



碳布上负载的 MnCo_2O_4 纳米阵列的形貌、物相及电化学性能

谢宇, 李赛赛, 王龙成, 汪丽娜, 金达莱

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 以高温还原法制得的碳布(CC)为基底材料,通过一步水热法负载 MnCo_2O_4 纳米阵列,以制备无黏结剂 CC/ MnCo_2O_4 复合材料。探究 NH_4F 添加量对负载所得 MnCo_2O_4 形貌的影响,利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜对复合材料进行结构表征,并通过电化学工作站对复合材料进行电化学性能测试。结果表明:随着 NH_4F 量的增加,CC 上负载的 MnCo_2O_4 由块状向纳米线状阵列转变,在 NH_4F 添加量为 3.0 mmol 时,可得到垂直于 CC 生长的紧密排列的纳米线阵列,纳米线长约 3 μm ,直径约 20 nm,XRD 图谱与 MnCo_2O_4 (JAPDS card No.23-1237)相对应,且该条件下获得的 CC/ MnCo_2O_4 复合材料表现出最佳的电化学性能;当电流密度为 1 mA/cm^2 时,复合材料的放电比电容为 960.16 F/g,在经过 1000 次循环后,电容保持率为 86.91%,该 CC/ MnCo_2O_4 复合材料作为超级电容器电极材料具有巨大的应用潜力。

关键词: MnCo_2O_4 ; 超级电容器; 水热法; 复合电极材料; 无黏结剂

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)09-0596-08

Morphology, physical phase and electrochemical properties of MnCo_2O_4 nanoarrays loaded on carbon cloth

XIE Yu, LI Saisai, WANG Longcheng, WANG Lina, JIN Dalai

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The binder-free CC/ MnCo_2O_4 composite was prepared by one-step hydrothermal loading of MnCo_2O_4 nanoarrays on carbon cloth (CC), which was prepared by high temperature reduction method. The impact of the addition amount of NH_4F on the morphology of MnCo_2O_4 obtained by loading was investigated. The structure of the composite was characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy, and the electrochemical performance of the composite was tested by electrochemical workstation. The composite was structurally characterized by X-ray diffractometer and field emission scanning electron microscope, and the electrochemical properties of the composite were tested by the electrochemical workstation. The results indicated that with the increase of the addition of NH_4F , the morphology of the MnCo_2O_4 loaded on CC changed from bulks to nanowire arrays. When the addition amount of NH_4F was 3.0 mmol, we can obtain tightly arranged nanowire arrays that grew perpendicular to CC, about 3 μm in length and 20 nm in diameter. The XRD spectrum corresponded to MnCo_2O_4 (JAPDS card No.23-1237). The CC/ MnCo_2O_4 composite obtained under this condition showed the best electrochemical properties. When the current density was 1 mA/cm^2 , the discharge specific capacitance was 960.16 F/g. After 1000 cycles, the capacitance retention rate was 86.91%. The proposed CC/ MnCo_2O_4 composite has great potential as an electrode material of supercapacitors.

Key words: MnCo_2O_4 ; supercapacitor; hydrothermal method; composite electrode material; binder-free

0 引言

作为绿色二次储能器件的超级电容器^[1]因具有快速充放电、高功率密度、长循环寿命和低成本等特性,被广泛应用于新能源汽车、智能电网系统、城市轨道交通、太阳能能源系统等领域^[2-3]。超级电容器性能优劣的关键取决于电极材料。近年来,具有层次化复杂结构的 AB_2O_4 二元金属氧化物系列材料^[4-5],如 NiCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 和 MnCo_2O_4 等^[6-8],作为电极材料受到了广泛关注,其中的 MnCo_2O_4 是研究的热点材料。根据 Wang 等^[9]研究, MnCo_2O_4 尖晶石结构由于理论比电容高达 2364 F/g; Hu 等^[10]发现尖晶石型 MnCo_2O_4 具有比单金属氧化物(如 Co_3O_4 、 Mn_2O_3)更低的禁带电子活化能,从而具有更高的倍率能力。此外, Wang 等^[11]发现将锰引入钴基氧化物可以传输更多的电子,提高固有的电子电导率并降低 Co_3O_4 的工作电压。由此可见 MnCo_2O_4 在电极材料应用方面表现出巨大的潜力。

