

ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 三维电极的制备 及超级电容性能研究

丁卓峰¹ 杨永强² 李在均^{1*}

(1.江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122;

2.江苏省特种设备安全监督检验研究院无锡分院,无锡 214071)

摘要 采用六次甲基四胺作为碱源和氟化铵作为晶体生长的形貌调节剂,经过水热反应和煅烧处理在泡沫镍表面生长花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片。通过二次水热反应和煅烧处理在花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片表面原位生长细小的 CoMoO₄ 纳米片,得到具有分级核壳纳米结构的 ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 三维电极。通过 X 射线衍射、扫描电镜、BET 比表面积对样品结构、形貌进行了表征。电容性能测试结果表明,ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 三维电极相比较于单独的 ZnCo₂O₄ 和 CoMoO₄ 电极具有更高的比电容、倍率特性和循环稳定性。在电流密度为 5mA/cm² 或 50mA/cm² 下,面积比电容分别达到 6.05F/cm² 或 3.72F/cm²。在电流密度为 30mA/cm² 下循环充放电 3000 次后,比电容保持率为 94.2%。

关键词 ZnCo₂O₄@CoMoO₄, 三维电极, 超级电容器, 电容性能

Study on preparation of ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 3D electrode and its supercapacitor performance

Ding Zhuofeng¹ Yang Yongqiang² Li Zaijun¹

(1.School of Chemical and Material Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;2.Jiangsu Province Special Equipment Safety Supervision and Inspection Institute Branch,Wuxi 214071)

Abstract Flower cluster-like ZnCo₂O₄ nanosheets were grown on the surface of nickel foam via the hydrothermal reaction and calcination treatment, in which hexamethylenetetramine used as the alkali source, and ammonium fluoride as the morphology modifier of the crystal growth. The fine CoMoO₄ nanosheets were grown in-situ on the surface of the flower cluster-like ZnCo₂O₄ nanosheets by secondary hydrothermal reaction and calcination treatment to obtain hierarchical core-shell structured ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 3D electrode. The structure and morphology of the samples were characterized by XRD, SEM and BET. The capacitive performance test results shown that the ZnCo₂O₄@CoMoO₄ exhibited higher specific capacitance, rate characteristics and cycle stability than the ZnCo₂O₄ and CoMoO₄ electrodes. Its area (mass) specific capacitance reached to 6.05/3.72F/cm² (1833.2/1127.3F/g) at the current density of 5/50mA/cm². The specific capacitance retention rate was 94.2% after 3000 cycles of charge and discharge at the current density of 30mA/cm².

Key words ZnCo₂O₄@CoMoO₄, three-dimensional(3D)electrode, supercapacitor, capacitive performance

随着能源消耗和环境污染问题的日益加剧,开发高效、清洁、稳定的能量储存与转化器件受到世界各国高度重视^[1]。超级电容器拥有充放电迅速、功率密度高、循环寿命长、工作温度范围宽等优点,已广泛应用于工业、消费电子、通讯、国防、军事装备和交通等领域^[2]。然而,超级电容器的能量密度远低于

二次电池,严重制约了它在电动汽车等需要较高能量密度领域的应用^[3]。因此设计合成高比电容的电极材料成为拓展超级电容器应用范围的关键^[4]。

双金属氧化物作为新型电极材料近年来得到迅速发展。双金属氧化物电极材料的一种金属氧化物发生氧化还原反应具备高的理论比电容,另一种金

基金项目:国家自然科学基金(21576115);江苏省特种设备安全监督检验所科学基金(KJ(Y)2017014)

