

ZnFe₂O₄//rGH 水系光辅助充电超级电容器的构建与性能研究

王 瑜, BASSANYIN Christopher, 刘 欣, 王艳香, 李家科

(景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

摘 要: 太阳能收集与存储技术的协同创新为构建新型自供能系统提供了重要方向, 其中光辅助充电超级电容器因其独特的光致电荷存储机制和快速充放电特性成为研究热点, 并且具有高功率密度和快速充放电特性, 为可穿戴电子设备等能源收集与存储提供了一种高效、环保和可持续的新策略。本研究采用水热法合成 ZnFe₂O₄, 将其作为超级电容器阳光极, 以改进 Hummers 法和水热法合成还原氧化石墨烯水凝胶(Reduced graphene oxide hydrogel, rGH), 将其作为超级电容器的阴极, 以 Zn(CF₃SO₃)₂ 水溶液为电解液构建水系光辅助充电超级电容器。合成产物的物相组成、微观形貌、化学结构、光吸收性能和超级电容器的光电化学性能的研究结果表明, 在光电协同充电条件(0.2 A·g⁻¹ 电流密度、95 mW·m⁻² 光照强度)下, 超级电容器的比容量可达 148 F·g⁻¹, 比电充比容量提高 17%。此外, 该超级电容器在循环 10000 次条件下, 电充和光电协同充电的容量保持率分别为 80%和 90%。所构建的水系光辅助充电超级电容器具有较高的比容量和良好的循环稳定性, 在可穿戴电子产品等领域具有潜在应用前景。

关 键 词: ZnFe₂O₄; rGH; 超级电容器; 光电性能

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0079-08

Construction and Performance of ZnFe₂O₄//rGH Aqueous Photo-assisted Charging Supercapacitor

WANG Yu, BASSANYIN Christopher, LIU Xin, WANG Yanxiang, LI Jiake

(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: Synergistic innovation of solar energy collection and storage technology provides an important direction for constructing a new type of self-supply system, in which photo-assisted charging supercapacitor has become a research hotspot due to their unique photo-induced charge storage mechanism and fast charging/discharging characteristics with high power density and fast charging/discharging characteristics, which provides an efficient, environmentally friendly, and sustainable new strategy for energy harvesting and storage in wearable electronic devices and other related products. In this work, ZnFe₂O₄ was synthesized by hydrothermal method and employed as the supercapacitor photoanode, while reduced graphene oxide hydrogel (rGH), prepared using an improved Hummers method followed by hydrothermal treatment, served as the cathode, and Zn(CF₃SO₃)₂ aqueous solution was used as the electrolyte to construct an aqueous photo-assisted charging supercapacitor. The results from the synthesized products, including phase composition, microscopic morphology, chemical structure, light absorption properties, and photoelectrochemical performance of the supercapacitor, show that under the photoelectrical

收稿日期: 2025-02-20; 收到修改稿日期: 2025-05-16; 网络出版日期: 2025-06-10

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ2201002)

Science and Technology Research Project of Jiangxi Provincial Education Department (GJJ2201002)

作者简介: 王 瑜(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 349035143@qq.com

WANG Yu (1999-), female, Master candidate. E-mail: 349035143@qq.com

通信作者: 李家科, 教授. E-mail: jiakeli.jci@163.com

LI Jiake, professor. E-mail: jiakeli.jci@163.com

synergistic charging conditions (a current density of $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and a light intensity of $95 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), specific capacity of supercapacitor reaches $148 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 17% higher than that under only electric charging conditions. The capacity retention rates of the device are 80% and 90% after 10000 cycles under only electric charging and photoelectric synergistic charging, respectively. Based on all above results, the constructed aqueous photo-assisted charging supercapacitor exhibits high specific capacity and excellent cycling stability, demonstrating promising potential for applications in wearable electronics and related fields.

Key words: ZnFe_2O_4 ; rGH; supercapacitor; photoelectric performance

随着社会对能源需求的不断增长,太阳能的开发与利用受到了广泛关注,将太阳能方便、高效地转换和储存为化学能或电能是一项具有挑战性的工作^[1-2]。太阳能转换和储能装置通常有三种结构模式:收集与存储单元相互独立(模式 I)、收集与存储单元通过共享电极集成(模式 II)、收集与存储单元一体化(模式 III)^[3-4]。模式 I 和 II 具有能量收集与存储单元相对独立、制备方便等优点,但也存在电压不匹配、内阻增加等问题^[5]。而模式 III 装置采用光电-储能集成化光阳极,将太阳能转换为电能并储存,从而实现器件一体化。Boruah 等^[6]构建了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Zn}$ 可光充电锌离子电容器,该器件比电容量达 $11.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,光电转换效率达 0.01%,循环 1000 圈后,其容量保持率达 90%。由于一体化结构设计可以减少中间环节、增加系统稳定性,在能量效率、空间利用、成本、可靠性和便于携带等方面具有显著优势,已成为太阳能转换和储存的重要器件之一^[7-8]。

rGH 是一种由石墨烯衍生的三维多孔材料,具有高孔隙率、大比表面积和丰富的微介孔结构,在能源存储、催化、吸附等领域展现出优异性能。rGH 的核心制备过程主要包括还原氧化石墨烯(GO)和构建三维多孔结构^[9-10]。Ma 等^[10]采用 Hummers 法和水热法合成 rGH,并将其作为电极构建对称型超级电容器,当电流密度为 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,超级电容器比容量可达 $133.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

