第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200271

介孔 $CoMn_2O_4$/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其超级电容性能

李明伟，杨绍斌

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院，辽宁 阜新 123000)

摘　要：采用共沉淀法制备了 $CoMn_2O_4$/还原氧化石墨烯($CoMn_2O_4$/rGO)复合电极材料，并研究了石墨烯含量对 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料形貌、微观结构及电化学性能的影响。结果表明：$CoMn_2O_4$ 纳米颗粒沉积在石墨烯纳米片的表面，随着石墨烯含量的增加，$CoMn_2O_4$ 纳米颗粒在 rGO 表面的分布逐渐均匀，聚集现象消失。$CoMn_2O_4$/rGO 具有高的比表面积及优良的电化学性能，其中 $CoMn_2O_4$/rGO20 (rGO 质量分数为 20%)电容性能最好，在电流密度 1 A/g 时具有 1 420 F/g 的比电容。$CoMn_2O_4$/rGO30 (rGO 质量分数为 30%)的倍率性能和循环稳定性能最好。2 000 次充放电后，样品 $CoMn_2O_4$/rGO30 在 5 A/g 时的比电容保持率为 94%，样品 $CoMn_2O_4$ 的比电容保持率为 78%。

关键词：还原氧化石墨烯；锰酸钴；超级电容器；复合材料
中图分类号：TM53　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0167–07
网络出版时间：2020–12–17



Preparation of Mesoporous $CoMn_2O_4$/Reduced Graphene Oxide Composites and Their Supercapacitor Properties

LI Mingwei, *YANG Shaobin*
(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: $CoMn_2O_4$ nanoparticles on reduced graphene oxide ($CoMn_2O_4$/rGO) composites with different graphene contents were synthesized *in situ* by a coprecipitation method. The effect of graphene content on the morphology, microstructure and electrochemical properties of $CoMn_2O_4$/rGO materials was investigated. The results show that $CoMn_2O_4$ nanoparticles are deposited on the surface of graphene nanosheets. The distribution of $CoMn_2O_4$ nanoparticles on the surface of rGO is gradually uniform, and the particle aggregation disappears as graphene content increases. $CoMn_2O_4$/rGO exhibits a great specific surface area and an excellent electrochemistry. The optimum capacitance performance of $CoMn_2O_4$/rGO20 (20% rGO, in mass fraction) can be obtained, and the specific capacitance is 1 420 F/g at 1 A/g. $CoMn_2O_4$/rGO30 (30% rGO, in mass fraction) has the optimum cyclic stability. The specific capacitance retention rate of $CoMn_2O_4$/rGO30 is 94% at 5 A/g, while that of $CoMn_2O_4$ is 78%, after 2 000 cycles of charges and discharges.

Keywords: reduced graphene oxide; cobalt manganese; supercapacitors; composites

超级电容器作为一种极具发展前景的储能装置，由于具有充电快、服役时间长、绿色环保等独特的特性，受到了研究者的广泛关注[1]。超级电容器的性能在很大程度上取决于所选电极材料的微观结构。过渡金属氧化物(MnO_2、NiO、V_2O_5 和 Co_3O_4)已被证明有望用于赝电容器[2–5]。然而，由于过渡金属氧化物的导电性较低，影响了超级电容器的功率性能，限制了其在电力储能系统中的应用。近年来，二元过渡金属氧化物因其较过渡金属氧化物具有更好的导电性和电化学活性而在电化学超级电容器中受到越来越多的青睐[6–7]，在各种二元金属氧化物中，尖晶石金属钴酸盐，如 $NiCo_2O_4$[8–9]、$ZnCo_2O_4$[10–11]和 $MnCo_2O_4$[12–13]是很有潜力的候选材料，已经被用作超级电容器的电极材料。虽然二元过渡金属氧化物拥有极具吸引力的理论容量，但倍率性能和循环稳定性较差，利用率较低。

收稿日期：2020–04–15。　修订日期：2020–06–15。
基金项目：国家自然基金项目(51274119)。
第一作者：李明伟(1969—)，女，博士，副教授。

Received date: 2020–04–15.　**Revised date:** 2020–06–15.
First author: LI Mingwei (1969–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: lnlmw@163.com

石墨烯因其优异的导电性能而受到研究者的广泛关注，但石墨烯通常会发生堆叠和团聚现象，导致有效表面积损失较大，电化学性能较预期差，石墨烯的电容一般比过渡金属氧化物低得多，这在一定程度限制了它们的实际应用。因此，为了提高石墨烯的比表面积和电化学性能，改善石墨烯的二维纳米结构以及表面改性石墨烯具有重要意义。二元金属氧化物/石墨烯复合材料中均匀分布在石墨烯片上的金属氧化物可以防止石墨烯的堆叠和团聚[11−12]，石墨烯可以改善二元过渡金属氧化物的导电性，增加其分散性。李龙等[13]采用硫酸盐和硝酸盐为反应物，六亚甲基四胺以及柠檬酸钠为沉淀剂，去离子水为溶剂制备了 $CoMn_2O_4$/还原氧化石墨烯(rGO)复合材料，在 2 A/g 时，$CoMn_2O_4$/rGO 的比电容达到 1 000.8 F/g，1 000 次充放后比电容保持率为 93.6%。Gao 等[14]采用共沉淀法制备了 rGO@$CoMn_2O_4$ 纳米片，在 1 A/g 时，rGO@$CoMn_2O_4$ 的比电容分别为 1 089.3 F/g。在电流密度为 4 A/g 的情况下，经过 5 000 次循环后，只有 5.3%的电容损耗，表明这种电极材料在超级电容器上具有良好的循环性能。

