

富氧空位花状 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 超级电容器电极材料的制备及性能

张晓华, 韩康杰, 甘欣雨, 官长伟, 赵新新, 闫晓燕

(太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 针对过渡金属氧化物导电性能差和电化学利用率低的问题, 优化设计了具有氧空位(Ov)的三元金属氧化物 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极材料。通过多金属协同调控和 NaBH_4 还原处理, 成功实现了材料形貌与电子结构的双重优化: 1) 独特的花状纳米片组装结构提供了丰富的电化学活性位点; 2) 引入的氧空位有效调节电子结构, 促进多价态金属离子的形成, 显著提升材料的导电性和电荷传输动力学。得益于这种协同优化, Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极展现出优异的储能性能, 比电容高达 $1509.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。组装的非对称超级电容器(Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ /活性炭)在 $750.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的功率密度下实现 $53.8 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, 并且经过 5000 次循环后仍能保持 $809.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容和 99% 的库伦效率。该研究为通过形貌设计和缺陷工程协同优化过渡金属氧化物储能性能提供了新思路。

关键词: 氧空位; 过渡金属氧化物; 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(2026)07-2445-13

网络出版时间: 2026-04-28



为实现“碳达峰、碳中和”目标, 发展高效储能技术至关重要。超级电容器凭借其高功率密度、快速充放电和长循环寿命等优势, 在新能源储能、电动汽车和智能电网等领域具有重要的应用价值^[1]。然而, 其较低的能量密度限制了进一步发展。过渡金属氧化物(如 RuO_2 、 MnO_2 等)因具有可逆法拉第反应、高理论比电容等特点, 成为提升超级电容器性能的关键材料^[2-3]。典型的单一组分过渡金属氧化物(如 Co_3O_4 ^[4]、 CoO ^[5]和 MnO_2 ^[6])制备简单、成本较低, 但其本征结构缺陷导致活性位点暴露不足、循环过程中结构退化严重, 显著降低了材料的倍率性能和循环稳定性, 限制了实际应用价值。为克服上述缺陷, 研究人员采用多金属氧化物结合的策略, 借助异质金属间的协同效应, 有效调控材料的晶格参数、电荷分布、反应路径以及形貌结构, 显著提升材料的电化学利用率和结构稳定性^[7-8]。在多金属氧化物体系中, 钴基氧化物具有丰富的可逆氧化还原对($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), 能提供较高的理论比电容, 显著增强材料的储能能力^[9]。引入 Ni 元素可与 Co_3O_4 形成 NiCo_2O_4 双金属氧化物, 这不仅能进一步增加氧化还原活性位点, 还能提升电子迁移率,

改善材料整体电导率和动力学性能^[5, 10]。 MnO_2 具有 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 多价态特性, 能在较宽的电位窗口内参与氧化还原反应; 同时, 还可以作为结构缓冲剂抑制体积膨胀, 提高循环稳定性^[6, 11]。 ZnO 能为其他组分提供机械支撑作用, 增强金属氧化物的电导率, 并激发额外活性位点, 如 ZnO/CoO 纳米片微球^[12]和 ZnO/GO 纳米颗粒结构^[13]。然而, 过渡金属氧化物存在本征导电性低、离子传输动力学缓慢以及循环稳定性差等问题, 严重制约了其在高性能超级电容器中的实际应用。氧空位作为一种重要的结构缺陷, 在提升电子导电性、调控能带结构和激发额外活性位点方面具有显著优势。最新研究表明, 在过渡金属氧化物中适量引入氧空位不仅可降低材料带隙, 还可增强金属-氧键的离域化程度, 进而加快赝电容反应动力学^[14]。Zhao 等^[10]通过 NaBH_4 还原法制备富氧空位的 NiCo_2O_4 纳米片, 使材料导电性和比电容显著提升; Bi 等^[15]采用水热-煅烧-还原三步法合成三维 ZnCo_2O_4 纳米团簇, 氧空位的引入使比电容提升近 2 倍。但是, 引入氧空位在改善电子结构的同时, 往往也可能破坏晶格完整性, 出现晶格塌陷或活性组分流失的问题。因此,

收稿日期: 2025-07-14。 修订日期: 2025-09-09。

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202403021221146)。

第一作者: 张晓华(1992—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-07-14. Revised date: 2025-09-09.

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

E-mail: xiaohuaz@tyust.edu.cn

构建多种金属组分与氧空位协同调控的纳米结构电极材料,可成为突破金属氧化物储能性能瓶颈的关键方法。

为此,本工作结合钴、锌、锰 3 种金属氧化物的优势,采用水热–退火– NaBH_4 还原处理法成功制备了富氧空位的花状 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极材料。 Co/Mn 多价态提供了丰富的氧化还原活性位点,而 Zn 掺杂优化了结构稳定性。此外,在 NaBH_4 还原过程中,电极材料中引入丰富的氧空位缺陷,显著改善了其导电性和氧化还原反应动力学。得到的富氧空位 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 作为超级电容器电极材料,展现出优异的电化学性能,在电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容高达 $1509.8\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。组装的非对称超级电容器在功率密度为 $750.0\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,能量密度达到 $53.8\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,第一性原理计算表明,氧空位通过降低带隙,促进电子传输及调控局域电子态,提升电化学反应活性。本工作不仅证实了多金属协同与缺陷工程的协同增效作用,更为设计新一代高性能储能材料提供了重要参考。

1 实验

1.1 原料

所用的六水合醋酸钴 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、一水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、盐酸(HCl)均购自国药集团化学试剂有限公司,四水合醋酸锰 $(\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,硼氢化钠(NaBH_4)和氢氧化钾(KOH)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。以上试剂均为分析纯且未经进一步纯化。所有水溶液均用自制去离子水配制。

1.2 材料的制备

1.2.1 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的制备 首先,将尺寸为 $2\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的泡沫镍在 3 mol/L HCl 溶液中超声 5 min ,以去除泡沫镍表面上的氧化层,随后用去离子水冲洗多次以去除残留的 HCl 。将 $3\text{ mmol/L Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1\text{ mmol/L Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5\text{ mmol/L MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.2\text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶解在 60 mL 去离子水中并形成均匀的溶液。随后,将上述溶液转移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜(100 mL)中,并将处理后的泡沫镍放入溶液中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行水热反应 6 h 。反应结束后,将生长在泡沫镍上的 Co-Zn-Mn 前驱体用去离子水冲洗并干燥。将干燥好的 Co-Zn-Mn 前驱体放置管式炉中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 在空气中煅烧 2 h ,得到 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ (基

于 Co 、 Zn 、 Mn 摩尔比 $3.0:1.0:0.5$ 命名)电极材料,其在镍泡沫上负载量为 $1.12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

为了进行比较,采用相同的方法分别制备了 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$ 。

1.2.2 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的制备 将煅烧处理后的 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 浸入到 NaBH_4 溶液中,使其反应 12 min 。随后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下干燥 2 h ,得到 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极材料,其在镍泡沫上负载量为 $1.02\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

为了进行比较,采用相同的方法分别制备了 $\text{Ov-Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Ov-Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$ 。

1.3 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,日本日立公司, S-4800 型)和透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社, JEM 2100F 型)对材料进行形貌表征。采用 X 射线衍射仪(XRD,日本株式会社理学, D/MAX-2500 型)对材料进行结构表征,测试过程中以 Cu 靶 K 射线为激发源,管电压和电流分别为 30 kV 和 20 mA , $\lambda=0.154\text{ nm}$,扫描速率为 $5\text{ }^\circ/\text{min}$,在 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 的扫描范围内进行实验。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技公司, K-Alpha X 型)分析材料化学成分及价态。采用电子顺磁共振光谱仪(EPR,德国布鲁克公司, EMXplus-6/1 型)和热重分析仪(TGA,德国耐驰公司, TG 209 F3 型)来表征氧空位存在。

1.4 电化学性能测试

将制备的电极材料($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$)直接用作工作电极,铂片为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 6 mol/L KOH 为电解液,使用上海辰华 CHI760E 型电化学工作站在 $0\sim 1.6\text{ V}$ 的电位窗口内以 $10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行循环伏安(CV)和恒电流充放电(GCD)测试。电化学阻抗谱(EIS)在法国 BioLogic SP-150 型电化学工作站上进行测试,频率范围为开路电位下 $0.1\text{ Hz}\sim 100.0\text{ kHz}$,交流振幅为 5 mV 。为了评估其实际应用,以 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 为正极,活性炭为负极, 6 mol/L KOH 溶液为电解质,聚丙烯纤维膜为隔膜,组装成非对称电容器。根据式(1)~式(3)分别来计算电极材料的比电容(C)、功率密度(E)和能量密度(P)^[16–17]:

$$C = \frac{2i_m \int V dt}{V^2 \Big|_{V_i}^{V_f}} \quad (1)$$

$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{7.2} \quad (2)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (3)$$