一些半导体材料,如 ZnO ($E_g=3.37 \text{ eV}$)、 MnO_2 ($E_g=1.5\sim 2.5 \text{ eV}$)、 BiVO_4 ($E_g=2.3\sim 2.5 \text{ eV}$)和 ZnFe_2O_4 ($E_g=1.7\sim 2.2 \text{ eV}$)等,不仅具有良好的光响应特性,而且还表现出一定的电化学性能^[11-12],因而可以作为超级电容器的光阳极用于构建光辅助充电超级电容器^[13]。如 Renani 等^[14]利用电沉积法合成 $\text{MoCo}@\text{BiVO}_4$,并将其作为超级电容器的光阳极,石墨作为阴极构建了光辅助充电超级电容器,该器件在电流密度 $0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、光照强度 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,面积比电容为 $240 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。 ZnFe_2O_4 属于尖晶石类化合物,具有较小的禁带宽度($E_g=1.7\sim 2.2 \text{ eV}$)、良好的

电化学性能、宽光谱吸收性能和低电子-空穴复合率等特点,在超级电容器、锂离子电池、光催化和气体传感器等领域具有重要的应用价值^[15-16]。如 Askari 等^[17]采用水热法制备 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ 复合电极,构建对称超级电容器,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下,其比容量为 $101 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, ZnFe_2O_4 表现出良好的电化学性能。利用 ZnFe_2O_4 兼具光电化学性能的特点构建光电协同储能器件,可有效拓展器件的能源存储途径和应用领域,具有重要的理论和实用价值。当前,有关 ZnFe_2O_4 在该领域的研究报道较少,光辅助充电的机理有待进一步深入研究。

本研究利用 ZnFe_2O_4 和 rGH 构建新型 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 水系光辅助充电超级电容器,系统研究了合成产物的组成、结构和性能,以及构建的超级电容器的光电化学性能,实现了光能-电能-化学能的高效协同转换,为可穿戴电子设备等能源收集与存储提供一种高效、环保和可持续的新策略。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

微晶石墨 (>98%) 和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (98%) 购自 Aladdin 公司。分析试剂 HNO_3 和松油醇分别购自天津玉福化学试剂有限公司和无锡市亚泰联合化工有限公司。乙基纤维素、浓 H_2SO_4 (96%~98%)、 KMnO_4 、 H_2O_2 (30%)、浓 HCl (36%)、无水乙醇、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

1.2 ZnFe_2O_4 光阳极和 rGH 的制备

将 $1.19 \text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15 mL 去离子水,将 $3.23 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 去离子水。两者在磁力搅拌下混合 30 min ,并用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至 7。然后将混合溶液在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 高压釜中水热反应 8 h 。反应结束后,过滤、洗涤和干燥产物。最后将前驱体粉末在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中热处理 1 h ,

得到 ZnFe_2O_4 。

ZnFe_2O_4 光阳极的制备: 将 ZnFe_2O_4 、乙基纤维素、松油醇按照质量比 1 : 0.5 : 4.05 配料, 并加入适量乙醇作为溶剂, 采用球磨进行混料, 然后将得到的浆体旋转蒸发去除乙醇, 得到 ZnFe_2O_4 料浆。采用刮涂法将 ZnFe_2O_4 料浆涂覆在氟掺杂二氧化锡导电玻璃(Fluorine-doped tin oxide glass, FTO, $0.7\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$)表面, 经过干燥($60\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h)、热处理($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h), 得到 ZnFe_2O_4 光阳极。

rGH 的制备流程和性能表征详见文献[18], 其制备流程可概括为: 在搅拌条件下, 将 9 g KMnO_4 、1.5 g 微晶石墨、1.5 g NaNO_3 缓慢加入 48 mL 浓 H_2SO_4 中得到混合液体, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌 15 h 后, 加入 100 mL 去离子水和 8 mL H_2O_2 , 得到亮黄色 GO 混合液。将 GO 混合液离心、洗涤, 直至滤液的 pH 达到 7, 得到 GO 悬浊液。最后将一定浓度的 GO 悬浊液转移到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 高压釜中水热反应 4 h, 即得到 rGH。

1.3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器的构建

首先将 rGH 放置在铂片上, 并在 rGH 上滴加适量的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 水溶液(浓度为 $1.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)作为电解液, 然后将隔膜放置在 rGH 上, 并滴加适量电解液润湿隔膜, 接着放置 ZnFe_2O_4 光阳极在隔膜上, 最后用燕尾夹固定整个器件, 得到 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器。超级电容器的电极活性物质的质量比采用优化结果, 即 ZnFe_2O_4 和 rGH 面积质量比为 2.5 : 1 (ZnFe_2O_4 为 $8.25\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, rGH 为 $3.30\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

1.4 性能表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, D8-Advance 型)分析试样的物相组成, 采用场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-6700F 型)和高分辨透射电子显微镜(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEM-2010 型)分析试样的微观形貌和结构, 采用紫外-可见分光光度计(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis, A560 型)分析 ZnFe_2O_4 的吸光性能, 采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析 ZnFe_2O_4 的元素化学状态。

利用电化学工作站(CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司)测试超级电容器的比容量、比功率密度、比能量密度、库仑效率、容量保持率、光电转换效率(Photoelectric conversion efficiency, PCE)和电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS, $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5\text{ Hz}$ 测试频率, 5 mV 偏置)。实验用光源为高压汞灯(波长为 350~450 nm, 光照强度为 $95\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和微观结构

图 1(a)为合成 ZnFe_2O_4 的 XRD 图谱, $2\theta=29.89^\circ$ 、 35.22° 、 42.80° 、 53.09° 、 56.65° 和 62.16° 处的衍射峰分别对应 ZnFe_2O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)

