第 49 卷第 3 期
2021 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 3
March，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200480

低结晶度 $NiMn_2O_4$/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：采用溶剂热法制备了 $NiMn_2O_4$/还原氧化石墨烯($NiMn_2O_4$/rGO)复合材料，并对表面形貌、微观结构和电化学性能进行了表征和测试。结果表明：低结晶度的 $NiMn_2O_4$ 以丝绒状均匀地沉积在 rGO 纳米片上，几乎没有 rGO 裸露在外，$NiMn_2O_4$ 纳米颗粒间的聚集现象消失；同时 $NiMn_2O_4$ 的覆盖也有效地阻止了石墨烯层之间的团聚。由于其独特的结构，$NiMn_2O_4$/rGO 具有较大的比表面积和良好的导电性。在 1 $A·g^{-1}$ 时的比电容是 1 675 $F·g^{-1}$。在 5 $A·g^{-1}$ 时，经过 2 000 个充放电循环后，$NiMn_2O_4$/rGO 的比电容保持率为 91%。

关键词：锰酸钴；还原氧化石墨烯；超级电容器；复合材料
中图分类号： **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2021)03–0503–08
网络出版时间：2021–01–21



Preparation of Low Crystallinity $NiMn_2O_4$/reduced Graphene Oxide Composite and Its Supercapacitor Properties

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

Abstract: A composite with low crystallinity nickel manganate ($NiMn_2O_4$) on reduced graphene oxide (rGO) was synthesized by a solvothermal method. Velvet-like $NiMn_2O_4$ was deposited evenly on rGO nanosheets. The coverage of $NiMn_2O_4$ effectively prevents agglomeration between graphene flakes. The $NiMn_2O_4$/rGO composite has a large specific surface area and an excellent electrical conductivity due to the unique structure, and the specific capacitance is 1 675 $F·g^{-1}$ at 1 $A·g^{-1}$. The specific capacitance retention rate of $NiMn_2O_4$/rGO nanoflowers composite is 91% at 5 $A·g^{-1}$ after 2 000 cycles.

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

随着能源危机的加剧，开发利用清洁、可持续使用的能源已成为社会发展的必然选择。超级电容其以其独特的优点引起了人们的广泛关注[1]。传统的赝电容性材料包括过渡金属氧化物和聚合物。近年来，纳米结构的二元过渡金属氧化物(BTMOs)在超级电容器领域引起了广泛的关注，如 $NiFe_2O_4$[2]、$CuCo_2O_4$[3–4]、$ZnCo_2O_4$[5–6]、$NiCo_2O_4$[7–8]、$MnCo_2O_4$[9–10]、$CoMn_2O_4$[11]等。通过发挥各元素的协同作用，改善了 BTMOs 的电容性。然而，在实际应用中，二元过渡金属氧化物作为电极材料，由于其在充放电过程中容量衰减较快倍率性能较差，仍然受到限制。导致这一结果的主要原因是过渡金属氧化物的导电性低和制备过程中的团聚问题，为了克服上述缺点，通过加入石墨烯制备具了有应用前景的电极材料。

石墨烯因其优异的电学性能而受到研究者的广泛关注[12]。然而，石墨烯的理论电容只有 550 $F·g^{-1}$。此外，石墨烯容易堆积和团聚，导致比表面积降低，电化学性能低于预期。因此，它不适合单独作为超级电容器电极材料。通过石墨烯和二元金属氧化物

收稿日期：2020–06–30。 修订日期：2020–09–09。
基金项目：国家自然科学基金(51274119)。
第一作者：李明伟(1969—)，女，副教授。

Received date: 2020–06–30. **Revised date:** 2020–09–09.
First author: LI Mingwei (1969–), female, Associate Professor.
E-mail: lnlmw@163.com

