

# 碳量子点修饰的三维多孔锌钴氧化物微球阵列及其高性能超级电容器应用

杨洋, 李明\*, 朱海健, 覃威, 陈建勋  
桂林理工大学物理与电子信息工程学院, 广西 桂林 541006  
DOI:10.61369/ME.2026050025

**摘 要 :** 尖晶石钴氧化物 (ZCO) 导电性差、循环稳定性不足。本文通过原位水热法在泡沫镍上生长三维多孔 ZCO 微球阵列, 并锚定含氧官能团碳量子点 (CQDs), 构筑 ZCO/CQDs 复合电极。SEM 证实三维开放孔道, XPS 表明 CQDs 增强电子传导并保留  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  赝电容活性。电化学测试显示:  $0.5\text{ A g}^{-1}$  下比电容  $249.3\text{ F g}^{-1}$ , 表面电容贡献 76.8% ( $10\text{ mV s}^{-1}$ ), 电荷转移电阻  $0.4\ \Omega$ , 8000 次循环后保持率 91%, 库仑效率近 100%。组装器件可点亮 LED 灯。研究表明, CQDs 修饰与三维多孔结构协同优化电荷传输与结构稳定性, 为高性能过渡金属氧化物基超级电容器提供有效策略。

**关 键 词 :** 钴氧化物; 碳量子点; 超级电容器; 赝电容; 循环稳定性

## Carbon Quantum Dots-Decorated Three-Dimensional Porous Zinc Cobalt Oxide Microsphere Arrays for High-Performance Supercapacitor Applications

Yang Yang, Li Ming\*, Zhu Haijian, Qin Wei, Chen Jianxun

College of Physics and Electronic Information Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541006

**Abstract :** Spinel  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (ZCO) suffers from low conductivity and poor cyclic stability. We grow 3D porous ZCO microsphere arrays on Ni foam via in-situ hydrothermal method and anchor oxygen-rich carbon quantum dots (CQDs) on ZCO by impregnation-hydrothermal treatment. SEM confirms open porous networks; XPS verifies CQDs enhance electron conduction while preserving  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  pseudocapacitive sites. Electrochemical tests in  $6\text{ M KOH}$  show specific capacitance of  $249.3\text{ F g}^{-1}$  at  $0.5\text{ A g}^{-1}$ , surface capacitive contribution of 76.8% ( $10\text{ mV s}^{-1}$ ), low  $R_{\text{ct}}$  of  $0.4\ \Omega$ , 91% retention after 8000 cycles, and near-100% Coulombic efficiency. The assembled asymmetric device lights a blue LED. The synergy of CQDs and 3D architecture optimizes charge transfer and structural stability, offering a promising strategy for high-performance transition-metal oxide supercapacitors.

**Keywords :** zinc cobalt oxide; carbon quantum dots; supercapacitor; pseudocapacitance; cycling stability

## 引言

超级电容器凭借高功率密度、快充快放和长循环寿命, 填补了传统电容器与二次电池间的性能空白。电极材料是决定器件性能的核心, 其结构与组成优化是提升超级电容器性能的根本途径<sup>[1-3]</sup>。尖晶石钴氧化物 (ZCO) 因独特晶体结构、丰富氧化还原价态及高理论比电容而受关注<sup>[4]</sup>。 $\text{Zn}^{2+}$  占据四面体位点, 提升本征电导率与电化学活性<sup>[4-7]</sup>。然而, 导电性差、结构稳定性不足及循环寿命偏短严重制约其实际应用; 长期充放电中结构退化与活性位点损失导致容量快速衰减<sup>[8]</sup>。引入高导电碳材料构筑复合电极是克服 ZCO 性能瓶颈的有效策略<sup>[9]</sup>。CQDs 作为一种零维碳纳米材料, 具有尺寸小、比表面积大、导电性优良以及表面官能团丰富等特点<sup>[10]</sup>。