传统的电极材料制备工艺,需要采用黏结剂将电化学活性物质涂覆于集流体表面,这在一定程度上增大了电极材料的阻抗^[12],直接在集流体上生长活性物质的方法则可避免黏结剂的使用,从而提高电极材料的性能。Li 等^[13]通过水热法将尖晶石结构 MnCo_2O_4 直接沉积于泡沫镍表面,构建无黏结剂型复合电极体系。另外,基底材料的选择同样影响电极材料性能。碳基体材料(碳布,碳纸等)作为复合电极基底材料,兼具集流体材料功能,同时也以双电层储电机理进一步提升复合电极的电化学性能^[14]。Ni 等^[15]在碳布表面沉积 $\text{CoO}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 5 纳米棒阵列, Huang 等^[16]在碳布上负载了片状 MnCo_2O_4 纳米阵列,他们均通过利用碳布良好的导电性和机械韧性,获得了具有柔性特质的复合电极体系。

鉴于尖晶石结构 MnCo_2O_4 利用二维表面存储电荷达到储能目的的工作原理,对材料进行微结构及形貌调控,获得大比表面积,是进一步提高电极材料性能的有效途径之一^[17]。研究表明,低维纳米结构(纳米片、纳米线等)具有较大比表面积,以阵列形式生长于导电基底表面,可以充分接触电解介质,为离子和电子提供快速扩散路径^[18]。Sahoo 等制备的 MnCo_2O_4 纳米片、Liu 等制备 ZnCo_2O_4 的纳米线、Gao 等制备的纳米针状 NiCo_2O_4 均表现出优良的电化学性能^[19-21]; Li 等^[13]制备的 MnCo_2O_4 纳米线阵

列在 1 A/g 时的比电容为 349.8 F/g,在 20 A/g 时的电容为 328.9 F/g。纳米线阵列架构还可以缓解电化学过程中体积变化所引起的应力,改善电极体系结构稳定性^[22], Huang 等^[15]的研究表明在碳布上负载 MnCo_2O_4 纳米阵列的电极材料经过 2000 次循环后,电容保持率高达 95.5%。

综合文献来看,在碳布表面沉积 MnCo_2O_4 的研究已有一些报道通过不同的制备路线和参数可以得到不同形貌的 MnCo_2O_4 ,但低维阵列结构 MnCo_2O_4 的形貌调控仍然是一个挑战,系统研究碳布表面 MnCo_2O_4 阵列的形成过程、并系统研究其电化学性能的报道并不多见。本文以天然棉纤维碳化所得碳布为基底材料,通过合成参数调控,系统研究了碳布表面 MnCo_2O_4 形貌演变过程,得到块状立方结构、纳米线状结构的 MnCo_2O_4 ,并系统研究了材料电化学性能与形貌的相关性,以制备得到具有良好性能的 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合电极。本文制备的 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料作为超级电容器电极材料具有巨大的应用潜力。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

棉布(市售, 200 g/m², 斜纹纱卡); 氟化钠(NaF , 西陇化工股份有限公司), 尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司), 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海麦克林生化科技有限公司), 50% 硝酸锰浓溶液(MnNO_3 , 上海阿拉丁生物科技有限公司), 氟化铵(NH_4F , 上海麦克林生化科技有限公司), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 安徽安特食品股份有限公司), 以上试剂均为分析纯级, 未进行进一步提纯; 去离子水(实验室纯水仪自制)。

1.2 复合材料的制备

碳布(CC)以市售棉布为原料,通过高温碳化自制获得^[23]。将 1 mmol 硝酸锰, 2 mmol 的硝酸钴, 10 mmol 的尿素溶解在 40 mL 的去离子水中,然后分别在上述溶液中加入 0、1.5、3.0、4.5 mmol 的 NH_4F , 磁力搅拌 30 min 后将澄清透明的溶液转移到 80 mL 不锈钢反应釜中,同时加入一片 1 cm × 1 cm 处理好的 CC。随后静置于反应釜 2 h,使 CC 充分浸润;随后将反应釜移入烘箱, 120 °C 下密封恒温反应 6 h;反应结束后待反应釜冷却至室温,取出样品,反复用去离子水冲洗、浸泡,再 60 °C 干燥过夜,制得复合材料前驱体。使用管式炉在氮气氛围下对水热前驱体进行热处理,以 3 °C/min 的升温速

率从室温升至 350 ℃,保温 2 h 后随炉冷却至室温,制得 CC/MnCo₂O₄ 复合材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌与结构表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Ultra-55, ZEISS)来表征 CC/MnCo₂O₄ 的微观形貌。配合使用 X 射线能量色散谱(EDS, INCK Energy 200)分析化合物各元素分布情况。通过 X 射线粉末衍射仪(XRD,美国 Bruker D8 ADVANCE 型 Cu 靶 K_α, λ=0.15406 nm)进行晶体结构表征,工作电压 40 kV,扫描速度 5 (°)/min, 2θ 范围为 10°~80°。