式中: $i_m = I/m$ 为电流密度, $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$; I 为放电电流, A ; m 为活性材料的质量, g ; Δt 为放电时间, s ; $V_1 \sim V_f$ 为放电的电位范围, V 。

1.5 理论模拟

采用密度泛函理论(DFT)进行理论分析。利用 VASP 程序包^[18]进行计算, 该程序包中电子波函数用平面波基组展开, 电子与离子间的相互作用使用投影缀加波(PAW)^[19]方法描述, 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)^[20]计算, 电子交换-相关相互作用使用自旋极化广义梯度近似 Perdew-Burke-Ernzerh 函数描述^[21]。晶格参数和原子位置完全放松, 平面波截断动能为 400 eV , 系统总能量的收敛标准为 10^{-5} eV 。布里渊区积分采用 $2 \times 2 \times 2$ k 点网格的 Monkhorst-Pack 方法^[22], 选取的平面波截止能量为 400 eV 。 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的晶胞含有 18 个 Co 原子、3 个 Mn 原子、6 个 Zn 原子和 30 个 O 原子。对于具有氧空位的 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 模型, 从单元胞中去掉 1 个 O 原子(O 空位的浓度为 $1/30$)用于带隙计算。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

图 1 为采用水热反应、退火和 NaBH_4 还原处理三步法在泡沫镍基底上生长 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 纳米花的示意图。通过 SEM 对合成材料的微观形貌和

结构进行了表征。对于二元金属氧化物, $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{O}_4$ (图 2a) 呈现出不规则的纳米片结构; 当不添加 Zn 元素时, $\text{Co}_3\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (图 2b) 显示出相互交联的纳米线网络结构; 而 $\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (图 2c) 也具有纳米片状结构, 但是相比于 $\text{Co}_3\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$, 其尺寸更大。由此可见, 3 种金属元素的添加对金属氧化物的形貌具有一定的调控作用。通过改变 Co 含量, 研究其对三元金属氧化物结构和性能的影响。图 2d~图 2f 是具有不同摩尔比的三元金属氧化物的微观形貌, 可见, 3 种材料均具有纳米片的形貌, 其中 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 纳米片的尺寸较大, 这种大尺寸的纳米片结构可以提供疏松的孔结构, 以暴露更多的氧化还原反应活性位点, 增强氧化还原反应动力学, 对提高电极材料的电化学性能起着重要作用^[23]。由图 2g~图 2i 可见, 经过 NaBH_4 还原处理以后的 3 种材料的微观形貌。而后将 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的微观形貌进一步通过 TEM 照片对比发现, $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ (图 3a) 和 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ (图 3b) 纳米片中均具有明显的多孔结构。这种结构特性可以为离子在传输过程中提供更多的孔道结构, 有效地保证离子在活性材料中的传输。经过 NaBH_4 溶液处理后的 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$, 孔结构明显增多。孔结构的增加促进了活性位点的暴露和电极/电解液的接触面积的增大, 有助于提升电荷存储性能, 实现高能量和高功率密度的能量存储^[24]。

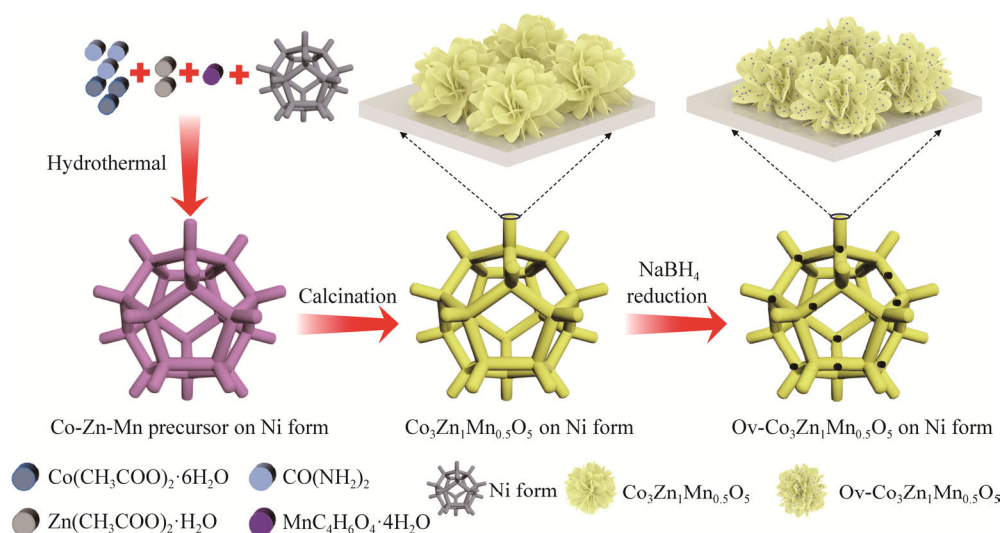


图 1 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 纳米花的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration for preparing Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ nanoflowers

$\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的高分辨率 TEM 照片(图 3c)显示出 0.202 nm 和 0.156 nm 的不同晶格间距, 分别

对应于立方 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的(400)晶面和 ZnCo_2O_4 的(511)晶面。由图 3d 可见, Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 中含

有丰富的原子级缺陷及其引发的无序晶格(红圈标注区域),这归因于 NaBH_4 处理后引入的氧空位。由图 3e 可见, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 中 Co、Zn、Mn 和 O 元素的均匀分布,其摩尔分数分别为 24.2%、9.2%、0.7%、65.9%,与初始设计投料比相比,Mn 元素的含量显著偏低,这可能是由于在水热反应条件下锰氧化物的形成能垒较高所致。由图 4a 可见,未经过 NaBH_4 溶液处理的 $\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$ 的 XRD 谱与图 4b 中相应的氧空位样品($\text{Ov-Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 、 Ov-Co_3

$\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$)的 XRD 谱基本一致。所有样品在 31° 、 37° 、 45° 、 59° 和 65° 附近均呈现特征衍射峰,分别对应于立方尖晶石相 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ ^[25] 和 ZnCo_2O_4 ^[26] 的 (220) (311) (400) (511) 和 (440) 晶面,表明氧空位样品中保留了 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 和 ZnCo_2O_4 的共存结构。值得注意的是, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 表现出更高的衍射峰强度和结晶度。热重分析(图 5a)表明, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 在 N_2 氛围中,经过 400°C 的热处理,质量损失明显高于在空气氛围中的,这一差异证实了氧空位的存在。