作者简介:丁卓峰(1996-),男,硕士,主要研究方向为纳米储能材料。

联系人:李在均(1964-),男,博士,教授,主要从事超级电容器和锂离子电池的研究。

属氧化物导电性高可以改善电极材料的倍率特性和循环稳定性^[5]。 ZnCo_2O_4 是一种尖晶石化合物, 锌离子占据立方尖晶石结构的四面体位置, 钴离子占据八面体位置, 可产生高的赝电容^[6]。Rajesh 等^[7]采用水热法得到 ZnCo_2O_4 纳米线, 当电流密度为 2A/g 时比电容高达 694F/g , 在 10A/g 循环充放电 2000 次后比电容保持率为 85% 。Xiao 等^[8]采用水热法在泡沫镍上原位生长 ZnCo_2O_4 纳米片, 在电流密度 1A/g 下比容量达到 835.3F/g 。然而, ZnCo_2O_4 的实际比电容仍明显低于其理论比电容值 2604F/g , 且 ZnCo_2O_4 还存在结构稳定性差的问题^[9]。近年来, 研究者发现通过合理设计核壳结构可以有效地提高双金属氧化物的电化学性能^[10]。Mo 氧化物是一种具有多重氧化还原态和多种晶体结构的 n 型半导体材料。其中 CoMoO_4 结构稳定, 具有多重氧化还原态和高的氧化还原活性, 是构建核壳结构较为理想的壳层材料^[11]。因此, 本实验采用两步简易的水热反应和煅烧处理来制备出具有分级核壳结构的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 三维电极, 并对其结构、形貌和电容特性进行研究, 为新型分级核壳结构的三维电极的研发提供了思路。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、氟化铵(NH_4F)、盐酸、氢氧化钾、丙酮、无水乙醇, 均为分析纯试剂, 上海国药集团化学试剂公司; 实验用水均为一次去离子水。

1.2 样品的制备

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.059g)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.116g)、六次甲基四胺 (0.224g) 和 NH_4F (0.044g) 溶于 15mL 去离子水, 磁力搅拌 30min , 转移至容量为 25mL 的高压反应釜。将清洗后的泡沫镍放入反应釜, 在 120°C 下水热反应 8h , 冷却至室温。取出泡沫镍, 洗涤, 干燥, 放置到管式炉, 在空气中于 350°C 煅烧 2h , 得到 ZnCo_2O_4 电极。经称量, 负载在泡沫镍上的 ZnCo_2O_4 质量约为 $2.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.087g) 和 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.073g) 溶于 15mL 去离子水, 快速搅拌 30min , 然后转移到 25mL 高压反应釜中。将 ZnCo_2O_4 电极放入反应釜, 在 160°C 下水热反应 12h , 然后冷却至室温。取出电极, 洗涤, 干燥, 然后在 N_2 气氛中于 300°C 煅烧 2h , 得到 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @$

CoMoO_4 三维电极。经称量, 负载在泡沫镍上的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 的质量约为 $3.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。作为比较, 单独 CoMoO_4 电极也在相同的条件下制备。经称量, 负载在泡沫镍上的 CoMoO_4 的质量约为 $2.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

1.3 样品的表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型, 德国 Bruker AXS 公司) 对样品的物相结构进行表征; 使用扫描电子显微镜 (SEM, S4800 型, 日本日立公司) 对样品的微观形貌进行表征; 使用 N_2 吸附-脱附仪 (Tristar II 3020 型, 美国 Micromeritics 公司) 在 -195°C 下测定样品的 N_2 吸附-脱附性能。

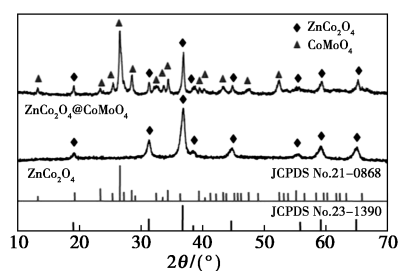
1.4 电化学性能测试

在电化学工作站 (CHI660D 型) 上进行电化学性能测试。测试采用三电极体系, 将生长有活性材料的泡沫镍直接作为工作电极, 铂片 ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$) 作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 3mol/L KOH 溶液作为电解液。循环伏安 (CV) 扫描电位窗口为 $-0.1 \sim 0.7\text{V}$, 恒流充放电工作电压为 $0 \sim 0.5\text{V}$, 交流阻抗工作电压为开路电压, 频率范围为 $0.01 \sim 100\text{kHz}$, 扰动电压为 5mV 。

