

引文格式:杨皓,孔德昊,吴莉莉,等. 泡沫镍负载 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米片电极材料的制备及电化学性能研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(4): 114–124.

Yang Hao, Kong Dehao, Wu Lili, et al. Preparation and electrochemical performance of foam nickel-supported $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ nanosheet electrode materials[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(4): 114–124.

泡沫镍负载 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米片电极材料的制备及电化学性能研究

杨 皓¹, 孔德昊², 吴莉莉¹, 李重阳¹

(1. 重庆工业职业技术大学 机械工程学院, 重庆 401120;

2. 昆明理工大学 民航与航空学院, 云南 昆明 650031)

[摘 要] 随着可再生能源与便携式电子设备的快速发展,开发兼具高能量密度、高功率密度和长循环寿命的新型储能材料,是突破当前储能技术瓶颈的关键所在。针对单一 ZnCo_2O_4 电极材料电子电导率低、循环稳定性不足等问题,本研究通过引入 V_2O_5 构建异质结构,采用两步水热法-原位生长工艺,成功在泡沫镍基底上构建了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 异质结构纳米片阵列,并对其进行了系统电化学测试和循环稳定性测试,得出以下主要结论。该复合材料呈现双氧化还原峰,储能机制分析b值达0.82~0.84,表明其以表面电容行为为主导的混合储能机制,电荷转移电阻低至0.80 Ω ,展现出优异的反应动力学特性;该复合材料在1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量达850 $\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$,在10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 高倍率电流密度下容量保持率为70.6%,在5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环1 000次后容量保持率高达91.7%,能量密度保持率为89.6%,综合电化学性能显著优于纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 电极;此材料的紧密异质界面属于无粘结剂原位生长构建,优化了电子传输路径并缩短了离子扩散距离,协同实现了高比容量、优异倍率性能和长循环稳定性的统一,为高性能超级电容器电极材料的开发提供了新思路;长期循环稳定性测试结果表明,在5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环1 000次后, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的比容量从初始的720.0 $\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$ 稳定保持在660.0 $\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率高达91.7%,另外能量密度保持率为89.6%,功率密度保持率高达97.8%,显著优于纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 电极。本研究制备的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料不仅能够提供高初始容量,而且在长期循环中容量衰减慢、反应可逆性佳、性能稳定,具有较好的市场应用潜力;后期研究还需对此材料的微观形貌、元素分布及循环后结构演变进行表征分析,进一步揭示异质界面的精细结构与稳定性机制。

[关键词] 储能材料; $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$; 两步水热-原位生长工艺; 紧密异质界面; 无粘结剂原位生长策略; 纳米片; 电化学性能; 超级电容器

[中图分类号] TB333; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)04-0114-11

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.04.012

0 引言

随着全球能源结构转型的加速与便携式电子

设备、电动汽车的蓬勃发展,开发高效、稳定且环保的储能系统已成为当今材料科学与电化学领域的研究前沿^[1,2]。超级电容器,因其功率密度高、充放电速度快、循环寿命长等突出优点,在填补传统电池与静电电容器之间的性能空白方面扮演着不可替代的角色^[3]。然而,其相对较低的能量密度限制了其更广泛的应用。在众多电极材料中,过渡金属氧化物因其丰富的氧化还原反应与较高的理论比容量而备受瞩目。尖晶石型钴氧化物(ZnCo_2O_4)

[收稿日期] 2026-04-20 [修订日期] 2026-05-30

[录用日期] 2026-05-31 [出版日期] 2026-08-01

[第一作者] 杨皓(1989—),男(汉族),重庆人,硕士,讲师/工程师,研究方向为金属材料。

[通信作者] 孔德昊(1986—),男(汉族),河南安阳人,博士,硕士,副教授,研究方向为金属材料。

[基金项目] 重庆市教育委员会科学技术项目(KJQN202303235)。

作为一种典型的二元金属氧化物,其结合了钴氧化物高电化学活性与锌氧化物优异结构稳定性的优点,展现出比单一钴氧化物更高的导电性和更丰富的反应位点,被认为是极具潜力的法拉第电极材料^[4,5]。然而,单一的 ZnCo_2O_4 在实际应用中仍面临本征电子电导率有限、在反复深度充放电过程中体积变化显著等问题,导致循环稳定性下降^[6]。

现阶段,张跃忠等^[7]针对工业含油废水排放量大的现状,提出一种在304不锈钢网表面采用水热-退火制备 ZnCo_2O_4 纳米针阵列的超亲水-水下超疏油分离膜。结果表明,该膜对油-水混合物和水包油乳液的分离效率分别达99.8%和99.5%,通量高达 $6\,114\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $322\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,连续循环30次后效率仍保持99.8%以上。代璞等^[8]针对工业 Ni/ZnO 脱硫剂的脱硫深度不足、再生效率低的现状,提出一种共沉淀-浸渍法构筑 $\text{Ni}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$ 复合金属氧化物脱硫剂的思路。结果表明,当 $n(\text{Zn}):n(\text{Co})=1:1$ 时,在 300°C 、氢压3 Pa、 H_2 /油体积比为300的条件下脱硫率达100%,且六次循环再生后活性仍保持77%以上。徐嵩林等^[9]针对单一 ZnCo_2O_4 电极材料导电性差、循环稳定性不足的现状,提出一种在泡沫镍表面水热构建核壳结构 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoWO}_4$ 纳米复合电极的策略,结果表明,该复合材料呈纳米针-片互包形貌,比容量提升至 41.93 mAh/g 、充放电时间延长至1 021 s,电荷转移阻抗最小,电化学性能显著优于单晶材料。Arulprash G等^[10]针对 ZnCo_2O_4 电催化剂合成方法影响其析氧反应活性的现状,提出通过溶液燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法三种不同合成途径来调控 ZnCo_2O_4 的形貌和活性位点。结果表明溶液燃烧法合成的 ZnCo_2O_4 表现出最高的析氧反应活性,在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下具有330 mV的低过电位,其过电位低于对比文献报道的 ZnCo_2O_4 。杨恩东等^[11]针对超级电容器能量密度低、倍率性能与循环稳定性不足的现状,提出一种 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-ZnO}@C@\text{CoS}$ 分级核壳复合材料制备方法。其先溶剂热-煅烧在泡沫镍上生长碳包覆 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 微球,再电化学沉积 CoS 纳米片构筑三维开放网络。结果表明,该电极在 $1.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容高达 $1\,944\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 高倍率下仍保持 $1\,664\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,且10 000次循环后容量保持率75%。此外吴志辉等^[12]以 ZnCo-MOF-74 为自牺牲模板、经 400°C 低温煅烧衍生出纳米球 $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 的双金属氧化物制备策