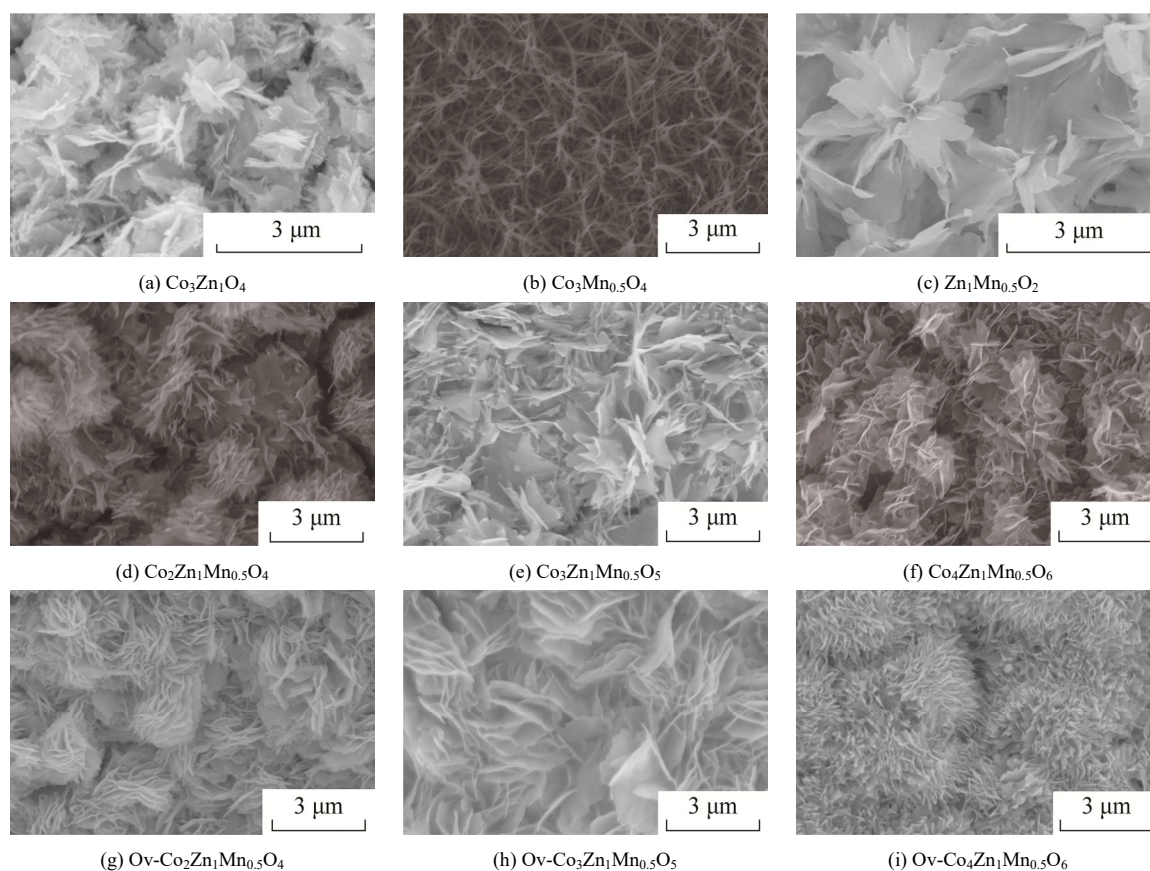


图2 所有样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of all samples

通过对样品 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 进行电子顺磁共振检测,检查样品中未成对电子。在电子顺磁共振波谱(图 5b)中,在 $g=2.005$ 处观察到一个对称峰,归属于氧空位中的未成对电子,其信号强度与氧空位的浓度呈正相关^[27]。相较于 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 EPR 信号较强,表明 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 中具有更高浓度的氧空位。

图 6a 对比了 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Co 2p XPS 峰。经 NaBH_4 还原处理后, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Co $2p_{1/2}$ (779.6 eV) 和 $2p_{3/2}$

(794.7 eV) 结合能相较于 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Co $2p_{1/2}$ (779.5 eV) 和 Co $2p_{3/2}$ (794.4 eV) 发生正向位移。这是由于高价态 Co^{3+} 部分获得电子还原为 Co^{2+} , 同时氧空位浓度增加,导致表面电子密度升高,从而引起结合能位移^[27–28]。图 6b 显示, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Mn $2p_{3/2}$ 谱可分为以 636.7 eV (Mn^{2+})、641.6 eV (Mn^{3+}) 和 643.7 eV (Mn^{4+}) 3 个特征峰。与 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 相比, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Mn 2p 峰略微向高结合能方向移动,并且 Mn^{3+} 的比例上升到 62.2%。这表明氧空位的引入促进了低价离子和中间价态离子

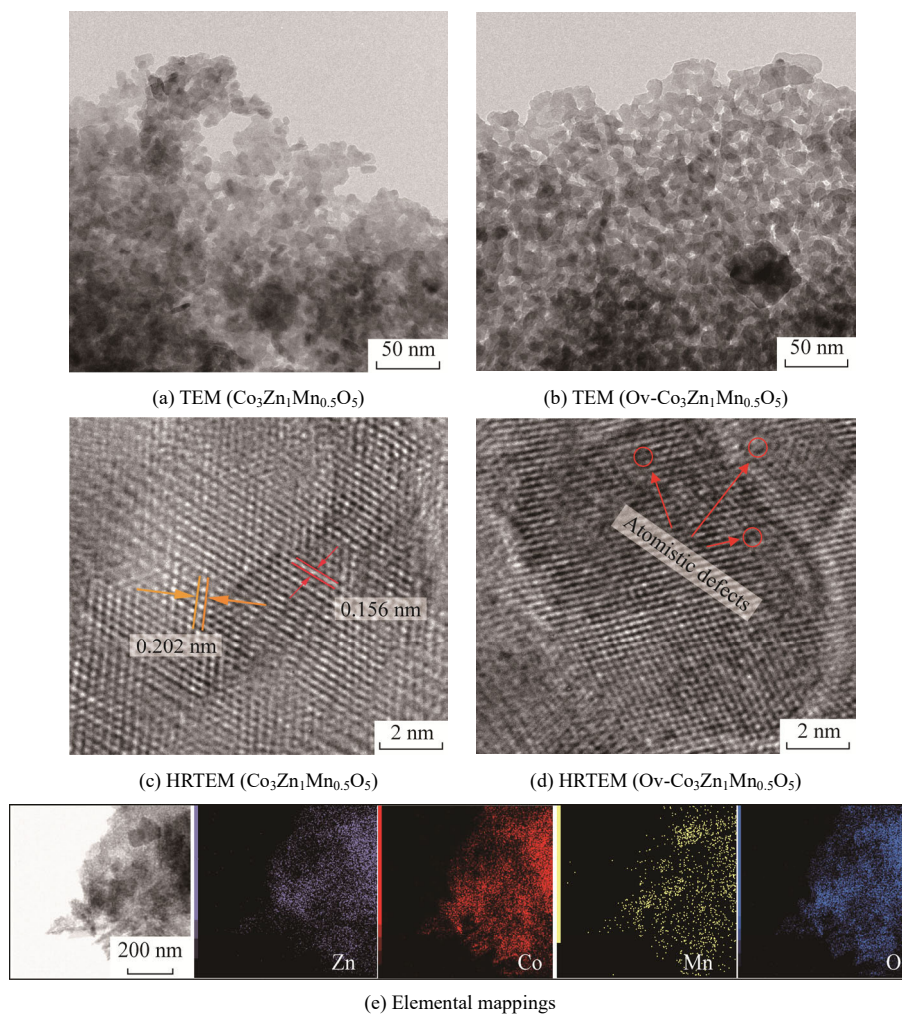


图 3 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 TEM 和高分辨 TEM 照片及 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的元素分布图
Fig. 3 TEM and HRTEM images of $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ and $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$, and element distribution map of $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$

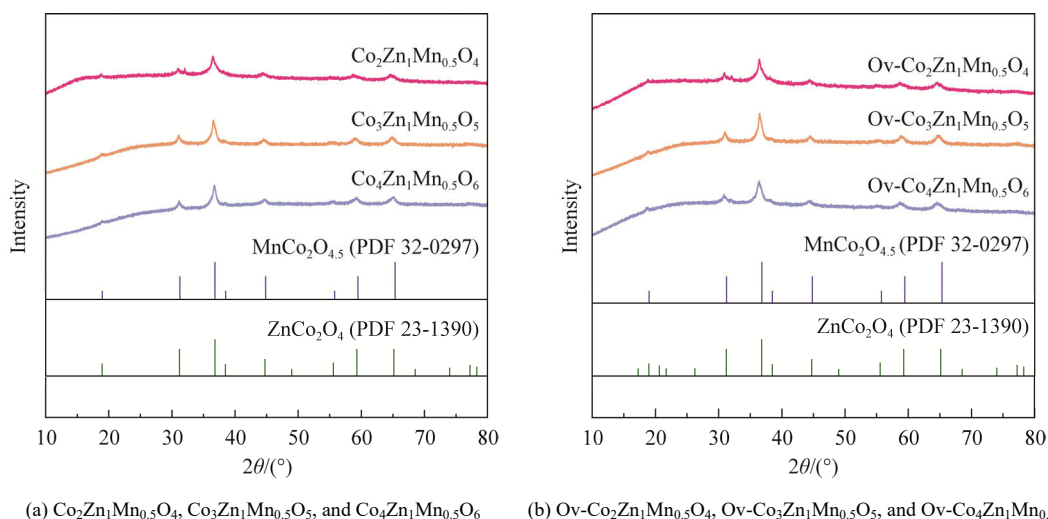


图 4 样品的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of samples

的形成^[28]。 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Zn 2p XPS 谱(图 6c) 中存在 2 个特征峰 Zn 2p_{1/2} (1043.5 eV)和 Zn 2p_{3/2} (1020.4 eV)^[29], 经 NaBH_4 还原处理后,

$\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 Zn 2p_{1/2} (1043.8 eV)和 Zn 2p_{3/2} (1020.7 eV)的峰相比较于 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 出现正位移, 结合能增大。图 6d 的 O 1s 谱进一步证实了材料中氧

空位的存在。 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 O 1s 光谱可分为 2 个特征峰分别为晶格氧(O_L)和氧空位(O_V)。与 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ (529.1 eV) 相比,

$\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ (529.4 eV) 的 O 1s 峰向更高的结合能移动, 且 530.1 eV 处的 O_V 峰面积增加, 表明氧空位含量增加^[30]。