## 一、结果和讨论

### (一) 结构表征及性能分析

XRD 图谱 (图 1a) 显示 ZCO/CQDs 衍射峰与标准卡片 PDF#23-1390 高度一致,  $2\theta = 12^\circ$  处微弱 (002) 峰证实 CQDs 成功引入。XPS 全谱 (图 1b) 证实 Zn、Co、O、C 为主元素。

O 1s 分峰为晶格氧、吸附/缺陷氧及羟基氧 (图 2d), 表面富活性氧利于法拉第反应与离子吸附。C 1s 解卷积为 C-C、C-O、C=O (图 1c), CQDs 含氧官能团提升导电性并提供活性位点。Zn 2p (图 2e) 峰位 1021.9/1044.9 eV, 分裂间距 23.0 eV, 符合 Zn-O 配位; 微弱 Zn-Cl 残余不影响性能。Co 2p (图 2f) 显示  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  共存及卫星峰, 证实可逆氧化还原为赝电容主要来源。

三者协同赋予材料高比电容、优异倍率与长循环稳定性。

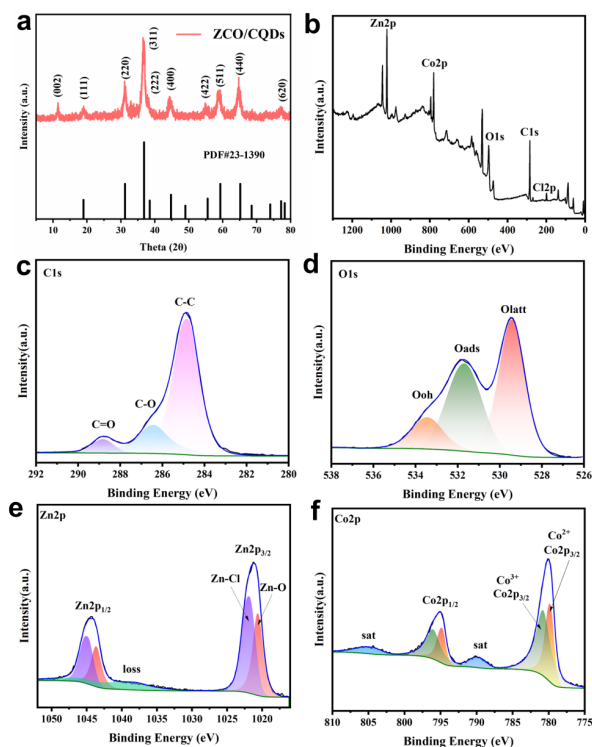


图1. ZCO/CQDs的 (a) XRD图; (b) XPS全谱图; (c) C 1s高分辨XPS谱图; (d) O 1s高分辨XPS谱图; (e) Zn 2p高分辨XPS谱图; (f) Co 2p高分辨XPS谱图

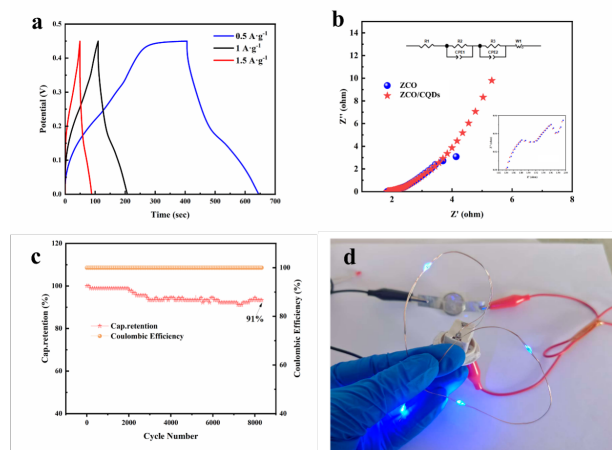


图4. ZCO/CQDs复合电极的电化学性能及器件应用 (a) 不同电流密度下的GCD曲线; (b) ZCO与ZCO/CQDs的Nyquist图及等效电路模型; (c) 长循环稳定性及库仑效率测试; (d) ZCO/CQDs||AC亮蓝色LED灯的照片