略。结果表明:当 $n(\text{Zn}):n(\text{Co})=1:1$ 时,所得材料在三电极体系中 $1.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容高达 $1\,047.8\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $10.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下循环2 000次后容量保持率81.3%。

上述研究虽取得了较好的结果,但单一的 ZnCo_2O_4 在实际应用中仍面临本征电子电导率有限、反复深度充放电过程中体积变化显著导致循环稳定性下降等问题^[13,14]。为克服上述局限,本研究引入五氧化二钒(V_2O_5)作为复合相。 V_2O_5 具有层状晶体结构、较高的理论比容量和良好的离子嵌入/脱出能力,其与 ZnCo_2O_4 构建异质结构后,可在界面处形成内置电场,优化电子结构,从而显著提升材料的本征电子电导率;同时, V_2O_5 的层状特征有助于拓宽离子扩散通道,缩短氢氧根离子在活性材料中的传输路径,改善离子迁移动力学。基于此,本研究提出一种两步水热-原位生长方法,即在三维多孔泡沫镍基底上直接构筑 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 异质结构纳米片阵列,避免了非活性粘结剂的使用,以此确保优异的电子传输路径和结构稳定性。

1 实验介绍

1.1 试剂和仪器

本研究所用到的主要试剂具体信息见表1,所用到的主要设备和仪器具体信息见表2。

1.2 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米片复合材料的制备

研究采用两步水热-原位生长工艺在三维多孔的泡沫镍(Nickel Foam, NF)基底上原位生长 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 异质结构纳米片阵列^[15,16]。

1) 两步水热处理。首先制备 ZnCo_2O_4 纳米片前驱体。将 1.5 mmol 硝酸锌、 3.0 mmol 氯化钴和 9.0 mmol 尿素溶解于 60 mL 去离子水中,在磁力搅拌器中持续搅拌30 min,直至形成均匀的粉红色透明溶液;将一块大小约为 $1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的泡沫镍依次置于 3 mol/L 盐酸、无水乙醇和去离子水中各超声清洗15 min,以除去表面的氧化物和油污,再置于 60°C 鼓风干燥箱中烘干备用;将清洗后的泡沫镍倾斜放置于 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,然后将配制好的 ZnCo_2O_4 纳米片前驱体溶液倒入其中,使泡沫镍完全浸没;密封后,将反应釜置于鼓风干燥箱中,在 120°C 下反应6 h;反应结束后,自然冷却至室温;取出覆盖有淡粉色产物的泡沫镍,用去离子水和无水乙醇交替洗涤数次,以去除残留的反应

表1 实验主要化学试剂

Table 1 Main chemical reagents used in the experiment

试剂名称	化学式	规格	生产厂家
硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯 (AR)	阿拉丁
氯化钴	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯 (AR)	阿拉丁
偏钒酸铵	NH_4VO_3	分析纯 (AR)	阿拉丁
尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	分析纯 (AR)	阿拉丁
氟化铵	NH_4F	分析纯 (AR)	阿拉丁
去离子水	H_2O	电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$	阿拉丁
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯 (AR)	阿拉丁
N-甲基吡咯烷酮	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	电池级	阿拉丁
聚偏氟乙烯	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)$	电池级	阿拉丁
导电炭黑	C	电池级 (Super P)	阿拉丁
泡沫镍	Ni	厚度 1.0 mm, 面密度 320 ~ 350 g/m ²	益阳市菲美特新材料有限公司
氢氧化钾	KOH	分析纯(AR)	阿拉丁
Hg/HgO 参比电极	/	/	赛默飞世尔
铂片对电极	Pt	/	上海又丰合金材料有限公司

表2 实验主要仪器和设备

Table 2 Main instruments and equipment used in the experiment

仪器(设备)名称	推荐/常见型号示例	生产厂家
电子分析天平	ME204E/02	梅特勒-托利多
聚四氟乙烯内衬高压反应釜	100 mL, 不锈钢套	贝加尔科技
鼓风干燥箱	DHG-9070A	冠森生物
箱式马弗炉	KSL-1100X	东莞市力显仪器科技有限公司
超声波清洗机	KQ-300DE	天实中美
磁力搅拌器	HJ-6A	上海凌科实业发展有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海合恒仪器设备有限公司
手动扣式电池切片机	MSK-T-10	江阴市飞盛机械有限公司
粉末压片机	FY-30	江西维克多国际矿业装备有限公司
电化学工作站	CHI660E	瑞士万通
蓝电电池测试系统	CT2001A	武汉蓝电电子股份有限公司

物和副产物^[17,18];最后,将样品置于60℃鼓风干燥箱中干燥12 h,得到生长在泡沫镍上的Zn-Co层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)前驱体。

在获得的Zn-Co LDH/泡沫镍基础上,通过第二次水热反应负载 V_2O_5 纳米片,构建异质结构。将2.0 mmol 偏钒酸铵溶解于40 mL去离子水中,在60℃水浴中搅拌至完全溶解,得到浅黄色透明溶液。将Zn-Co LDH/泡沫镍作为基底,将其放入新的反应釜内衬中,将配制好的钒源溶液倒入,确保基底浸

没。密封反应釜,在160℃下反应10 h。反应完成后,自然冷却至室温,取出样品,并用去离子水洗涤干净。在60℃下干燥后,获得生长在泡沫镍基底上的Zn-Co LDH/ VO_x 复合前驱体。

2)原位生长。将上述干燥后的Zn-Co LDH/ VO_x 复合前驱体置于箱式马弗炉中进行退火处理,以实现前驱体的完全转化和结晶。在空气气氛下,以2℃/min的升温速率加热至350℃,并在此温度下保温2 h。随后,继续以相同的升温速率加热至目标温度400℃,保温2 h。退火结束后,关闭马弗炉电源,

让样品随炉自然冷却至室温^[19,20]。经热处理后, Zn-Co LDH前驱体转化为尖晶石结构的 ZnCo_2O_4 , 而无定形的 $\text{VOx} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 转化为正交晶系的 V_2O_5 , 最终

得到生长在泡沫镍上的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米片复合材料, 其扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)示意如图1所示。

