

ZnCo₂O₄ 及 ZnCo₂O₄/rGO 复合材料的 制备与电化学性能

Preparation and electrochemical properties
of ZnCo₂O₄ and ZnCo₂O₄/rGO composites

李 芹¹, 盛利成¹, 董丽敏¹, 张彦飞², 金立国¹

(1 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040;

2 中国航发哈尔滨东安发动机有限公司, 哈尔滨 150066)

LI Qin¹, SHENG Li-cheng¹, DONG Li-min¹,

ZHANG Yan-fei², JIN Li-guo¹

(1 School of Material Science and Engineering, Harbin University
of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2 AECC Harbin
Dongan Engine Co., Ltd., Harbin 150066, China)

摘要: 采用一步水热法制备尖晶石型钴酸锌(ZnCo₂O₄)及钴酸锌/石墨烯(ZnCo₂O₄/rGO)复合材料,通过 XRD, SEM 和 RST5000 电化学工作站对材料的组分、表面形貌及电化学性能进行表征。通过改变水热温度,制备出具有辐射状花簇团结构、褶皱片层结构和表面光滑的球体结构的 ZnCo₂O₄ 电极材料。结果表明:加入石墨烯后, ZnCo₂O₄ 呈规则的多边形结构,附着在石墨烯片上,两者的协同作用可有效改善电极材料的电化学性能;钴酸锌与氧化石墨烯的质量比为 6 : 1 时得到的 ZnCo₂O₄/rGO 复合材料的比电容为 205F/g,比纯 ZnCo₂O₄ 的比电容提升了约 114%。

关键词: 钴酸锌;石墨烯;复合材料;电极材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000342

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)04-0071-06

Abstract: A facile one-pot hydrothermal route was selected for the synthesis of ZnCo₂O₄ and ZnCo₂O₄/rGO composite electrode materials. The structure, morphology and electrochemical properties of the as-prepared materials were characterized by XRD, SEM and RST5000 electrochemical workstation. ZnCo₂O₄ electrode materials with a group of radial structure, folding lamellar structure and the spherical structure were obtained by changing the hydrothermal temperature. Results show that after the addition of graphene, ZnCo₂O₄ exhibits regular polygonal structure and is attached to graphene sheets. Their synergistic effect can effectively improve the electrochemical performance of electrode materials. When the mass ratio of zinc cobaltate to graphene oxide is 6 : 1, the specific capacitance of ZnCo₂O₄/rGO composite material is 205F/g, which is 114% higher than that of pure ZnCo₂O₄.

Key words: zinc cobaltate; graphene; composite material; electrode material

超级电容器是一种新型的能源存储装置,具有比传统电容器更高的能量密度、比二次电池更高的功率密度^[1-3]。电极材料是影响超级电容器电化学性能的重要因素之一,电极材料主要分为 3 类:碳材料^[4-5]、金属氧化物及氢氧化物^[6]和导电聚合物材料^[7]。其中,尖晶石型的金属氧化物作为超级电容器电极材料被广泛研究^[8-9]。

钴酸锌(ZnCo₂O₄)是典型的尖晶石型氧化物,有很多独特的优点,如光电化学性能稳定、可重复利用率高、原料来源广泛、价格便宜、污染性小等,关键是其

理论比电容较高,故而在近些年成为科学家们研究的热点对象之一。但其存在导电率低和发生氧化还原反应时体积变化大等缺点,难以获得良好的电化学性能^[10-13]。研究者们试图通过不同的方法制备出具有不同微观形貌结构的钴酸锌或与碳材料进行复合,以此来改善钴酸锌的电化学性能。Ratha 等^[14]和 Wang 等^[15]分别采用一步水热法和微波辅助法制备出了不同结构的钴酸锌,探究具有花状结构和介孔纳米结构的 ZnCo₂O₄ 电极材料对电化学性能的影响;而 Patil 等^[16]将 ZnCo₂O₄ 与碳布复合制备出复合电极材料,