2 结果与讨论

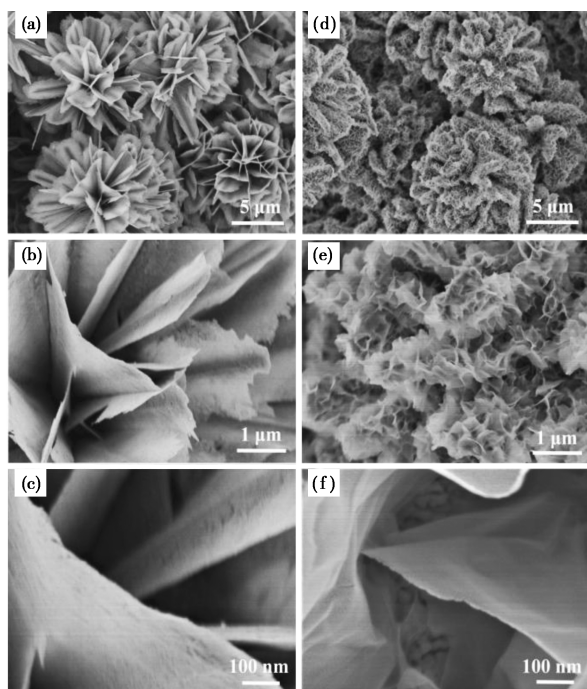
2.1 XRD 分析

图 1 为 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 的 XRD 谱图。为了消除泡沫镍基底对产物 XRD 衍射峰信号的影响, 用刀片小心地将产物粉末从泡沫镍上刮下来用于测试。由图可见, 在 $2\theta = 19.08^\circ$ 、 31.33° 、 36.81° 、 38.49° 、 44.74° 、 55.57° 、 59.28° 、 65.15° 处的衍射峰 (用 $\blacklozenge$ 标记) 与 ZnCo_2O_4 的标准谱图 (JCPDS No. 23-1390) 相吻合, 分别对应于 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面, 说明合成的是尖晶石结构的 ZnCo_2O_4 ^[12]。此外, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 的 XRD 谱图中还出现一系列新的衍射峰 (用 $\blacktriangle$ 标记), 位于 $2\theta = 13.22^\circ$ 、 23.34° 、 25.46° 、 26.51° 、 27.26° 、 32.14° 、 32.87° 、 33.76° 、 40.27° 、 41.65° 、 43.75° 、 47.44° 、 52.57° 处。这些衍射峰都能在单斜晶系 CoMoO_4 的标准谱图 (JCPDS No. 21-0868) 中找到, 且分别对应于 (001)、(021)、(201)、(002)、(112)、(131)、(022)、(222)、(003)、(222)、(223)、(421)、(204) 晶面, 与相关文献报道高度吻合, 证明合成出了 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{CoMoO}_4$ 复合物^[13]。XRD 衍射峰的强度高, 说明产物结晶度好。

图 1 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

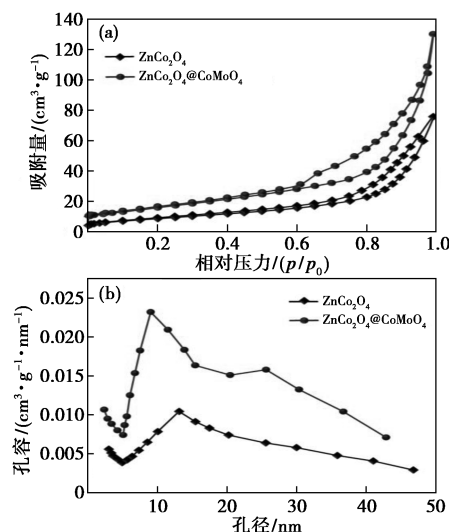
图 2 为 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 的 SEM 图。由图可见, ZnCo_2O_4 形貌较为均一的花簇状结构垂直生长在泡沫镍表面, 放大后进一步显示出花簇状结构的 ZnCo_2O_4 是由相互交织的纳米片所构成。这种结构不仅提高了电极材料的结构稳定性, 而且为壳层材料 CoMoO_4 的原位生长提供了大量的成核位点和空间, 并且构成花簇状 ZnCo_2O_4 的纳米片非常薄, 厚度约在 10~15nm 之间。 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 的 SEM 显示经二次反应后, CoMoO_4 纳米片均匀地包覆在花簇状 ZnCo_2O_4 纳米片的表面, 形成分级核壳结构, 放大图进一步显示出细小的 CoMoO_4 纳米片(片厚约在 10~15nm 之间)相互交织形成网络状多孔结构。这不仅促进了电解液在活性材料表面的扩散和传质, 而且为赝电容反应提供了更多的电活性位点, 从而改善了赝电容的性能。

图 2 ZnCo_2O_4 (a—c) 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ (d—f) 的 SEM 图[(a) 和 (d) 5 μm ; (b) 和 (e) 1 μm ; (c) 和 (f) 100 nm]