本工作采用氨水为沉淀剂制备了不同石墨烯含量的 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料。$CoMn_2O_4$ 以颗粒状沉积在 rGO 上，一方面，还原氧化石墨烯充分发挥了其优异的导电性和防止 $CoMn_2O_4$ 团聚的优势；另一方面，纳米级 $CoMn_2O_4$ 的覆盖有效地阻止了石墨烯层间的团聚，实现了 $CoMn_2O_4$ 与 rGO 之间的优势互补。其中 $CoMn_2O_4$/rGO20[20% (质量分数)rGO]在 1 A/g 时具有 1 420 F/g 的高比电容。样品 $CoMn_2O_4$/rGO30(30% rGO)表现出了优良的倍率性能和循环稳定性。2 000 次充放电后，样品 $CoMn_2O_4$/rGO30 在 5 A/g 时的比电容保持率为 94%，$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料表现出优良的电化学性能。

1 实验

1.1 $CoMn_2O_4$ 及 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的制备

1) 制备 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料。在 50 mL 混合溶剂中(去离子水与无水乙醇的体积分数各占 50%)，加入 10%(质量分数)的氧化石墨烯，超声搅拌 1 h 形成氧化石墨烯水溶液。将 1 mmol 的 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 和 2 mmol 的 $Mn(NO_3)_2$ 加入上述溶液中，磁力搅拌 30 min，将 2 mL 质量分数 25%的氨水滴加入该溶液中。将得到的沉淀物用乙醇和去离子水各洗涤 3 遍，然后在冷冻干燥机中干燥。将干燥后的沉淀物在 300 ℃煅烧 2 h (加热速率 2 ℃/min)，冷却至室温即得到样品 $CoMn_2O_4$/rGO10。在其他参数不变的情况下，改变氧化石墨烯加入量，制备石墨烯含量为 20%和 30%的复合材料，分别记为样品 $CoMn_2O_4$/rGO20、样品 $CoMn_2O_4$/rGO30。

2) 样品 $CoMn_2O_4$ 的制备过程除了不加氧化石墨烯外，其余均相同。

1.2 电极的制备

电极的制备过程如下：

1) 泡沫镍裁剪成 1 cm×4 cm 小块，在 3 mol/L 的 HCl 超声 10 min 以除去表面的氧化层，然后用乙醇和去离子水反复洗涤，60 ℃真空干燥后测量质量，记为 m_1。

2) 活性物质、导电剂、黏结剂按质量比 8:1:1 测量质量，滴加数滴无水乙醇，混合均匀成糊状。

3) 用刀片将糊状物均匀地涂覆在泡沫镍上，将涂膜后的泡沫镍放在真空干燥箱中 60 ℃干燥 12 h，取出测量质量，记为 m_2，涂覆质量 $\Delta m=m_2-m_1$。

1.3 材料表征

样品的物相组成采用日本岛津 6100 型 X 射线衍射仪(XRD，40 kV，200 mA，Cu K_α 射线，波长 0.154 nm)进行分析。采用日本电子 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM)和美国 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌和微观结构进行表征。采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660E 型电化学工作站对样品分别进行了恒流充放电、循环伏安性能和交流阻抗测试。采用美国 Tristar II3020 分析仪运用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法对样品进行材料比表面积、孔径分布的测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为 rGO、样品 $CoMn_2O_4$ 和不同石墨烯含量的 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的 XRD 谱。由图 1 可见，样品 $CoMn_2O_4$ 及 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料均在 18.28°、29.86°、31.34°、33.03°、36.19°、44.37°、54.23°、57.56°、58.76°、60.90°、62.26°、64.68°左右有较强的特征衍射峰，分别对应尖晶石结构 $CoMn_2O_4$(JCPDS 77-0471)的(101)、(112)、(200)、(103)、(211)、(220)、(204)、(105)、(303)、(312)、(224)、(440)晶面[15]，样品 $CoMn_2O_4$ 及 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料物相结构一致。随着 rGO 含量的增加，衍射峰的高度有所降低，表明结晶度降低。$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料在 24°左右可见 1 个宽衍射峰，对应于还原氧化石墨烯的(002)衍射峰。

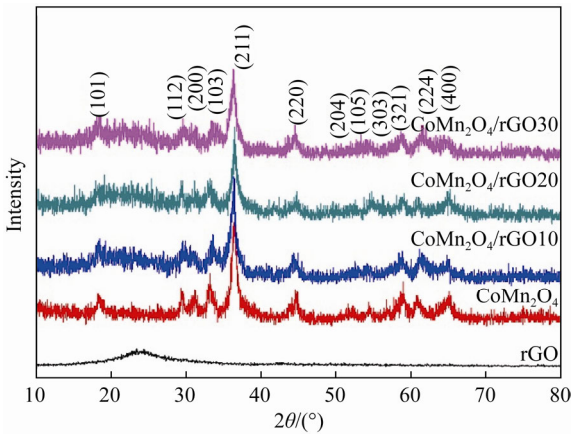
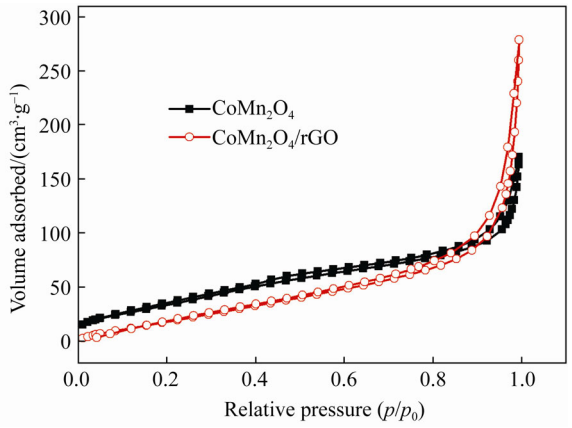