GCD曲线(图2a)对称无极化,表明良好可逆性与赝电容行为,0.5 A g<sup>-1</sup>下比电容达249.3 F g<sup>-1</sup>。EIS(图2b)显示ZCO/CQDs高频半圆小于纯ZCO, Rct更低(0.4 Ω vs 0.8 Ω);低频区斜率更陡、近垂直,反映离子扩散阻抗小、电容行为理想。CQDs构建电子传输通道,提升电导率并优化界面接触,促进离子快速传输。

长循环测试(图2c)显示,8000次后容量保持率91%,库仑效率近100%,证明CQDs缓冲体积膨胀与结构退化,确保活性位点长期可及。采用CR2032扣式电池、泡沫镍集流体、玻璃纤维隔膜组装非对称器件,正极负载5 mg cm<sup>-2</sup>,负极AC负载10 mg

cm<sup>-2</sup> (m<sup>+</sup>/m<sup>-</sup> ≈ 0.5), KOH:PVA=8:2凝胶电解质,室温测试。器件点亮蓝色LED,证实其应用潜力。

综上,ZCO/CQDs复合材料将赝电容活性ZCO与高导电CQDs结合,实现了高比电容、良好倍率性能与超长循环寿命。其优势源于表面赝电容主导的快速存储机制及CQDs增强的电荷传输动力学与结构稳定性,为高稳定、低成本储能器件提供了有前景的电极设计思路。

## 二、结论

本工作通过原位水热法在泡沫镍上生长ZCO多孔微球阵列。电化学测试表明,复合电极在6 M KOH中0.5 A g<sup>-1</sup>下比电容为249.3 F g<sup>-1</sup>,10 mV s<sup>-1</sup>下电容贡献率达76.8%,表明表面快速法拉第反应主导储能。证实CQDs精准复合与原位生长工艺可有效克服过渡金属氧化物本征缺陷,为长寿命超级电容器提供可行策略。

## 参考文献

- [1] Dong Z, Zhou Q. Carbon - based nanostructured materials incorporating carbon dots for supercapacitors: a review[J]. *Nanoscale*, 2025, 17(18): 10530 - 10552.
- [2] Zhang B, Wang B, Ushakova E V, et al. Assignment of core and surface states in multicolor - emissive carbon dots[J]. *Small*, 2023, 19(31): 2204158.
- [3] Nguyen K, Huš M, Baragau I A, et al. Engineering nitrogen - doped carbon quantum dots: Tailoring optical and chemical properties through selection of nitrogen precursors[J]. *Small*, 2024, 20(31): 2310587.
- [4] Yu J, Lee D, Kwon J, et al. Quantum dot - derived carbon nanopocket - confined Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> within mesoporous carbon nanofiber for Cu - free anode of flexible Li - ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637: 157905.
- [5] Ramaraghavulu R, Venkateswarlu S, Rao V R, et al. In situ engineered 0D interconnected network - like CNS decorated on Co - rich ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2D nanosheets for high - performance supercapacitors[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 113: 155 - 162.
- [6] Lu W, Hartman R, Qu L et al. ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C - dots nanocomposite for high - performance supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86: 111586.
- [7] Chen J, Wang X, Zhang J, et al. In situ growth of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets on nickel foam for supercapacitors with enhanced electrochemical performance[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(24): 13648 - 13655.
- [8] Zhang Y, Lu L, Zhang T, et al. Hierarchical ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays grown on nickel foam for high - performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(12): 4989 - 4998.
- [9] Yang W, Zhao J, Zhang Y, et al. MOF - derived hierarchical hollow ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C architectures for high - performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5635 - 5643.
- [10] Xu X, Chen H, Zhang X, et al. Construction of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C core - shell nanostructures for high - performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136571.