1.3.2 电化学性能测试

利用电化学工作站(CHI660E,上海华辰)在三电极体系下对复合材料进行电化学性能测试。电化学测试以 3.0 mol/L 的 KOH 水溶液为电解液,铂片电极为对电极,氯化银电极为参比电极,1 cm × 1 cm 的 CC/MnCo₂O₄ 复合材料为工作电极,室温下测试。

对复合材料进行循环伏安(CV)测试,根据式(1)计算比电容:

$$C = \frac{A}{2ms \cdot \Delta V} \quad (1)$$

其中: C 为比电容, F/g; A 为 CV 曲线面积; m 为电极质量, g; s 为扫描速率, V/s; ΔV 为扫描电压窗口, V。

对复合材料进行恒电流充放电(GCD)测试,根据式(2)计算放电比电容:

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

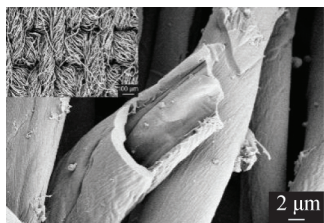
其中: I 为电流密度; Δt 为放电时间, s。

对复合材料进行交流阻抗(EIS)测试,测试频率为 0.1~10000.0 Hz,振幅为 5 mV。

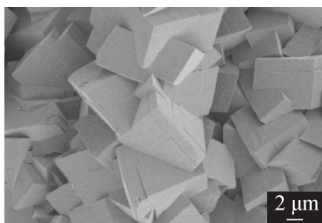
2 结果与讨论

2.1 形貌分析

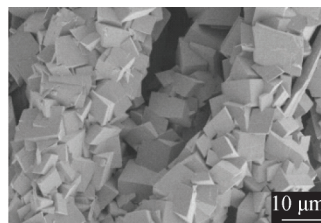
图 1 为扫描电镜下观测到的 CC 及 CC/MnCo₂O₄ 复合材料的形貌结构。图 1(a) 为高倍率下 CC 的 SEM 图,可见单根纤维直径为 8 μm 左右,整体呈中空扭曲的扁长管状,纤维表面有沟壑状流线。图 1(a)中左上角为低倍率下 CC 的 SEM 图,从中仍然可以看到明显的网状体结构,这说明棉织物的编织结构得到了很好的保留。图 1(b) — (i) 为加入不同量的 NH₄F 得到的 CC/MnCo₂O₄ 复合材料的 SEM 图。当不加 NH₄F 时,由 1(b) 和图 1(c) 可知,CC 纤维表面均匀且紧密的包覆了长约 12 μm 的块状立方体,这与 Song 等^[24]提出的该条件下不形成包覆的研究结果明显不同。图 1(d) 和图 1(e) 显示的是加入 1.5 mmol 的 NH₄F 时 CC/MnCo₂O₄ 的 SEM 图,从图中可观察到 CC 纤维上块状立方体明显减少,长约 3 μm 直径约 20 nm 的纳米线垂直于 CC 纤维表面紧密生长。当 NH₄F 的量增加到 3.0 mmol 时,由图 1(f) 和图 1(g) 可知,块状立方体完全消失,CC 纤维表面完全由垂直的纳米线均匀包裹。图 1(h) 和图 1(i) 显示的是 NH₄F 增加到 4.5 mmol 时 CC/MnCo₂O₄ 的 SEM 图,可知此时 CC 纤维表面的 MnCo₂O₄ 不再保持垂直生长,出现倾倒和互相穿插的现象。此外,对制备 CC/MnCo₂O₄ 复合材料进行超声处理 5 min,并未发生 MnCo₂O₄ 明显脱落的现象,这说明 MnCo₂O₄ 在 CC 纤维表面附着较紧密。



(a) CC



(b) 0 mmol的NH₄F



(c) 0 mmol的NH₄F



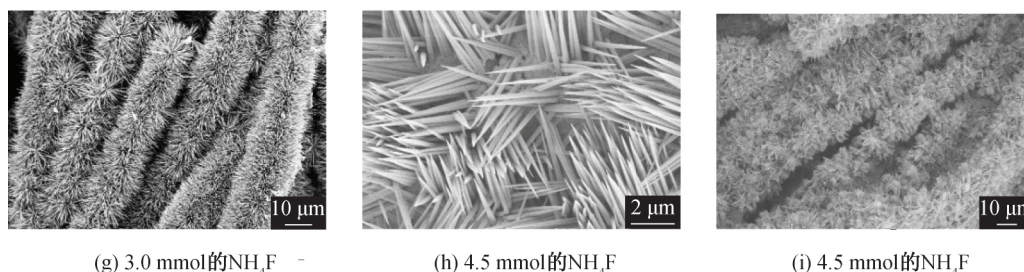
(d) 1.5 mmol的NH₄F



(e) 1.5 mmol的NH₄F



(f) 3.0 mmol的NH₄F

图1 CC及不同 NH_4F 量下制备所得 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的 SEM 图