有效提升了电极材料的电化学性能。

本工作通过一步水热法制备出具有不同结构的钴酸锌,并对其结构对电化学性能的影响进行了探究;通过引入比表面积大、结构稳定、导电性和力学韧性较好的二维片层结构的石墨烯^[17-19],改善钴酸锌电极材料的膨胀效应及导电性,有效提高了材料的电化学性能。

1 实验材料与方法

1.1 氧化石墨烯的制备

根据本课题组的前期研究成果,采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯^[20]。称取2g膨胀石墨倒入三口瓶,加入120mL浓硫酸以及40mL浓硝酸(确保浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:1),在冰水浴中进行机械搅拌;称取12g高锰酸钾,分6次加入,每次相隔5min,待高锰酸钾全部加入后,继续强烈搅拌1h;将三口瓶转入35℃水浴锅内继续搅拌1.5h,之后把水浴锅升温至85℃,加入200mL去离子水,继续搅拌2h,将产生的亮黄色产物转移至烧杯中,随室温冷却后缓慢地滴加过氧化氢,直至不再有气泡产生;将样品灌入透析袋,在去离子水中透析至pH=7,干燥后即可得到氧化石墨烯。

1.2 纯 ZnCo₂O₄ 样品的制备

实验中所用试剂均为分析纯。称取0.219g乙酸锌、0.475g氯化钴和0.36g尿素溶于10mL无水乙醇和30mL去离子水的混合溶液中,搅拌均匀后,将混合溶液转移至反应釜中,在180℃下反应12h,冷却至室温后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤数次,干燥后即可得到所需样品。重复上述实验步骤,分别在140、160℃和200℃下进行实验。

1.3 ZnCo₂O₄/rGO 复合材料的制备

按照钴酸锌与氧化石墨烯的质量比(2:1,4:1,6:1,8:1,10:1)分别称取乙酸锌、氯化钴、尿素和氧化石墨烯溶于无水乙醇和去离子水的混合溶液中,超声搅拌均匀后,将混合溶液转移至反应釜中,在180℃下反应12h,冷却至室温后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤数次,干燥后即可得到所需样品。

1.4 性能测试

利用X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪对材料的物相进行分析,采用FEISirion200型扫描电子显微镜对材料的表面形貌进行表征,通过RST5000电化学工作站对电极材料的电化学性能进行探究。

将活性材料、炭黑和PTFE按8:1:1的质量比在无水乙醇中混合调匀,制备成浆料,均匀涂覆在泡沫镍(1cm×1cm)上,在80℃下干燥12h。采用三电极体

系,以石墨烯/钴酸锌复合材料制备的电极作工作电极,饱和甘汞电极作参比电极,铂片作对电极,在电解液为1mol/L的NaOH溶液中进行电化学性能测试。循环伏安法(CV)的电压工作范围为0~0.6V,扫描速率为10~100mV/s;恒流充放电(GCD)的工作电压区间是0~0.51V,电流密度是0.5~5A/g;交流阻抗(EIS)的频率范围是0.01Hz~100kHz。根据循环伏安曲线计算材料的比电容,见式(1):

$$C = \frac{\int idV}{2mv\Delta V} \quad (1)$$

式中: C 是电极材料的比电容; $\int idV$ 是被测CV曲线的面积积分; m 是活性材料的质量; v 是扫描速率; ΔV 是电压窗口。

根据恒流充放电曲线计算材料的比电容,见式(2):