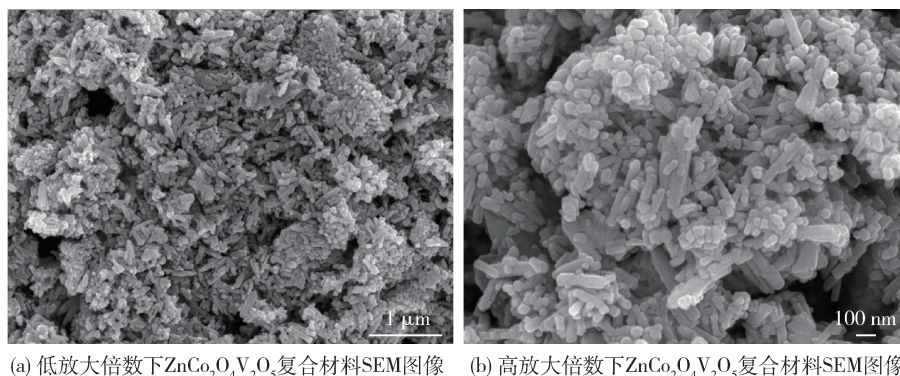


图1 不同放大倍数下 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米片复合材料SEM对比

Fig. 1 SEM comparison of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ nanosheet composites with different magnification factors

图1中, 低倍图像显示出 ZnCo_2O_4 由大量纳米片交错堆叠形成均匀的多孔微观结构, 高倍图像进一步揭示了这些纳米片表面光滑且边缘清晰, 呈现出良好的二维片状形貌。获得纳米片复合材料后, 在相同的条件下进行第二次水热反应, 直接将 Zn-Co LDH前驱体在 400°C 退火2 h, 制备纯 ZnCo_2O_4 纳米片电极。采用同样制备方法, 在空白泡沫镍上直接水热并退火制备 V_2O_5 纳米片电极, 以此用作对比样。

1.3 电极制备与电池组装

本研究采用标准三电极体系, 在1 M KOH碱性电解液中进行电化学测试。工作电极的制备分为两种方式: 对于原位生长在泡沫镍上的样品, 直接使用; 对于需要刮取下来的粉末样品, 通过涂覆法制备。

针对原位生长电极, 将上述研究中制备好的、生长有活性物质的泡沫镍作为工作电极。使用扣式电池切片机将其裁剪成直径约为10 mm的圆片, 并在分析天平上精确称重。随后, 在粉末压片机上以10 MPa的压力压片10 s, 以增强活性材料与泡沫镍基底之间的电接触。该电极片无需额外添加导电剂和粘结剂, 可直接用于测试。

针对粉末涂覆电极, 首先将上述研究中制备的材料分别从泡沫镍基底上小心刮下, 并研磨成细粉。其次将活性物质、导电炭黑和粘结剂聚偏氟乙烯按质量比80:15:5置于研钵中, 逐滴加入N-甲基吡咯烷酮溶剂, 持续研磨30 min以上, 直至形成均匀、黏稠的黑色浆料。使用刮刀将上述浆料均匀涂

覆在预先清洗并干燥好的泡沫镍集流体(1 cm × 1 cm)上。随后, 将电极片置于 80°C 鼓风干燥箱中干燥6 h, 以彻底挥发溶剂。所有电化学测试均在室温电解池中进行, 其组装示意如图2所示。

图2中, 该电极体系采用玻璃电解池, 注入浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液作为电解液。工作电极为上述制备好的电极片, 同时对电极采用面积足够大的铂片电极, 以确保测试过程中电流稳定。参比电极使用 Hg/HgO 电极。在测试前, 需检查参比电极内充液并及时补充。最后将三根电极固定在电极夹上, 浸入电解液中, 确保电极工作面完全浸没且互不接触, 连接电化学工作站或蓝电测试系统的相应导线。

1.4 电化学性能测试方法

采用循环伏安法、恒电流充放电法、电化学阻抗谱及循环稳定性测试等多种电化学测试技术, 系统评估 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米片复合电极的电化学性能。所有测试均在室温下, 使用上述研究中组装的三电极体系及电化学工作站与电池测试系统完成。

首先采用循环伏安法测试。电压窗口设定为0~0.6 V。扫描速率分别设置为5、10、20、30、50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过分析不同扫描速率下曲线形状、峰电流及峰电位的变化, 可以判断反应的电容控制或扩散控制特征。

其次采用恒电流充放电法评价电极材料比容量、库仑效率及倍率性能。在0~0.45 V电压范围内, 分别以1、2、3、5、8、10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充

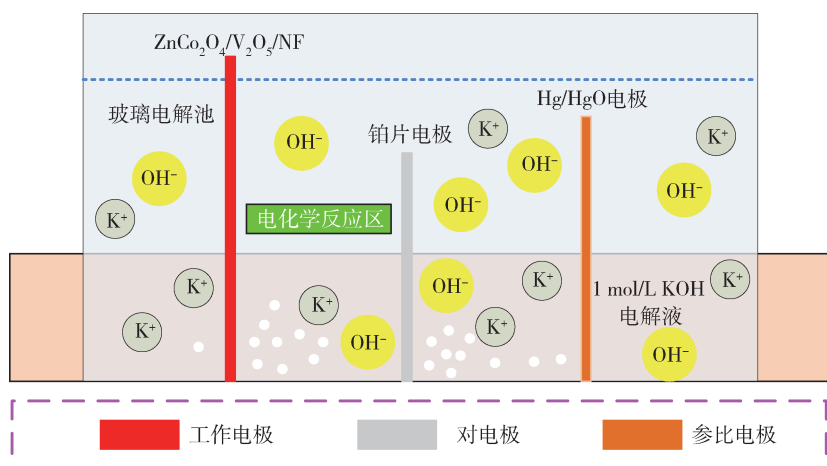


图2 三电极体系测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the three-electrode system test

放电测试。比容量的测定基于式(1)计算。

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

式中: C_m 表示质量比容量, $C \cdot g^{-1}$; I 表示放电电流,A; Δt 表示放电时间,s; m 表示电极上活性物质的质量,g。

然后,采用电化学阻抗谱法评价电极材料比容量、库仑效率及倍率性能。在开路电位附近施加一个小幅度的正弦交流电压扰动(5 mV),测量电流响应,从而得到不同频率下的阻抗,频率范围为100 kHz ~ 0.01 Hz。