由图1可知随 NH_4F 量的增加, CC 表面的 MnCo_2O_4 表现出由立方体状到垂直生长的纳米线状再到倾倒穿插的纳米线的转变。根据沉淀的固溶再成核机理,这是由于在 NH_4F 的含量较低时容易形成立方体结构 MnCo_2O_4 ,而在 NH_4F 含量较高时容易形成 MnCo_2O_4 纳米线阵列。这类似于 ZnO 的“种子生长”机理,解释了具有不同形态的水热前体的形成原理^[25]。通常,由于氟化物的离子腐蚀作用, NH_4F 在水热条件下可作为形貌控制剂。氟离子可以腐蚀在初始阶段形成的块状沉淀。在溶解的溶液中,因为氟化物离子优先与钴和锰离子结合形成络合物。然后,钴和锰离子缓慢释放到反应系统中,并逐渐促进底物上形成核。 NH_4F 在控制成核和晶体生长以形成不同形态方面起着至关重要的作用,在没有 NH_4F 的水热阶段,最初的小立方 MnCO_3 和 CoCO_3 立即析出,然后形成大块,紧密地覆盖在 CC 上。在存在 NH_4F 的情况下,由于 NH_4F 的腐蚀,最初的 MnCO_3 和 CoCO_3 沉淀逐渐溶解。通过调节 NH_4F 摩尔数,可以容易地控制成核和晶体生长,以形成水热前体的不同形态。当 NH_4F 的摩尔数不超过 1.5 mmol 时,低摩尔数的氟离子仅能部分腐蚀并溶解大块,因此立方体石块状和纳米线状阵列一起形成。在 3.0 mmol NH_4F 的情况下,CC 纤维上的初始沉淀物完全溶解,然后迅速成核并再次生长以在新的平衡条件下形成纳米线阵列。当 NH_4F 的量达到 4.5 mmol 时,初始沉淀的立方体石块进一步加快溶解,单位体积、单位时间内成核速度过大,造成微环境的不均匀性,形成非均质形核,CC 纤维表面的 MnCo_2O_4 纳米线阵列不再垂直生长,出现倾倒交叉的现象。Song 等^[24] 的研究也证明了这种机理,相对于块状立方体,线状的结构具有更大的比表面积。当 NH_4F 添加量为 4.5 mmol 时纳米线倾倒交叉生长,而 NH_4F 添加量为 3.0 mmol 时,纳米线垂直于 CC 纤维表面生长,此时单位面积的 CC 纤维上生长的纳米线更多,故具有更大的比表面积。因此,在其他条件不变的情