2.3 BET 分析

ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 的等温吸附/脱附曲线见图 3(a)。由图可见, ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 在相对压力 (P/P_0) 为 0.4~1.0 之间都有一个明显的滞后环, 具有典型的 IV 特征, 证明两种材料都含有介孔结构。由吸附数据得出 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 的 BET 比表面积分别为 62.3 m^2/g 和 37.6 m^2/g 。结果表明在花簇状 ZnCo_2O_4 纳米片表面原位生长 CoMoO_4 纳米片来构建分级核壳纳米结构能够有效地提高活性材料的比表面积, 从而增加比电容。

通过 BJH 模型计算得出孔径分布曲线, 结果见图 3(b)。由图可见, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 孔径主要分布在 9nm 左右, 而单独 ZnCo_2O_4 的孔径主要分布在 13nm 左右。

图 3 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 的氮气吸脱附等温曲线图(a)和孔径分布曲线图(b)

2.4 CV 和电化学阻抗行为分析

泡沫镍导电基底、 ZnCo_2O_4 、 CoMoO_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在相同的扫速 5 mV/s , 电压窗口为 -0.1~0.7V 条件下的 CV 曲线见图 4(a)。由图可见, 泡沫镍的 CV 曲线的峰电流和积分面积都很小, 因此泡沫镍所提供的比电容可以忽略不计。 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极的 CV 曲线的积分面积和峰电流的强度都明显大于单一的 ZnCo_2O_4 电极和 CoMoO_4 电极, 表明 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极能产生更高的法拉第赝电容。此外, 3 种电极的 CV 曲线均出现了对称的氧化还原峰, 说明三者的储能机理均属于法拉第赝电容反应。

图 4(b) 为 ZnCo_2O_4 、 CoMoO_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$

CoMoO_4 电极的交流阻抗 (EIS) 谱图, 插图为 EIS 等效电路图, R_s 为体系电阻, R_{ct} 为电荷转移阻抗, C_i 为界面双电层电容, Z_w 为 Warburg 阻抗。基于 EIS 的等效电路, 计算发现 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极的 R_s 值 (0.52Ω) 低于 ZnCo_2O_4 电极的 R_s 值 (1.32Ω) 和 CoMoO_4 电极的 R_s 值 (0.69Ω), 说明 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极具有更小的内部阻抗。另外 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极的 R_{ct} 值 (1.57Ω) 低于 ZnCo_2O_4 电极的 R_{ct} 值 (2.83Ω) 和 CoMoO_4 电极的 R_{ct} 值 (2.23Ω), 说明 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极具有更低的电荷转移阻抗。以上数据表明核壳结构的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 三维电极具有更高的电子/离子传导率。

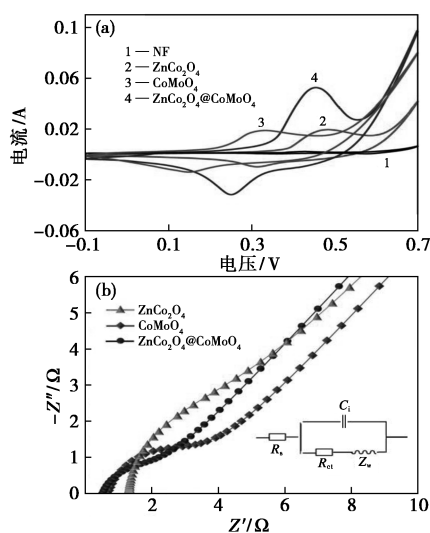


图4 泡沫镍、 ZnCo_2O_4 、 CoMoO_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在扫描速率为 5mV/s 下的 CV 曲线(a)和交流阻抗谱图(b, 插图为等效电路图)

2.5 超级电容性能分析

$\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线见图 5(a)。由图可见, 随着扫描速率的增加, CV 曲线的氧化峰和还原峰分别向高电位和低电位方向缓慢移动, 这是由于电极极化所致^[14]。当扫描速率从 5mV/s 增加到 50mV/s 时, CV 曲线形状并未发生明显变化, 且峰电流明显增大, 说明电极反应具有较好的可逆性。

$\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在不同电流密度下的充放电曲线见图 5(b)。由图可见, 所有的充放电曲线均显示出良好的对称性, 说明 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在不同电流密度下都具有较高的库仑效率。