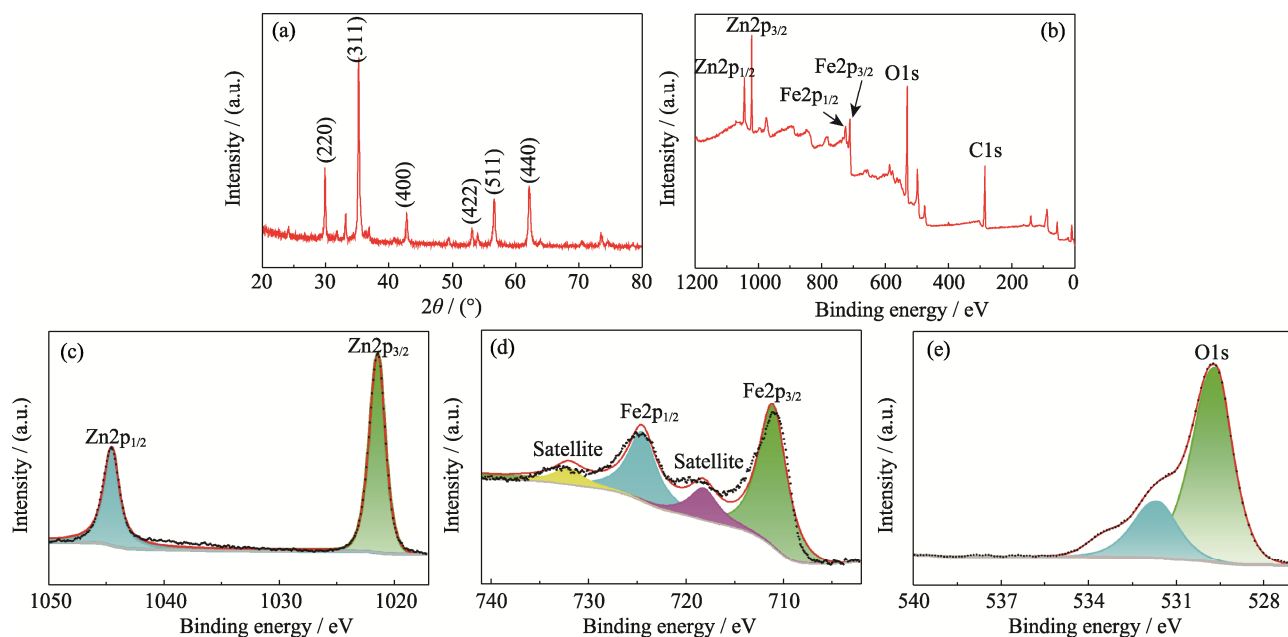


图 1 ZnFe_2O_4 的(a) XRD 图谱和(b~e) XPS 谱图
Fig. 1 (a) XRD pattern and (b~e) XPS spectra of ZnFe_2O_4
(b) Total; (c) Zn2p; (d) Fe2p; (e) O1s

和(440)晶面(JCPDS 22-1012), 表明采用水热法已成功合成 ZnFe_2O_4 。此外, 从图中还可以看出, 合成 ZnFe_2O_4 的衍射峰强度高且没有杂峰, 表明合成的 ZnFe_2O_4 晶格完整且纯度较高, 这有利于提高超级电容器的电荷存储能力、光生载流子分离效率和循环稳定性^[19]。

图 1(b~e)为合成 ZnFe_2O_4 的 XPS 谱图。图 1(b)显示, 合成产物中存在 Zn、O、Fe 和 C, 其中 C 元素来自测试溅射。图 1(c)中的两个峰在 1021.37 和 1044.42 eV 处, 分别对应 $\text{Zn}^{2+}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Zn}^{2+}2\text{p}_{1/2}$, 这表明产物中锌元素以 Zn^{2+} 存在^[20-21]。图 1(d)中, 710.44 和 724.37 eV 处的结合能峰分别对应 $\text{Fe}^{3+}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{3+}2\text{p}_{1/2}$, 在 718.28 和 732.08 eV 处的结合能峰为卫星峰, 这表明产物中铁元素以 Fe^{3+} 存在^[22-23]。图 1(e)为 O1s XPS 谱图, 位于 529.7 和 532.1 eV 处的两个结合能峰表明存在 Zn-O 和 Fe-O^[24-25]。XPS 的分析结果与产物的物相分析结果一致, 进一步证实合成产物为 ZnFe_2O_4 。

图 2(a, b)为合成 ZnFe_2O_4 的 SEM 照片, 其形貌呈颗粒状, 平均粒径小于 100 nm。此外, 图 2(c)的 TEM 照片中, 其颗粒形貌和粒径大小与 SEM 照片一致。HRTEM 照片(图 2(d))中, ZnFe_2O_4 的(311)面晶格条纹清晰, 间距为 0.19 nm, 表明合成 ZnFe_2O_4 具有良好的晶体结构。

图 2(e)为合成 ZnFe_2O_4 的 UV-Vis 吸收光谱, 从图中可以看出, ZnFe_2O_4 的吸光波长范围为 550~700 nm。此外, ZnFe_2O_4 的带隙可由以下公式估算:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中, A 、 a 、 $h\nu$ 和 E_g 分别代表吸收常数($10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$)、吸收系数(cm^{-1})、光子能量(eV)和带隙能量(eV)。 n 为常数, 其值由半导体的类型决定, $n=1$ 为直接跃迁, $n=4$ 为间接跃迁, ZnFe_2O_4 的 n 为 4。利用图 2(e)中 ZnFe_2O_4 的吸光度和波长可以得到 $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线(图 2(f)), 进而得到 ZnFe_2O_4 带隙宽度为 1.86 eV, 这与 ZnFe_2O_4 的理论禁带宽度(1.7~2.2 eV)一致^[26-27]。