图 1　rGO、样品 $CoMn_2O_4$ 及 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的 XRD 谱

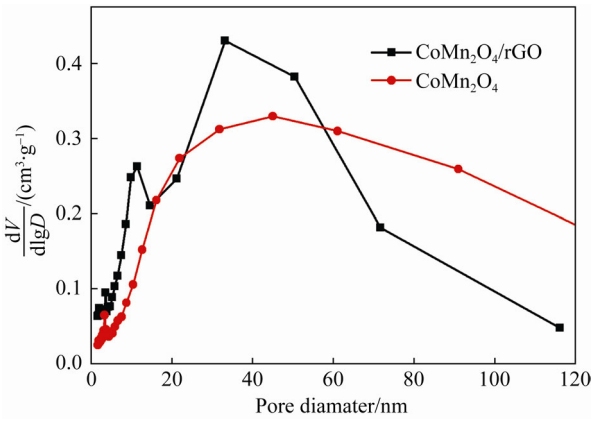
Fig. 1　XRD patterns of reduced graphene oxide (rGO), $CoMn_2O_4$ sample and $CoMn_2O_4$/rGO composites

2.2　比表面积和孔径分布分析

样品 $CoMn_2O_4$ 和样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的比表面积和孔径分布通过 BET 氮吸附–脱附等温线和 BJH 孔径分布模型分析，如图 2 所示。从图 2a 可见，样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的氮气吸附–脱附等温线为典型的 IV 型曲线，表明具有介孔特征[16]。样品 $CoMn_2O_4$ 的比表面积为 64.3 m^2/g，样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的比表面积为 101.2 m^2/g，由于 $CoMn_2O_4$ 纳米颗粒的均匀分散和石墨烯的多孔结构，样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的比表面积更大。从图 2b 可见，样品 $CoMn_2O_4$ 和样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的孔径分布主要集中在 40 nm 左右，$CoMn_2O_4$/rGO20 因为具有更大的比表面积，电极材料与电解质之间的接触面积增加，材料具有良好的电化学性能[17]。



(a) N_2 adsorption–desorption isotherms plots



(b) Pore size distribution

图 2　样品 $CoMn_2O_4$ 及样品 $CoMn_2O_4$/rGO 的 N_2 吸附–脱附和孔径分布曲线

Fig. 2　N_2 adsorption–desorption isotherms plots and pore size distribution of $CoMn_2O_4$ and $CoMn_2O_4$/rGO20 samples

2.3　微观结构与形貌分析

样品 $CoMn_2O_4$、3 种 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的表面形貌如图 3 所示。从图 3a 和图 3b 可见，样品 $CoMn_2O_4$ 具有颗粒和纳米片混合结构，局部有团聚现象。$CoMn_2O_4$ 与石墨烯复合后，$CoMn_2O_4$ 由颗粒和纳米片混合形状变成了接近于球形的颗粒状，颗粒状的 $CoMn_2O_4$ 沉积在石墨烯纳米片表面，随着石墨烯含量的增加，$CoMn_2O_4$ 在氧化石墨烯表面的分布逐渐均匀，聚集现象消失，如图 3c 和图 3d 所示。由于氧化石墨烯表面有大量含氧官能团，在水中易电离，表面带负电，加入 1 mmol 的 $Co(NO_3)_2·6H_2O$、2 mmol 的 $Mn(NO_3)_2·4H_2O$ 后，带负电的氧化石墨烯吸引带正电的 Co^{2+}和 Mn^{2+}，与氨水水解得到的 OH^-发生式(1)~式(3)的反应，生成 Mn^{2+}和 Co^{2+}的氢氧化物。反应生成的 Mn^{2+}和 Co^{2+}的氢氧化物 $CoMn_2(OH)_6$/rGO 在 300 ℃煅烧转变为 $CoMn_2O_4$/rGO[18–19]：