的协同作用，复合材料的电化学性能优于每个单一组分。石墨烯为金属氧化物的均匀分散提供了二维支撑，抑制了金属氧化物在充放电过程中的体积变化和团聚问题，并通过含氧官能团保证了石墨烯与金属氧化物之间良好的接触，能够提高电极材料的电化学性能。虽然二元金属氧化物及其石墨烯复合材料的研究取得了许多进展，但还面临着制备方法复杂、容量不能满足使用要求等问题。为了充分发挥二元金属氧化物与石墨烯的应用潜力，采用简单方法合成满足特定使用需求的二元金属氧化物及其复合材料进而提高材料性能是至关重要的。He 等[13]通过水热法在碳布上合成了各种形貌的镍-钴-锰多组分金属氧化物，金属氧化物的结晶结构、形貌和电化学性能可以通过简单的调整 Ni/Co/Mn 的比例来控，在 Ni/Co/Mn 比为 1:1:2 的溶液制备的金属氧化物呈纳米片状和纳米针状结构，在电流密度为 2 mA·cm^{-2} 时，具有最高的比电容 1 434.2 F·g^{-1}，具有良好的倍率性能和 3 000 次循环中电容保持率为 94%的良好循环稳定性。为了证明其实际应用价值，制备了柔性非对称超级电容器，该电容器具有电容大、内阻小、循环稳定性好、柔性好等特点，显示出作为高性能储能器件的巨大潜力。Xiong 等[14]采用一步水热法制备了具有高倍率性能、长循环寿命的覆盖在石墨花瓣上的 Ni–Co–Mn 三元氢氧化物(NCMTH)赝电容电极材料，将 NCMTH 电极与镍钴双氢氧化物的电化学性能进行比较，发现石墨花瓣与 NCMTHs 的层级结构协同作用使其具有高倍率性能和长循环寿命。相对于其它小电流(1 mA·cm^{-2})电容，NCMTH 电极在 100 mA·cm^{-2} 的高电流密度下的电容保持率超过 95%；在 1 mA·cm^{-2} 的低电流密度下具有约 1 400 F·g^{-1} 高的比电容，在高电流密度 100 mA·cm^{-2} 条件下，具有高能量密度(≈30 Wh k·g^{-1})和功率密度(≈39 kW·kg^{-1})以及长期循环稳定性。Li 等[15]采用共沉淀及热处理法制备了生长在石墨烯上的 $NiMn_2O_4$ 纳米片($NiMn_2O_4$@rGO)复合材料。制备的 $NiMn_2O_4$@rGO 纳米复合材料具有较高的电容性能 (3 A·g^{-1} 时为 1 243 F·g^{-1})和优异的循环稳定性(5 000 循环后的 80.8%电容保持率)。上述结果表明：用该方法制备的 $NiMn_2O_4$@rGO 在高性能超级电容器上具有广阔的应用前景。Wang 等[16]采用共沉淀法在乙醇–水体系中制备了还原氧化石墨烯/$NiMn_2(C_2O_4)_3$ 前驱体，并在空气中煅烧得到复合材料。其中石墨烯含量为 30%的复合材料显示较高的比电容(1 A·g^{-1} 时为 693 F·g^{-1})和良好的循环稳定性(在 5 A·g^{-1} 时 2 000 个循环后的比电容后保持率为 91.38%)，表明复合材料具有潜在的应用前景。

采用溶剂热法制备了 $NiMn_2O_4$/rGO 复合材料，并对其进行了煅烧处理。$NiMn_2O_4$ 以低结晶度沉积在 rGO 上，因其结构不完整，具有更多的缺陷，为氧化还原反应提供了更多的途径，表现出优异的比电容，良好的倍率性能和循环稳定性。

1 实验

1.1 样品制备

$NiMn_2O_4$/rGO 的制备：在 50 mL 水乙醇中，加 20% (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 $Ni(NO_3)_2·6H_2O$，2 mmol 的 $Mn(NO_3)_2$ 和 0.2 g 的 PVP (聚乙烯吡咯烷酮)加入上述溶液中，磁力搅拌 30 min，将 2 mL 氨水滴加入该溶液中，继续搅拌 20 min，将溶液转移到 100 mL 反应釜中，180 ℃恒温反应 6 h，取出冷却至室温，得到的样品用无水乙醇和去离子水洗涤几次。然后在冷冻干燥机中干燥。将干燥后的粉末在 300 ℃煅烧 2 h，冷却至室温，得到 $NiMn_2O_4$/rGO 复合材料，$NiMn_2O_4$ 的制备过程除了不加氧化石墨烯外，其余均相同。

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 ℃真空干燥后称重，记为质量 m_1。

2) 活性物质、导电剂、黏结剂按质量比 8:1:1 称量质量，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抹在泡沫镍上，将涂膜后的泡沫镍放在真空干燥箱中 60 ℃干燥 12 h，取出称量，记为质量 m_2，涂覆质量 $\Delta m=m_2-m_1$。

1.2 样品表征

用日本岛津 6100 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成，测试条件(XRD，40 kV，200 mA，Cu Kα 射线，波长 0.154 nm)。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)法对样品进行了比表面积、孔径分布的测试。

2　结果与讨论

2.1　$NiMn_2O_4$/rGO 材料结构

$NiMn_2O_4$/rGO 样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示。$NiMn_2O_4$ 及 $NiMn_2O_4$/rGO 复合材料在 18.28°、30.06°、35.45°、43.25°、57.17°、62.73°、75.37°的特征衍射峰分别标引为 $NiMn_2O_4$(JCPDS 71–0852)的(111)，(220)、(311)、(400)、(511)、(440)、(622)晶面，在 24°左右，$NiMn_2O_4$/rGO 的衍射峰较宽，与 *r*GO 的(002)衍射峰相对应，说明制备 $NiMn_2O_4$/rGO 的成功制备。2 个样品的物相结构相同，但衍射峰的高度不同，表明结晶度不同，$NiMn_2O_4$/rGO 的结晶度低于 $NiMn_2O_4$。低结晶度意味着沉积在 rGO 上的 $NiMn_2O_4$ 晶体结构不完整，缺陷较多，结构疏松多孔。根据文献[17]报道，疏松的晶体结构有利于离子和电子的迁移和过程，材料的电容性能随结晶度的降低而增大。

