

电纺 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的制备及电化学性能研究

孙晓璐¹, 宋肖飞¹, 刘艳华¹, 吴越¹, 蔡以兵^{1,2}, 赵宏梅²

(1. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 仪征盛大纺织新材料有限公司, 仪征 225002)

摘要: 本研究以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、九水硝酸铁和四水合醋酸锰为原料, 无水乙醇和 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 配置了均一稳定的前驱体纺丝液, 利用静电纺丝技术制备了 PVP/Mn(COOH)₂/Fe(NO₃)₃ 复合纳米纤维, 高温煅烧后得到了锰酸铁(FeMnO₃)纳米纤维毛毡, 用其作为锂电池负极材料。利用红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和 BET 比表面积分析仪等研究样品的表观形貌与晶型结构。结果表明: 煅烧后制得的 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡具有良好的形貌结构, 比表面积为 9.9 m²/g, 当温度达到 470 °C 后, 曲线变得平缓, 热重损失不明显。充放电、循环伏安以及循环性能测试结果表明, FeMnO₃ 纳米纤维毛毡具有良好的电化学性能及电稳定性, 首次充电比容量为 1264 mAh/g, 在 50 mA/g 电流密度下经过 37 次循环后其比容量仍保持在 533 mAh/g; 在循环 50 次后, 阻抗约为 170 Ω, 基本保持不变。

关键词: 静电纺丝; FeMnO₃ 纳米纤维毛毡; 锂电池; 电化学性能

中图分类号: TQ340 **文献标识码:** A

Electrospun FeMnO₃ Nanofibrous Mats: Preparation and Electrochemical Property

SUN Xiao-Lu¹, SONG Xiao-Fei¹, LIU Yan-Hua¹, WU Yue¹, CAI Yi-Bing^{1,2}, ZHAO Hong-Mei²

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Yizheng Shengda Textile Material Co., Ltd, Yizheng 225002, China)

Abstract: A uniform and stable precursor spinning solution was prepared by using polyvinylpyrrolidone (PVP), ferric nitrate nonahydrate and manganese acetate tetrahydrate as raw materials, anhydrous ethanol and *N,N*-dimethylformamide as solvent, followed by magnetically stirred. The PVP/Mn(COOH)₂/Fe(NO₃)₃ composite nanofibers were prepared by electrospinning technology. FeMnO₃ nanofibrous mats were obtained after high temperature calcination, which was used as anode material for lithium battery. Apparent morphology and crystal structure of the samples were investigated by FT-IR, XRD, SEM, and BET specific surface area analyzers. All results showed that the fabricated FeMnO₃ nanofibrous mats possessed good structural morphology with the specific surface area of 9.9 m²/g. TG analysis showed that when temperature reaches 470 °C, the TG curve becomes gentle while the mass loss is not obvious. Results from charge and discharge, cyclic voltammetry, and cycle performance tests, indicated that FeMnO₃ nanofibrous mats had good electrochemical performance and electrical stability, with a

收稿日期: 2018-09-06; 收到修改稿日期: 2018-11-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51621A); 江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养对象资助项目(苏教师【2016】15号); 江苏省“双创计划”科技副总项目(FZ20180843); 江南大学大学生创新训练计划项目(2018224Y)

Fundamental Research Funds for Central Universities (JUSRP51621A); Jiangsu Universities “Qing Lan” Project (【2016】15); Vice President of Science and Technology of Jiangsu Province Double Plan (FZ20180843); Undergraduate Innovation and Training Program of Jiangnan University (2018224Y)

作者简介: 孙晓璐(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: xiaoluS0611@163.com

通讯作者: 蔡以兵, 教授. E-mail: yibingcai@163.com

specific capacity of 533 mAh/g at 50 mA/g after 37 cycles. After 50 cycles, the impedance is approximately 170 Ω , which remains essentially unchanged.