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

式中: C 是电极材料的比电容; I 是放电电流; Δt 是放电时间。

2 结果与讨论

2.1 物相及形貌分析

图1为不同水热温度下制备的纯ZnCo₂O₄材料的XRD图。从图中可以看出,各ZnCo₂O₄的XRD图谱在 $2\theta=31.2^\circ(220)$, $36.8^\circ(311)$, $38.5^\circ(222)$, $44.7^\circ(400)$, $55.5^\circ(422)$, $59.3^\circ(511)$ 和 $65.1^\circ(440)$ 处的衍射峰,与ZnCo₂O₄的标准卡片(JCPDS:23-1390)一致,说明制备出了纯ZnCo₂O₄材料。但是,在不同水热温度下制备的材料中,通过与ZnO₂的标准卡片(JCPDS:76-1364)对比,发现有ZnO₂杂质的存在。水热温度为180℃时,制备的样品的结晶度较高,杂质相对较少。

为了进一步探究电极材料的微观形貌,对纯ZnCo₂O₄及ZnCo₂O₄/rGO材料进行了SEM观察,图2(a)~(d)分别是在水热温度为140、160、180℃和200℃下制备的纯ZnCo₂O₄材料的SEM图。从图2(a)~(d)可知,140℃时,纯ZnCo₂O₄材料呈辐射状花簇团结构,但其花簇较短;随着水热温度的升高,ZnCo₂O₄的形成获得更多的能量,在160℃时,其花簇长大连接到一起,形成褶皱的片层结构;水热温度升高到180℃时,形成更多更大褶皱的片状结构;随着水热温度继续增加,提供给材料生长的能量更充足,200℃时,ZnCo₂O₄球体的表面变成光滑的曲面,比表面积

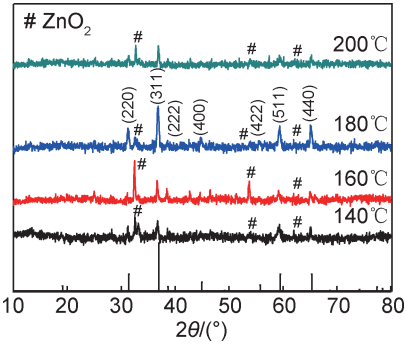


图 1 不同水热温度 12h 下制备的 ZnCo₂O₄ 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of ZnCo₂O₄ prepared at different hydrothermal temperatures for 12h

降低。ZnCo₂O₄ 材料的合成机理如下：在高温高压下，尿素水解产生 CO₃²⁻，与电解液中 OH⁻ 和 Zn²⁺，Co²⁺ 发生反应，生成 ZnCo₂O₄ 电极材料。具体的化学反应式如下：

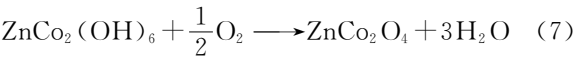
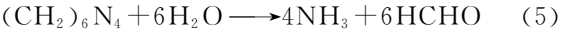
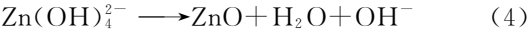
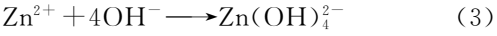


图 2(e),(f)是钴酸锌与氧化石墨烯的比例为6 : 1 的条件下制备的 ZnCo₂O₄/rGO 复合材料在不同放大倍率时的 SEM 图。从图中可以看出，石墨烯呈片层结构，钴酸锌均匀地负载在石墨烯片上，形成三维空间立体结构，可缓解电极材料在进行氧化还原反应时发生的体积变化效应，促进电解液中离子的传输，两者的协同效应可有效提升材料的电化学性能。同时，石墨烯的加入对钴酸锌的形貌也产生了影响，ZnCo₂O₄ 呈现出规则的多面体结构，颗粒尺寸较为均匀，这可能会对其电化学性能产生较大的影响。