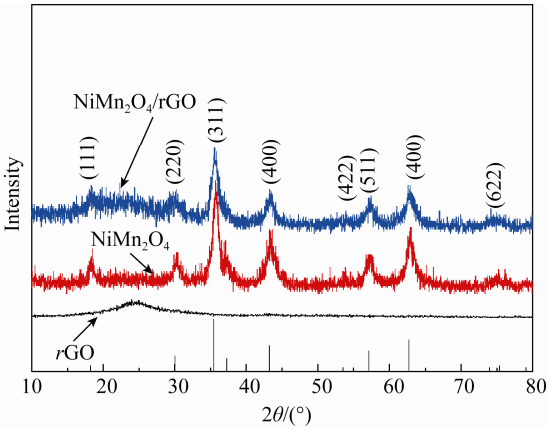
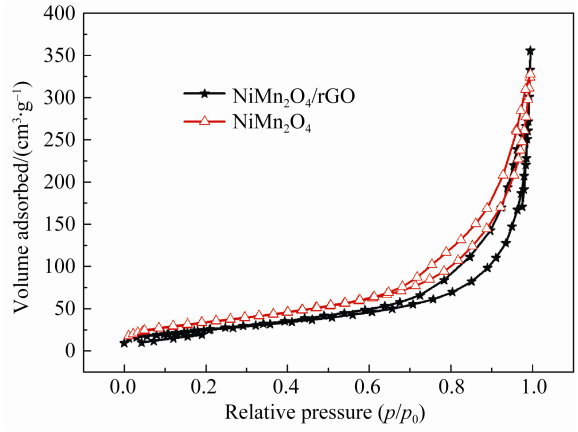


图 1　rGO、$NiMn_2O_4$ 及 $NiMn_2O_4$/rGO 的 XRD 谱

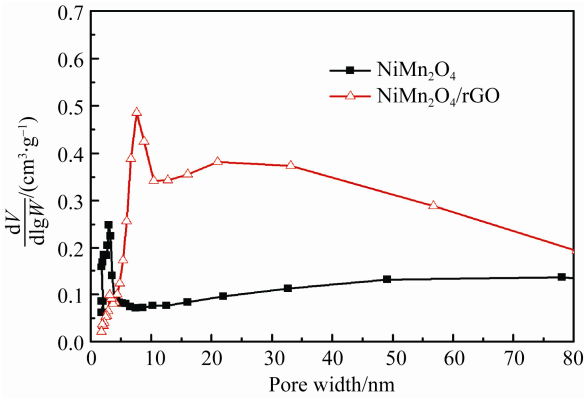
Fig. 1　XRD patterns of rGO, $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO

图 2 为 $NiMn_2O_4$ 和 $NiMn_2O_4$/rGO 的 N_2 吸附–脱附等温曲线和孔径分布曲线。由图 2 可见。两条曲线(图 2a)是典型的 IV 等温曲线，表明电极材料的孔隙主要由介孔组成[18]。$NiMn_2O_4$/rGO (122 $m^2 \cdot g^{-1}$)的比表面积远大于 $NiMn_2O_4$ (91 $m^2 \cdot g^{-1}$)。从图 2b 可以看出，$NiMn_2O_4$/rGO 的孔径主要分布在 7 nm 左右，而 $NiMn_2O_4$ 的孔径主要分布在 4 nm 左右。在电化学氧化还原反应中，$NiMn_2O_4$/rGO 的高比表面积有利于电子和离子的传输[19–20]。

图 3 为 $NiMn_2O_4$、$NiMn_2O_4$/rGO 和 rGO 的 SEM 照片。由图 3 可见，纯 $NiMn_2O_4$ 为细小的纳米颗粒(图 3a 和图 3b)，颗粒间聚集严重，不利于离子在电极材料中的扩散，活性物质的利用率较低。从图 3c 和图 3d 可以看出，丝绒状的 $NiMn_2O_4$ 均匀地沉积在 rGO 上，$NiMn_2O_4$ 大小仅为几纳米。rGO 为 $NiMn_2O_4$ 的均匀分散提供了导电衬底，防止了 $NiMn_2O_4$ 的聚集。与 $NiMn_2O_4$ 相比，丝绒状的 $NiMn_2O_4$ 结构具有更多的开放空间，为氧化还原反应提供了更多的离子扩散途径。



(a) Adsorption-desorption isotherm



(b) Pore size distribution

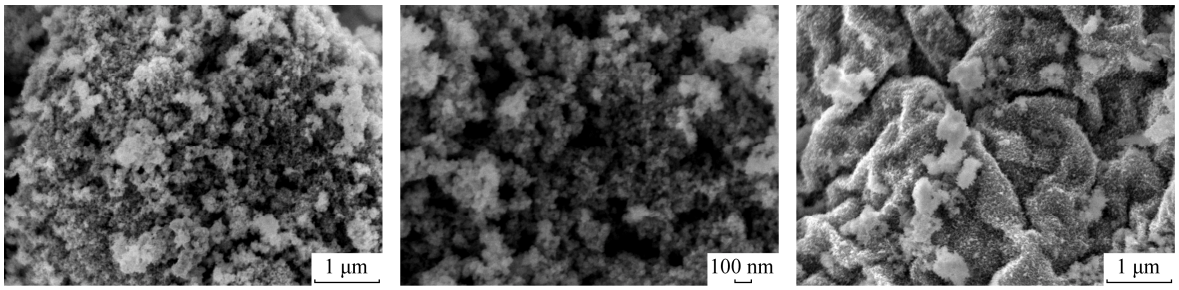
图 2　$NiMn_2O_4$ 和 $NiMn_2O_4$/rGO 的 N_2 吸附–脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig. 2　N_2 adsorption–desorption isotherm and pore size distribution of $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO

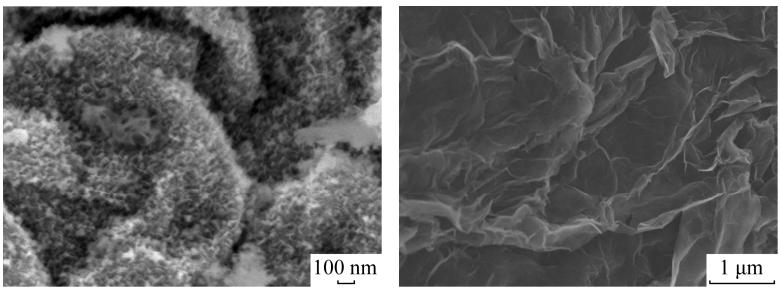
$NiMn_2O_4$/rGO 的生长机理如下：氨水水解生成的 OH^-离子与氧化石墨烯表面吸附的 Mn^{2+}和 Ni^{2+}阳离子发生反应，在石墨烯表面形成大量(Ni, Mn_2)$(OH)_6$ 初始晶核。随着反应的进行，初始晶核不断生长，相互交织，形成结构良好的丝状 $NiMn_2O_4$。化学反应机理可表示为：

$$NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (1)$$

$$(Ni^{2+}, 2Mn^{2+}) + 6OH^- \rightarrow (Ni, Mn_2)(OH)_6 + 1/2O_2 \rightarrow NiMn_2O_4 + 3H_2O \quad (2)$$



(a) $NiMn_2O_4$ (b) $NiMn_2O_4$ (c) $NiMn_2O_4$/rGO



(d) $NiMn_2O_4$/rGO (e) rGO

图 3 $NiMn_2O_4$、$NiMn_2O_4$/rGO 和 rGO 的 SEM 照片

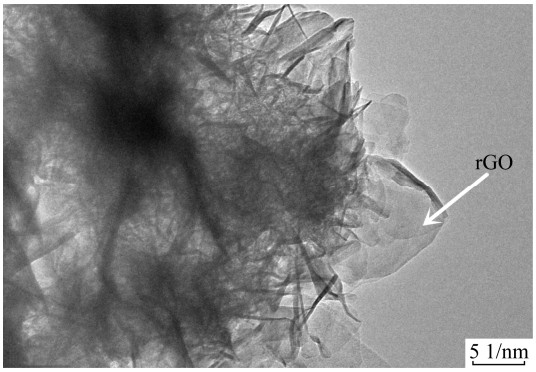
Fig. 3 SEM images of $NiMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$/rGO and rGO

图 4 为 $NiMn_2O_4$/rGO 的 TEM、HRTEM 和 SADE 照片。由图 5 可见，丝绒状的 $NiMn_2O_4$ (图 4a)随机分布在 rGO 纳米薄片上，有效防止了团聚现象。内部相互丝连接的丝绒状的纳米结构提供了更大的表面积，有利于改善电极材料的电化学性能。在 $NiMn_2O_4$/rGO 的 HRTEM 中(图 4b)，0.209 nm 和 0.485 nm 的晶格间距对应于 $NiMn_2O_4$ 的(400)和(111)晶面。从图 4c 可以看出，衍射环对应于 $NiMn_2O_4$ 的(311)和(511)的晶面。进一步证明了制备的样品为 $NiMn_2O_4$/rGO。

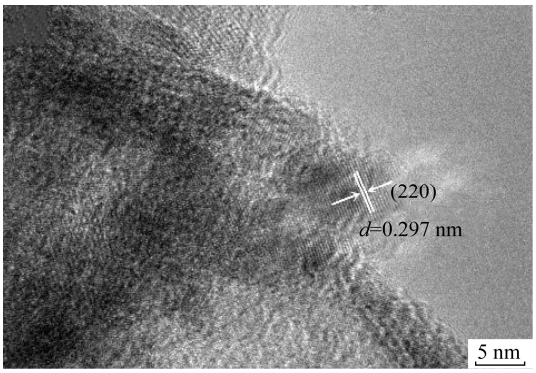
由图 5a 可以看出，$NiMn_2O_4$/rGO 的积分曲线面积明显大于 $NiMn_2O_4$，说明 $NiMn_2O_4$/rGO 具有更高的容量。$NiMn_2O_4$/rGO 复合材料氧化峰、还原峰随着扫描速率的增大分别向更高和更低电势移动，是由于 $CoMn_2O_4$ 与 rGO 导电基底之间的结合良好，$CoMn_2O_4$/rGO 的电阻较低，使得电子和离子在电解液中可以快速转移。$NiMn_2O_4$ 以低结晶度沉积在 rGO 上，晶体结构不完整，缺陷更多，结构疏松多孔。这种多孔结构增加了电极与电解质溶液的连接面积，可以暴露更多的反应位点，为氧化还原反应提供更多的离子扩散通道，$NiMn_2O_4$/rGO 具有更高的比电容。

不同扫描速率下的 $NiMn_2O_4$/rGO 循环伏安曲线(图 5b 和图 5c)充放电过程均显示一对氧化还原峰，说明在充放电过程中发生了氧化还原反应。该电极材料通过吸附电荷和 $NiMn_2O_4$ 的赝容性氧化还原反应来储存能量。当扫描速率从 10 $mV·s^{-1}$ 变化到 100 $mV·s^{-1}$ 时，CV 曲线形状变化不明显，说明材料具有良好的倍率性能，允许快速的氧化还原反应。这归因于 $NiMn_2O_4$ 与 rGO 良好的接触，$NiMn_2O_4$/rGO 电极材料的电阻较低，即使在较高的扫描速率下，离子也能迅速扩散到电极的内部空间，使内部活性物质发挥作用[21–22]。