Key words: electrospinning; FeMnO₃ nanofibrous mats; lithium battery; electrochemical performance

随着全球经济的高速发展和人口数量的增长, 能源需求量不断增加, 开发可持续发展的清洁能源已经成为全世界的当务之急^[1-2]。可再充电锂离子电池因其稳定的放电电压, 高能量密度, 轻量, 无记忆效应以及循环寿命长在过去数十年引起了人们的极大关注, 在人们日常生活中应用越来越广泛, 作用也越来越重要^[3-4]。

负极材料是锂离子电池的重要组成部分, 其组成和结构决定了锂电池的电化学性能^[5-7]。作为锂电池新型负极材料的主要有碳材料^[8]、合金材料^[9-11]和过渡金属氧化物^[12-14]等。2000年, 法国科学家 Poizot 等^[15]首次报道纳米 CoO 在初次放电阶段会被还原成 Co, 并且在 Li⁺脱出时 CoO 又可重新生成, 该类材料具有较高的储锂比容量, 约为石墨的三倍。自此, 人们开始关注过渡金属氧化物 M_xO_y (M 为 Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Nb 等) 在锂离子电池负极材料领域的应用。锰铁氧体 FeMnO₃ 具有钙钛矿型结构, 有良好的纳米尺寸、较大的比表面积和高饱和磁^[16], 拥有可观的应用前景。有多种方法合成可控制形貌的铁锰氧体, 如: 溶胶-凝胶法^[17]、水热法^[18]、共沉淀法^[19]和冷冻干燥法^[20]等。Zhang 等^[21]使用溶剂法制得了不同结构、形貌的铁基材料, 其中包括空心球、介孔纳米片以及均匀核壳结构, 将所制得的铁氧体用于电极材料充放电, 发现该材料具有良好的储锂性能和循环稳定性。

本研究采用静电纺丝与高温煅烧相结合的方式制备 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡, 然后用多种方法对其进行表征并分析纳米纤维的电化学性能。其具有较大的比表面积以及丰富的孔隙结构, 使得电极和电解液之间的接触面积增大, 在一定程度上提升了电极材料的导电性, 增强了材料的储锂性能。

1 实验方法

1.1 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的制备

称取一定量 PVP 于乙醇和 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 置于恒温磁力搅拌器上搅拌至完全溶解, 形成质量分数为 13% 的透明均一溶液。加入一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Mn(COOH)₂·4H₂O 颗粒于上述溶液中, 继续搅拌, 得到褐色均一溶液。其中

Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Mn(COOH)₂·4H₂O 的摩尔比为 1:1, 两者总质量与 PVP 的质量相等。乙醇与 DMF 的体积比为 1:1。然后进行静电纺丝, 实验参数设置为: 纺丝电压 20 kV, 纺丝距离 15 cm, 注射泵的推进速度 0.4 mL/h。最后, 将得到的复合纳米纤维真空烘干, 在马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率从室温升温至 700 °C, 保温 4 h 后自然冷却至室温, 得到 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡。

1.2 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的结构表征

通过热重分析仪表征复合纤维的热分解过程, 测试条件为: 空气气氛, 气体流量 25 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 温度范围为 30 至 900 °C, 样品量约 5 mg; 采用 KBr 压片法测定纳米纤维的红外光谱 (FT-IR), 光谱波长范围在 400~4000 cm⁻¹ 之间; 采用 XRD 分析 FeMnO₃ 的晶型结构, 衍射条件为: Cu K α 射线, 扫描速度为 5 (°)/min, 扫描范围为 3°~80°; 采用 SEM 观察 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的表面形貌, 观察前在样品表面镀金以防止电荷集聚; 采用 TEM 观察被测物品的微观结构, 测试电压为 120 kV; 采用 TriStar II 3020 型物理吸附仪, 在液氮温度 77 K 下, 相对压力为 0.01~1.00 的范围内进行低温吸附实验, 获得 N₂ 吸附-脱附等温线。