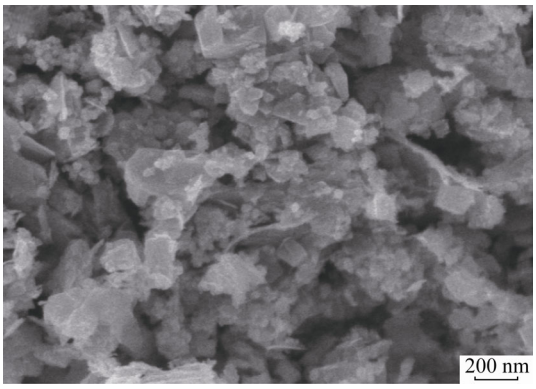
$$NH_3+H_2O=NH^{4+}+OH^- \quad (1)$$

$$Ni^{2+}+2Co^{2+}+6OH^-=CoMn_2(OH)_6 \quad (2)$$

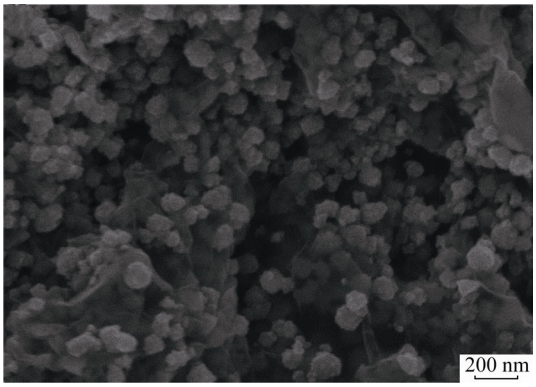
$$CoMn_2(OH)_6+1/2O_2=CoMn_2O_4+3H_2O \quad (3)$$

由于石墨烯为 $CoMn_2O_4$ 的均匀分散提供了有利条件，在一定程度上阻止了 $CoMn_2O_4$ 纳米粒子的团聚。纳米粒子均匀地沉积在石墨烯纳米片表面，促进了电子在底层石墨烯纳米片间的快速传输，有利于提高 $CoMn_2O_4$ 的电化学性能。

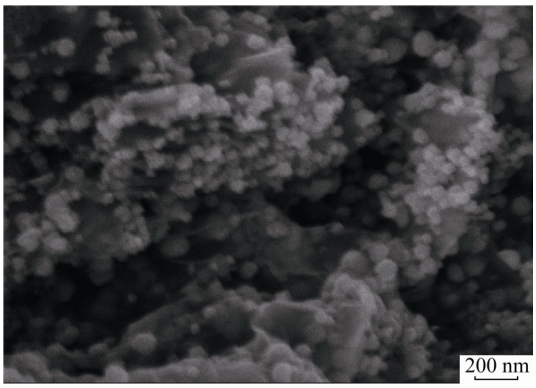
为了对 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的形貌和微观结构做进一步分析，对样品进行了 TEM 表征，如图 4 所示。从图 4a 可见，$CoMn_2O_4$ 呈颗粒状多孔结构，$CoMn_2O_4$ 纳米颗粒随机分布在还原氧化石墨烯表面，聚集现象被有效阻止。此外，$CoMn_2O_4$ 纳米



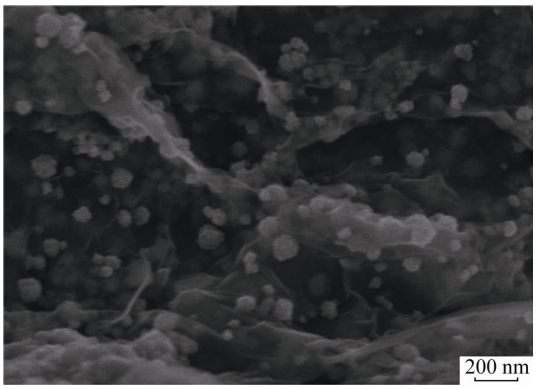
(a) $CoMn_2O_4$



(b) $CoMn_2O_4$/rGO10



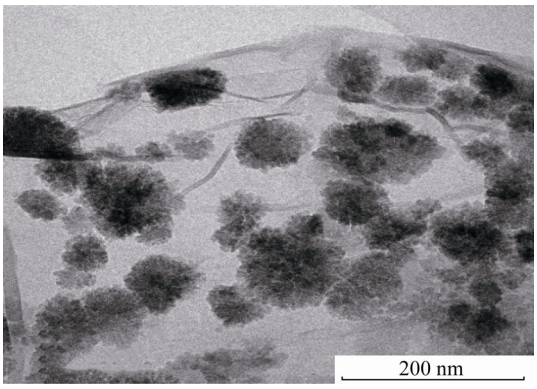
(c) $CoMn_2O_4$/rGO20



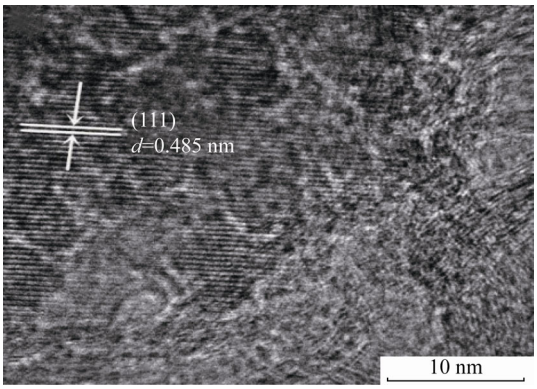
(d) $CoMn_2O_4$/rGO30

图 3 不同石墨烯含量的 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的 SEM 照片

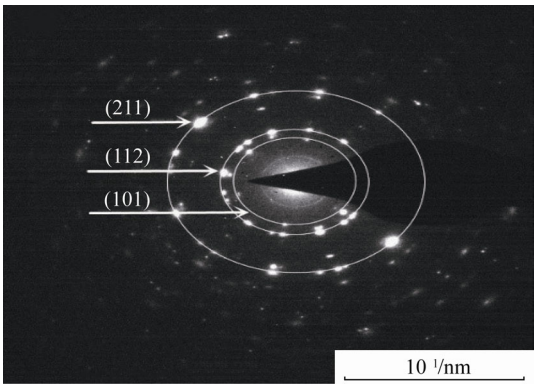
Fig. 3 SEM images of $CoMn_2O_4$/rGO composites with different graphene contents