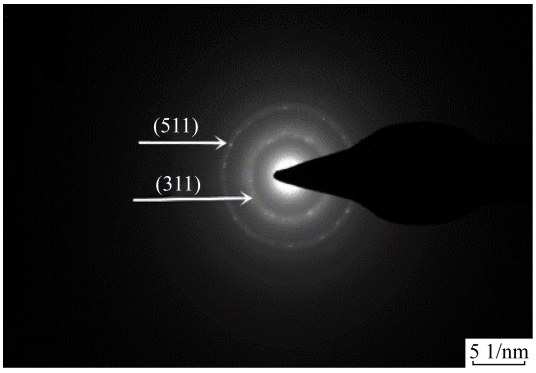
所制备材料的恒电流充放电曲线如图 6 所示。在 1 $A·g^{-1}$ 时，$NiMn_2O_4$/rGO 和 $NiMn_2O_4$ (图 6a)样品的比电容分别为 1 675 $F·g^{-1}$ 和 1 147 $F·g^{-1}$。$NiMn_2O_4$/rGO 样品的比电容明显大于 $NiMn_2O_4$。这是因为所制备的 $NiMn_2O_4$ 以小尺寸、低结晶度沉积在 rGO 上，增大了材料的比表面积，为离子到达材料表面提供了更多的路径，降低了离子运输的阻力。此外，纳米级 $NiMn_2O_4$ 的覆盖有效地防止了石墨烯层之间的团聚，提高了电极材料的导电性。$NiMn_2O_4$/rGO (图 6b)在 1、2、5 和 10 $A·g^{-1}$ 时的比电容分别为 1 675、1 488、1 258、980 $F·g^{-1}$。$NiMn_2O_4$ (图 6c)在 1、2、5 和 10 $A·g^{-1}$ 时的比电容分别为 1 147、1 058、924 和 620 $F·g^{-1}$。材料的比电容随着电流密



(a) TEM



(b) HRTEM



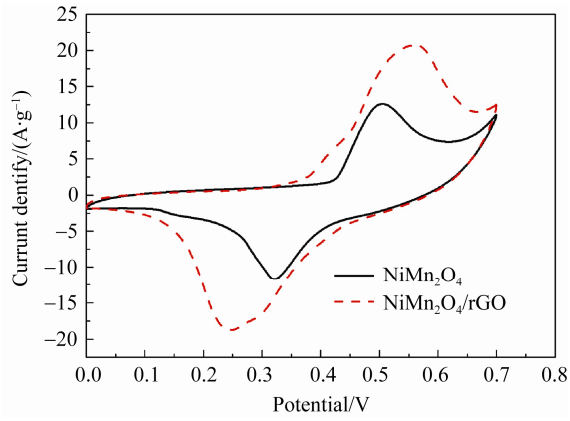
(c) SADE

图 4　$NiMn_2O_4$/rGO 的 TEM、HRTEM 和 SADE 照片

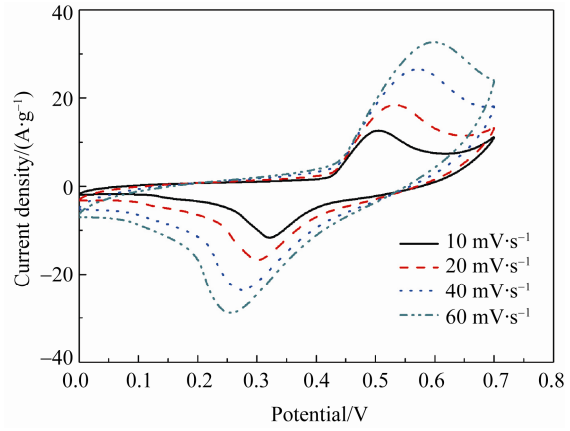
Fig. 4　TEM, HRTEM and SADE images of $NiMn_2O_4$/rGO

度的增大而减小，这是由于随着电流密度的增大，充放电速率加快，依赖于电子转移的氧化还原反应速率赶不上离子的转移速率。

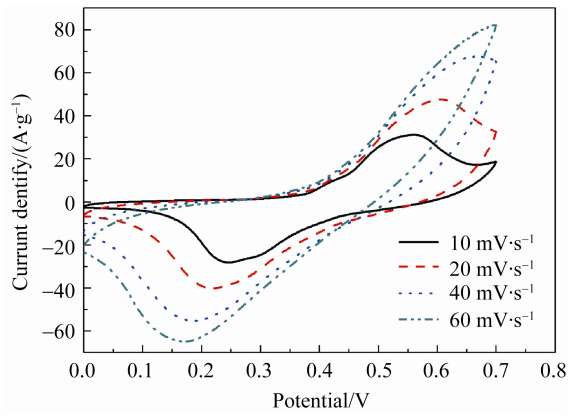
所制备电极材料的倍率性能如图所示 6d。电流密度从 1 变化到 10 $A·g^{-1}$。$NiMn_2O_4$/rGO 的比电容保持率为 58%，而 $NiMn_2O_4$ 的比电容保留率为 54%。$NiMn_2O_4$/rGO 样品具有良好的倍率性能。图 6e 为样品在 5 $A·g^{-1}$ 时的循环稳定性。经过 2 000 次充放电后，$NiMn_2O_4$/rGO 样品的比电容保持率达到 91%，Coulombic 效率为 85%，而 $NiMn_2O_4$ 的比电容保留率为 76%，$NiMn_2O_4$/rGO 纳米材料具有更好的循环稳定性。这是由于 rGO 为 $NiMn_2O_4$ 的均匀分散提供了一个支撑的的导电网络骨架，抑制了 $NiMn_2O_4$ 在充电和放电过程中由于快速赝电容氧化还原反应所引起的电极材料的结构坍塌问题,并弥补其倍率性能差、循环寿命短的问题[23]。