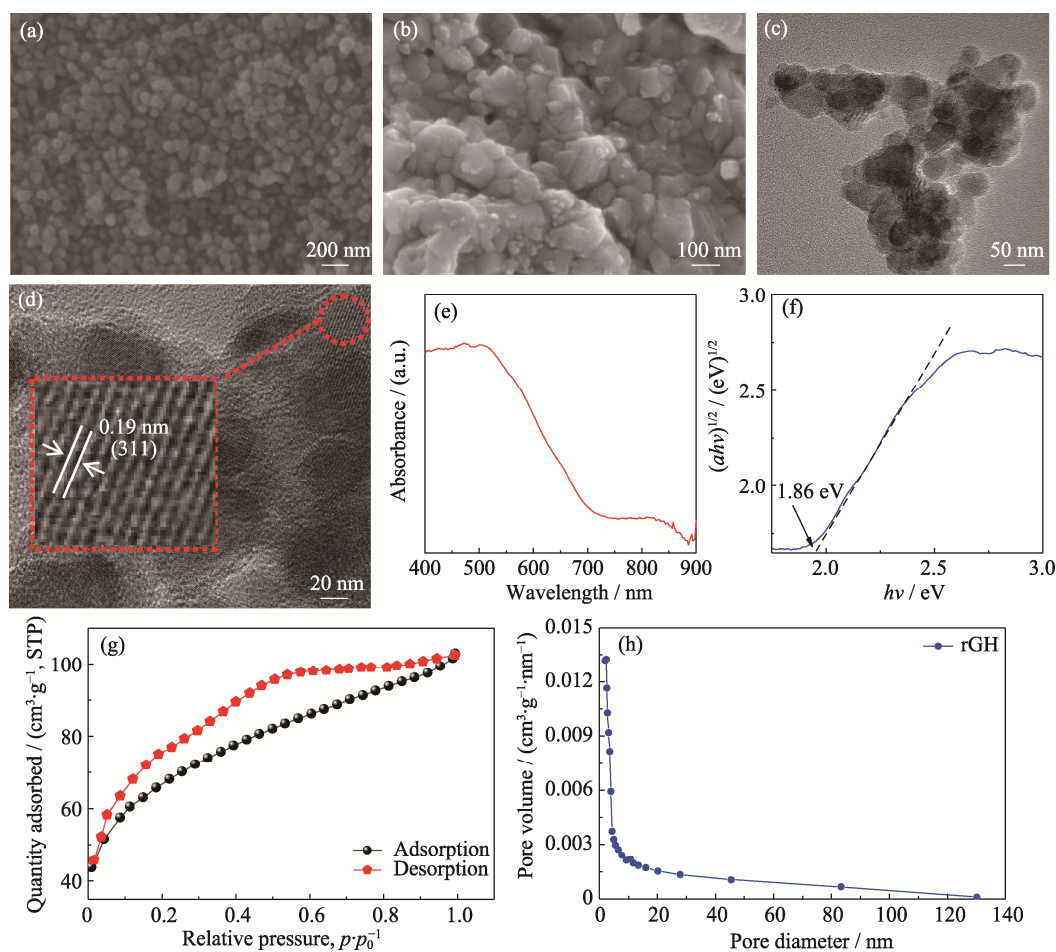


图 2 ZnFe_2O_4 的(a, b) SEM 照片、(c, d) HRTEM 照片、(e) UV-Vis 漫反射光谱和(f) $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线; rGH 的(g) N_2 吸附-解吸等温线及其(h)孔径分布^[18]

Fig. 2 (a, b) SEM images, (c, d) HRTEM images, (e) UV-Vis diffuse reflectance spectrum and (f) $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ curve of ZnFe_2O_4 ; (g) N_2 adsorption-desorption isotherms and (h) PSD of rGH^[18]

rGH 的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布(Pore size distribution, PSD)如图 2(g, h)所示。图 2(g)中, rGH 的 N_2 吸附-解吸等温线为 IV 型等温线, 滞后回线为 H3 型, 说明 rGH 具有介孔结构, 并计算得到 rGH 的比表面积为 $246.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, 从图 2(h)可以看出, rGH 的 PSD 主要在 $2\sim 50 \text{ nm}$ 范围内。 rGH 具有较大的比表面积和丰富的介孔结构, 有利于吸附更多离子, 促进离子扩散, 提升超级电容器的比容量与速率性能^[9-10]。

2.2 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器的光电性能

图 3(a, b)为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器在不同扫描速率下的 CV 曲线, 从图中可以看出, CV 曲线呈类矩形, 且氧化还原峰明显, 这说明超级电容器的储能机理包括电解液离子(CF_3SO_3^- 、 Zn^{2+})在电极/电解液界面形成的双电层和可逆的氧化还原反应存储

电荷的赝电容, 其中双电层电容提供快速响应和高功率, 赝电容贡献高容量和能量密度^[16]。此外, 超级电容器在相同扫速下, 光电协同充电的 CV 曲线包围的面积比电充条件的曲线面积大, 这表明超级电容器在光电协同充电下可以获得更高的比容量。图 3(c, d)为不同扫描速率下超级电容器的电容贡献率。从图中可以看出, 在电充和光电协同充电条件下, 超级电容器的电容均由赝电容和扩散(双电层)电容组成。且在相同扫描速率下, 赝电容对电容的贡献率大于扩散电容的贡献率, 说明超级电容器的电荷存储主要依赖于可逆的氧化还原反应。此外, 在相同扫速下, 光电协同充电下的赝电容贡献率大于仅电充下的赝电容贡献率。这是由于在光电协同充电条件下, 部分光能被转换为电能进行存储。