1.3 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的电化学性能表征

将所制备的活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 粘合剂按质量比 8:1:1 在研钵中研磨, 得到均匀粉末, 向其中添加适量异丙醇溶液调节溶液的粘度并搅拌成膏状, 然后均匀涂抹在铜箔上, 接着将铜箔片放入 60 °C 真空箱中烘 8 h。最后用冲片机将烘干的铜箔冲成直径 1.4 cm 的圆片, 称取其重量, 计算活性物质的质量。在德国布劳恩惰性气体系统有限公司产的 MB10 型手套箱中进行电池组装, 氧和水的含量均小于 0.5×10⁻⁶, 在高纯氩气环境下工作。其中, 工作电极为上述制备的电极片, 对电极是锂片, 隔膜采用 Celgard 2400, 电解液为 1 mol/L LiPF₆ 的乙烯碳酸酯 (EC)/碳酸甲乙酯 (EMC)/碳酸二甲酯 (DMC)=1:1:1 (V/V/V) 溶液。

采用恒流充放电测试仪表征样品的充放电性能和倍率性能。测试过程中, 电流密度为 50 mA/g, 电压为 0.001~3.000 V。采用电化学工作站完成循环伏安测试和交流阻抗测试, 扫描速度为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 复合纳米纤维的热重曲线如图 1 所示。从图中可以看出, 该复合纤维在 434°C 的时候失重最大。在 110°C 之前, 失重率大约为 13.7%, 这主要是由于复合纤维中残留的溶剂(乙醇和 DMF)和测试前纤维在空气中吸收的水分挥发所导致的; 在 $227\sim 280^\circ\text{C}$ 之间, 失重率大致为 9.7%, 在这个阶段发生了金属前驱体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的脱水和脱羧基化反应; 第三阶段发生在 $367\sim 470^\circ\text{C}$, 失重率为 41.9% 左右, 这主要归因于 PVP 大分子链断裂、分解。当温度达到 470°C 后, 曲线变得平缓, 说明 PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 复合纳米纤维中的液体和高聚物已挥发分解, 得到无机金属氧化物。

2.2 红外分析

图 2 为 PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 复合纳米纤维煅烧前后的红外光谱图, 曲线 a 为复合纳米纤维毡, 曲线 b 为煅烧后得到的 FeMnO_3 纳米纤维毛毡。 3373 cm^{-1} 附近的宽吸收峰是因为羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动, 羟基主要来自于乙醇中, 还有一部分可能是由于 PVP 具有吸水性, 长期暴露在空气中吸收了空气中的水分所致。 2965 和 2873 cm^{-1} 两个峰是 PVP 中的 C-H 键造成的。 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰谱为 PVP 的特征峰, 1640 cm^{-1} 处的强吸收峰由 PVP 中的 C=O 键的伸缩振动引起的, 1430 和 1285 cm^{-1} 两处吸收峰分别表示亚甲基 CH_2 的剪切振动和弯曲振动。 1045 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 PVP 中 C-N 单键的伸缩振动。从曲线 b 可以看出, 当温度上升到 700°C 时, 大部分的峰谱消失, 说明在升温过程中 PVP 大分子链发生了降解, 使得其特征峰基本消失。

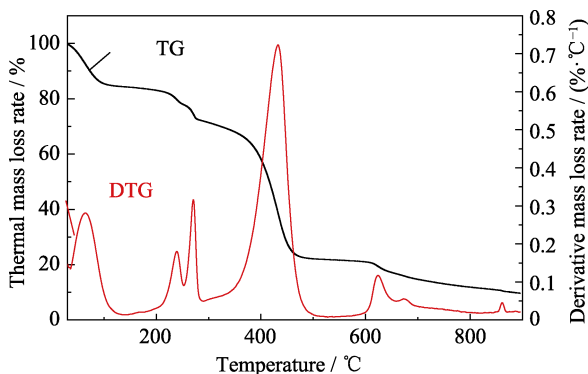


图 1 PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 复合纳米纤维的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ composite nanofibers