(a) $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO



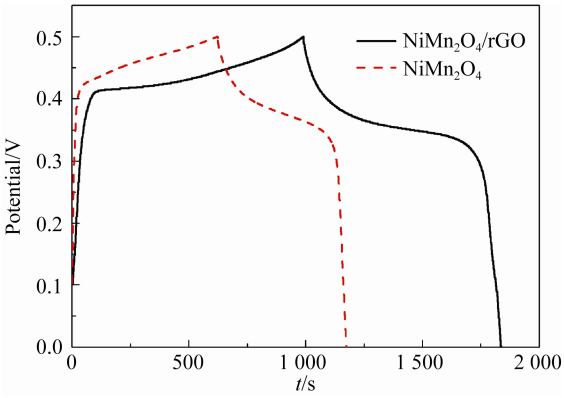
(b) $NiMn_2O_4$



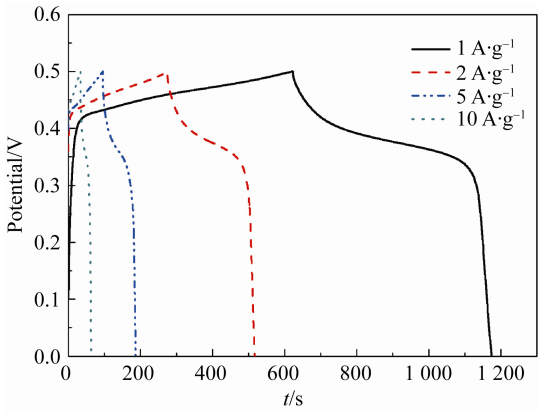
(c) $NiMn_2O_4$/rGO

图 5　$NiMn_2O_4$ 和 $NiMn_2O_4$/rGO 在 10 $mV·s^{-1}$ 及不同扫描速率下的 CV 曲线

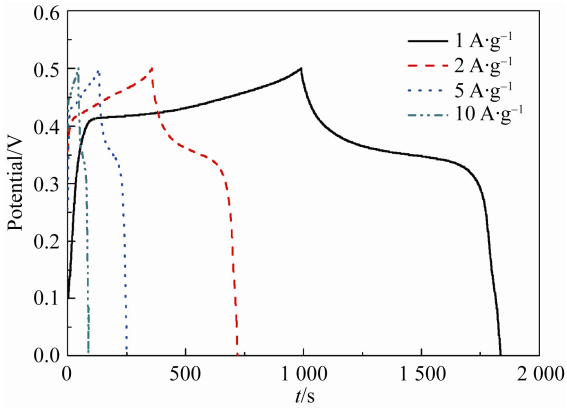
Fig. 5　CV curves of $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO at 10 $mV·s^{-1}$ and different scan rates



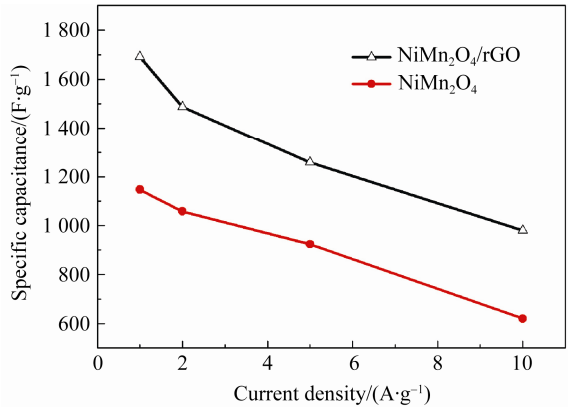
(a) Charge–discharge curves at current densities of 1 A g^{-1}



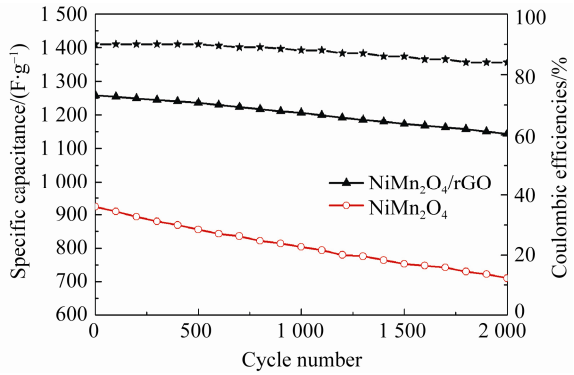
(b) Charge–discharge curves of the $NiMn_2O_4$



(c) Charge–discharge curves of the $NiMn_2O_4$/rGO



(d) Rate performance of $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO



(e) Cycling performances and coulombic efficiencies curves of $NiMn_2O_4$/rGO

图 6 $NiMn_2O_4$ 与 $NiMn_2O_4$/rGO 在不同电流密度下的恒流充放电曲线，倍率性能曲线、循环性能和 Coulombic 效率曲线

Fig. 6 Charge–discharge curves of the $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO at different current densities, rate performance curves, cycling performances and coulombic efficiencies curves of $NiMn_2O_4$/rGO