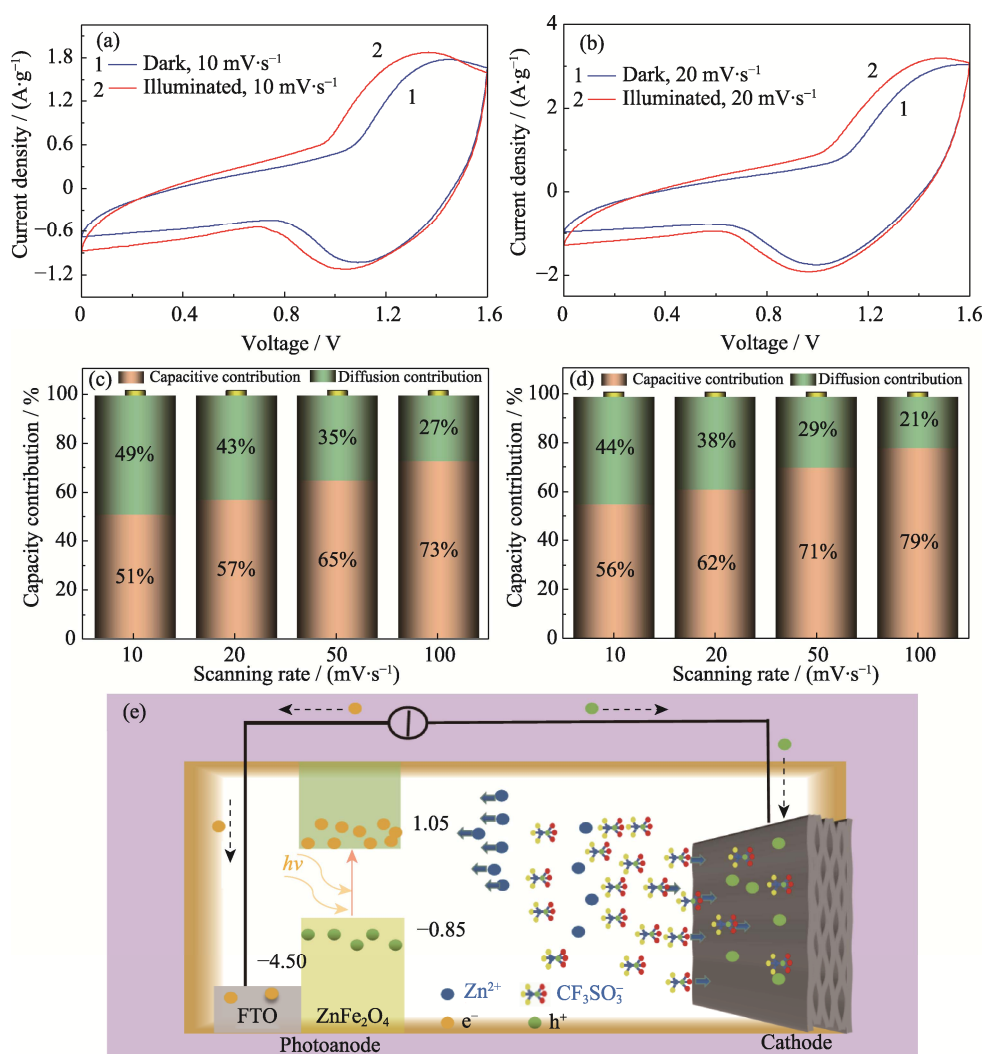


图 3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器(a, b)在不同扫描速率下 CV 曲线、(c)电充和 (d)光电协同充电的电容贡献率、(e)工作原理示意图

Fig. 3 (a, b) CV curves at different scanning rates, (c, d) capacitance contribution rates at different scanning rates under (c) electric charging and (d) photoelectric synergistic charging, and (e) schematic diagram of working principle for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ supercapacitor

由于 ZnFe_2O_4 为半导体材料, 价带位置在 1.05 eV, 导带位置在 $-0.85 \text{ eV}^{[28]}$, 根据导带位置其可以作为超级电容器光阳极(负极), 而 rGH 电位为 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$, 可以作为电容器的阴极(正极)^[18]。在仅电充条件下, ZnFe_2O_4 阳极聚集电子, 并与电解液中的 Zn^{2+} 形成双电层, rGH 阴极聚集正离子, 并与电解液中的 CF_3SO_3 形成双电层。此外, 由于 ZnFe_2O_4 的电化学活性和 rGH 中含氧基团可以产生赝电容, 从而使超级电容器具有双电层电容和赝电容特性。在光电协同充电条件下(图 3(e)), 除了电充赋予超级电容器电容外, 当光子能量($h\nu$)大于 ZnFe_2O_4 的禁带宽度时, 由光激发 ZnFe_2O_4 价带产生的光电子发生跃迁, 通过导带转移到集流体, 额外增加阳极电荷量。同时, 光激发又促进阴极聚集更多的正电荷, 从而提高超级电容器的电容量, 这也表明光电协同充电条件可以使超级电容器获得更高的比容量。

图 4(a, b)中, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器的恒流充放电(GCD)曲线均呈类三角形, 表明超级电容器具有双电层和赝电容。此外, 在相同电流密度条件下, 超级电容器在光电协同充电条件下的充、放电时间均超过仅电充的充、放电时间, 例如在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电充的超级电容器比电容量为 $126 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 而光电协同充电的比电容量达 $148 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 比容量提高 17%。这是 ZnFe_2O_4 光阳极收集光能并将其转换为电能进行储存的结果。图 4(c)超级电容器的比容量中, 在相同充电条件下, 随着电流密度的增加, 超级电容器的比容量减小。如在仅电充条件下, 电流密度从 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 比电容量从 $126 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 减

小到 $63 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为随着充放电电流密度增大, 电解液离子没有足够时间迁移到远离界面的电极材料内部^[29-30], 从而导致超级电容器的比电容量减小。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器的 EIS 谱图(图 4(d))包含三个特征区域, 分别是高频区域与 Z' 轴的截距、中频区域的半圆段和低频区域直线段, 分别代表超级电容器的等效串联电阻(R_s)、电荷转移电阻(R_{ct})以及载流子从电解液到电极的扩散能力(k)。 R_s 和 R_{ct} 越小, 越有利于载流子运输; k 越大, 越有利于载流子扩散。光电协同充电条件下超级电容器的 R_s (19.6Ω)和 R_{ct} (21.5Ω)均小于仅电充条件下的 R_s (20.5Ω)和 R_{ct} (22.9Ω), 而 k (0.56)则大于仅电充条件下的 k (0.51)。这表明光电协同充电可以减小 R_s , 促进载流子的扩散能力, 从而提高超级电容器的比电容。