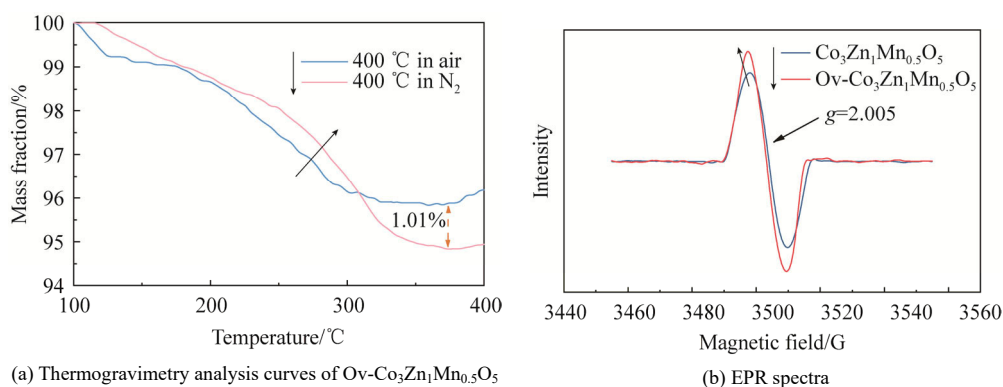


图 5 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的热重曲线和电子顺磁共振波谱
Fig. 5 Thermogravimetry analysis curves and EPR spectra of $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$

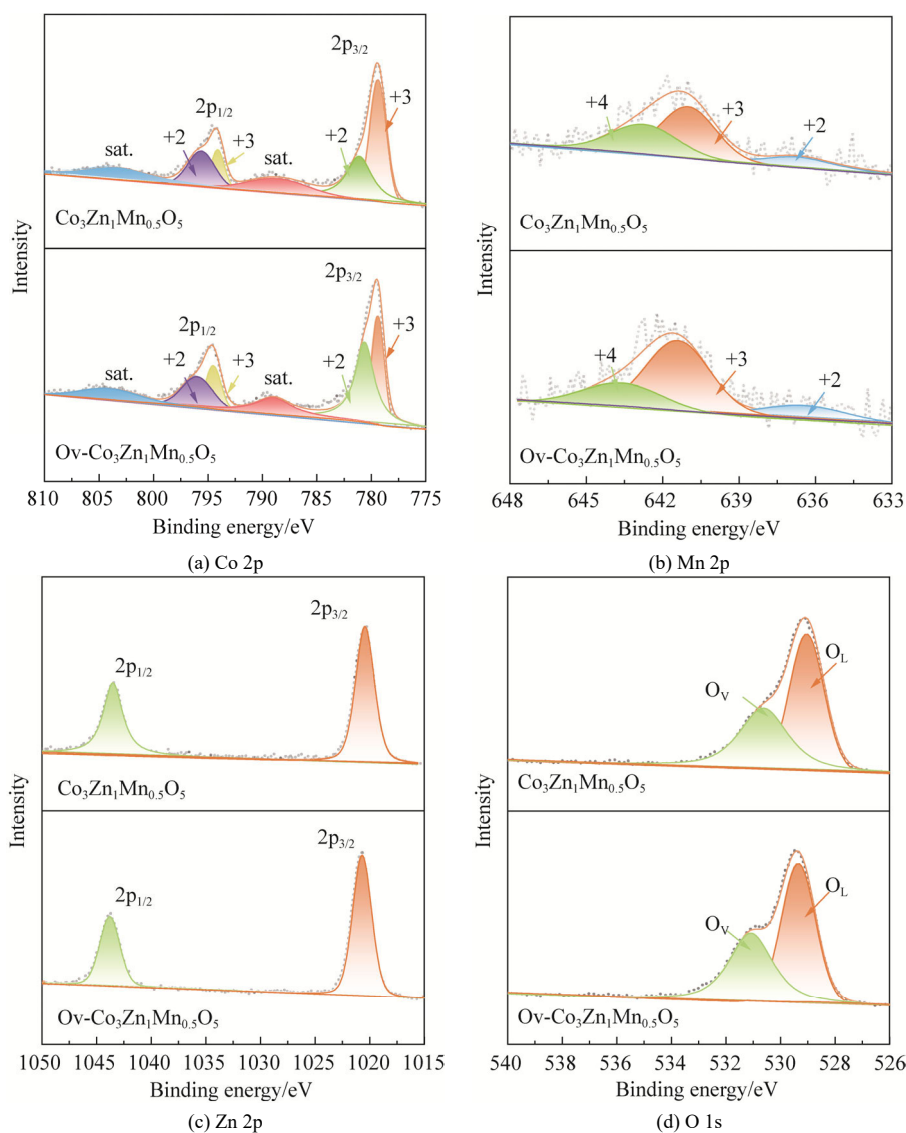


图 6 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 XPS 分峰拟合图
Fig. 6 XPS spectra of $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ and $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$

2.2 电化学性能分析

为研究 3 种金属元素和氧空位的存在对电极材料电化学性能的影响, 采用三电极体系测试其电化学性能。由图 7a 可见, 二元金属氧化物 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{Co}_3\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 和三元金属氧化物 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 在电压窗口为 $0\sim 0.5\text{ V}$, 扫描速率为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线表现出显著差异。二元氧化物对比显示, 含 Co 的 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 比 $\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有更大的 CV 曲线面积, 说明 Co 元素的存在对提升电极材料的电容量起到关键作用。三元氧化物 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 显示出最大的 CV 曲线面积, 表明 Co、Zn、Mn 三种金属元素的协同效应可显著增强材料的电容性能。为研究 Co 含量对三元金属氧化物电化学性能的影响, 在相同的条件下对 $\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$ 分别进行了电化学测试。由图 7b 可见, 在 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下, $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 表现出最大的 CV 曲线

积分面积, 证实其具有最优的比电容性能。这一现象说明 Co 含量存在最佳配比, 过量或不足均会影响电化学性能。进一步比较 NaBH_4 处理前后 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 CV 曲线(图 7c)发现, NaBH_4 处理后的 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ CV 面积显著提升, 这主要归因于氧空位诱导的多重效应。首先, 氧空位的存在促进了 Co^{2+} 和 Mn^{3+} 等低价态金属离子的形成, 增加了活性位点数量; 其次, 氧空位诱导的晶格缺陷显著降低了 OH^- 的插层能垒, 从而大幅提升了电极反应动力学性能^[31-33]。进一步研究 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 在不同扫描速率下 ($10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 的 CV 曲线(图 7d)发现, 即使在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高扫描速率下, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 CV 曲线仍保持原有的形状特征, 表明其具有优异的氧化还原可逆性和快速的电荷传输动力学。

通过研究 CV 曲线中峰值电流(i)和扫描速率(v)的关系($i_p=a\cdot v^b$), 进一步探索 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的