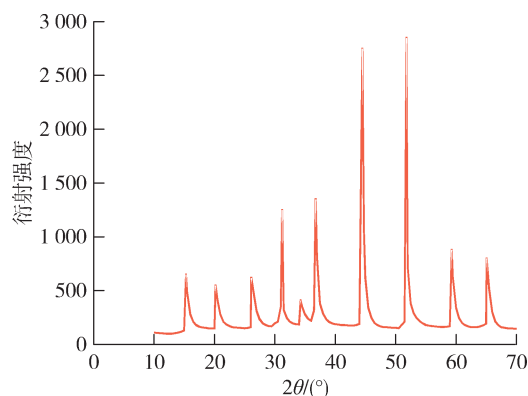
最后,进行循环稳定性测试,这是衡量电极材料实际应用潜力的关键指标。在选定的电流密度($5 A \cdot g^{-1}$)下,对电极进行连续数百至数千次的恒电流充放电循环,记录每次循环的放电容量,通过评估容量保持能力,并监测库仑效率的变化,来评估充放电过程的可逆性。

2 结果与分析

2.1 物相结构分析

为确认所制备复合材料的物相组成,采用X射线衍射仪对 $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ 复合材料进行表征,其XRD图谱如图3所示。

图3中,在 $2\theta=31.2^\circ$ 、 36.8° 、 44.8° 、 59.3° 和 65.1° 处出现衍射峰,分别对应于尖晶石结构 $ZnCo_2O_4$ 的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面。同时,在 $2\theta=15.3^\circ$ 、 20.2° 、 26.1° 、 31.0° 和 34.3° 处观察到衍射峰,分别与正交晶系 V_2O_5 的(200)、(001)、(110)、(301)和(310)晶面相匹配。XRD图谱中未

图3 $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ 复合材料的XRD图谱Fig. 3 XRD pattern of the $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ composite material

检测到其他明显的杂质峰,表明通过两步水热结合热处理成功在泡沫镍基底上制备了高纯度的 $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ 异质结构复合材料,且两相均具有良好的结晶度。

2.2 复合电极的循环伏安行为分析

首先,对 $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ 纳米片电极材料的循环伏安行为进行分析,结果如图4所示。

图4中, $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ 复合电极在0~0.6 V电压窗口内表现出显著增强且特征明显的法拉第氧化还原行为,其CV曲线呈现两对清晰的氧化还原峰,其中氧化峰分别位于约0.30 V和0.45 V,对应的还原峰分别位于约0.45 V和0.30 V,这与单一组分电极的CV曲线形成鲜明对比。纯 $ZnCo_2O_4$ 电极的主要氧化还原峰位于约0.30 V,而纯 V_2O_5 电极的主要氧化还原峰位于约0.45 V,表明复合材料的CV曲

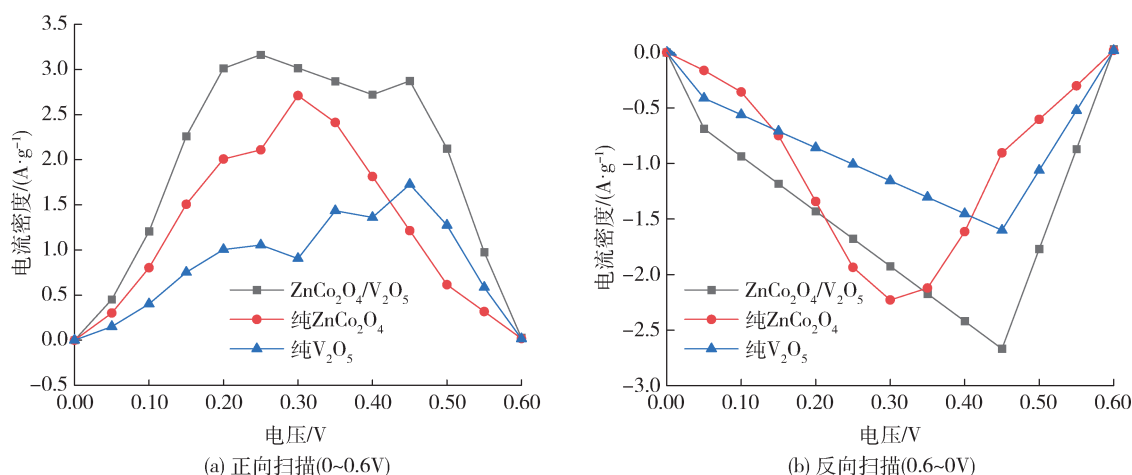


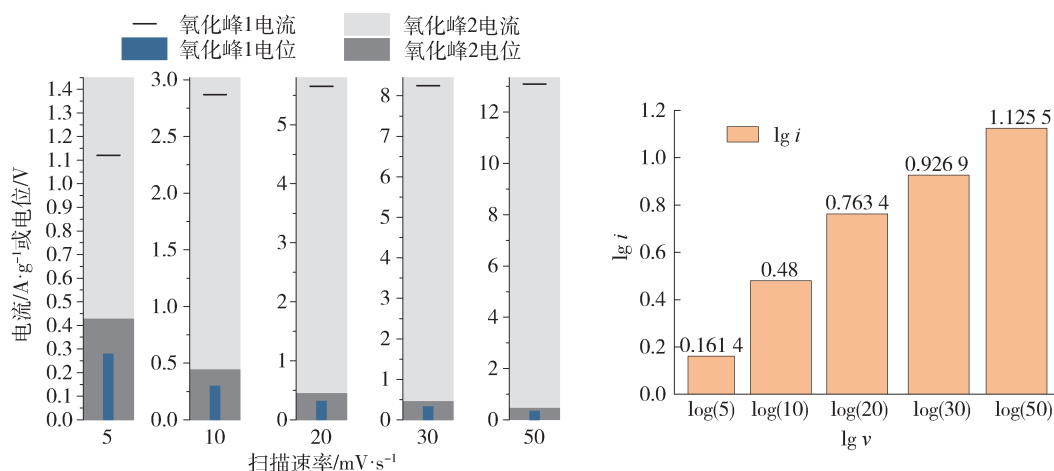
图4 三种电极的CV数据对比

Fig. 4 Comparison of CV curves for the three electrodes

线并非两种材料信号的简单叠加,而是两种活性组分特征峰的有效保留与整合。更重要的是, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极曲线在正向和反向扫描中展现的峰值电流密度(氧化峰处高达 $3.02 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)均显著高于任一单一组分,且曲线所包围的面积最大。上述结果表明,纯 ZnCo_2O_4 与 V_2O_5 的成功复合不仅整合了双方的法拉第活性,还产生了协同效应,显著提升了电极的总电荷存储容量和反应电流。进一步分析了不同扫描速率下 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极与纯 ZnCo_2O_4 及 V_2O_5 的氧化峰电流与电位,结果如图5所示。