(a) TEM



(b) High-resolution TEM



(c) Selected area electron diffraction patten

图 4 样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of $CoMn_2O_4$/rGO20 sample

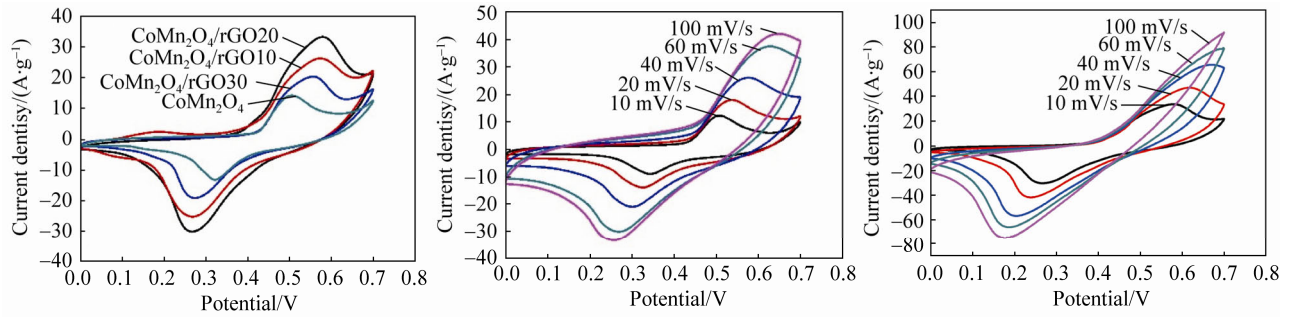
球被沉积在石墨烯片上，和石墨烯片之间存在较强的界面相互作用，即使在 TEM 试样的制备过程中，经过 30 min 的超声处理，无裸露 $CoMn_2O_4$ 纳米颗粒分散在还原石墨烯之外[20]。$CoMn_2O_4$ 颗粒中存在大量的介孔，进一步揭示了所制备的 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的多孔特性。图 4c 为样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的选区电子衍射图(SEAD)，可以看出衍射环分别对应 $CoMn_2O_4$ 的(101)、(112)、(211)、晶面，与 XRD 分析结果一致，进一步证明了所制备样品是多晶的 $CoMn_2O_4$/rGO[13]。图 4b 中测量晶格条纹的平均间

距为 0.485 nm，与 $CoMn_2O_4$ 的(101)晶面间距一致。

2.4　电化学性能分析

2.4.1　循环伏安分析　　$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料在 3 mol/L 的 KOH 溶液的三电极电池系统进行循环伏安(CV)性能测试，结果如图 5 所示。图 5a 为样品 $CoMn_2O_4$ 与 3 种 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料在扫描速率为 10 mV/s 下的 CV 曲线对比。由图 5a 可见：在相同的扫描速率下，$CoMn_2O_4$/rGO20 的 CV 曲线所包围的面积最大，$CoMn_2O_4$ 的 CV 曲线所包围的最小，$CoMn_2O_4$/rGO10 和 $CoMn_2O_4$/rGO30 的 CV 曲线包围的面积介于二者之间，表明样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 具有优良的电容特性，电化学性能最佳。当 rGO 的质量分数为 10%时，其优良的导电性以及阻止 $CoMn_2O_4$ 团聚的优势因其含量较少而不能充分发挥，样品 $CoMn_2O_4$/rGO10 的容量较 $CoMn_2O_4$/rGO20 低。当 rGO 的质量分数为 30%时，其电容性能也较低，是因为其优良的导电性能和阻止 $CoMn_2O_4$ 团聚的优势虽然得到充分发挥，但因还原氧化石墨烯本身的容量较低，只有 550 F/g，当 rGO 含量较多时反而降低了复合材料的比电容。图 5b 和图 5c 为样品 $CoMn_2O_4$ 与样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 在不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图 5b 和图 5c 可见，当扫描速率从 10 mV/s 增加到 100 mV/s，样品 $CoMn_2O_4$ 与样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 每条 CV 曲线都出现 1 对氧化还原峰，表明电极材料的电容性能主要由赝电容产生。电极材料通过 $CoMn_2O_4$ 发生氧化还原反应来储存电荷[21]。当扫描速率从 10 mV/s 变化到 100 mV/s 的过程中，CV 曲线形状变化不明显，这表明材料具有良好的倍率性能。氧化峰、还原峰随着扫描速率的增大分别向电流增加的方向移动，是由于 $CoMn_2O_4$ 与 rGO 导电基底之间的结合良好，$CoMn_2O_4$/rGO 的电阻较低，使得电子和离子在电解液中可以快速转移[22–23]。