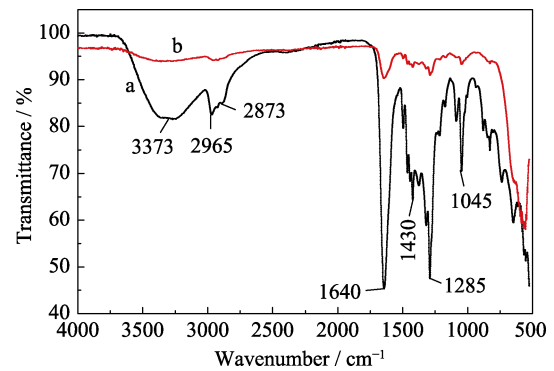


图 2 样品煅烧前(a)后(b)的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of samples before and after calcination (a) PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ composite nanofibers; (b) FeMnO_3 nanofibrous mats

561 cm^{-1} 附近的较强吸收峰为金属氧键的伸缩振动。从以上分析可知, 在 700°C 煅烧后, PVP/ $\text{Mn}(\text{COOH})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 复合纳米纤维毛毡中大部分的 PVP 以及金属前驱体都已被有效去除, 生成了 FeMnO_3 氧化物。

2.3 XRD 分析

图 3 是 FeMnO_3 纳米纤维毛毡的 X 射线衍射图谱。根据标准 PDF 卡片检索(JCPDS 76-0076)可知其衍射峰对应于 FeMnO_3 的特征衍射峰。峰的尖锐度和强度与纤维的结晶度紧密相关, 衍射峰越尖锐, 强度越大, 被测物质的结晶度越高, 结晶完善程度也越好。从图中可以看出煅烧后样品的衍射峰比较窄, 相对强度较大, 利用 Scherrer 公式计算晶粒的平均粒径为 44.5 nm 。

2.4 形貌分析

图 4(a)为前驱体纤维的 SEM 照片。从图中可以看出纤维表面比较平滑, 纤维连续且取向度较好, 纤维之间没有粘结、串珠。图 4(b)为煅烧后的 FeMnO_3 纳米纤维毛毡的 SEM 照片。从图中可以看出, 经过高温煅烧后, 纤维仍保持了很好的连续性。由于在升温过程中溶剂的挥发和 PVP 的分解, 使得

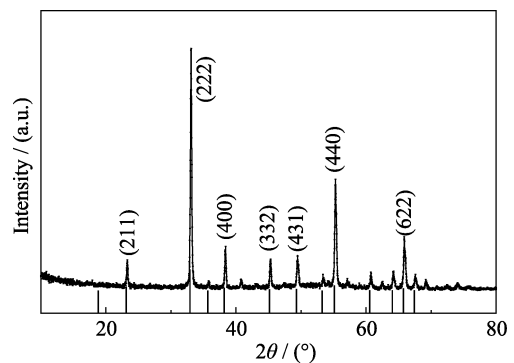


图 3 FeMnO_3 纳米纤维毛毡的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of FeMnO_3 nanofibrous mats

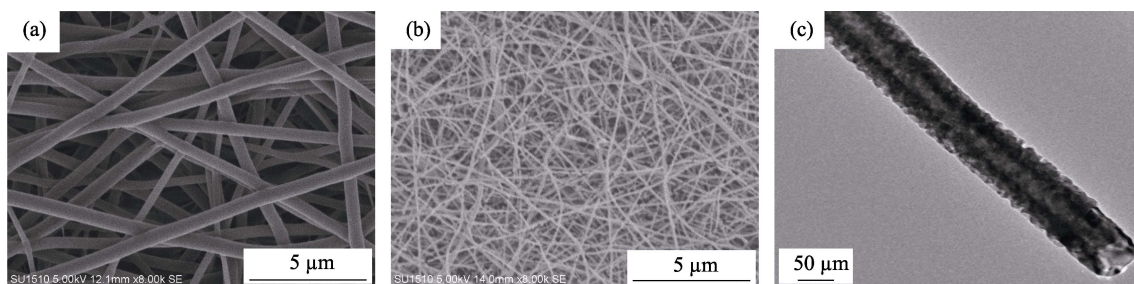


图 4 (a) PVP/Mn(COOH)₂/Fe(NO₃)₃ 复合纳米纤维的 SEM 照片; 煅烧后 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡 SEM(b)和 TEM(c)照片
Fig. 4 (a) SEM image of PVP/Mn(COOH)₂/Fe(NO₃)₃ composite nanofibers, and (b) SEM and (c) TEM images of FeMnO₃ nanofibrous mats after calcination