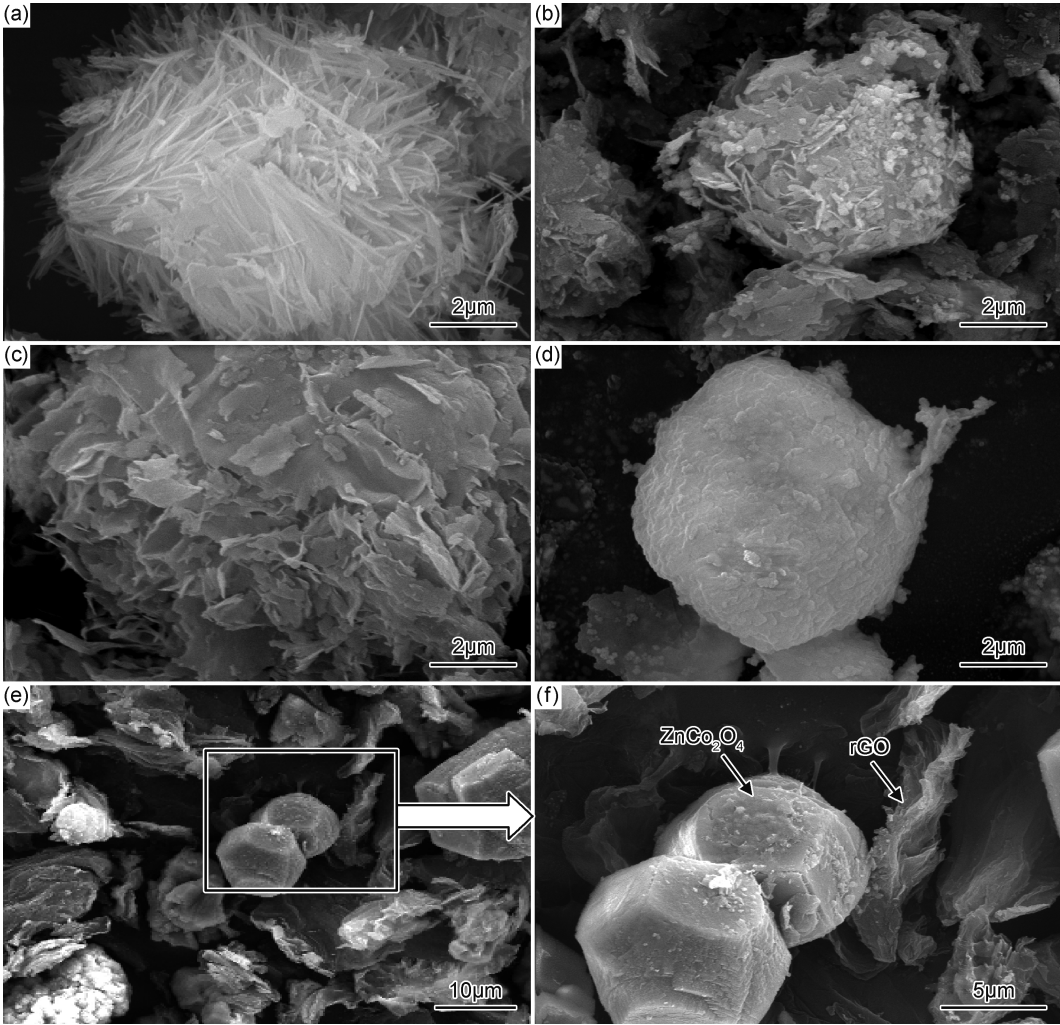


图 2 不同水热温度制备的纯 ZnCo₂O₄ 的 SEM 图及不同放大倍率 ZnCo₂O₄/rGO 复合材料(钴酸锌与氧化石墨烯的质量比为 6 : 1)的 SEM 图
(a)140℃;(b)160℃;(c)180℃;(d)200℃;(e)低倍;(f)高倍

Fig. 2 SEM images of pure ZnCo₂O₄ prepared at different hydrothermal temperatures and ZnCo₂O₄/rGO composite at different magnification (the mass ratio of zinc cobaltate to graphene oxide is 6 : 1) (a)140℃;(b)160℃;(c)180℃;(d)200℃;(e)low magnification;(f)high magnification