图 7 为 $NiMn_2O_4$ 和 $NiMn_2O_4$/rGO 的交流阻抗曲线。由图 7 可见，实轴上的截距表示溶液的电阻。在实轴上的圆弧直径对应于电荷转移电阻，圆弧直径越小，阻抗值越小。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 可以看出，$NiMn_2O_4$/rGO 在实轴上的截距小于 $NiMn_2O_4$，石墨烯提高了 $NiMn_2O_4$/rGO 复合材料的导电性。在高频区，2 个样品的曲线在半圆直径差异不大。在低频区，$NiMn_2O_4$ 样品的斜率较小；样品 $NiMn_2O_4$/rGO 具有较大的斜率，表明 $NiMn_2O_4$/rGO 具有较低的扩散电阻，因此具有较好的电化学性能[24]。

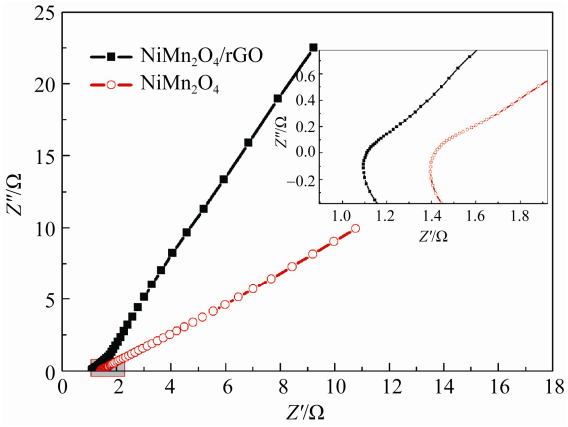
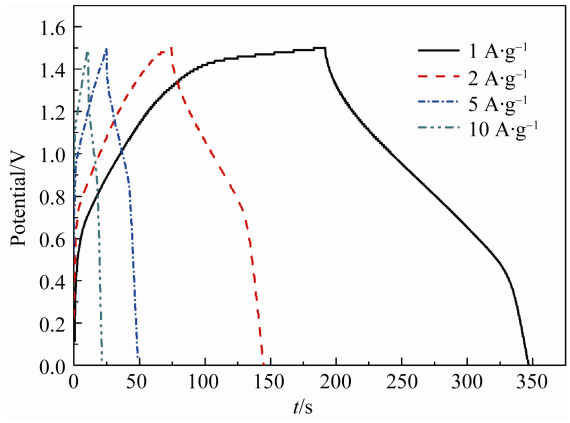


图 7　$NiMn_2O_4$ 和 $NiMn_2O_4$/rGO 的交流阻抗曲线
Fig. 7　EIS curves of $NiMn_2O_4$ and $NiMn_2O_4$/rGO

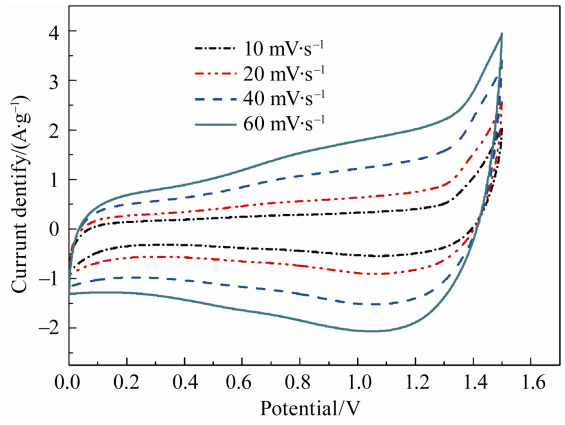
图 8 为非对称电容器装置的电化学性能。由图 8a 可见，不同电流密度下的恒流充放电曲线显示出对称的形状，表明高的氧化还原反应的可逆性质，即使在 10 $A·g^{-1}$ 的电流密度下，充放曲线为仍然保持对称，这表明良好的倍率稳定性。非对称超级电容器在不同扫描速率为 1、2、5、10 $mV·s^{-1}$ 时的循环伏安曲线如图 8b 所示，曲线接近长方形，表明离子扩散速率快，内阻低。非对称电容器在 5 $A·g^{-1}$ 条件下的循环性能如图图 8c 所示，2 000 个充放电循环后的电容保持率为 94%。

