巨大应用潜力的双金属氧化物, 其结合了 Co_3O_4 极高的理论容量和 MnO_2 的高倍率性能的优点^[41-42]。Liang 等^[43]在 NiFe 基氧化物电极中加入氟(F)掺杂剂, 得到高比电容(670 F/cm^3)电极材料。F 掺杂后会产生缺陷能级并减小带隙能量, 从而促进 Fe_2O_3 电化学反应动力学。此外, F 代替 O 会在过渡金属氧化物晶格中产生氧空位, 从而提高了电化学活性。

Liu 等^[44]采用水热法在碳纤维基底上制备了 F- Co_2MnO_4 前驱体纳米线。水热反应中, Co^{2+} 和 Mn^{2+} 首先被水解, 经过成核和晶体生长阶段后, 在碳纤维上生长 F- Co_2MnO_4 前驱体。其物相与层状双氢氧化物(LDHs)相匹配, 在 LDHs 结构中, 羟基八面体配位的部分 2 价金属阳离子被 3 价金属阳离子取代, 形成带正电层。反应物 NH_4F 的 F 以层间阴离子的形式插入到 Co-Mn LDHs 的正电主层之间, 以平衡电荷。将 Co-Mn LDHs 在 350°C 空气中热处理 2 h 得到 F- $\text{Co}_2\text{MnO}_{4-x}$, 部分 O 位置被 F 掺杂取代。由

图 11 P-CoMoO_{4-x} 纳米片的制备示意图^[40]Fig. 11 Schematic diagram for preparing P-CoMoO_{4-x} nanosheets^[40]

于 F 掺杂和 O 空位的引入形成了低价的 Co²⁺和 Mn²⁺, F-Co₂MnO_{4-x} 的结构和电子性质得到了有效调节。在 1 A/g 电流密度下的比容量为 605 F/g。以 F-Co₂MnO_{4-x}/CF 为正极, Fe₂O₃/CF 为负极组成的固态柔性非对称超级电容器展现出良好的机械柔韧性^[44]。在 800 W/kg 的功率密度下, 能量密度高达 64.4 W·h/kg, 其 Faraday 氧化还原反应如下式所示^[44]:



5.3 N-NiCo₂O₄

NiCo₂O₄ 具有低成本、储量丰富和环境友好等优点。NiCo₂O₄ 以其多种氧化态(即 Co²⁺/Co³⁺/Ni²⁺/Ni³⁺)和更快的反应动力学表现出更高的电化学活性^[45]。尽管如此, 电荷存储过程中的剧烈结构变形会降低能量存储能力, 使材料的化学稳定性变差^[46]。为了增强 NiCo₂O₄ 的电化学性能, 研究人员设计了各种纳米结构, 例如一维纳米棒^[47]、二维纳米片^[48]和三维纳米花^[49]。然而, 有限的电子转移和较少的活性位点仍然导致较差的电容特性。

通过杂原子掺杂(如, N、P 和 S 原子)可以优化这些电子结构来增强金属氧化物每个位点的本征活性, 从而提高电导率。例如, 金属氧化物晶格中

嵌入的 N 原子将取代部分 O 原子的位置, 从而产生大量的氧空位。此外, 氧空位的存在会在一定程度上扰乱周围的原子, 引起晶体材料的晶格畸变, 从而能够有效地调节材料的电子结构、化学性质和电导率^[50]。

Zhao 等^[51]制备了一种 N 掺杂碳复合 NiCo₂O₄ 纳米笼(HNC@NiCo₂O_{4-x})复合材料。这种独特的空心纳米笼结构增加了材料与电解质之间的接触面积, 从而提高了电化学活性。制备的 HNC@NiCo₂O_{4-x} 电极在电流密度为 1 A/g 时的比容量为 966.2 F/g。Luo 等^[52]在 CF 上合成纳米针状的含氧空位的铜掺杂 NiCo₂O₄ (In-NiCo₂O_{4-x})。铜掺杂能够产生更多低价态的 Co²⁺和丰富的氧空位, 使 In-NiCo₂O_{4-x} 的电导率和电荷转移效率显著提高。在电流密度为 1 A/g 时, 具有 2375.1 F/g 的高比容量, 10000 次循环后电容保持率为 89.3%。此外, 基于 In-NiCo₂O_{4-x}/CF 和 AC 电极组装的固态非对称超级电容器具有 60.2 W·h/kg 的能量密度和 985.5 W/kg 的功率密度。