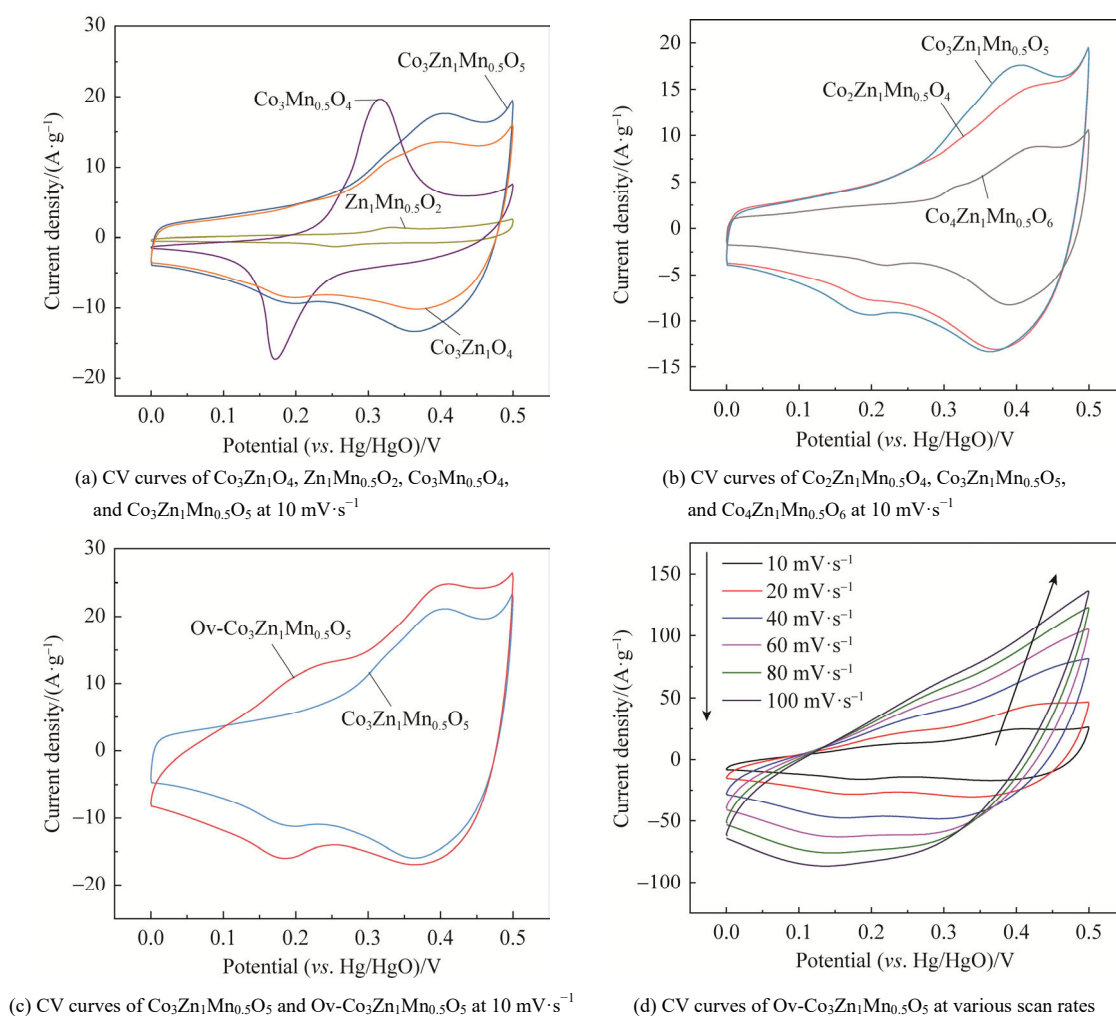
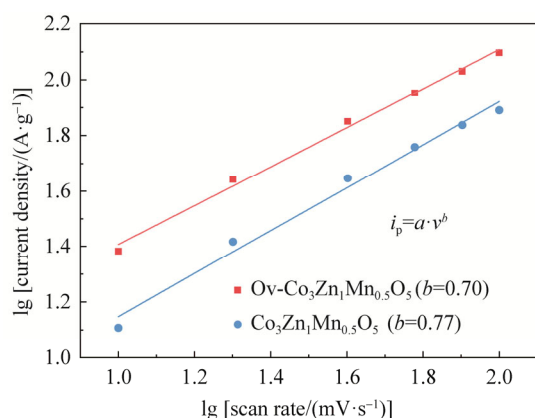


图 7 不同电极在 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线
Fig. 7 CV curves of different electrodes at $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and CV curves of $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ at various scan rates

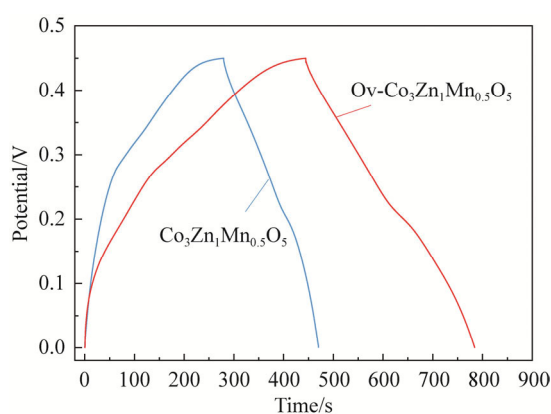
反应动力学。当 b 值为 0.5 时, 电化学反应受扩散控制的影响。当 b 值接近 1.0 时, 在电化学反应过程中赝电容反应占主导地位^[34]。如图 8a 所示, Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 和 Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 的 b 值分别为 0.70 和 0.77, 介于 0.5~1.0 之间, 表明赝电容和扩散过程在容量贡献中的协同作用。图 8b 对比了 Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 和 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 电极在 2 A·g⁻¹ 时的 GCD 曲线, 发现相同电流密度下, Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 具有更长的放电时间, 其比电容达到 1509.8 F·g⁻¹, 显著高于 Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 的比电容(848.5 F·g⁻¹)。这一性能提升主要归因于氧空位缺陷的双重作用: 一方面增加了材料表面的电化学活性位点数量, 另一方面通过调控电子态结构显著提高了材料的本征导电性。此外, 氧空位诱导产生的低价态 Co²⁺ 和 Mn³⁺ 能够增加反应动力学^[31]。图 8c 为 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 在不同电流密度下的 GCD 曲线。所有曲线均表现出良好的对称性和明显的充放电平台, 证实了材料具有优异的氧化还原可逆性。放电过程中出现的稳定电压平台以及平滑的电压

过渡区域, 主要来源于 Co²⁺/Co³⁺ 和 Mn²⁺/Mn³⁺ 氧化还原电对的法拉第反应贡献^[28–29]。此外, 材料在充电过程中启动电位极低, 表明其具有优异的导电性。图 8d 对比了 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 与其他样品的比电容性能。结果表明, 三金属协同效应与氧缺陷显著提升了其电化学性能: 在 2 A·g⁻¹ 电流密度下, Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 的比电容高达 1509.8 F·g⁻¹, 远超其他样品; 即使电流密度增至 20 A·g⁻¹, 仍能保持 809.1 F·g⁻¹ 的容量, 展现出优异的倍率性能。此外, 与表 1 中文献报道的其他电极材料的性能相比, 具有明显优势。

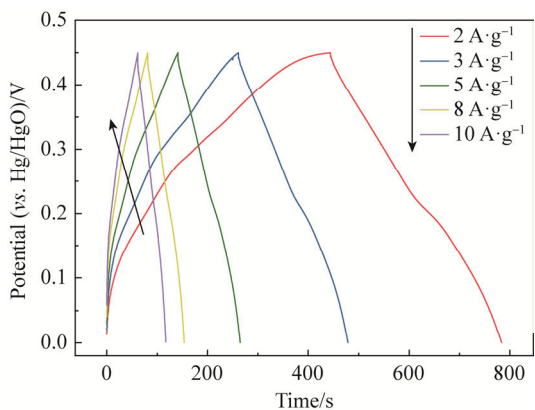
为了评估 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 电极材料的实际应用潜力, 以 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ 为正极, 活性炭(AC)为负极, 组装成 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅/AC 非对称超级电容器。图 9a 显示 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅/AC 在 0~1.6 V 电压窗口内, 不同扫描速率(10~100 mV·s⁻¹)下的 CV 曲线均保持稳定形状。随着扫描速率的增加, 氧化还原反应峰峰电流增加, 但没有出现明显的畸变现象, 表明 Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅/AC 具



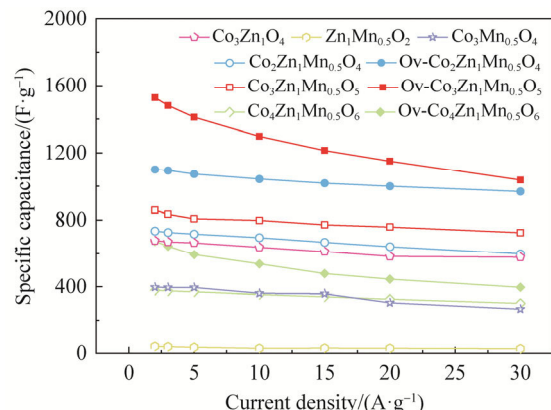
(a) Linear fitting of cathode peak current to scan rate of electrode



(b) GCD curves of Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ and Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ at 2 A·g⁻¹



(c) GCD curves of Ov-Co₃Zn₁Mn_{0.5}O₅ at different current densities



(d) Specific capacitances of all electrodes at different current densities

图 8 样品的电容贡献、GCD 曲线和比电容

Fig. 8 Capacitive contribution, GCD curves, and the specific capacitance of samples

表 1 Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 与其他材料电化学性能的对比Table 1 Comparison of the electrochemical performance between Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ and other materials

Sample	Electrolyte	Current density	Capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycle stability/%	Ref.
Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$	6 mol/L KOH	$2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	1509.8	76.4 (5000 cycles)	This work
P- $\text{Co}_{0.21}\text{Ni}_{0.79}\text{MoO}_4$	2 mol/L KOH	$0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	1127.5		[35]
P- $\text{Ni}_2\text{MnO}_4\text{-x@GO}$	2 mol/L KOH	$1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	1344.7	94.9 (10 000 cycles)	[36]
NiCo_2S_4	2 mol/L KOH	$1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	1154.0		[16]
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2 mol/L KOH	$5.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	1288.1	75.0 (3000 cycles)	[17]
$\text{MnO}_2/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$	1 mol/L KOH	$5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	869.6		[37]