3 种电极在不同电流密度下的面积(质量)比电

容计算值见图 5(c-d)。由图可见, 当电流密度为 5mA/cm^2 、 10mA/cm^2 、 15mA/cm^2 、 20mA/cm^2 、 30mA/cm^2 、 40mA/cm^2 和 50mA/cm^2 时, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极对应的面积(质量)比电容分别是 $6.05(1833.2)\text{F/cm}^2$ 、 $5.69(1724.2)\text{F/cm}^2$ 、 $5.25(1590.9)\text{F/cm}^2$ 、 $4.96(1503.0)\text{F/cm}^2$ 、 $4.5(1363.6)\text{F/cm}^2$ 、 $4.08(1236.4)\text{F/cm}^2$ 和 $3.72(1127.3)\text{F/cm}^2$, 均明显高于 ZnCo_2O_4 电极的 $1.62(675.2)\text{F/cm}^2$ 、 $1.45(604.2)\text{F/cm}^2$ 、 $1.32(550.1)\text{F/cm}^2$ 、 $1.2(500.0)\text{F/cm}^2$ 、 $1.02(425.3)\text{F/cm}^2$ 、 $0.84(350.2)\text{F/cm}^2$ 、 $0.71(295.8)\text{F/cm}^2$ 和 CoMoO_4 电极的 $2.16(981.8)\text{F/cm}^2$ 、 $1.92(872.7)\text{F/cm}^2$ 、 $1.74(790.9)\text{F/cm}^2$ 、 $1.56(709.1)\text{F/cm}^2$ 、 $1.36(618.2)\text{F/cm}^2$ 、 $1.21(550.0)\text{F/cm}^2$ 、 1.05

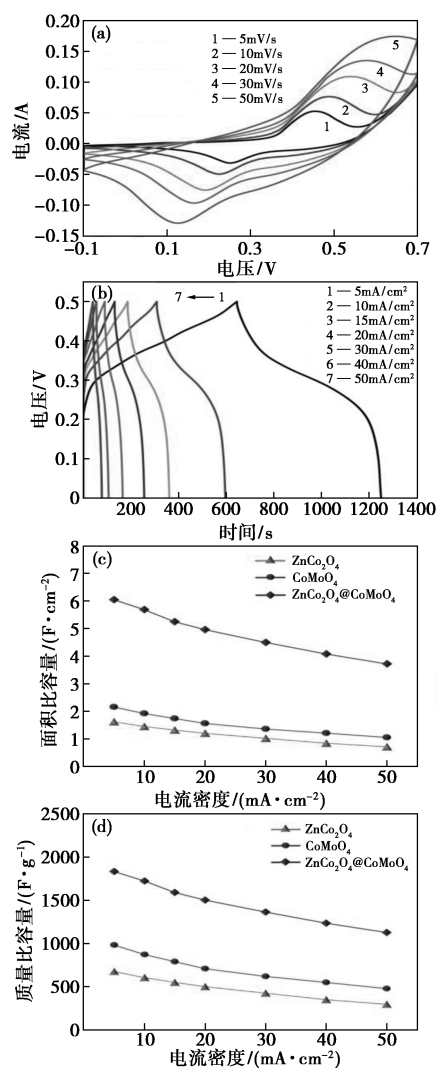


图5 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线图(a)、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在不同电流密度下的充放电曲线图(b)、 ZnCo_2O_4 、 CoMoO_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{CoMoO}_4$ 电极在不同电流密度下的面积比电容变化趋势图(c)和质量比电容变化趋势图(d)

(477.3)F/cm²。此外,当电流密度从 5mA/cm² 增加到 50mA/cm² 时,ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 电极的比电容保持率为 61.5%,高于 ZnCo₂O₄ 电极的 43.8%和 CoMoO₄ 电极的 48.6%。

相比较于单独的 ZnCo₂O₄ 电极和 CoMoO₄ 电极,ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 电极比电容和倍率性能得到显著提升,可归功于以下几点:(1)细小的 CoMoO₄ 纳米片均匀包覆在花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片的表面,增加了电极材料的比表面积,为赝电容反应提供了更多的电活性位点;(2)在泡沫镍表面分布均匀的花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片作为 CoMoO₄ 生长的基底,有利于 CoMoO₄ 的均匀分散,且限制其生长,形成了小尺寸的纳米片结构。ZnCo₂O₄ 纳米片和 CoMoO₄ 纳米片的小尺寸,有效地缩短了电解液离子和电子的传输距离,加快了赝电容反应;(3)花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片和 CoMoO₄ 纳米片的介孔结构,有利于电解液在电极材料内部的扩散和传质,提高了活性材料的利用率。