图 4(e, f)为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器的容量保持率和库仑效率测试结果。在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度条件下, 超级电容器经过 10000 次电充(图 4(e))或光电协同充电(图 4(f)), 库仑效率均保持在 100%, 表现出良好的光电化学稳定性。此外, 在电充和光电协同充电条件下的容量保持率分别为 80%和 90%, 表明所构建的超级电容器具有良好的循环稳定性。

图 5(a)为超级电容器在仅光充电条件下, 其光电压和 PCE 随光充电时间的变化曲线。超级电容器的光电压在光充电初期快速增加, 当超级电容器光充电 53 s 时, 光电压为 0.44 V, 达到最大电压的 60%, 此时的 PCE 为 0.26%, 表明超级电容器具有快速的光充电能力。继续延长光充电时间, 光电

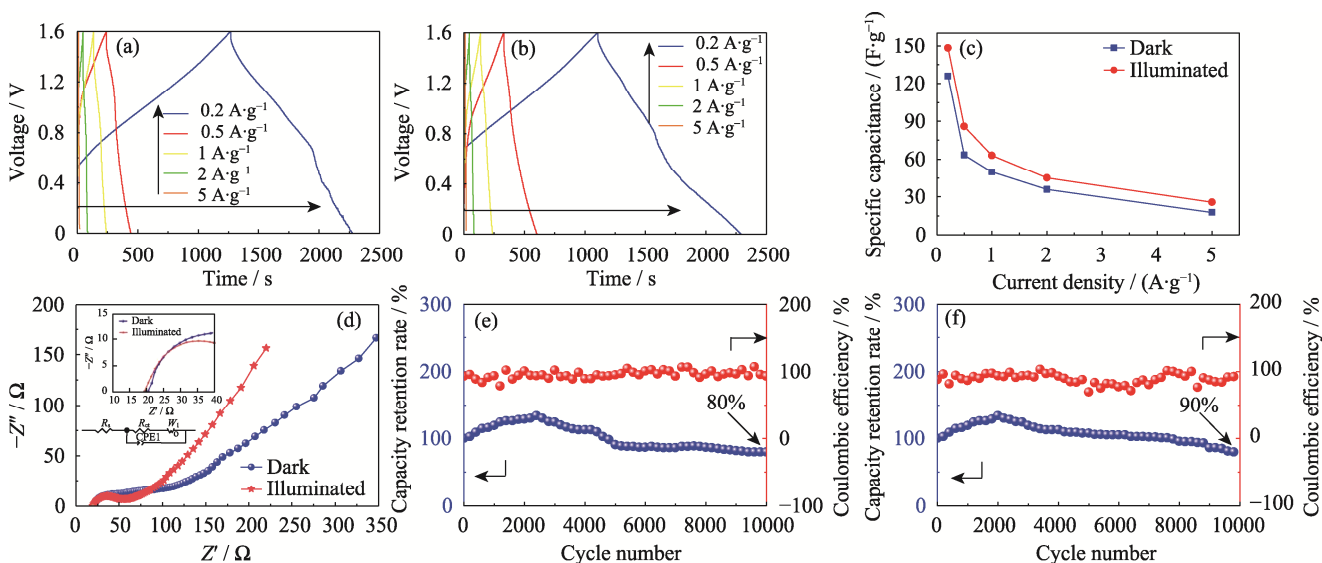


图 4 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器(a, e)仅电充和(b, f)光电协同充电条件下的(a, b) GCD 曲线、

(c)比容量、(d) EIS 谱图、(e, f)库仑效率和容量保持率

Fig. 4 (a, b) GCD curves, (c) specific capacitance, (d) EIS spectra, (e, f) Coulombic efficiency and capacity retention rate of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ supercapacitor with (a, e) only electric charging and (b, f) photoelectric synergistic charging

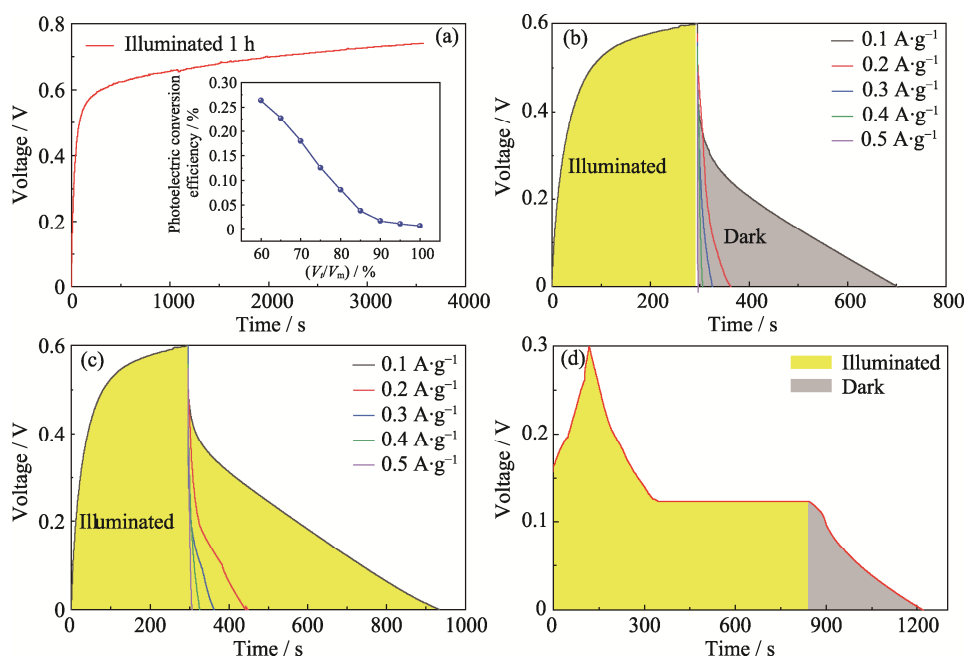


图 5 超级电容器光充电时间与光电压之间的关系和光充电后在不同条件下放电的电化学性能

Fig. 5 Relationship between photocharging time and photovoltage of the supercapacitor, and electrochemical performance of discharging under different conditions after photocharging