2.2 电化学性能分析

图 3(a)是不同水热温度下制备的 ZnCo_2O_4 电极材料的循环伏安曲线。每条循环伏安曲线均有一对对称性良好的氧化还原峰,表明材料发生氧化还原反应的可逆性较好;电极材料发生法拉第反应,属于法拉第赝电容器。从图中可以看出,在 0.45V 处有一个不可逆的还原峰, Zn^{2+} 和 Co^{2+} 被还原成 Zn 和 Co;相应地在 0.2V 处的氧化峰主要是 Zn 和 Co 发生的氧化反应。根据式(1)计算得到:在 10mV/s 的扫描速率下,不同水热温度(140, 160, 180℃ 和 200℃)下制备的 ZnCo_2O_4 活性材料的比电容分别为 73, 81, 96F/g 和 85F/g。这可能是由于水热反应的温度过低时,结晶度低,杂质相对较多,而温度过高使纳米花状的 ZnCo_2O_4 尺寸变大,电解液不能完全渗透到 ZnCo_2O_4 的内部,使得活性物的利用率比较低。这与 XRD 和 SEM 分析结果一致。

采用一步水热法制备 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 在水热反应过程中,可以消除 GO 的部分功能团,促使 GO 变成 rGO;rGO 为 ZnCo_2O_4 的形成提

供了较多的形核点,两者相互镶嵌,形成三维立体结构。柔性 rGO 具有较好的弹性支撑结构,增强了复合材料的导电性,可缓解 ZnCo_2O_4 活性材料在进行氧化还原反应时发生的体积变化,增强了材料的循环稳定性和延长了材料的使用寿命。 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料作超级电容器电极材料时,对其进行了电化学性能的测试,如图 3(b)所示。从图中可以看出,不同比例的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料在 10mV/s 的扫描速率下测得的循环伏安曲线在 0.17V 和 0.45V 处均出现了一对氧化还原峰,表明电极材料进行能量存储时,主要是以赝电容行为为主,氧化还原峰的对称性较好,表明其具有良好的循环稳定性和可逆性。根据式(1)计算得到,在不同比例(2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1 和 10 : 1)下制备的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的比电容分别为 102, 88, 205, 103F/g 和 158F/g。其中, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料(钴酸锌与氧化石墨烯的比例为 6 : 1)的比电容(205F/g)比同等条件下纯 ZnCo_2O_4 电极(96F/g)的比电容提升了约 114%,说明 rGO 的加入可有效提升材料的电化学性能。

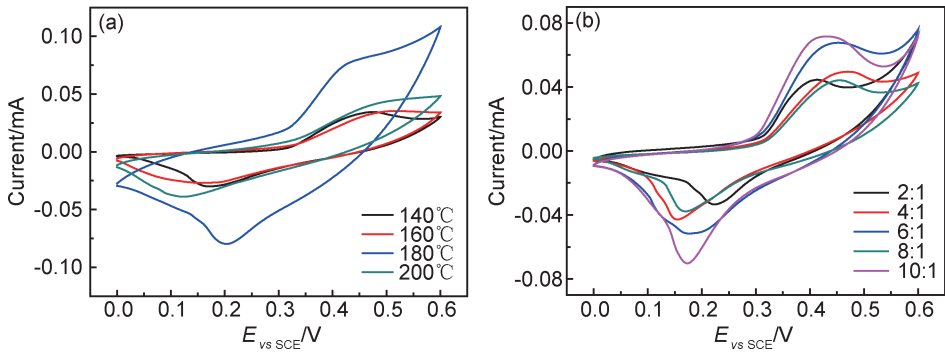


图 3 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 电极材料的循环伏安曲线
(a)不同水热温度下制备的 ZnCo_2O_4 材料;(b)不同比例的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料
Fig. 3 CV curves of ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ electrode materials
(a) ZnCo_2O_4 materials prepared at different hydrothermal temperatures;(b) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites at different mass ratios of zinc cobaltate to graphene oxide