况下, NH_4F 为 3.0 mmol 时, MnCo_2O_4 纳米线阵列达到最佳形貌。

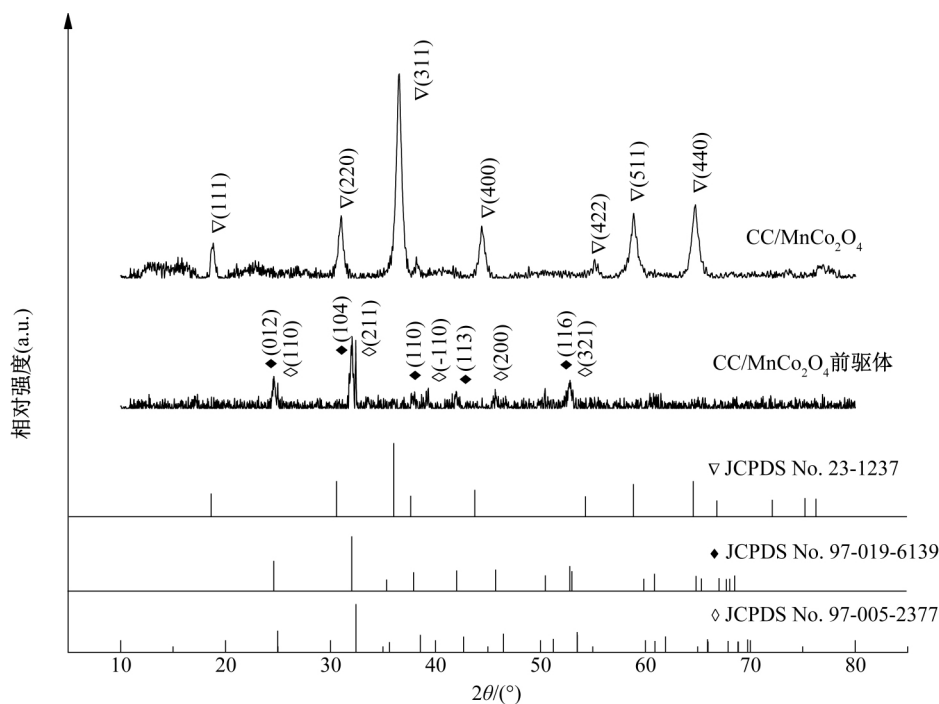
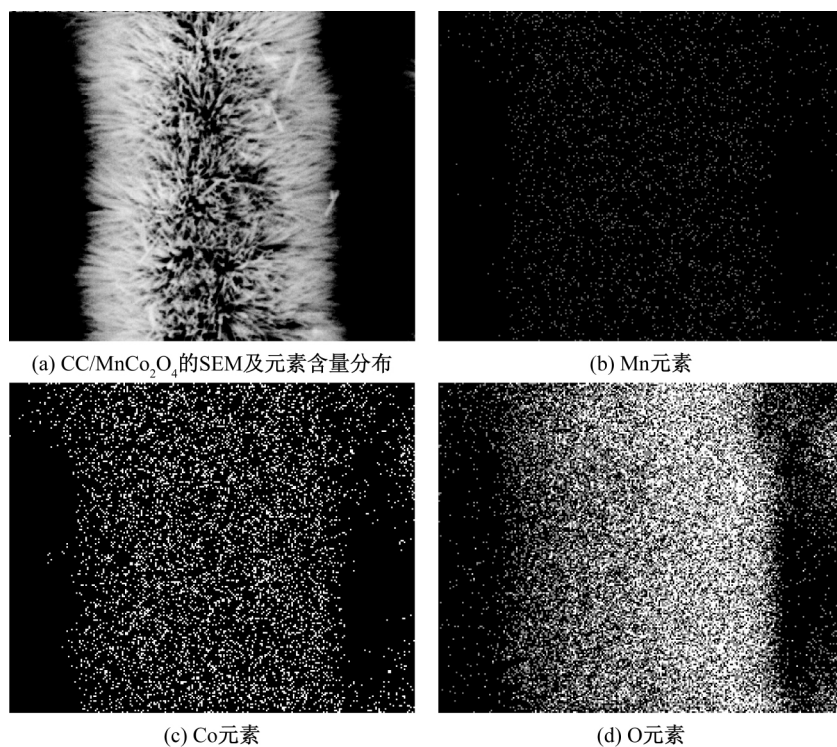
2.2 物相分析

图2为 NH_4F 含量为 3.0 mmol 时热处理前后的复合材料的 XRD 测试结果。复合材料前驱体在 2θ 为 24.66° 、 32.10° 、 38° 、 42.11° 、 45.82° 、 52.91° 时出现的衍射峰与 MnCO_3 (JAPDS card No. 97-019-6039) 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(116) 晶面的衍射峰一致,在 2θ 为 24.97° 、 32.43° 、 38.56° 、 42.68° 、 46.49° 、 53.51° 时出现的衍射峰与 CoCO_3 (JAPDS card No. 97-005-2337) 的 (110)、(211)、 (-110) 、(211)、(200)、(321) 晶面的衍射峰一致,此外没有发现其他的碳酸盐衍射峰,说明制备的前驱体为 MnCO_3 和 CoCO_3 。通过对比,热处理后的复合材料与 MnCo_2O_4 (JAPDS card No. 23-1237) 的衍射峰完全一致,在 2θ 为 18.5° 、 30.5° 、 36° 、 43.8° 、 54.3° 、 57.9° 、 63.6° 出现的衍射峰与尖晶石结构 MnCo_2O_4 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面分别对应,故可判断复合材料中结晶相主要为 MnCo_2O_4 。

对 NH_4F 添加量为 3.0 mmol 时得到的 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 进行元素分析,如图3所示。由图3可知, Mn 、 Co 、 O 在 CC 纤维上均匀分布,EDS 得到的结果显示 Mn 、 Co 、 O 的元素比例为 1:1.64:4.33,与理论比例 1:2:4 接近。结合 XRD 图谱分析,进一步说明 CC 上均匀垂直负载的纳米线状阵列为 MnCo_2O_4 。

2.3 电化学性能分析

对 CC 和 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料进行电化学性能测试,结果如图4所示。图4(a)为 CC 和不同 NH_4F 添加量制备的系列复合材料的 CV 曲线,扫描速度为 5 mV/s。曲线整体近似为矩形,体现了典型的双电层特性。根据式(1)计算知 CC 比电容为 86.62 F/g,在 NH_4F 的添加量为 0、1.5、3.0、4.5 mmol 时, $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料的比电容分别为 158.13、360.03、468.85、393.53 F/g。比电容