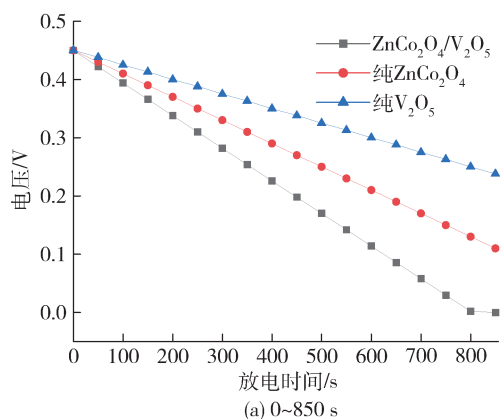
图5中,随着扫描速率从 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的两个特征氧化峰的峰电流

(峰1电流从 $1.12 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $13.10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$;峰2电流从 $1.45 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $13.35 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)显著增大,且峰电位仅发生微小偏移,表明电极反应具有良好的可逆性和快速的动力学响应。通过线性拟合 $\lg(i)$ 与 $\lg(v)$ 关系,计算得到两个主要氧化还原反应的b值分别为0.82和0.84,该数值介于0.5(扩散控制)与1.0(理想电容控制)之间,证实了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的储能机制为电容控制与扩散控制共存的混合模式,且以表面/近表面的电容行为为主导。结果表明, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料优异倍率性能源于 ZnCo_2O_4 与 V_2O_5 构建的异质结构及三维纳米片形貌,其提供了丰富的电化学活性表面,极大地促进了氢氧根离子的快速吸附及表面法拉第反应。

图5 不同扫描速率下 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的氧化峰电流与电位对比Fig. 5 Comparison of oxidation peak current and potential of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ composite electrode under different scanning rates

2.3 复合电极的比容量与倍率性能

进一步对 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的比容量与倍



率性能进行分析。三种电极在电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒电流放电数据对比如图 6 所示。

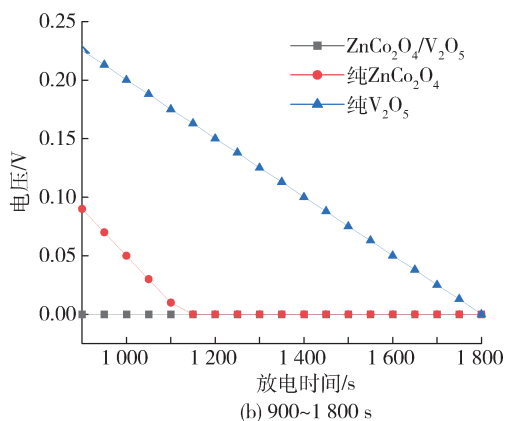


图 6 恒电流放电数据对比

Fig. 6 Comparison of Constant Current Discharge Data

图 6 中,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极展现出显著优于单一组分电极的充放电特性,其放电曲线呈现出最长且最平坦的低电压平台(在放电至 500 s 时,电压为 0.170 V,而纯 ZnCo_2O_4 电极和 V_2O_5 电极的电压分别为 0.250 V 和 0.325 V),表明复合材料在放电过程中能进行更充分、更稳定的法拉第氧化还原反应。尽管 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极达到截止电压(0 V)的总放电时间(850 s)短于 ZnCo_2O_4 电极(1150 s)和 V_2O_5 电极(1800 s),但这反映了其工作电位窗口更窄且反应动力学更快。此外, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的比容量最高,其由放电曲线与时间轴围成的面积决定, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极更早出现的低电压平台意味着在单位时间内释放了更多的电荷。综上, ZnCo_2O_4 与 V_2O_5 的成功复合产生了协同效应,不仅整合了双方的活性,更优化了反应路径。研究进一步对比不同电流密度下的质量比容量,结果如图 7 所示。

图 7 为三种电极样品在不同电流密度下的质量比容量。结果显示, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极展现出卓越的电化学性能。在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比容量高达 $850 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$,显著高于纯 ZnCo_2O_4 ($700 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$) 和纯 V_2O_5 ($500 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$)。同时,随着电流密度急剧增加至 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的比容量仍能保持在 $600 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 70.6%,远高于 ZnCo_2O_4 (57.1%) 和 V_2O_5 (50.0%)。结果表明, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料不仅具有最高的初始比容量,而且拥有最优异的倍率性能,其在高电流密度

下出色的容量保持能力,主要是由于 ZnCo_2O_4 与 V_2O_5 复合构建的异质结构促进了电子快速传输,两者协同作用有效缓解了大电流条件下因极化加剧导致的容量衰减。

2.4 复合电极的电荷传输动力学

进一步对 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的比容量与倍率性能进行分析,考察其电荷传输动力学特性。三种电极的电阻对比结果如图 8 所示。

图 8 中,在所有测试频率下, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的 Z' 值始终最低,例如在高频区(100 kHz)为 0.50Ω ,在反映整体电荷传输电阻的低频区(0.01 Hz)为 30.00Ω 。相比之下,纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 电极在对应频率点的 Z' 值均显著更高(0.01 Hz 时分别为 42.00Ω 和 55.00Ω)。阻抗实部 Z' 直接反映了电荷在电极体系中传输所遇到的总电阻, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料 Z' 值的系统性降低,直接证明其内部构建了更为高效的导电网络。这主要是由于 ZnCo_2O_4 与 V_2O_5 两相之间形成的紧密异质界面,优化了电子传输路径并可能减少了晶界电阻,从而为电极卓越的倍率性能提供了快速的电荷传输保障。

电容部分对比结果见表 3。结果表明, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极在整个频率范围内均表现出最小的电容性阻抗。在关键的低频区(0.01 Hz),其数值仅为 10.05Ω ,显著低于纯 ZnCo_2O_4 的 17.11Ω 和 V_2O_5 的 23.02Ω 。阻抗虚部($-Z''$)主要反映电极的电容特性和离子扩散行为,其数值越低,表明电极的双电层