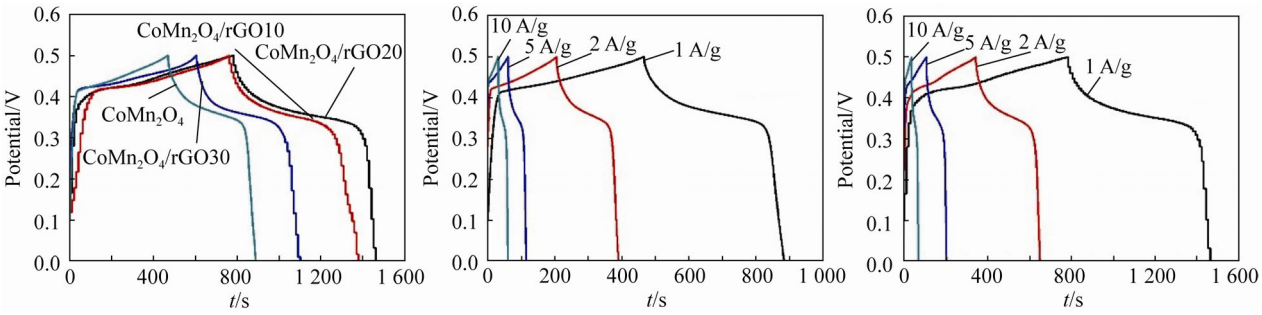
2.4.2　恒流充放电分析　　$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的恒流充放电曲线(CP)如图 6 所示，其中图 6a 为 $CoMn_2O_4$ 与 3 种 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料在 1 A/g 时的充放电曲线。由图 6 可见，充电和放电曲线的电压与时间之间不成线性关系，存在充电和放电的平台，说明其容量主要来自于赝电容氧化还原反应。根据恒流充放电曲线计算 $CoMn_2O_4$、$CoMn_2O_4$/rGO10、$CoMn_2O_4$/rGO20、$CoMn_2O_4$/rGO30 在 1 A/g 电流密度下的比电容分别为 845、1 189、1 420、998 F/g。$CoMn_2O_4$/rGO20 的比电容最大，而 $CoMn_2O_4$ 的比电容最小，$CoMn_2O_4$/rGO10 和 $CoMn_2O_4$/rGO30 的比电容介于二者之间。图 6d 为 $CoMn_2O_4$ 和 3 种 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的倍率性能的对比，电流密度由 1 A/g 变化到 10 A/g，$CoMn_2O_4$、$CoMn_2O_4$/rGO10、$CoMn_2O_4$/rGO20、$CoMn_2O_4$/rGO30 的比电容保持率分别为 49%、51%、55%、63%。随着石墨烯含量的增加，$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的倍率性能逐渐提高。这是由于 $CoMn_2O_4$ 与 rGO 复合后，$CoMn_2O_4$ 由片状与球状混合结构变为单纯的球状结构，尺寸也由几十到几百纳米变为 100 nm 左右的颗粒状。由于体积明显缩小，比表面积增大，改善了电极与电解质的接触面积，增加了电活性位点的数量，方便电解质的渗透和电子传输，同时增强电活性材料在重复充电/放电过程的结构完整性[24]。此外，$CoMn_2O_4$ 沉积在还原氧化石墨烯上，为 $CoMn_2O_4$ 的均匀分散提供了有利条件，石墨烯可在一定程度上阻止 $CoMn_2O_4$ 纳米粒子的团聚。随着石墨烯含量的增加，$CoMn_2O_4$ 颗粒的分布逐渐均匀，当石墨烯含量为 30%时，团聚现象消失，石



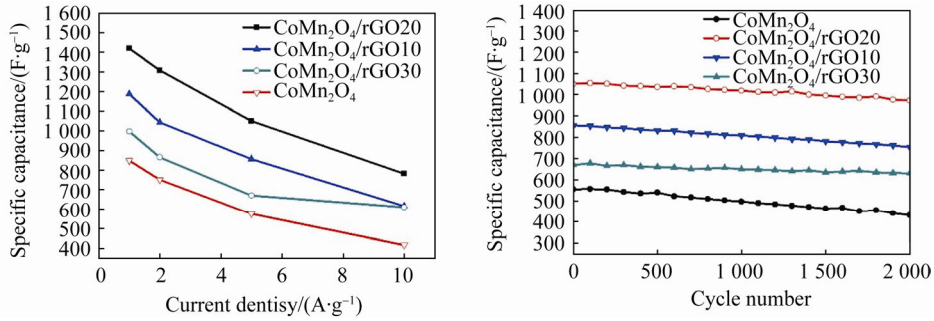
(a) $CoMn_2O_4$/rGO composites with different graphene content　(b) $CoMn_2O_4$ at different scanning rate　(c) $CoMn_2O_4$/rGO20 at different scanning rate

图 5　样品 $CoMn_2O_4$ 与 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的 CV 曲线

Fig. 5　Cyclic voltammetry curves of $CoMn_2O_4$ sample and $CoMn_2O_4$/rGO composites



(a) Charge–discharge curves at 1 A/g (b) Charge–discharge curves of $CoMn_2O_4$ (c) Charge–discharge curves of $CoMn_2O_4$/rGO20