直径明显减小, 纤维表面变得粗糙。为了更加清楚地观察煅烧后纤维形态、结构的变化, 图 4(c)展示了煅烧后的 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的透射电子显微镜照片。从图中可以看出, 高温煅烧后, 纤维表面更粗糙, 纤维直径明显减小, FeMnO₃ 纳米颗粒或纳米晶粒变大, 而且堆砌得更加紧密。

2.5 比表面积分析

FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的吸附-脱附曲线如图 5 所示。从图中可以看出曲线在压力较大的区域均有一个滞后环, 发生吸附滞后现象, 据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类标准, 属于典型的第 IV 类吸脱附曲线, 说明煅烧后得到的纳米纤维属于介孔材料。煅烧后 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的比表面积为 9.9 m²/g, 多孔结构的形成是因为 PVP 和溶剂受热分解所致。

2.6 电化学性能分析

图 6 为所制电池在第 1、2、3 周的循环伏安曲线。测试电压为 0.1~3.0 V, 扫描速度为 0.1 mV/s。从图中可以看出, 首次充放电过程中在 0.6 V 处出现了尖锐的还原峰, 这主要是由于 FeMnO₃ 纳米晶粒遭到破坏, 其中的 Fe³⁺、Mn³⁺被还原成 Fe 和 Mn 造成的。另外, 电解质中发生不可逆反应生成了固体电解质(SEI)膜也促成了这个峰的形成。第一周

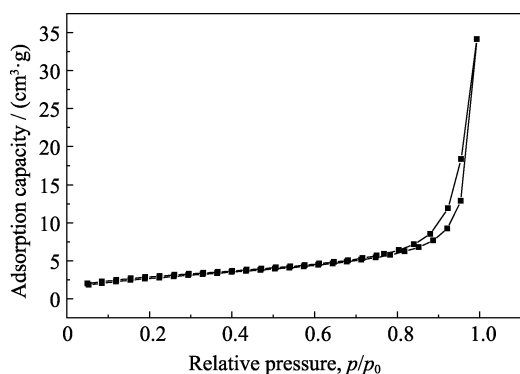


图 5 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的 N₂ 等温吸附-脱附曲线
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm of FeMnO₃ nanofibrous mats

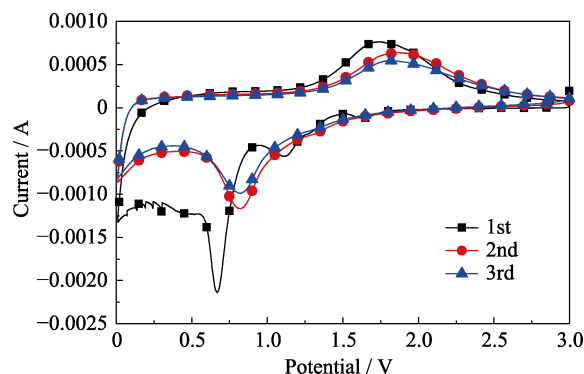


图 6 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms of FeMnO₃ nanofibrous mats

循环曲线中, 在 1.73 V 处出现了第一个氧化峰, 此峰对应的是金属单质 Fe 和 Mn 被氧化成各自的金属氧化物。在接下来的循环过程中, 循环伏安曲线上出现三个还原峰。但是从第二周开始, 氧化峰与还原峰基本重合, 说明电池实现了可逆循环, 具有一定的稳定性。但由于极化现象的存在, 这些峰并不完全重合。