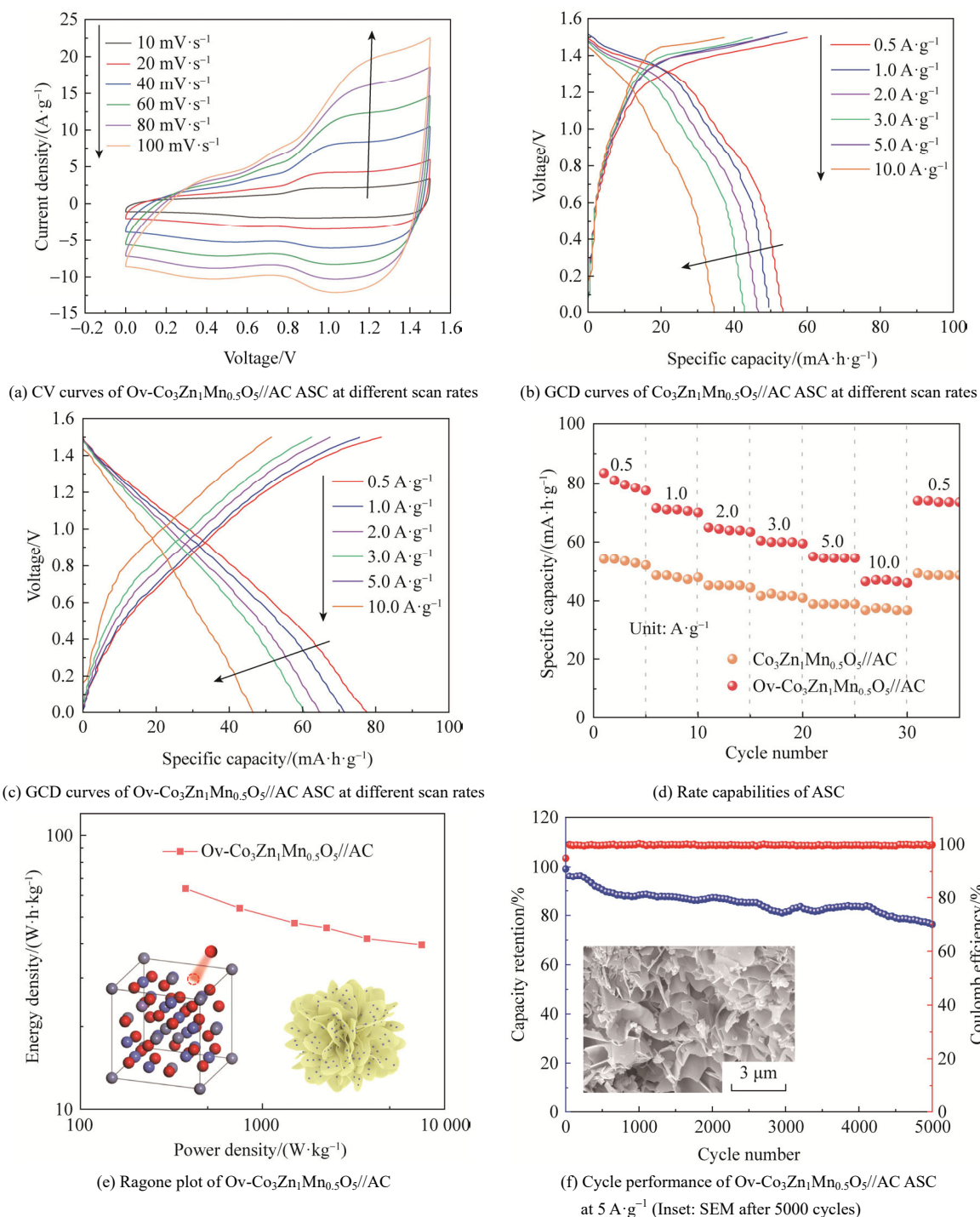


图 9 非对称超级电容器的电化学性能

Fig. 9 Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor (ASC)

有快速的电荷传输动力学。图 9b 和图 9c 分别是 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的 GCD 曲线, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 在高电流密度下表现出更高的容量保持率, 从 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的约 $77.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的约 $46 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率约 59%。由图 9d 可见, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5//\text{AC}$ 具有良好的倍率性能, 并且在不同电流密度下循环 30 次后, 当电流密度重新恢复到 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 比容量保持率达 90%。由图 9e 可见, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5//\text{AC}$ 的能量密度随着功率密度的增大而减小, 这符合典型的储能器件能量-功率特性关系。当功率密度为 $750.0 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5//\text{AC}$ 的能量密度达到 $53.8 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。图 9f 为 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5//\text{AC}$ 在电流密度为 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时循环 5000 次的循环寿命图。 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5//\text{AC}$ 的容量保持率随循环次数的增加缓慢降低, 这主要是由于电极材料中不可避免的电化学活性组分降解和部分不可逆氧化还原反应引起的, 循环后 SEM 照片(图 9f 中插图)观察到纳米片结构的部分崩塌也可以证明。但经过 5000 次循环后 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5//\text{AC}$ 的比电容为 $809.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 电容保持率为 76.4%, 库伦效率达 99%。优异的容量保持率以及库伦效率归因于 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$

中氧空位的引入提高了材料的电导率, 并且其诱导产生的低价或中价态的 Co^{2+} 和 Mn^{3+} 增强了反应动力学。

2.3 理论计算分析

为了更好地理解氧空位缺陷对 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 结构及其电化学性能的影响, 以 MnCo_2O_4 ^[25] 和 ZnCo_2O_4 ^[26, 38] 尖晶石结构为基础构建了 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的参考模型并进行了 DFT 计算来研究局部原子环境。图 10a 和图 10d 分别为 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 原子结构模型。由图 10b 可见, $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 属于 P 型半导体, 费米能级位于近价带内, 其禁带宽度为 0.098 eV 。而图 10e 中 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 的能带结构图显示, 在引入氧空位后, 产生了缺陷能级, 发生轨道杂化作用, 导致禁带消失, 降低电子从价带跃迁到导带的能垒, 电子跃迁变得更容易。根据图 10c 和图 10f 中的投影态密度图, 可能归因于部分 Co^{3+} 离子在氧空位产生时被还原为 Co^{2+} , 低价 Co^{2+} 与中间价态 Mn^{3+} 与 Zn^{2+} 产生的协同作用加速了氧化还原反应动力学, 电子在材料中的迁移率提高, 导致材料中的载流子浓度增加, 在单位时间内可以传输更多的电荷, 减小了材料的等效串联电阻从而提高了材料的电容^[24, 39]。