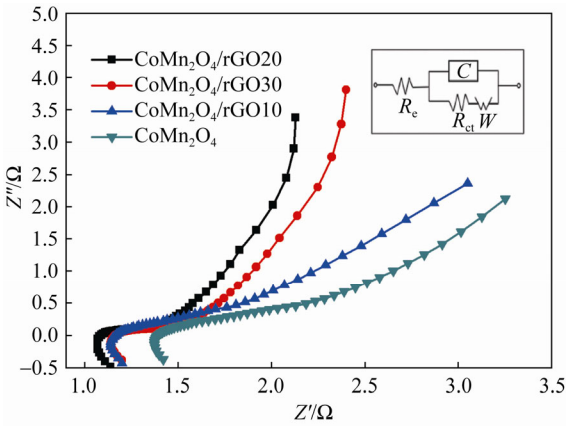
(d) Rate performance (e) Cycling performances

图 6 样品 $CoMn_2O_4$ 与 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of $CoMn_2O_4$ sample and $CoMn_2O_4$/rGO composites

墨烯为离子到达电极材料表面提供了快速转移的通道，降低了离子的传输阻力，从而提高了材料的倍率性能[25]。图 6e 为 $CoMn_2O_4$ 和 3 种 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料在 5 A/g 时的循环稳定性曲线。从图 6e 可见，2 000 次循环后，$CoMn_2O_4$/rGO10、$CoMn_2O_4$/rGO20、$CoMn_2O_4$/rGO30 的比电容保持率分别达到 89%、91%、94%，而 $CoMn_2O_4$ 的比电容保持率为 78%。$CoMn_2O_4$/rGO30 具有更好的循环稳定性。

2.4.3 交流阻抗分析 样品的交流阻抗测试结果如图 7 所示。实轴上的截距表示溶液的电阻(R_e)；在实轴上的半圆直径对应于电荷转移电阻(R_{ct})；低频区域的斜线表示电极材料的扩散电阻，斜线的斜率越大，扩散电阻越小。从图 7 可见，$CoMn_2O_4$/ rGO20、$CoMn_2O_4$/rGO10、$CoMn_2O_4$/ rGO30、$CoMn_2O_4$ 的 R_e 值分别为 1.09、1.16、1.17 Ω 和 1.39 Ω。$CoMn_2O_4$/rGO20 的低 R_e 值表明：适当含量的石墨烯对提高 $CoMn_2O_4$/rGO 电极材料的导电性最有利。不同石墨烯含量的样品在实轴上的半圆直径差别不大，表明石墨烯含量对电荷转移电阻影响不大。第四象限出现的是电感性的感抗弧，感抗弧的出现与电极表面成膜有关。在低频区 $CoMn_2O_4$ 的斜率最小，$CoMn_2O_4$/rGO20 的斜率最大，$CoMn_2O_4$/rGO10 和 $CoMn_2O_4$/rGO30 的斜率介于两者之间，这说明 $CoMn_2O_4$/rGO20 具有较低的扩散电阻，从而具有较好的电容性能[26–27]。



R_e is is soiution resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; C is double layer capacitance; W is Warburg resistance.

图 7 样品 $CoMn_2O_4$ 与 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的交流阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy curves of $CoMn_2O_4$ sample and $CoMn_2O_4$/rGO composites

3 结论

采用共沉淀法原位合成了 $CoMn_2O_4$/rGO 复合材料，一方面，石墨烯为 $CoMn_2O_4$ 的均匀分布提供了有利条件，阻止了 $CoMn_2O_4$ 颗粒的团聚；另一方

面，纳米级 $CoMn_2O_4$ 的覆盖有效地防止了石墨烯层间的团聚，实现了 $CoMn_2O_4$ 与 rGO 之间的优势互补。与样品 $CoMn_2O_4$ 相比，$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料展示了优良的电化学性能。$CoMn_2O_4$、$CoMn_2O_4$/rGO10、$CoMn_2O_4$/rGO20、$CoMn_2O_4$/rGO30 在 1 A/g 电流密度下的比电容分别为 845、1 189、1 410、998 F/g。样品 $CoMn_2O_4$/rGO20 的比电容最大，而 $CoMn_2O_4$ 的比电容最小。电流密度由 1 A/g 增大到 10 A/g，$CoMn_2O_4$、$CoMn_2O_4$/rGO10、$CoMn_2O_4$/rGO20、$CoMn_2O_4$/rGO30 的比电容保留率分别为 49%、51%、55%、63%。随着石墨烯含量的增加，$CoMn_2O_4$/rGO 复合材料的倍率性能逐渐提高。$CoMn_2O_4$/rGO30 经 2 000 次恒流充放电后，比电容保持率为 94%，而 $CoMn_2O_4$ 经 2 000 次循环后比容保持率为 78%，$CoMn_2O_4$/rGO20 具有更好的循环稳定性。

参考文献:

[1] ABUZEID H M, ELSHERIF S A, GHANY N A A, et al. Facile, cost-effective and eco-friendly green synthesis method of MnO_2 as storage electrode materials for supercapacitors[J]. J Energy Storage, 2019, 21:156–162.

[2] WANG Q, MA Y, LIANG X, et al. Flexible supercapacitors based on carbon nanotube-MnO_2 nanocomposite film electrode[J]. Chem Eng J, 2019, 371: 145–153.

[3] BABU G A, RAVI G, MAHALINGAM T, et al. Influence of microwave power on the preparation of NiO nanoflakes for enhanced magnetic and supercapacitor applications[J]. Dalton Trans, 2015, 44(10): 4485–4497.