循环性能是超级电容器实际应用的一个重要参数。通过在电流密度 30mA/cm² 下循环充放电 3000 次,来研究电极材料的循环性能,结果见图 6。由图 6(a)可见,ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 电极 10 次充放电曲线十分相似,没有观察到明显变化,说明电极反应具有良好的可逆性。图 6(b)显示,ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 电极充放电 3000 次后比电容保持率为 94.2%,明显优于 ZnCo₂O₄ 电极(83.4%)和 CoMoO₄ 电极(87.7%)。这是因为 ZnCo₂O₄@

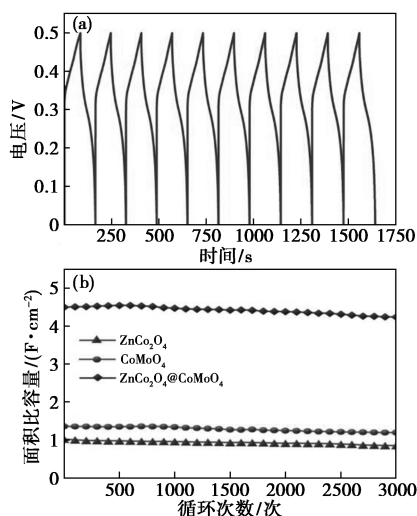


图 6 ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 电极在电流密度为 30mA/cm² 下的 10 次循环充放电曲线图(a)和 ZnCo₂O₄、CoMoO₄ 和 ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 电极在电流密度为 30mA/cm² 下的循环性能图(b)

CoMoO₄ 电极表面是由 ZnCo₂O₄ 和 CoMoO₄ 纳米片之间相互交织构成的稳定多孔结构,有效地缓解了循环充放电期间体积的变化和促进内应力的释放,提高了电极材料的循环稳定性。

3 结论

利用六次甲基四胺的弱碱性产生一个缓慢但稳定的 OH⁻ 释放过程以及 F⁻ 对 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 的配位作用,采用水热和煅烧处理制备出花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片。以花簇状 ZnCo₂O₄ 纳米片为成核基质,再原位生长细小的 CoMoO₄ 纳米片成功制备出具有分级核壳结构的 ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 三维电极。独特的三维分级核壳纳米结构以及 ZnCo₂O₄ 和 CoMoO₄ 之间的协同效应显著地增加了电极材料的比表面积,加快了电解液离子和电子的传输,提高了 ZnCo₂O₄ 和 CoMoO₄ 的电化学活性。ZnCo₂O₄@CoMoO₄ 三维电极展现出高的比电容、倍率特性和循环稳定性,具备在高性能超级电容器应用的潜能。

参考文献

- [1] Jiang H, Li C Z, Sun T, et al. High-performance supercapacitor material based on Ni(OH)₂ nanowire-MnO₂ nanoflakes core-shell nanostructures[J]. Chem Commun, 2012, 48(20): 2606-2608.
- [2] 任振波, 应宗荣, 刘信东, 等. 蒙脱土基氮掺杂多孔碳@MnO₂@PANI 三元复合材料的合成及其电化学电容性能研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(3): 49-57.
- [3] Tang C H, Yin X S, Gong H. Superior performance asymmetric supercapacitors based on a directly grown commercial mass 3D Co₃O₄@Ni(OH)₂ core-shell electrode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(21): 10574-10582.
- [4] 周琦, 郑斌, 李志洋, 等. 脱合金制备纳米多孔双金属氧化物 NiMoO₄ 及其电化学性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(8): 1416-1422.
- [5] Guan B K, Guo D, Hu L L, et al. Facile synthesis of ZnCo₂O₄ nanowire cluster arrays on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2014, 2: 16116-16123.
- [6] Zhu J K, Song D M, Pu T, et al. Two-dimensional porous ZnCo₂O₄ thin sheets assembled by 3D nanoflake array with enhanced performance for aqueous asymmetric supercapacitor[J]. Chem Eng J, 2018, 336: 679-689.
- [7] Rajesh J A, Min B K, Kim J H, et al. Facile hydrothermal synthesis and electrochemical supercapacitor performance of hierarchical coral-like ZnCo₂O₄ nanowires [J]. J Electroanal Chem, 2017, 785: 48-57.

(下转第 120 页)