(a) Relationship between photocharging time and photovoltage with inset showing PCE vs. V_t/V_m , where V_t represents voltage at photocharging time t , V_m represents maximum photocharging voltage; (b, c) GCD curves of the supercapacitor photocharged followed by discharging (b) without and (c) with illumination; (d) GCD curve of the supercapacitor photocharged up to 0.3 V followed by discharging at $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Colorful figures are available on website

压缓慢增加, 1 h 时, 光电压达到最大值 0.74 V。此时超级电容器的比电容量、能量密度、功率密度和 PCE 分别为 $70.85 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $5.38 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $36.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.02%。随着光电压增加, 光电子传输到集流体的电阻增大, 从而表现为随着光充电时间延长, 超级电容器的 PCE 降低。

图 5(b, c) 为超级电容器光充电, 然后在不同条件下放电的 GCD 曲线。图 5(b) 中, 超级电容器光充电使光电压达到 0.6 V, 然后在无光照条件下以不同电流密度放电。在放电初始阶段, 超级电容器因存在 R_s 而导致电压突降。此外, 图 5(b) 中, 随着电流密度增加, 放电时间缩短, 即电容量减小。这是因为随着充放电速率增大, 电解液离子 (CF_3SO_3^- 、 Zn^{2+}) 没有足够时间迁移到远离界面的电极内部^[29-30], 从而导致超级电容器的比电容量减小。图 5(c) 中, 在相同放电电流密度条件下, 光照条件下的放电时间

超过无光照条件。如以 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行放电, 光照条件下超级电容器的放电时间达 505 s, 比无光照条件下的放电时间延长 104 s。这是由于超级电容器在放电过程中同时光充电, 从而延长了放电时间。图 5(d) 为一个有趣的实验现象。在光电压达到 0.3 V 时, 以 $14 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行放电, 当光电压从 0.3 V 下降到 0.12 V 时, 光电压保持不变, 如关闭光源, 电压会迅速下降至 0 V。这是由于此时放电电流密度等于光充电电流密度。

为了测试 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器的实用性, 将超级电容器电充至 1.6 V, 然后连接电子温湿度计, 如图 6 所示。在无光条件下(图 6(a, b)), 超级电容器可以驱动器件运行 28 min。而在光照条件下, 电子器件的驱动时间可延长至 35 min(图 6(c, d)), 表明所构建的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器具备在可穿戴电子产品等领域应用的可行性。

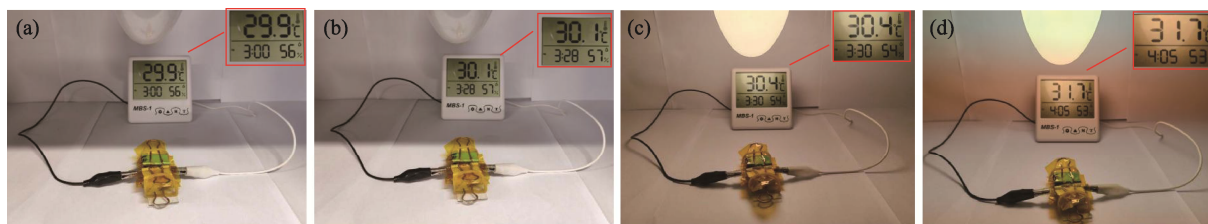


图 6 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ 超级电容器在(a, b)无光照和(c, d)光照条件下驱动电子器件(a, c)起始和(b, d)结束的照片

Fig. 6 (a, c) Initial and (b, d) final photographs of electronic hygrometer driven by $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGH}$ supercapacitors (a, b) without and (c, d) with illumination