[4] SUN X, LI Q, MAO Y. Understanding the influence of polypyrrole coating over V_2O_5 nanofibers on electrochemical properties[J]. Electrochim Acta, 2015, 174: 563–573.

[5] LIU Z, ZHOU W, WANG S, et al. Facile synthesis of homogeneous core-shell Co_3O_4 mesoporous nanospheres as high performance electrode materials for supercapacitor[J]. J Alloys Compd, 2019, 774: 137–144.

[6] DUBAL D P, GOMEZ-ROMERO P, SANKAPAL B R, et al. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: an overview[J]. Nano Energy, 2015, 11: 377–399.

[7] GUAN B, GUO D, HU L, et al. Facile synthesis of $ZnCo_2O_4$ nanowire cluster arrays on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(38): 16116–16123.

[8] XU K, YANG J, HU J. Synthesis of hollow $NiCo_2O_4$ nanospheres with large specific surface area for asymmetric supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 511: 456–462.

[9] TAHIR M. Microwave assisted synthesis of mesoporous $NiCo_2O_4$ nanosheets as electrode material for advanced flexible supercapacitors[J]. Rsc Adv, 2015, 5(42): 33146–33154.

[10] WANG Q, ZHU L, SUN L, et al. Facile synthesis of hierarchical porous $ZnCo_2O_4$ microspheres for high-performance supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(3): 982–985.

[11] FANG L, WANG F, ZHAI T, et al. Hierarchical $CoMoO_4$ nanoneedle electrodes for advanced supercapacitors and electrocatalytic oxygen evolution[J]. Electrochim Acta, 2018, 259: 552–558.

[12] GAO G, LU S, XIANG Y, et al. Free-standing ultrathin $CoMn_2O_4$ nanosheets anchored on reduced graphene oxide for high performance supercapacitors[J]. Dalton Trans, 2015, 44(43): 18737–18742.

[13] 李龙, 胡红利, 丁书江. 鳞状$CoMn_2O_4$/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(9): 162–168.
LI Long, HU Hongli, DING Shujiang. Chem J Chin U (in Chinese), 2018, 39(9): 162–168.

[14] GAO G, LU S, XIANG Y, et al. Free-standing ultrathin $CoMn_2O_4$ nanosheets anchored on reduced graphene oxide for high performance supercapacitors[J]. Dalton Trans, 2015, 44(43): 18737–18742.

[15] VIGNESHWARAN P, KANDIBAN M, KUMAR N S, et al. A study on the synthesis and characterization of $CoMn_2O_4$ electrode material for supercapacitor applications[J]. J Mater Sci-Mater Electron, 2016, 27(5): 4653–4658.

[16] VENKATESWARLU P, UMESHBABU E, NAVEEN KUMAR U, et al. Facile hydrothermal synthesis of urchin-like cobalt manganese spinel for high-performance supercapacitor applications[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 503: 17–27.

[17] WANG Z, ZHANG X, ZHANG Z, et al. Hybrids of $NiCo_2O_4$ nanorods and nanobundles with graphene as promising electrode materials for supercapacitors[J]. J Colloid Interface Sci, 2015, 460: 303–309.

[18] HU J, LI M, LV F, et al. Heterogeneous $NiCo_2O_4$@polypyrrole core/sheath nanowire arrays on Ni foam for high performance supercapacitors[J]. J Power Sources, 2015, 294: 120–127.

[19] ANU PRATHAP M U, WEI C, SUN S, et al. A new insight into electrochemical detection of eugenol by hierarchical sheaf-like mesoporous $NiCo_2O_4$[J]. Nano Res, 2015, 8(8): 2636–2645.

[20] RAI A K, THI T V, PAUL B J, et al. Synthesis of nano-sized $ZnCo_2O_4$ anchored with graphene nanosheets as an anode material for secondary lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2014, 146: 577–584.

[21] REN L, CHEN J, WANG X, et al. Facile synthesis of flower-like $CoMn_2O_4$ microspheres for electrochemical supercapacitors[J]. RSC Adv, 2015, 5(39): 30963–30969.

[22] CHEN X, CHEN X, ZHANG F, et al. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/carbon nanotube/α-$Ni(OH)_2$ composites for high performance electrochemical supercapacitor[J]. J Power Sources, 2013, 243: 555–561.

[23] TANG H, GAO P, XING A, et al. One-pot low-temperature synthesis of a $MnFe_2O_4$–graphene composite for lithium ion battery applications[J]. RSC Adv, 2014, 4(54): 28421–28425.

[24] 李明伟, 刘嗣哲, 王永刚, 等. 片状与颗粒状 $CoMn_2O_4$ 电极材料的制备及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1320–1326.
LI Mingwei, LIU Sizhe, WANG Yonggang, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1320–1326.

[25] VEERASUBRAMANI G K, KRISHNAMOORTHY K, KIM S J. Electrochemical performance of an asymmetric supercapacitor based on graphene and cobalt molybdate electrodes[J]. RSC Adv, 2015, 5(21): 16319–16327.

[26] EZEIGWE E R, TAN M T T, KHIEW P S, et al. Solvothermal synthesis of graphene–MnO_2 nanocomposites and their electrochemical behavior[J]. Ceram Int, 2015, 41(9): 11418–11427.

[27] SONG Z, ZHANG Y, LIU W, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of Co_3O_4/reduced graphene oxide nanosheet composites for supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2013, 112: 120–126.