Wei 等^[53]在 CF 上构建了一种 N 掺杂和富含氧空位的 NiCo₂O₄ 微孔纳米草(N-Ov-NCO MiNG)结构^[53]。N 掺杂和氧空位增强了 N-Ov-NCO MiNG 活性位点的可用性, 显著增加了电子迁移率并提高了反应动力学。此外, 与通过普通退火方法获得的 NiCo₂O₄ 介孔纳米草(NCO MeNG)不同的是, 这种集中在 NiCo₂O₄ 纳米草表面的三维互连富微孔结构,

由 N_2 和 Ar 等离子体雕刻而成, 缩短了 NiCo_2O_4 的扩散长度。将具有高电化学活性的有序 NiCo_2O_4 纳米颗粒直接垂直生长在导电 CFS 上, 形成 3D 异质结构, 其中 CFS 基底作为导电连接, 提供水平方向电子转移通道, NiCo_2O_4 纳米颗粒提供另一条从顶端到底部的电子转移通道, 以加快迁移速度。由 N-Ov-NCO MiNG-15 的微孔和中孔组成的三维互连网络具有更高的比表面积和丰富的孔隙, 对离子更敏感, 这加快了电解质离子从表面向材料内部的转移, 允许存储更多的电荷, 而不发生结构膨胀或坍塌, 从而获得更大的电容和更好的稳定性。优化后的 N-Ov-NCO MiNG-15 在 1 mA/cm^2 电流密度下表现出 2986.25 F/g 的超高比容量, 12 000 次循环后电容保持率为 96.5%。此外, 组装的 N-Ov-NCO MiNG-15//AC 柔性准固态非对称超级电容器在 748.3 W/kg 的功率密度下显示出 $103.2 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 的高能量密度, 10 000 次循环中电容保持率为 85%。

6 总结与展望

与普通金属氧化物电极材料相比, 富氧空位的金属氧化物表现出更优的电化学性能。一方面, 氧空位的引入可产生更大的层间距, 加快反应动力学并使材料结构在离子的插入和去除过程中得以保留, 循环寿命显著提高; 另一方面, 氧空位能够调节金属氧化物的电子性能, 降低能带隙, 提高材料自身导电性。将氧空位与杂原子掺杂相结合同时引入到金属氧化物中会产生更高的电化学性能, 显示其在储能方面具有广阔的应用前景。

然而, 在这一领域仍然存在一些机遇和挑战。首先, 如何准确验证金属氧化物中氧空位的存在并对其定量处理, 而不仅是定性分析, 这是对金属氧化物中氧空位研究的关键。其次, 应该探索更加简单、绿色、可控、低成本、可精确在金属氧化物中引入氧空位的方法。最后, 在不同的电化学工作环境中, 氧空位的作用机理可能不同, 因此应该探索氧空位与电化学行为之间的联系, 并着重关注电化学环境中氧空位的稳定性。

参考文献:

- [1] ZHANG X, LIU X, ZENG Y, et al. Oxygen defects in promoting the electrochemical performance of metal oxides for supercapacitors: Recent advances and challenges[J]. *Small Methods*, 2020, 4(6): 1900823.
- [2] AN C, ZHANG Y, GUO H, et al. Metal oxide-based supercapacitors: Progress and perspectives[J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1(12): 4644.
- [3] MA Y, XIE X, YANG W, et al. Recent advances in transition metal oxides with different dimensions as electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4(4): 906.
- [4] LU I T, BERNARDI M. Using defects to store energy in materials—a computational study[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 1–8.
- [5] LIU H, FU H, LIU Y, et al. Synthesis, characterization and utilization of oxygen vacancy contained metal oxide semiconductors for energy and environmental catalysis[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129534.
- [6] WANG L, XIE X, DINH K N, et al. Synthesis, characterizations, and utilization of oxygen-deficient metal oxides for lithium/sodium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Coord Chem Rev*, 2019, 397: 138–167.
- [7] LEI F, SUN Y, LIU K, et al. Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(19): 6826–6829.
- [8] FENG H, XU Z, REN L, et al. Activating titania for efficient electrocatalysis by vacancy engineering[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(5): 4288–4293.
- [9] SUSANTI D, TSAI D S, HUANG Y S, et al. Structures and electrochemical capacitive properties of RuO_2 vertical nanorods encased in hydrous RuO_2 [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(26): 9530.
- [10] LU X, WANG G, ZHAI T, et al. Hydrogenated TiO_2 nanotube arrays for supercapacitors[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(3): 1690.
- [11] WANG G, SHEN P, LUO Y, et al. A vacancy engineered MnO_{2-x} electrocatalyst promotes electroreduction of nitrate to ammonia[J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(24): 9206.
- [12] ZHENG M, XING C, ZHANG W, et al. Hydrogenated hematite nanoplates for enhanced photocatalytic and photo-fenton oxidation of organic compounds[J]. *Inorg Chem Commun*, 2020, 119: 108040.
- [13] CHENG S, ZHANG C, PAN X, et al. Electrically driven hydrogenation of MoO_3 nanoparticles in protonic acid for oxidative degradation of micropollutants[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(5): 6832.
- [14] MOKHTARIFAR M, NGUYEN D T, SAKAR M, et al. Mechanistic insights into photogenerated electrons store-and-discharge in hydrogenated glucose template synthesized Pt: TiO_2/WO_3 photocatalyst for the round-the-clock decomposition of methanol[J]. *Mater Res Bull*, 2021, 137: 111203.
- [15] CHANG K H, HU C C, CHOU C Y. Textural and capacitive characteristics of hydrothermally derived $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nanocrystallites: Independent control of crystal size and water content[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(8): 2112.
- [16] SALARI M, KONSTANTINOV K, LIU H K. Enhancement of the capacitance in TiO_2 nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(13): 5128.
- [17] LU X, ZENG Y, YU M, et al. Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(19): 3148.
- [18] LIU R, MA L, NIU G, et al. Oxygen-deficient bismuth oxide/graphene of ultrahigh capacitance as advanced flexible anode for asymmetric supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(29): 1701635.
- [19] ZHAI T, SUN S, LIU X, et al. Achieving insertion-like capacity at ultrahigh rate via tunable surface pseudocapacitance[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(12): 1706640.
- [20] LI Y, ZHANG Y, LI Y, et al. Unveiling the dynamic capacitive storage mechanism of $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ hybrid nanoelectrodes for supercapacitor applications[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 145: 177.