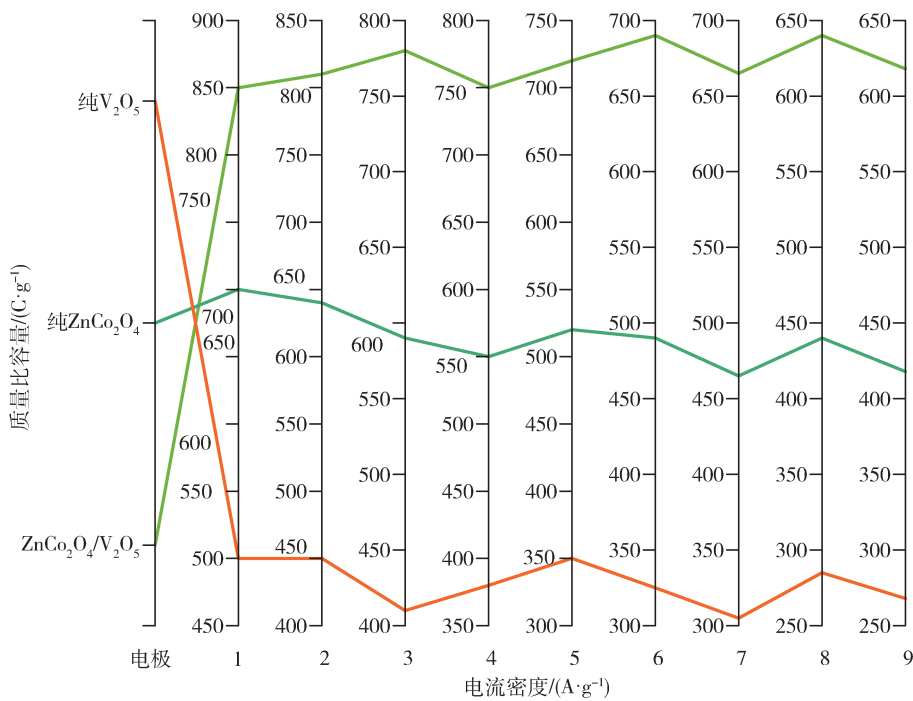


图7 不同电流密度下的质量比容量对比

Fig. 7 Comparison of mass-specific capacities under different current densities

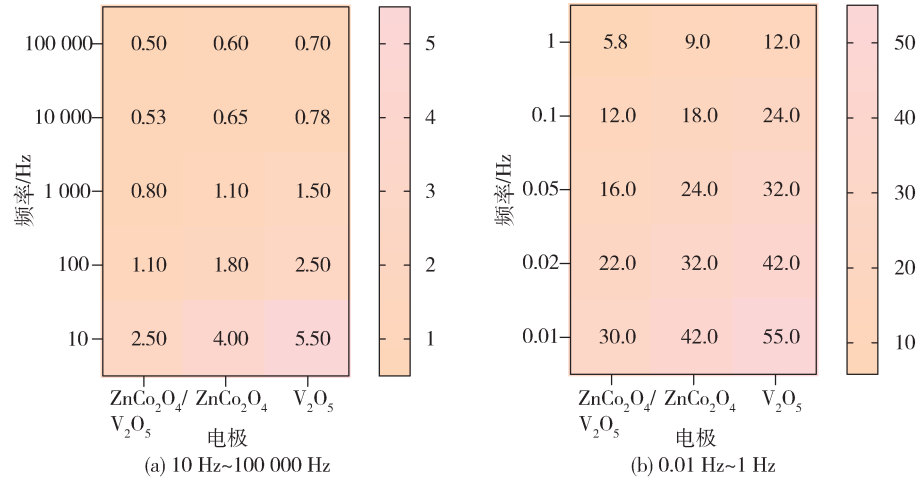


图8 电阻对比

Fig. 8 Comparison of resistance components

电容响应越高效,且离子在材料体相或孔隙中的扩散阻力越小。即数值结果证明了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料不仅具备最优的电容储能特性,还拥有最顺畅的离子传输路径。该优势源于其独特的异质界面与三维纳米片结构,该结构提供了丰富的电化学活性表面积并极大地缩短了离子扩散距离,从而协同提升了电极的界面反应动力学与体相离子迁移动力学,从电荷存储与传输机制层面巩固了其优异的

倍率性能基础。

2.5 复合电极的长循环稳定性

最后对 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的长循环稳定性进行分析。三种电极在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的比容量对比结果如图9所示。

图9中, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极展现出卓越的循环稳定性与高度的电化学可逆性。在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环1 000次后, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的比

容量从初始的 $720.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 稳定保持在 $660.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 91.7%, 显著优于纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 电极。同时, 其库仑效率在最初数次循环后迅速升至 99.5% 以上并持续稳定, 平均库仑效率达 99.5%, 高于两个对比电极 (99.2% 与 98.9%)。数据表明, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料不仅能够提供最高的初始容量, 而且在长期循环中容量衰减最慢、反应可逆性最佳。

三种电极的能量密度和功率密度对比结果如图 10 所示。图 10 中, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极在长期循环中展现出最优异的实际应用性能保持能力。循环 1 000 次后, 其能量密度保持率为 89.6%, 功率密度保持率高达 97.8%, 数值均显著优于纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 。结果表明 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料具有最高的初始能量与功率输出, 更重要的是, 其衰减幅

度最小, 性能最为稳定, 可在长期运行中最大程度地维持高效的电荷存储与快速传输特性。

表 3 电容阻抗对比

频率/Hz	$\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$	ZnCo_2O_4	V_2O_5
100 000	0.00	0.00	0.00
10 000	0.12	0.15	0.20
1 000	0.40	0.60	0.85
100	0.65	1.02	1.42
10	1.22	2.01	2.83
1	2.52	4.03	5.51
0.1	5.00	8.02	11.00
0.05	6.53	10.02	14.02
0.02	8.25	13.32	18.08
0.01	10.05	17.11	23.02