图2 CC/MnCo₂O₄的XRD图谱图3 CC/MnCo₂O₄的SEM图、元素含量和分布图

的变化总体表现为先增加再减小的趋势,这是由于当不添加 NH_4F ,生成的块状立方体状 MnCo_2O_4 比表面积较小,不利于电子传输。随 NH_4F 含量增加, MnCo_2O_4 呈现出垂直于 CC 表面生长的纳米线状,材料比表面积增大,在 NH_4F 为 3.0 mmol 时达到最大。当 NH_4F 含量增加到 4.5 mmol 时,纳米线倾倒且相互穿插,减小了单位面积上纳米线的数

量,从而减小了复合材料的比表面积,故比电容又出现了下降的现象。结合 SEM 图片与 Hou 等^[17] 和 Song 等^[25] 的研究可判断在 NH_4F 为 3.0 mmol 时,复合材料具有规则有序的纳米线阵列形貌而表现出最佳的电化学性能。

图4(b)为复合材料在 NH_4F 为 3.0 mmol,扫描电压窗口为 0~0.6 V 时不同扫描速度下的 CV

曲线。由图可知,曲线为近似矩形,并且随着扫描速度增大,仍然能保持矩形的形状但是面积逐渐增大,表现出双电层的特性,并且有良好的倍率性能。根

据式(1)计算 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料在扫描速度分别为 1、5、10、20 mV/s 时的比电容分别为 654.36、468.85、292.95、264.51 F/g 。

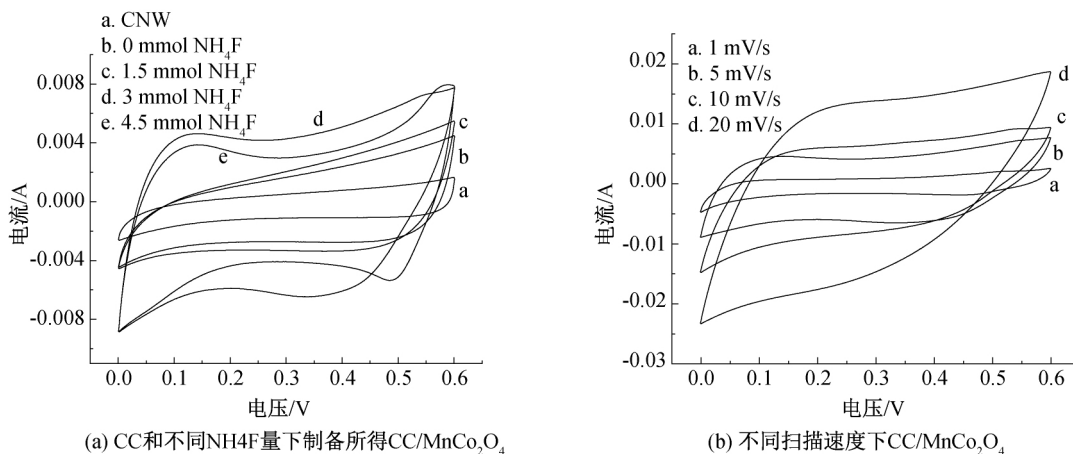


图4 CC和 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 的CV曲线

对 NH_4F 为 3.0 mmol 时的复合材料进行恒电流充放电测试。如图 5 所示。从图 5 中发现,曲线呈近似等腰三角形,表现出典型的双电层电容特性,且曲线基本对称,说明电极在充放电过程中吸附和释放电子的性能良好。当电流密度分别为 1、2、5、10、20 mA/cm^2 时,根据式(2)计算得到复合电极比电容值分别为 960.16、780.36、611.50、456.00、310.91 F/g 。

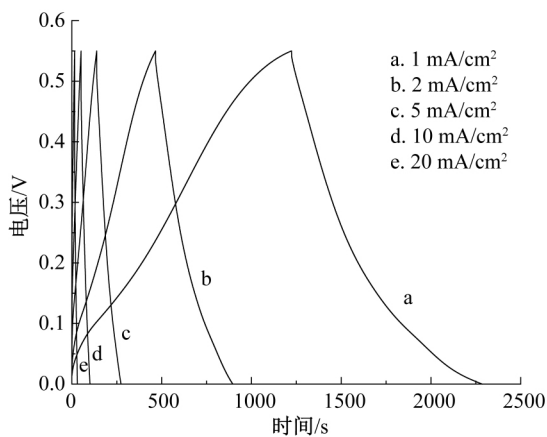


图5 不同电流密度下制备所得 MnCo_2O_4 的GCD曲线

图 6 为 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合材料电化学阻抗图谱,左上角为局部放大,右上角为等效电路图。其中 Z' 为实部, Z'' 为虚部。图谱由高频区的圆弧和低频区的直线组成。高频区的半圆弧与电荷转移电阻相关,根据图谱计算得到复合材料的电荷转移电阻 R_s 为 0.06 Ω ,电极与电解液的界面阻抗 R_{ct} 为 3.47 Ω 。直线部分与电解液和活性物质的离子扩散阻抗相