在水热温度为 180℃ 的条件下保温 12h,制备 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (钴酸锌与氧化石墨烯的比例为 6 : 1)电极材料。图 4(a), (b)为 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 电极材料在不同的电流密度(0.5, 1, 2, 3, 4A/g 和 5A/g)下测得的恒流充放电曲线。随着电流密度的增大,恒流充放电曲线的形状基本没有发生变化。在充放电两个阶段,都有一个相对较为平缓的电势平台,这是材料进行氧化还原反应的赝电容特性,与图 3 中循环伏安曲线得到的结果一致。在此过程中,活性材料的表面及近表面与吸附或嵌入的特定离子发生氧化还原反应。图 4(c)是两者在电流密度为

0.5A/g 下的恒流充放电对比图,可以发现, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (钴酸锌与氧化石墨烯的比例为 6 : 1)复合材料的放电时间是纯 ZnCo_2O_4 电极材料的两倍多,根据式(2)计算得知, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的比电容是纯 ZnCo_2O_4 的两倍多,与上述 CV 结果基本一致。

图 5 为纯 ZnCo_2O_4 与 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的交流阻抗谱。交流阻抗图谱(EIS)由高频区的半圆和低频区的直线两部分组成。高频区的半圆直径对应于电极材料与电解液之间的电荷接触和传递阻抗的大小,阻抗与半圆的直径成正比,即半圆直径越大,阻抗越大;低频区的直线斜率表示电解液中离子在电极材

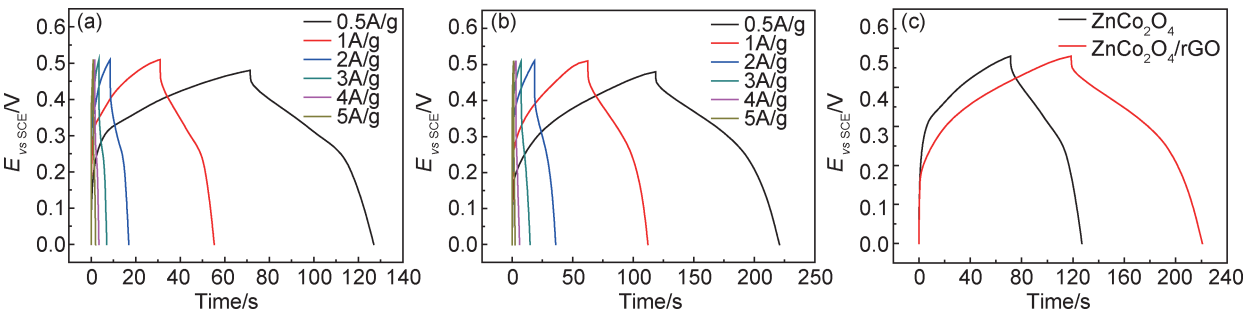


图 4 ZnCo_2O_4 (a) 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (b) 电极材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线图及 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 电极材料在电流密度为 0.5 A/g 下的恒流充放电对比图 (c)

Fig. 4 Galvanostatic charge-discharge curves of ZnCo_2O_4 (a) and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (b) electrode materials with different current density and current density of 0.5 A/g (c)

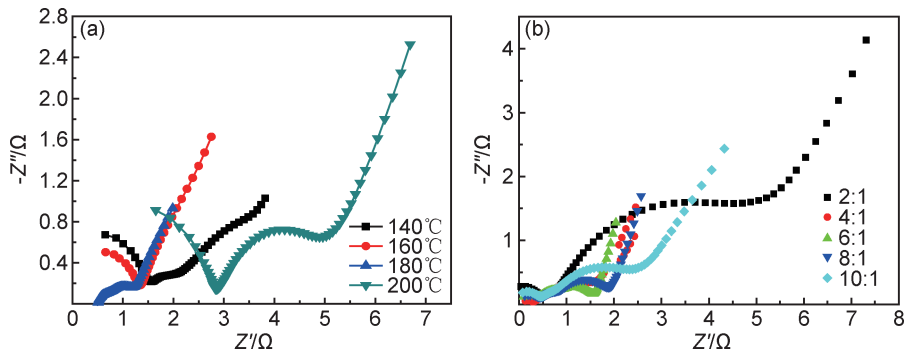


图 5 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 电极材料的交流阻抗谱

(a) 不同水热温度下制备的 ZnCo_2O_4 材料; (b) 不同比例的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料