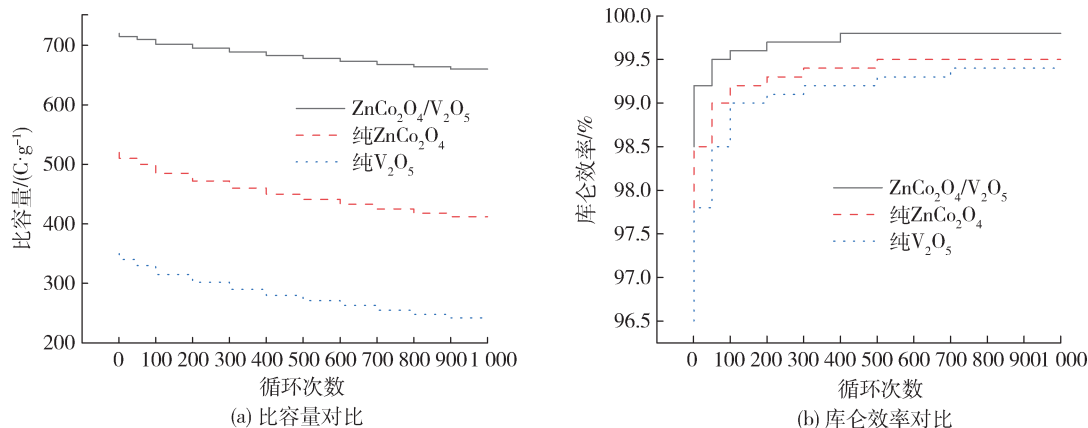


图 9 三种电极比容量对比

Fig. 9 Comparison of specific capacities of the three electrodes

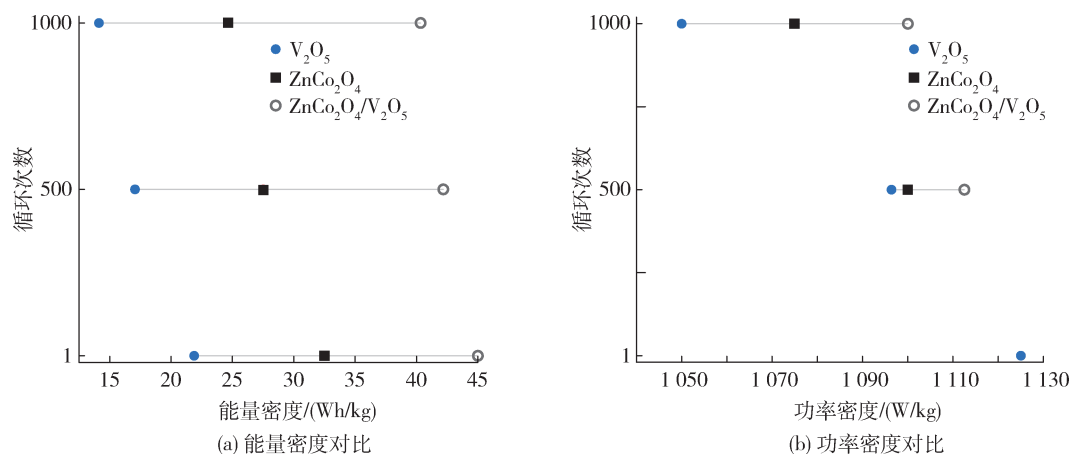


图 10 能量密度和功率密度

Fig. 10 Energy density and power density

3 结论

针对单一 ZnCo_2O_4 电极材料电子电导率低、循环稳定性不足的问题,本研究采用两步水热-原位生长工艺,成功在泡沫镍基底上构建了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 异质结构纳米片阵列,并对其进行了系统电化学测试和循环稳定性测试,得出以下主要结论。

1) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极呈现双氧化还原峰,储能机制分析b值达0.82~0.84,表明其以表面电容行为为主导的混合储能机制,电荷转移电阻低至0.80 Ω ,展现出优异的反应动力学特性。

2) 该复合材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量达 $850 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高倍率电流密度下容量保持率为70.6%,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环1 000次后容量保持率高达91.7%,能量密度保持率为89.6%,综合电化学性能显著优于纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 电极。

3) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合电极的紧密异质界面属于无粘结剂原位生长构建,优化了电子传输路径并缩短了离子扩散距离,协同实现了高比容量、优异倍率性能和长循环稳定性的统一,为高性能超级电容器电极材料的开发提供了新思路。

4) 长期循环稳定性测试结果表明,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环1 000次后, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 电极的比容量从初始的 $720.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 稳定保持在 $660.0 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率高达91.7%,另外能量密度保持率为89.6%,功率密度保持率高达97.8%,显著优于纯 ZnCo_2O_4 和纯 V_2O_5 电极。

5) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 复合材料不仅能够提供高初始容量,而且在长期循环中容量衰减慢、反应可逆性佳、性能稳定,具有较好的市场应用潜力;后期研究还需对此材料的微观形貌、元素分布及循环后结构演变进行表征分析,进一步揭示异质界面的精细结构与稳定性机制。

[参考文献]

- [1] 高兆辉,唐茂勇,迟建卫,等. 碳包覆氮化钒/碳(VN/C)复合纳米材料的制备以及作为超级电容器电极的应用[J]. 材料导报, 2025, 39(19):30-36.
Gao Zhaohui, Tang Maoyong, Chi Jianwei, et al. Synthesis of carbon-encapsulated vanadium nitride/carbon (VN/C) nanocomposites and their application as supercapacitor electrodes [J]. Materials Reports, 2025, 39(19):30-36.
- [3] 赵世杰,王佳璇,武龙坤,等. 不同方法制备 V_2O_5 的制备及其水系锌离子电池的性能研究[J]. 化工新型材料, 2025, 53(S2):439-444.
Zhao Shijie, Wang Jiaxuan, Wu Longkun, et al. Preparation of