关,直线斜率为 53.9° 说明复合材料有较好的离子扩散速度,扩散阻抗较小。

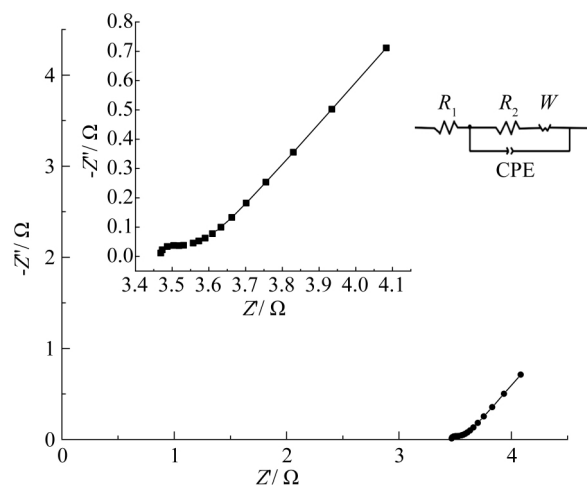


图6 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 的电化学阻抗图谱

图 7 为 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 复合电极在电流密度为 1 mA/cm^2 时,比电容随循环次数变化的曲线。结果显示循环开始阶段比电容变化较小,随后比电容逐渐降低,最后趋于稳定。循环 1000 次后,复合材料比电容由 960.16 F/g 衰减为 834.45 F/g ,衰减比例为 13.09%。图 7 右上角为电化学测试后的 $\text{CC}/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 的 SEM 图。由图 7 可知纳米线稍有脱落,顶部尖端消失,纳米线变短,但是仍然紧密包覆,保持了垂直于 CC 表面的纳米线阵列的形貌,这也说明了 MnCo_2O_4 纳米线阵列的稳定性。

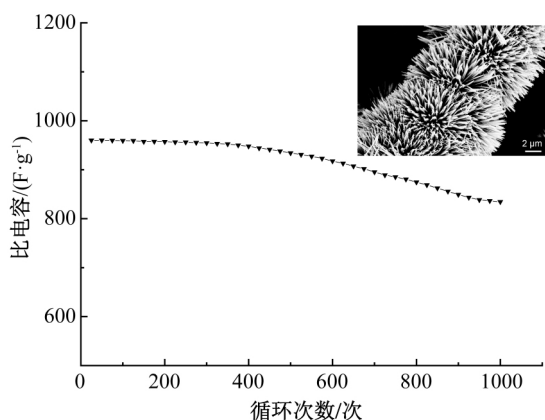


图7 CC/MnCo₂O₄ 的比电容随循环次数变化曲线
注:右上角为电化学测试后的 CC/MnCo₂O₄ 的 SEM 图。

3 结 论

本文通过水热法在自制 CC 上负载 MnCo₂O₄, 主要对其形貌、物相和电化学性能进行表征分析, 所得主要结论如下:

a) 120 °C 水热条件下, 通过调节 NH₄F 添加量, 可以得到形貌由块状向纳米线状转变的 MnCo₂O₄。当 NH₄F 添加量为 3.0 mmol 时, 获得纳米线垂直于 CC 纤维表面生长且紧密包覆的 CC/MnCo₂O₄ 复合材料, 纳米线长约 3 μm, 直径约 20 nm, 超声后未见明显脱落。

b) 最优制备条件下所得复合材料 XRD 图谱衍射峰与 MnCo₂O₄ (JAPDS card No.23-1237) 的完全一致, 故判断 CC 上负载的纳米线为 MnCo₂O₄。

c) 三电极体系下, 对 CC/MnCo₂O₄ 复合材料进行电化学性能测试, 复合材料表现出典型的双电层特征并且具有良好的倍率性能。在 NH₄F 为 3.0 mmol 时, 复合材料具有规则有序的纳米线阵列形貌而表现出最佳的电化学性能, 在电流密度为 1 mA/cm² 时电极比电容为 960.16 F/g。CC/MnCo₂O₄ 复合电极具有良好的稳定性, 经过 1000 次循环后, 电容保持率为 86.91%。

参考文献:

- [1] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chemical Reviews, 2004, 104 (10): 4245-4270.
- [2] 李姗姗, 周祚. 超级电容器电极材料研究进展[J]. 兰州文理学院学报(自然科学版), 2020, 34(4): 39-43.
- [3] Poonam, Sharma K, Arora A, et al. Review of supercapacitors: Materials and devices [J]. Journal of

Energy Storage, 2019, 21: 801-825.