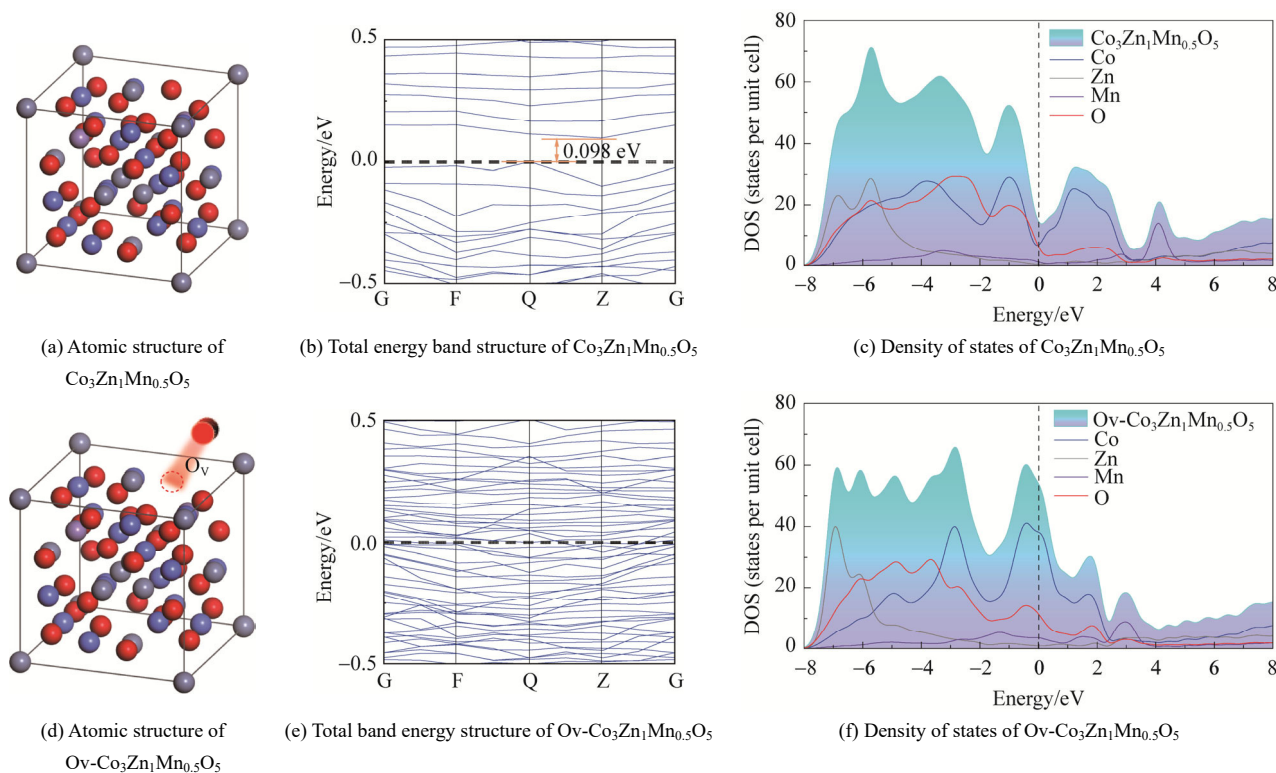


图 10 $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 和 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 原子结构、总能带结构和态密度

Fig. 10 Atomic structure, total energy band structure, and density of states of $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ and $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$

3 结论

采用水热-退火- NaBH_4 还原处理三步法成功合成了富氧空位的花状 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极材料。 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 作为电极材料具有以下优点: 1) 纳米片组装的花状 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 能够暴露丰富的活性位点, 增强氧化还原反应动力学; 2) 氧空位的引入不仅改变了电子态结构以提高电极材料的电导率, 而且能够诱导产生低价 Co^{2+} 与中间价态 Mn^{3+} 促进了氧化还原反应。电化学结果表明, 经过 NaBH_4 还原处理后的富氧空位 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ 电极在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容高达 $1509.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且具有良好的倍率性能。此外, 组装的 $\text{Ov-Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5/\text{AC}$ 非对称超级电容器在功率密度为 $750.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 具有 $53.8 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, 并且经过 5000 次循环后比容量为 $809.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率为 99%。该研究表明, 结合多种金属元素的协同作用以及氧空位掺杂的金属氧化物电极材料在电化学储能器件中具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] JIA D X, LI X D, GUO S D, et al. Research on the comprehensive benefit evaluation of electric vehicle technology promotion and application under the strategic background of "carbon peaking and carbon neutrality"[J]. *J Electr Eng Technol*, 2024, 19(3): 1153–1165.
- [2] MILLER J R, SIMON P. Electrochemical capacitors for energy management[J]. *Science*, 2008, 321(5889): 651–652.
- [3] BANERJEE S, MORDINA B, SINHA P, et al. Recent advancement of supercapacitors: A current era of supercapacitor devices through the development of electrical double layer, pseudo and their hybrid supercapacitor electrodes[J]. *J Energy Storage*, 2025, 108: 115075.
- [4] MAO X L, LIU H, XU J H, et al. Surface reconstruction of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ heterointerface enabling high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2024, 102: 114128.
- [5] ZHANG X. Synthesis of needle-like CoO nanowires decorated with electrospun carbon nanofibers for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(21): 1770.
- [6] TIAN X, WANG Q, YANG J Z, et al. Optimization design of MnO_2 -based fiber supercapacitors with diverse crystal structures[J]. *J Power Sources*, 2025, 632: 236377.
- [7] GUAN X H, WU H H, ZHANG J Q, et al. Designed synthesis of carbon-loaded partially vulcanized multi-metal hydroxide for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2025, 109: 115157.
- [8] WU G, MA Z Y, WU X J, et al. Interfacial polycrystalline oxides and hierarchical porous core-shell fibres for high energy-density electrochemical supercapacitors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(27): e202203765.
- [9] LIANG Y M, ZHU D H, CHAO S X, et al. Oxygen-vacancy europium-doped MnO_2 ultrathin nanosheets used as asymmetric supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2023, 60: 106673.
- [10] ZHAO Q Q, TAO K, HAN L. Oxygen vacancy-engineered ultrathin NiCo_2O_4 nanosheet arrays derived from MOFs as an advanced electrode for supercapacitors[J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(47): 17957–17961.
- [11] WU D, XIE X B, ZHANG Y P, et al. MnO_2 /carbon composites for supercapacitor: Synthesis and electrochemical performance[J]. *Front Mater*, 2020, 7: 2.
- [12] ZHOU H Y, FU W B, MUHAMMAD M, et al. Self-assembled microspheres composed of porous ZnO/CoO nanosheets for aqueous hybrid supercapacitors[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2019, 52(50): 505501.
- [13] BÜYÜKKÜRKÇÜ H, DURMUŞ A, ÇOLAK H, et al. Investigation of the performance and properties of ZnO/GO double-layer supercapacitor[J]. *J Phys Chem Solids*, 2024, 191: 111984.
- [14] 蒋超, 张晓华, 卢帅丞, 等. 氧空位增强金属氧化物的超级电容器储能性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1835–1846.
- [15] JIANG Chao, ZHANG Xiaohua, LU Shuaicheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1835–1846.
- [16] BI Y L, FAN H Q, HU C S, et al. Rational synthesis of 3D coral-like ZnCo_2O_4 nanoclusters with abundant oxygen vacancies for high-performance supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2024, 14(17): 11734–11745.
- [17] XIONG X H, WALLER G, DING D, et al. Controlled synthesis of NiCo_2S_4 nanostructured arrays on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors[J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 71–80.
- [18] XIONG X H, DING D, CHEN D C, et al. Three-dimensional ultrathin $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 154–161.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [20] SHI B X, NICHOLLS R J, YATES J R. Accurate and efficient structure factors in ultrasoft pseudopotential and projector augmented wave DFT[J]. *Phys Rev B*, 2023, 108(11): 115112.
- [21] AKBAR W, ELAHI I, NAZIR S. Development of ferromagnetism and formation energetics in 3d TM-doped SnO_2 : GGA and GGA + U calculations[J]. *J Magn Magn Mater*, 2020, 511: 166948.
- [22] SAINI K, NAIR A N, YADAV A, et al. Nickel-based single-molecule catalysts with synergistic geometric transition and magnetic field-assisted spin selection outperform RuO_2 for oxygen evolution[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(42): 2370175.
- [23] ZHENG X H, ZHENG J X. On the use of Monkhorst-Pack scheme to evaluate superconductivity and the issue of umklapp electron-phonon interactions[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25(18): 13049–13060.
- [24] BAO E H, REN X L, WANG Y, et al. Advanced hybrid supercapacitors assembled with CoNi LDH nanoflowers and nanosheets as high-performance cathode materials[J]. *J Energy Storage*, 2024, 82: 110535.
- [25] YAN D, WANG W, LUO X, et al. NiCo_2O_4 with oxygen vacancies as better performance electrode material for supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 864–872.
- [26] LI W Y, XU K B, SONG G S, et al. Facile synthesis of porous MnCo_2O_4 hierarchical architectures for high-rate supercapacitors[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(12): 2335–2339.
- [27] CHEN H Y, WANG J P, HAN X R, et al. Facile synthesis of mesoporous ZnCo_2O_4 hierarchical microspheres and their excellent supercapacitor performance[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(7): 8577–8584.
- [28] TAN H, LIU Z H, CHAO D L, et al. Partial nitridation-induced