3 结论

ZnFe₂O₄/rGH 超级电容器在电充、光充和光电协同充电条件下均具有良好的电化学性能,这得益于 ZnFe₂O₄ 具有良好的光电性能,以及 rGH 具有较大比表面积和微孔结构。在电流密度为 0.2 A·g⁻¹、光电协同充电条件下,超级电容器的比容量达 148 F·g⁻¹,比电充的比容量提高了 17%,这是 ZnFe₂O₄ 光阴极将光能转换为电能并进行存储的结果。超级电容器经过 10000 次光电协同充电循环测试,其库仑效率和容量保持率分别为 100%和 90%,表明该器件具有良好的电化学性能和循环稳定性。所构建的 ZnFe₂O₄/rGH 水系光辅助充电超级电容器在可穿戴电子产品等领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] BORUAH B D. Recent advances in off-grid electrochemical capacitors. *Energy Storage Materials*, 2021, **34**: 53.
- [2] MANOPRIYA S, HAREESH K. The prospects and challenges of solar electrochemical capacitors. *Journal of Energy Storage*, 2021, **35**: 102294.
- [3] ZHENG X, SUN Y H, QIN H Y, *et al.* Solar-charged pseudo-capacitors: simultaneous conversion and storage of solar energy in ZnO@NiO nanorod arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **781**: 351.
- [4] XU X B, LI S H, ZHANG H, *et al.* A power pack based on organometallic perovskite solar cell and supercapacitors. *ACS Nano*, 2015, **9**(2): 1782.
- [5] LEE J Y, KANG S, LEE D, *et al.* Boosting the photocatalytic hydrogen evolution performance via an atomically thin 2D heterojunction visualized by scanning photoelectrochemical microscopy. *Nano Energy*, 2019, **65**: 104053.
- [6] BORUAH B D, MATHIESON A, WEN B, *et al.* Photo-rechargeable zinc-ion capacitor using 2D graphitic carbon nitrides. *Nano Letters*, 2020, **20**(8): 5967.
- [7] PARK H W, ROH K C. Recent advances in and perspectives on pseudocapacitive materials for supercapacitors—a reviews. *Journal of Power Sources*, 2023, **557**: 232558.
- [8] SHI Z T, SUN G, YUAN R W, *et al.* Scalable fabrication of NiCo₂O₄/reduced graphene oxide composites by ultrasonic spray as binder-free electrodes for supercapacitors with ultralong lifetimes. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **99**: 260.
- [9] HUSSAIN S, MAKTEDAR S S. Structural, functional and mechanical performance of advanced graphene-based composite hydrogels. *Results in Chemistry*, 2023, **6**: 101029.
- [10] MA W H, WANG J K, WU T, *et al.* Three-dimensional nitrogen-doped graphene quantum dots/reduced graphene oxide composite hydrogels as binder-free electrodes for symmetric supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, **310**: 128365.
- [11] ZHANG Y H, LI M J, WANG H J, *et al.* Supersensitive photoelectrochemical aptasensor based on Br, N-codoped TiO₂ sensitized by quantum dots. *Analytical Chemistry*, 2019, **91**(16): 10864.
- [12] RAJAPANDI P, VIRUTHAGIRI G, VIDHYA M, *et al.* Effect of molar concentration on optoelectronic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles for n- α -Fe₂O₃/p-Si junction diode application. *Solid State Communications*, 2025, **399**: 115873.
- [13] YU L, GONG W, ZHAO X, *et al.* Layered BiVO₄ photoanodes modified by microwave hydrothermal ZnCo₂O₄ to alleviate sluggish water oxidation kinetics for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **127**: 793.
- [14] RENANI A S, HOSSEINI Z, EBERHART D, *et al.* Photo-assisted symmetric and asymmetric supercapacitors based on molybdenum cobalt coated bismuth vanadate photoelectrodes: all-in-one energy harvesting and storage devices. *Journal of Power Sources*, 2025, **640**: 236687.
- [15] MAJUMDER S, QUANG N D, HIEN T T, *et al.* Effect of SILAR-anchored ZnFe₂O₄ on the BiVO₄ nanostructure: an attempt towards enhancing photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, 2021, **546**: 149033.
- [16] SEONG J G, KO T H, LEI D, *et al.* Engineered NiCo-LDH nanosheets- and ZnFe₂O₄ nanocubes-decorated carbon nanofiber bonded mats for high-rate asymmetric supercapacitors. *Green Energy & Environment*, 2022, **7**(6): 1228.
- [17] ASKARI M B, SALARIZADEH P, SEIFI M, *et al.* ZnFe₂O₄ nanorods on reduced graphene oxide as advanced supercapacitor electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **860**: 158497.
- [18] WU L X, LI J K, JIANG H D, *et al.* Preparation of an aqueous zinc ion rGH/V₂O₅ photorechargeable supercapacitor. *Dalton Transactions*, 2024, **53**(25): 10626.
- [19] TEJASHWINI D M, NAGASWARUPA H P, NAIK R, *et al.* Synthesis, characterization, wastewater treatment & plant growth application of ZnFe₂O₄/Bi₂O₃ nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 2024, **320**: 100681.
- [20] SHKIR M, CHANDEKAR K V, AL SDRAN N. Influence of Mo dopant on the structural, vibrational, dielectric, and magnetic properties of combustion synthesized ZnFe₂O₄ nanostructures for optoelectronic and spintronic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2025, **197**: 112417.
- [21] REN X C, CHEN R H, DING S Y, *et al.* Preparation and photocatalytic performance of a magnetically recyclable ZnFe₂O₄@TiO₂@Ag₂O p-n/Z-type tandem heterojunction photocatalyst: degradation pathway and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, **658**: 130604.
- [22] GORSI A T, MANSOOR S, JAVED M, *et al.* Sunlight-active, S-g-C₃N₄ boosts Ni-doped ZnFe₂O₄ photocatalysts for efficient organic pollutants degradation. *Optical Materials*, 2024, **150**: 115181.
- [23] PANDA S S S, GANDI S, PARNE S R, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of bio-inspired ZnO/Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ heterostructure: effect of microwave absorption properties. *Surfaces and Interfaces*, 2023, **42**: 103490.
- [24] YANG E D, LI B L, ZHANG K, *et al.* ZnCo₂O₄-ZnO@C@CoS core-shell composite: preparation and application in supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(5): 485.
- [25] ZHAO C Y, XE X Q, WAN S H, *et al.* Covalent organic framework modified polyaniline electrospun nanofiber membrane for electrochemical detecting of Pb²⁺. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2023, **36**(4): 74.
- [26] LV M S, CHEN G L, WANG T T, *et al.* Willow catkins-assisted synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO hetero-tubes for chemiresistive dibutylamine sensors operated at 130 °C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, **417**: 136203.
- [27] TU F L, JIA Y K, TAO X C, *et al.* Improved photocathodic protection and S-scheme mechanism of graphene and ZnFe₂O₄ decorated TiO₂ nanosheets with {001} facet exposed. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **976**: 173100.
- [28] JIANG L, WU D, YU F S, *et al.* Construction of novel dual wave-absorbing ZnFe₂O₄/CNTs nanoparticles with more hotspots for enhanced microwave-induced catalytic activity: performance and mechanism. *Ceramics International*, 2024, **50**: 52808.
- [29] WANG B, QIN Y, TAN W, *et al.* Smartly designed 3D N-doped mesoporous graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 2017, **241**: 1.
- [30] FU X, CHANG J, GUO W, *et al.* Heteroatoms-doped hierarchically porous graphene as electrode material for supercapacitors with ultra-high capacitance. *Journal of Power Sources*, 2024, **603**: 234474.