- [4] 戎泽, 袁永锋, 郭绍义, 等. C 包覆 CoMoO₄ 复合纳米片阵列材料的制备和赝电容性能的研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(3): 343-347.
- [5] Kwon J, Kim J H, Kang S H, et al. Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel AB₂O₄ type MnFe₂O₄ nanocrystallites and their electrochemical performance [J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 83-91.
- [6] Kang Y, Zou D, Zhang J Y, et al. Dual-phase spinel MnCo₂O₄ nanocrystals with nitrogen-doped reduced graphene oxide as potential catalyst for hybrid Na-air batteries [J]. Electrochimica Acta, 2017, 244: 222-229.
- [7] Wu H J, Qin M, Zhang L M. NiCo₂O₄ constructed by different dimensions of building blocks with superior electromagnetic wave absorption performance [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 182: 107620.
- [8] Bhagwan J, Khaja Hussain S, Yu J S. Aqueous asymmetric supercapacitors based on ZnCo₂O₄ nanoparticles via facile combustion method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152456.
- [9] Wang F, Lv X, Zhang L, et al. Construction of vertically aligned PPy nanosheets networks anchored on MnCo₂O₄ nanobelts for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. Journal of power sources, 2018, 393: 169-176.
- [10] Hu X Y, Nan H S, Liu M, et al. Battery-like MnCo₂O₄ electrode materials combined with active carbon for hybrid supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2019, 306: 599-609.
- [11] Wang W H, Kuai L, Cao W, et al. Mass-production of mesoporous MnCo₂O₄ spinels with manganese (IV)- and cobalt (II)-rich surfaces for superior bifunctional oxygen electrocatalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(47): 14977-14981.
- [12] Hou Y, Cheng Y, Hobson T, et al. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes [J]. Nano Letters, 2010, 10(7): 2727-2733.
- [13] Li L, Zhang Y Q, Liu X Y, et al. One-dimension MnCo₂O₄ nanowire arrays for electrochemical energy storage [J]. Electrochimica Acta, 2014, 116: 467-474.
- [14] Ni L S, Tang W, Liu X H, et al. Hierarchical CoO/MnCo₂O_{4.5} nanorod arrays on flexible carbon cloth as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. Dalton Transactions, 2018, 47 (11): 3775-3784.
- [15] Huang T T, Lou Z, Lu Y, et al. Metal-organic-

- framework-derived MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}$ and Zn) nanosheet arrays on carbon cloth as integrated anodes for energy storage applications[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(23): 5836-5843
- [16] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [17] Hou J, Jiang K, Wei R, et al. Popcorn-derived porous carbon flakes with an ultrahigh specific surface area for superior performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 30626-30634.
- [18] Sun S, Zeng H, Robinson D B, et al. Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(1): 273-279.
- [19] Sahoo S, Naik K K, Rout C S. Electrodeposition of spinel MnCo_2O_4 nanosheets for supercapacitor applications [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26 (45): 455401.
- [20] Liu B, Zhang J, Wang X, et al. Hierarchical three-dimensional ZnCo_2O_4 nanowire arrays/carbon cloth anodes for a novel class of high-performance flexible lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3005-3011.
- [21] Gao J S, Li S L, Wang H H, et al. Carbon nanotubes aerogels dispersed by thermal excitation on Ni Foam@ NiCo_2O_4 nanoneedles with enhanced properties for supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157963.
- [22] Varghese B, Zhang Y, Dai L, et al. Structure-mechanical property of individual cobalt oxide nanowires[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3226-3232.
- [23] 杨天鹏, 谢宇, 金达莱, 等. $\text{CC/M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ($\text{M} = \text{Ni} + \text{Co}$) 复合材料的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(2): 195-201.
- [24] Song K F, Yuan L F, Li Z X, et al. Tuning MnCo_2O_4 nanowire arrays on carbon cloth as an efficient cathode catalyst for Li-O₂ batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136572.
- [25] Chen M, Zhang Y G, Xing L D, et al. Morphology-conserved transformations of metal-based precursors to hierarchically porous micro-/nanostructures for electrochemical energy conversion and storage [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1607015.

(责任编辑:刘国金)