- [21] GUO W, YU C, LI S, et al. A universal converse voltage process for triggering transition metal hybrids *in situ* phase restruction toward ultrahigh-rate supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(28): 1901241.
- [22] JAMPANI P H, VELIKOKHATNYI O, KADAKIA K, et al. High energy density titanium doped-vanadium oxide-vertically aligned CNT composite electrodes for supercapacitor applications[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(16): 8413.
- [23] FENG Y, LIU W, WANG Y, et al. Oxygen vacancies enhance supercapacitive performance of CuCo_2O_4 in high-energy-density asymmetric supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2020, 458: 228005.
- [24] ZHANG A, GAO R, HU L, et al. Rich bulk oxygen vacancies-engineered MnO_2 with enhanced charge transfer kinetics for supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129186.
- [25] MELSHEIMER J, ZIEGLER D. The oxygen electrode reaction in acid solutions on RuO_2 electrodes prepared by the thermal decomposition method[J]. *Thin Solid Films*, 1988, 163: 301.
- [26] CHENG F, ZHANG T, ZHANG Y, et al. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on MnO_2 with vacancies[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(9): 2474.
- [27] QIU W, XIAO H, GAO H. Defect engineering tuning of MnO_2 nanorods bifunctional cathode for flexible asymmetric supercapacitors and microbial fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2021, 491: 229583.
- [28] CUI P, ZHANG Y, CAO Z, et al. Plasma-assisted lattice oxygen vacancies engineering recipe for high-performing supercapacitors in a model of birnessite- MnO_2 [J]. *Chem Eng J*, 2021, 412: 128676.
- [29] ZENG W, QUAN H, MENG J, et al. Nitrogen plasma activation of cactus-like MnO_2 grown on carbon cloth for high-mass loading asymmetric supercapacitors[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 572: 151323.
- [30] KIM H S, COOK J B, LIN H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} [J]. *Nat Mater*, 2017, 16(4): 454.
- [31] 李春晓, 丘德立, 陈东等. 高性能锂离子电池负极材料 MoO_{3-x} 的制备与性能研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(12): 76.
LI Chunxiao, QIU Deli, CHEN Dong, et al. *Mod Chem Ind (in Chinese)*, 2019, 39(12): 76.
- [32] YANG J, XIAO X, CHEN P, et al. Creating oxygen-vacancies in MoO_{3-x} nanobelts toward high volumetric energy-density asymmetric supercapacitors with long lifespan[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 455.
- [33] YANG S, LIU Y, HAO Y, et al. Oxygen-vacancy abundant ultrafine Co_3O_4 /graphene composites for high-rate supercapacitor electrodes[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(4): 1700659.
- [34] MA Q, CUI F, ZHANG J, et al. Surface engineering of Co_3O_4 nanoribbons forming abundant oxygen-vacancy for advanced supercapacitor[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 578: 152001.
- [35] ENSAFI A A, MOOSAVIFARD S E, REZAEI B, et al. Engineering onion-like nanoporous CuCo_2O_4 hollow spheres derived from bimetal-organic frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(22): 10497.
- [36] WANG X, LI Y, JIN T, et al. Electrospun thin-walled CuCo_2O_4 @C nanotubes as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(12): 7989.
- [37] LIU S, SAN HUI K, HUI K N, et al. Vertically stacked bilayer CuCo_2O_4 / MnCo_2O_4 heterostructures on functionalized graphite paper for high-performance electrochemical capacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(21): 8061.
- [38] LI P, RUAN C, XU J, et al. Supercapacitive performance of CoMoO_4 with oxygen vacancy porous nanosheet[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 330: 135334.
- [39] SIVAKUMAR P, RAJ C J, KULANDAIVEL L, et al. Impact of oxygen-defects induced electrochemical properties of three-dimensional flower-like CoMoO_4 nanoarchitecture for supercapacitor applications[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(12): 17043.
- [40] LIU S, YIN Y, NI D, et al. Phosphorous-containing oxygen-deficient cobalt molybdate as an advanced electrode material for supercapacitors[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 19: 186.
- [41] CAI Z, BI Y, HU E, et al. Single-crystalline ultrathin Co_3O_4 nanosheets with massive vacancy defects for enhanced electrocatalysis[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(3): 1701694.
- [42] LIU G, WANG B, LIU T, et al. 3D self-supported hierarchical core/shell structured MnCo_2O_4 @ CoS arrays for high-energy supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(4): 1822.
- [43] LIANG K, MARCUS K, YANG Z, et al. Freestanding NiFe oxyfluoride holey film with ultrahigh volumetric capacitance for flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Small*, 2018, 14(3): 1702295.
- [44] LIU S, YIN Y, NI D, et al. New insight into the effect of fluorine doping and oxygen vacancies on electrochemical performance of Co_2MnO_4 for flexible quasi-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 384.
- [45] YANG X, XIANG C, ZOU Y, et al. Low-temperature synthesis of sea urchin-like Co-Ni oxide on graphene oxide for supercapacitor electrodes[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 55: 223.
- [46] WANG S, LI L, HE W, et al. Oxygen vacancy modulation of bimetallic oxynitride anodes toward advanced li-ion capacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(27): 2000350.
- [47] MAO X, WANG Y, XIANG C, et al. Core-shell structured CuCo_2S_4 @ CoMoO_4 nanorods for advanced electrode materials[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 844: 156133.
- [48] DU J, ZHOU G, ZHANG H, et al. Ultrathin porous NiCo_2O_4 nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(15): 7405.
- [49] KAMBLE G P, KASHALE A A, RASAL A S, et al. Marigold micro-flower like NiCo_2O_4 grown on flexible stainless-steel mesh as an electrode for supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(6): 3666.
- [50] ZHANG Y, TAO L, XIE C, et al. Defect engineering on electrode materials for rechargeable batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(7): 1905923.
- [51] ZHAO T, LIU C, YI F, et al. Hollow N-doped carbon@O-vacancies NiCo_2O_4 nanocages with a built-in electric field as high-performance cathodes for hybrid supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 364: 137260.
- [52] LUO X, ZHOU Q, GUO M, et al. Multiple structural defects in poor-crystalline In-doped NiCo_2O_4 nanoneedles synergistically and remarkably enhance supercapacitive performance[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134220.
- [53] WEI S, WAN C, ZHANG L, et al. N-doped and oxygen vacancy-rich NiCo_2O_4 nanoglass for supercapacitor electrode[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132242.