Fig. 5 EIS of ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ electrode materials

(a) ZnCo_2O_4 materials prepared at different hydrothermal temperatures;

(b) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites at different mass ratios of zinc cobaltate to graphene oxide

料内传递和扩散的阻抗大小,阻抗与直线的斜率成反比,即斜率越大,阻抗越小。

图 5(a)为不同水热温度下制备的 ZnCo_2O_4 活性材料的交流阻抗谱(EIS)图。从图中可以看出,水热温度从 140°C 上升到 180°C 时,EIS 曲线高频区的半圆直径越来越小,表明电荷在电极材料与电解液界面上的传递电阻变小;在低频区的直线与实轴呈一定的夹角,斜率越大,离子在电极材料中的扩散电阻越小, 160°C 与 180°C 的斜线的斜率基本一致,都大于 140°C 的;当温度升高到 200°C 时,在高频区的半圆直径变大,在低频区的直线的斜率近似 180°C 的;综上所述,在 180°C 时制备的纯 ZnCo_2O_4 电极材料的电阻较低,具有较快的电子和质子传输能力,表现出更优异的电化学性能,这与循环伏安特性测试得到的结果相吻合。

图 5(b)为 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的 Nyquist 图。从图中可以看出,比例为 $6:1$ 时制备的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合电极高频区的半圆直径最小,说明发生化学反应时电荷的传输阻抗较小;其低频区的直

线斜率最大,表明离子在电极材料中的迁移能力较强,可充分扩散,降低内阻。综上所述,比例为 $6:1$ 时制备的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的电阻最低,有利于电化学性能的提升,与 CV 测试得到的在该条件下制备的复合材料的比电容最大的结果一致。

3 结论

(1)采用一步水热法成功地制备出了纯 ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料。通过改变水热温度,制备出了具有辐射状的花簇团结构、褶皱的片层结构和球体结构的纯 ZnCo_2O_4 ; ZnCo_2O_4 与 rGO 复合后, ZnCo_2O_4 呈现规则的多面体结构,颗粒尺寸均匀,附着在 rGO 片上,两者的协同作用有利于电化学性能的提升。

(2)扫描速率为 10 mV/s 时,在水热温度为 180°C 时制备的纯 ZnCo_2O_4 电极材料具有较高的比电容,为 96 F/g ;掺杂石墨烯后,钴酸锌与氧化石墨烯的质量比

为6:1时得到的 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的比电容最高,为205F/g,比纯钴酸锌电极材料的比电容提升了约114%。