- V_2O_5 by different methods and its performance in aqueous zinc-ion batteries [J]. New Chemical Materials, 2025, 53(S2): 439-444.
- [5] 强晓永,郭永良,王志鹏,等. $\text{PSi}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料对 NO_2 和 NH_3 的双识别性能研究[J]. 电子元件与材料, 2025, 44(8): 890-899.
Qiang Xiaoyong, Guo Yongliang, Wang Zhipeng, et al. $\text{PSi}/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposites for dual detection of NO_2 and NH_3 [J]. Electronic Components And Materials, 2025, 44(8):890-899.
- [7] 张跃忠,沈静,张少华,等. 超亲水-水下超疏油 ZnCo_2O_4 -不锈钢的制备及油水分离性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(16):198-207.
Zhang Yuezhong, Shen Jing, Zhang Shaohua, et al. Preparation and oil/water separation property of superhydrophilic-underwater superoleophobic ZnCo_2O_4 -stainless steel mesh [J]. Surface Technology, 2024, 53(16):198-207.
- [8] 代璞,郭梦雅,葛晖,等. 构筑 $\text{Ni}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$ 复合金属氧化物脱硫剂及其反应吸附脱硫-再生性能研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(11):1706-1714.
Dai Pu, Guo Mengya, Ge Hui, et al. Preparation of $\text{Ni}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$ composite metal oxide adsorbent and its adsorption desulfurization and regeneration performance [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(11):1706-1714.
- [9] 徐嵩林,李佳,周仲鸿,等. $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoWO}_4$ 纳米复合材料的制备工艺及电化学性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2024, 52(2):23-31, 69.
Xu Songlin, Li Jia, Zhou Zhonghong. Preparation and electrochemical properties of $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoWO}_4$ nanocomposites [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2024, 52(2): 23-31, 69.
- [11] 杨恩东,李宝乐,张珂,等. $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-ZnO}@C@CoS$ 核壳复合材料的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 无机材料学报, 2024, 39(5):485-494.
Yang Endong, Li Baole, Zhang Ke, et al. $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-ZnO}@C@CoS$ core-shell composite: preparation and application in supercapacitors [J]. Journal of Inorganic Materials, 2024, 39(5):485-494.
- [12] 吴志辉,钱晶,余沁芸,等. ZnCo-MOF-74 衍生纳米球 $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 的超级电容性能[J]. 电池, 2024, 54(2):175-179.
Wu Zhihui, Qian Jing, Yu Qinyun, et al. Supercapacitive performance of ZnCo-MOF-74 -derived nanospheres $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ [J]. Battery Bimonthly, 2024, 54(2):175-179.
- [14] 刘怡志,刘欣,李嘉昊,等. V_2O_5 表面原位生长金属有机框架衍生的 Fe_3O_4 锂硫电池正极材料[J]. 材料与冶金学报, 2025, 24(3):259-265, 278.
Liu Yizhi, Liu Xin, Li Jiahao, et al. In-situ growth of Fe_3O_4 derived from metal organic frameworks on V_2O_5 surface as cathode material for lithium-sulfur battery [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2025, 24(3):259-265, 278.
- [15] 劳新斌,赵雅丽,徐笑阳,等. V_2O_5 和 Y_2O_3 复合烧结助剂对自结合SiC陶瓷材料组成与性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2025,

- 46 (2): 293–300.
- Lao Xinbin, Zhao Yali, Xu Xiaoyang, et al. Effects of V_2O_5 and Y_2O_3 composite sintering additives on composition and properties of self-bonded SiC ceramics [J]. Journal of Ceramics, 2025, 46 (2): 293–300.
- [16] 彭玮烨, 李毅, 何伟业, 等. V_2O_5 /MWCNT 纳米复合薄膜的制备及其光电特性[J]. 光子学报, 2025, 54(2): 196–205.
- Peng Weiye, Li Yi, He Weiye, et al. Preparation and photoelectric properties of V_2O_5 /MWCNT nanocomposite films [J]. Acta Photonica Sinica, 2025, 54(2): 196–205.
- [17] 姜吉琼, 李延伟, 韦家杯, 等. V_2O_5 /graphene 复合材料的制备及其储锌性能[J]. 桂林理工大学学报, 2024, 44 (4): 692–697.
- Jiang Jiqiong, Li Yanwei, Wei Jiabei, et al. Preparation of V_2O_5 /graphene composite and its zinc-ion storage performance [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2024, 44 (4): 692–697.
- [19] 彭良奎, 陈泓友, 袁伊帆, 等. V_2O_5 /Cax V_2O_5 复合材料的合成及其电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(12): 164–169.
- Peng Liangkui, Chen Hongyou, Yuan Yifan, et al. Synthesis and electrochemical properties of V_2O_5 /Cax V_2O_5 composites [J]. New Chemical Materials, 2024, 52(12): 164–169.

Preparation and electrochemical performance of foam nickel-supported $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ nanosheet electrode materials

Yang Hao¹, Kong Dehao², Wu Lili¹, Li Chongyang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Chongqing Industry Polytechnic University, Chongqing 401120, China;

2. School of Civil Aviation and Aeronautics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China)

Abstract: With the rapid development of renewable energy and portable electronic devices, the development of new energy storage materials with high energy density, high power density, and long cycle life is the key to breaking through the current bottlenecks in energy storage technology. In response to the issues of low electronic conductivity and insufficient cycling stability of the single $ZnCo_2O_4$ electrode material, this study aimed to construct a heterostructure by introducing V_2O_5 . Using a two-step hydrothermal method - in situ growth process, a $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ heterostructure nanosheet array was successfully fabricated on the foam nickel substrate, and systematic electrochemical tests and cycling stability tests were conducted on it. The following main conclusions were drawn. This composite material exhibits a double redox peak, and the analysis of the storage mechanism shows that the b value ranges from 0.82 to 0.84, indicating a mixed storage mechanism dominated by surface capacitance behavior. The charge transfer resistance is as low as $0.80\ \Omega$, demonstrating excellent reaction kinetics characteristics. The composite material has a specific capacity of $850\ C\cdot g^{-1}$ at a current density of $1\ A\cdot g^{-1}$, a capacity retention rate of 70.6% at a high current density of $10\ A\cdot g^{-1}$, a capacity retention rate of 91.7% after 1 000 cycles at $5\ A\cdot g^{-1}$, and an energy density retention rate of 89.6%. The comprehensive electrochemical performance of this composite material is significantly superior to that of pure $ZnCo_2O_4$ and pure V_2O_5 electrodes. The tight hetero-interface of this material belongs to an in situ growth without binder construction, which optimizes the electron transmission path and shortens the ion diffusion distance, and collaboratively achieves a unified high specific capacity, excellent rate performance, and long cycling stability. This provides a new idea for the development of high-performance supercapacitor electrode materials. The long-term cycling stability test results show that after 1 000 cycles at a high current density of $5\ A\cdot g^{-1}$, the specific capacity of the $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ electrode stabilizes at $660.0\ C\cdot g^{-1}$ from the initial $720.0\ C\cdot g^{-1}$, with a capacity retention rate of 91.7%, an energy density retention rate of 89.6%, and a power density retention rate of 97.8%, which is significantly better than that of pure $ZnCo_2O_4$ and pure V_2O_5 electrodes. The $ZnCo_2O_4/V_2O_5$ composite material prepared in this study not only provides a high initial capacity but also exhibits slow capacity decay, good reversibility, and stable performance during long-term cycling, and has good market application potential. Further research is needed to characterize and analyze the microscopic morphology, element distribution, and structural evolution after cycling of this material, in order to further reveal the fine structure and stability mechanism of the hetero-interface.

Key words: energy storage materials; $ZnCo_2O_4/V_2O_5$; two-step hydrothermal-in-situ growth process; close hetero-interface; in-situ growth strategy without binder; nanosheets; electrochemical performance; supercapacitor