图 7 为其充放电曲线和循环性能曲线。图 7(a)分别为第 1、2、30、37 周的充放电曲线, 测试电压为 0.01~3.00 V, 电流密度为 50 mA/g。可以看出, 首周的充放电容量分别为 1264、1081 mAh/g, 由此可计算出首周的库伦效率为 85.5%。第 30 周和第 37 周充电比容量分别为 516、533 mAh/g, 说明随着循环的进行, 容量趋于稳定。图 7(b)为充放电性能和库伦效率图, 可以看出在前 15 周的循环中, 比容量衰减较快, 充电容量从第一周的 1230 mAh/g 降低到 611 mAh/g, 从第 15 周开始电池容量基本保持不变, 库伦效率接近 100%。FeMnO₃ 纳米纤维锂离子电池负极材料优秀的循环性能得益于纳米材料的多孔结构和高结晶度, 其结晶度越高, 晶格缺陷越少, 越有助于锂离子的可逆脱嵌。

为了探究在充放电过程中电子移动所受的阻抗, 本实验对其进行了交流阻抗的测试。图 8 为不同循环周期的交流阻抗图谱, 曲线由一个半圆和一条斜线组成, 半圆的直径代表了阻抗值的大小, 斜线

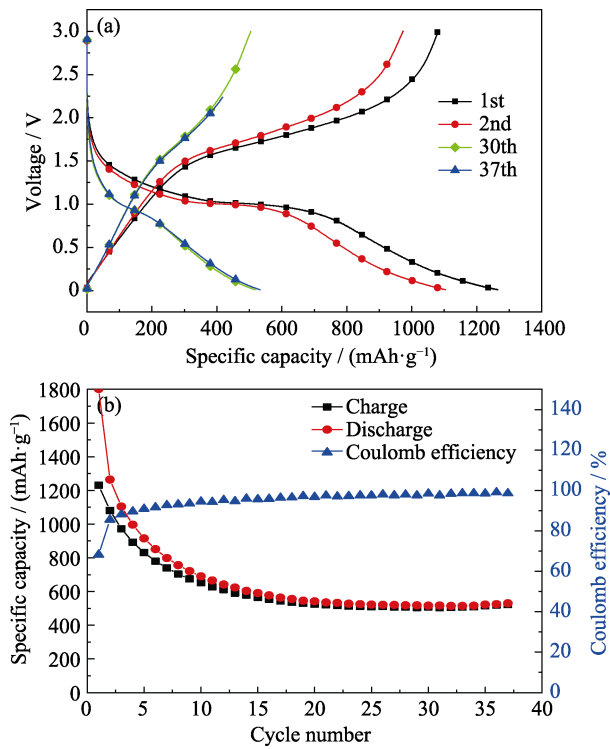


图 7 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的(a)充放电曲线和(b)循环性能曲线

Fig. 7 (a) Charge-discharge and (b) cycle performance curves of FeMnO₃ nanofibrous mats

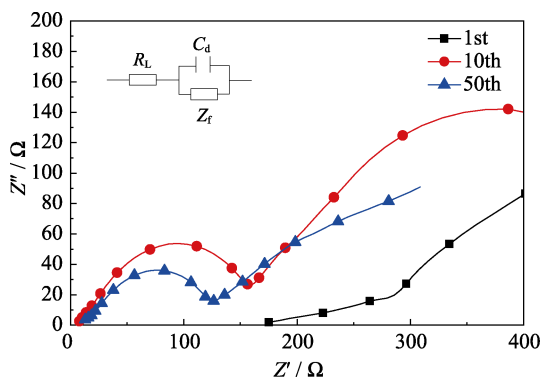


图 8 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡的交流阻抗图谱

Fig. 8 AC impedance diagram of FeMnO₃ nanofibrous mats

代表锂离子扩散受到的阻抗, 斜率越大, 阻抗越小。从图中可以看出, 未经充放电的电池阻抗大约为 400 Ω, 经过 10 次循环后, 阻抗降到了 200 Ω, 在循环 50 次后, 阻抗大约为 170 Ω, 基本保持不变, 说明该电池具有良好的循环稳定性。

3 结论

1) 结合静电纺丝和高温炭化的方法, 制得结构形貌良好、电化学性能优异的 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡。