- electrochemistry enhancement of ternary oxide nanosheets for fiber energy storage device[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(21): 1800685.
- [28] MA T Y, ZHENG Y, DAI S, et al. Mesoporous MnCo_2O_4 with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(23): 8676–8682.
- [29] NIU H, YANG X, JIANG H, et al. Hierarchical core-shell heterostructure of porous carbon nanofiber@ ZnCo_2O_4 nanoneedle arrays: Advanced binder-free electrodes for all-solid-state supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(47): 24082–24094.
- [30] HUANG L N, HUANG S L, YANG Z Y, et al. *In-situ* conversion of $\text{ZnO}/\text{Ni}_3\text{ZnCo}_0.7/\text{CNT}$ composite from NiZn bimetallic MOF precursor with enhanced electromagnetic property[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(8): 600.
- [31] MAHMOUD G A. Accelerated discovery of new catalysts for oxygen evolution reaction[D]. Nanyang Technological University, 2023.
- [32] YUAN D, DOU X Y, WANG S N, et al. Defect activation of atomically thin electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2023, 4(7): 101471.
- [33] RUIZ PUIGDOLLERS A, SCHLEXER P, TOSONI S, et al. Increasing oxide reducibility: The role of metal/oxide interfaces in the formation of oxygen vacancies[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(10): 6493–6513.
- [34] WANG Q, QIN B, LI H X, et al. Honeycomb-like carbon with tunable pore size from bio-oil for supercapacitor[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 309: 110551.
- [35] XING T, OUYANG Y H, CHEN Y L, et al. P-doped ternary transition metal oxide as electrode material of asymmetric supercapacitor[J]. *J Energy Storage*, 2020, 28: 101248.
- [36] ZHANG X H, GAN X Y, WANG T D, et al. P-induced oxygen-deficient $\text{P-Ni}_2\text{MnO}_{4-x}/\text{rGO}$ with enhanced energy density for supercapacitor[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 937: 168321.
- [37] JOYSI M G, SENTHIL S, JENNIFER J S, et al. Exploring ternary metal oxides $\text{MnO}_2/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ composites for supercapacitor applications[J]. *Results Chem*, 2024, 10: 101682.
- [38] THOKA S, TONG Z Z, JENA A, et al. High-performance Na-CO_2 batteries with $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ as the cathode catalyst[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(45): 23974–23982.
- [39] TANG Y Q, SHEN H M, CHENG J Q, et al. Fabrication of oxygen-vacancy abundant NiMn -layered double hydroxides for ultrahigh capacity supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(11): 1908223.

作者贡献声明:

张晓华: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文

韩康杰: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写

甘欣雨: 完善论文框架, 修订论文

宫长伟: 模拟测试、参与数据分析

赵新新: 绘制图表与论文修改

闫晓燕: 论文修改

Oxygen Vacancy-Engineered $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ Nanoflowers for Supercapacitor Applications

ZHANG Xiaohua, HAN Kangjie, GAN Xinyu, GONG Changwei, ZHAO Xinxin, YAN Xiaoyan

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Extended Abstract

Introduction Achieving the “carbon peaking and carbon neutrality” targets requires efficient energy storage technologies. Supercapacitors with the high power density, rapid charge-discharge, and long cycle life show a great potential in renewable energy, electric vehicles, and smart grids. However, their low energy density limits wider applications. Transition metal oxides such as RuO_2 and MnO_2 are promising electrode materials due to their reversible faradaic reactions and high theoretical capacitance. Single-component oxides suffer from insufficient active sites and structural degradation, impairing rate capability and stability. Multi-metal oxide strategies leverage synergistic effects to optimize lattice, charge distribution, morphology, and performance. Cobalt-based oxides provide abundant $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox pairs, manganese adds multiple valence states and structural buffering, while zinc enhances conductivity and stability. Nevertheless, low conductivity and poor kinetics persist. Oxygen vacancies improve conductivity, tune band structure, and create active sites *via* reducing bandgap and accelerating kinetics. In this work, oxygen-vacancy-rich Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ nanoflowers were synthesized *via* hydrothermal-annealing- NaBH_4 reduction and multi-metal synergy and defect engineering to optimize morphology and electronic structure. This approach could validate the synergistic benefits and offer a strategy for high-performance transition metal oxide supercapacitor electrodes.

Methods All chemicals were of analytical grade and used as received. Nickel foam substrates ($2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) were pretreated in HCl solution of 3 mol/L under ultrasonication for 5 min to remove surface oxides and thoroughly rinsed with deionized water. For the synthesis of $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$, stoichiometric amounts of $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol), and urea (0.2 g) were dissolved in deionized water of 60 mL to form a homogeneous precursor solution. The solution together with the pretreated nickel foam was sealed in a 100 mL Teflon-lined autoclave and maintained at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h. After natural cooling, the nickel foam-supported precursor was washed, dried, and subsequently annealed in air at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, yielding $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ with a mass loading of $1.12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. For comparison, binary and other ternary oxides (*i.e.*, $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{O}_4$, $\text{Co}_3\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$, and $\text{Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$) were prepared under the same conditions above. Oxygen vacancies were introduced *via* immersing the annealed $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ in NaBH_4 solution for 12 min, followed by vacuum drying at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h to obtain Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ (a mass loading of $1.02\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Comparative samples Ov- $\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ and Ov- $\text{Co}_4\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_6$

were also prepared.

The morphology was determined by field-emission scanning electron microscopy (S-4800, Hitachi Co., Japan) and transmission electron microscopy (JEM-2100F, JEOL Co., Japan). The crystal structure was identified by X-ray diffraction (D/MAX-2500, Rigaku Co., Japan, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154156 \text{ nm}$). The surface chemical states and valence distributions were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (K-Alpha, Thermo Co., USA). The oxygen vacancy concentration was quantified by electron paramagnetic resonance (EMXplus, Bruker Co., Germany) and thermogravimetric analysis (TG 209 F3 Netzsch Co., Germany). The electrochemical measurements were conducted in a three-electrode configuration with 6 mol/L KOH electrolyte using a CHI760e workstation. The cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge within 0–0.5 V at different scan rates of 10–100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and various current densities were determined. The electrochemical impedance spectroscopy was performed on a BioLogic SP-150 workstation. The density functional theory calculations were carried out by a software named Materials Studio package using the projector-augmented wave method.

Results and discussion The three-step hydrothermal-annealing- NaBH_4 reduction process yields uniform flower-like Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ nanoflowers directly grown on nickel foam. The SEM images reveal that the binary oxides display irregular nanosheets or nanowires, whereas the ternary $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ forms large-sized nanosheets assembled into a loose porous flower-like morphology that provides abundant redox active sites. After NaBH_4 treatment, the overall morphology is preserved, while porosity is markedly increased. The TEM images confirm the porous nanosheet structure in the both samples, with $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ exhibiting more mesopores and atomic-level defects evidenced by disordered lattice fringes. The HRTEM images display lattice spacings of 0.202 nm and 0.156 nm, corresponding to the plane (400) of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ and the plane (511) of ZnCo_2O_4 . The EDS mapping shows a homogeneous distribution of elements Co, Zn, Mn and O, and Mn content is lower than the nominal ratio. The XRD patterns confirm the coexistence of cubic spinel $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ and ZnCo_2O_4 phases in all the samples, and Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ shows a higher crystallinity. The TGA and EPR unambiguously verify abundant oxygen vacancies. The XPS analysis reveals positive shifts in Co 2p, Mn 2p, Zn 2p, and O 1s binding energies after reduction, accompanied by increased proportions of low-valence Co^{2+} , Mn^{3+} , and a larger O_V peak area, confirming mixed-valence states and defect formation. The results of electrochemical tests demonstrate clear synergistic effects. The CV curves at 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ exhibit the largest integrated area for the ternary composition. The oxygen-vacancy introduction further enlarges the area due to more active sites and lowered OH^- intercalation barrier. The b -values of 0.70 and 0.77 indicate combined diffusion and pseudocapacitive contributions. The GCD measurements deliver an ultrahigh specific capacitance of 1509.8 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ at 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ and retain 809.1 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ at 20 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, demonstrating an excellent rate capability. The assembled Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ //AC asymmetric supercapacitor maintains stable CV shapes up to 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ within a 1.6 V window, achieves a high energy density of 53.8 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ at 750 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$, and retains 76.4% capacitance after 5000 cycles with the Coulombic efficiency of 99%. The DFT calculations reveal that oxygen vacancies eliminate the original 0.098 eV bandgap, introduce mid-gap defect states, increase carrier concentration and facilitate electron hopping between low-valence Co^{2+} and Mn^{3+} sites, thereby significantly enhancing conductivity and redox kinetics.

Conclusions The flower-like Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ with rich oxygen vacancies was successfully synthesized by a facile hydrothermal-annealing- NaBH_4 reduction method. The unique nanosheets-assembled nanoflower structure could expose abundant active sites and enhance redox kinetics. The introduction of oxygen vacancies regulated the electronic structure, improved conductivity, and induced low-valence Co^{2+} and intermediate Mn^{3+} to promote redox reactions. The Ov- $\text{Co}_3\text{Zn}_1\text{Mn}_{0.5}\text{O}_5$ electrode delivered a high specific capacitance of 1509.8 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ at 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ with the excellent rate performance. The assembled asymmetric supercapacitor achieved 53.8 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ energy density at 750 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ and retained 76.4% of its initial capacitance after 5000 cycles with the Coulombic efficiency of 99%. This work could demonstrate the synergistic optimization of multi-metal composition and oxygen vacancy engineering for advanced transition metal oxide electrodes in supercapacitors.

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