3　结论

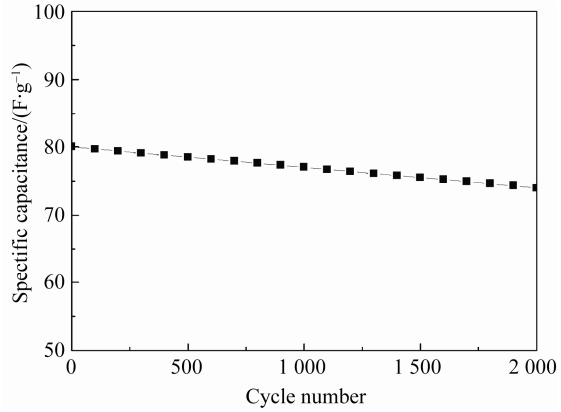
以无水乙醇为溶剂，制备了 $NiMn_2O_4$/rGO 复合材料。$NiMn_2O_4$ 以低结晶度沉积在 rGO 上，与颗粒状的纯 $NiMn_2O_4$ 相比，复合材料中的 $NiMn_2O_4$ 变为丝绒状，尺寸更小，结构更疏松，比表面积更大。一方面，石墨烯为 $MiMn_2O_4$ 的均匀分布提高了良好的支撑，有效阻止了 $NiMn_2O_4$ 颗粒的团聚。另一方面，$NiMn_2O_4$ 的覆盖防止了石墨烯层间的团聚，实现了 $NiMn_2O_4$ 与 rGO 之间的优势互补。与 $NiMn_2O_4$ 相比，$NiMn_2O_4$/rGO 复合材料展示了优良的电化学性能。比电容、倍率性能和和循环稳定性都有大幅度提高。该方法是可作为制备二元过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的有效方法。



(a) Charge–discharge curves



(b) Cyclic voltammetry curves



(c) Cycling performances curves

图 8　非对称电容器装置的电化学性能
Fig. 8　Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor devices

参考文献:

[1] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797–828.

[2] WANG Z, ZHANG X, LI Y, et al. Synthesis of graphene–$NiFe_2O_4$ nanocomposites and their electrochemical capacitive behaviour[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(21): 6393–6399.

[3] VIJAYAKUMAR S, LEE S H, Ryu K S. Hierarchical $CuCo_2O_4$ nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance[J]. Electrochim Acta, 2015, 182: 979–986.

[4] JADHAV H S, PAWAR S M, JADHAV A H, et al. Hierarchical mesoporous 3D flower-like $CuCo_2O_4$/NF for high-performance electrochemical energy storage[J]. Sci Rep, 2016, 6: 31120.

[5] HEYDARI H, GHOLIVAND M B. Novel synthesis and characterization of $ZnCo_2O_4$ nanoflakes grown on nickel foam as efficient electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Ionics, 2017, 23(6): 1489–1498.

[6] 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.

[7] JIANG H, MA J, LI C. Hierarchical porous $NiCo_2O_4$ nanowires for high-rate supercapacitors[J]. Chem Commun, 2012, 48(37): 4465–4467.

[8] LIU J, LIU C, WAN Y, et al. Facile synthesis of $NiCo_2O_4$ nanorod arrays on Cu conductive substrates as superior anode materials for high-rate Li-ion batteries[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(8): 1578–1585.

[9] ZHANG X Q, ZHAO Y C, WANG C G, et al. Facile synthesis of hollow urchin-like $NiCo_2O_4$ microspheres for high-performance sodium-ion batteries[J]. J Mater Sci, 2016, 51(20): 9296–9305.

[10] LEI Y, LI J, WANG Y, et al. Rapid microwave-assisted green synthesis of 3D hierarchical flower-shaped $NiCo_2O_4$ microsphere for high-performance supercapacitor[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(3): 1773–1780.

[11] ZHANG G, LOU X W. General solution growth of mesoporous $NiCo_2O_4$ nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. Adv Mater, 2013, 25(7): 976–979.

[12] HUANG X, QI X, BOEY F, et al. Graphene-based composites[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 666–686.

[13] PINGGE HE, QUN HUANG, BOYUN HUANG, et al. Controllable synthesis of Ni–Co–Mn multicomponent metal oxides with various morphologies for high-performance flexible supercapacitors[J]. RSC Adv, 2017, 7(39): 24353–24358.

[14] XIONG G P, HE P G, LIU L, et al. Plasma-grown graphene petals templating Ni–Co–Mn hydroxide nanoneedles for high-rate and long-cycle-life pseudocapacitive electrodes[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(45): 22940–22948.

[15] LI L, HU H, DING S, et al. Facile synthesis of ultrathin and perpendicular $NiMn_2O_4$ nanosheets on reduced graphene oxide as advanced electrodes for supercapacitors[J]. Inorg Chem Front 2018, 5(7): 1714–1720.

[16] WANG Z, ZHU Z, ZHANG C, et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide/$NiMn_2O_4$ nanorods hybrid materials for high-performance supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2017: 438–444.

[17] GAO Z, YANG W, WANG J, et al. Flexible all-solid-state hierarchical $NiCo_2O_4$/porous graphene paper asymmetric supercapacitors with an exceptional combination of electrochemical properties[J]. Nano Energy, 2015, 13: 306–317.

[18] 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.

[19] LI L, PENG S, CHEAH Y, et al. Electrospun Porous $NiCo_2O_4$ Nanotubes as Advanced Electrodes for Electrochemical Capacitors[J]. Chem Eur J, 2013, 19(19): 5892–5898.

[10] XU X, SHEN J, LI N, et al. Microwave-assisted synthesis of graphene/$CoMoO_4$ nanocomposites with enhanced supercapacitor performance[J]. J Alloys Compd, 2014, 616: 58–65.

[21] 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.

[22] 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.

[23] WEI Y, CHEN S, SU D, et al. 3D mesoporous hybrid $NiCo_2O_4$@graphene nanoarchitectures as electrode materials for supercapacitors with enhanced performances[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(21): 8103–8109.

[24] HE G, WANG L, CHEN H, et al. Preparation and performance of NiCo2O4 nanowires-loaded graphene as supercapacitor material[J]. Mater Lett, 2013, 98(98): 164–167.