参考文献

- [1] ZHENG Y, YANG Y B, CHEN S S, et al. Smart, stretchable and wearable supercapacitors: prospects and challenges [J]. *Crystengcomm*, 2016, 18(23): 4218-4235.
- [2] HAN Y, SHEN N, ZHANG S, et al. Fish gill-derived activated carbon for supercapacitor application[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 694: 636-642.
- [3] HUANG Y X, LIU Y, ZHAO G J, et al. Sustainable activated carbon fiber from sawdust by reactivation for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 52(1): 478-488.
- [4] 陈玮,孙晓刚,蔡满园,等. 碳纳米管/纤维素复合纸为电极的超级电容器性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(10):113-119.
CHEN W, SUN X G, CAI M Y, et al. Carbon nanotubes/cellulose composite paper as electrodes for supercapacitor [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10):113-119.
- [5] 李诗杰,张继刚,李金晓,等. 超级电容器用马尾藻基超级活性炭的制备及其电化学性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(7):157-164.
LI S J, ZHANG J G, LI J X, et al. Preparation and electrochemical property of gulfweed-based super activated carbon for supercapacitor[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(7):157-164.
- [6] HWANG J Y, EL-KADY M F, WANG Y, et al. Direct preparation and processing of graphene/ RuO_2 , nanocomposite electrodes for high-performance capacitive energy storage[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 57-70.
- [7] WU X M, WANG Q G, ZHANG W Z, et al. Nanorod structure of polypyrrole-covered MoO_3 , for supercapacitors with excellent cycling stability[J]. *Materials Letters*, 2016, 182:121-124.
- [8] WU H, LOU Z, YANG H, et al. A flexible spiral-type supercapacitor based on ZnCo_2O_4 nanorod electrodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5):1921-1926.
- [9] MA W, NAN H, GU Z, et al. Superior performance asymmetric supercapacitors based on $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$ core-shell electrode [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10):5442-5448.
- [10] CHEN H, JIANG G, YU W, et al. Electrospun carbon nanofibers coated with urchin-like ZnCo_2O_4 nanosheets as a flexible electrode material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16):5958-5964.
- [11] LIU B, LIU H, LIANG M, et al. Controlled synthesis of hollow octahedral ZnCo_2O_4 nanocages assembled from ultrathin 2D nanosheets for enhanced lithium storage [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(44):17174-17180.
- [12] WANG Q, YU B, LI X, et al. Core-shell $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

coconut-like hollow spheres with extremely high performance as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(2):425-433.

- [13] YU D, ZHANG Z, MENG Y, et al. The synthesis of hierarchical $\text{ZnCo}_2\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$ core-shell nanosheet arrays on Ni foam for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5:597-604.
- [14] RATHA S, ROUT C S. Self-assembled flower-like ZnCo_2O_4 hierarchical superstructures for high capacity supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(105):86551-86557.
- [15] WANG Y, KE J, ZHANG Y, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of mesoporous nanostructured ZnCo_2O_4 anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(48):24303-24308.
- [16] PATIL S J, PARK J, LEE D W. Facial synthesis of nanostructured ZnCo_2O_4 on carbon cloth for supercapacitor application [J]. 2017, 282(1):012004.
- [17] 邓凌峰,彭辉艳,覃昱焜,等. 碳纳米管与石墨烯协同改性天然石墨及其电化学性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(4):121-127.
DENG L F, PENG H Y, QIN Y K, et al. Combination carbon nanotubes with graphene modified natural graphite and its electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(4):121-127.
- [18] 南文争,燕绍九,彭思侃,等. 磷酸铁锂/石墨烯复合材料的合成及电化学性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(4):43-50.
NAN W Z, YAN S J, PENG S K, et al. Synthesis and performance of $\text{LiFePO}_4\text{-C/graphene}$ composite[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(4):43-50.
- [19] 吕生华,朱琳琳,李莹,等. 氧化石墨烯复合材料的研究现状及进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(12):107-117.
LYU S H, ZHU L L, LI Y, et al. Current situation and progress of graphene oxide composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(12):107-117.
- [20] 吴可嘉,董丽敏,张琬祺,等. 超级电容器用还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5):234-242.
WU K J, DONG L M, ZHANG W Q, et al. Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x/2)}\text{O}_2$ composites for supercapacitors[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5):234-242.

基金项目:黑龙江省杰出青年科学基金(JC2015008)

收稿日期:2018-03-29;修订日期:2019-01-13

通讯作者:李芹(1980—),女,副教授,博士,研究方向:无机光电功能材料,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区征仪路249号哈尔滨理工大学南区材料科学与工程学院(150040),E-mail:qinalily@163.com

(本文责编:齐书涵)