2) FeMnO₃ 纳米纤维毛毡具有较好的电化学性能, 其首次充电比容量为 1264 mAh/g, 在 50 mA/g 电流密度下经过 37 次循环后其比容量仍保持在 533 mAh/g, 且循环 50 次后, 阻抗基本不变, 说明 FeMnO₃ 纳米纤维毛毡作为锂电池负极材料具有良好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] LUO L. Preparation and Lithium Storage Properties of Ferrite Nanofiber Composite Anode Materials. Wuxi: Doctoral Dissertation of Jiangnan University, 2017.
- [2] LIANG J J, YUAN C C, LI H H, *et al.* Growth of SnO₂ nanoflowers on N-doped carbon nanofibers as anode for Li- and Na-ion batteries. *Nano-Micro Letters*, 2018, **10(21)**: 1–9.
- [3] YANG Q, FENG S Q, LIU J W, *et al.* Synthesis of porous Co₃O₄/C nanoparticles as anode for Li-ion battery application. *Applied Surface Science*, 2018, **443**: 401–406.
- [4] LUO W. Construction of One-dimensional Nano-transition Metal Oxides Based on Electrospinning Technology and its Lithium Storage performance. Wuhan: Doctoral Dissertation of Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [5] LI JING, ZHAO H X, LIU F S, XU H F, *et al.* Preparation and electrochemical performance of lithium ion battery ferric manganese anode materials. *Nonferrous Metals Engineering*, 2016, **6(5)**: 5–8.
- [6] YAN W. Preparation and Properties of TiO₂ as Anode Material for Lithium Ion Battery. Changchun: Doctoral Dissertation of Jilin University, 2014.
- [7] GONG G, WANG L, XU A, *et al.* Preparation and properties of electrospun PMMA/EVOH-SO₃Li lithium ion battery separator composites. *Journal of Composite Materials*, 2018, **35(3)**: 477–484.
- [8] CAI D. Research on Graphene-based High Performance Lithium Ion Battery Anode Material. Guangzhou: Doctoral Dissertation of South China University of Technology, 2014.
- [9] DENG Q. Preparation and Properties of Transition Metal Oxide/Graphene Composite Anodes for Lithium ion Batteries. Shenzhen: Master Dissertation of Shenzhen University, 2017.
- [10] FAN X. Research on Anode Materials of Metal Oxide/Graphene Lithium Ion Battery. Tianjin: Master Dissertation of Tianjin Polytechnic University, 2017.
- [11] QIN J, LIU D Y, ZHAO N Q, *et al.* Fabrication of Sn-core/CNT-shell nanocable anchored interconnected carbon networks as anode material for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 2018, **212**: 94–97.
- [12] WANG L, SHI S, SONG H, *et al.* Preparation and electrochemical performance of ZrO₂/PVDF-PAN supercapacitor separator by electrospinning method. *Journal of Composite Materials*, 2017, **34(8)**: 1660–1666.
- [13] LEE Y I, JANG D H, KIM J W. Electrospun NiFe₂O₄ nanofibers as high capacity anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, **13(10)**: 7138–7141.
- [14] LAVELA P, TIRADO J L. CoFe₂O₄ and Ni Fe₂O₄ synthesized by Sol-Gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, **172(1)**: 379–387.
- [15] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, *et al.* Nano-sized transition-metal oxides as negative electrode materials for lithium-ion

- batteries. *Nature*, 2000, **407**: 488–496.
- [16] ZHANG T, ZHU H B, CROUE J P, *et al.* Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(6): 2784–2791.
- [17] MONRÓS G, CARDS J, TENA M A, *et al.* Spinets from gelatine-protected gels. *Journal of Materials Chemistry*, 1995, **5**(1): 85–90.
- [18] QIAN H S, HU Y, LI Z Q, *et al.* $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ magnetic fluorescent bifunctional hollow nanospheres: synthesis, characterization, and their optical/magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(41): 17455–17459.
- [19] YANG X H, WANG X, ZHANG Z D, *et al.* Electrochemical properties of submicron cobalt ferrite spinel through a co-precipitation method. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **277**(1–4): 467–470.
- [20] LAVELA P, TIRADO J L, WOMES M, *et al.* Elucidation of capacity fading on CoFe_2O_4 conversion electrodes for lithium batteries based on Fe-57 mossbauer spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(7): A589–A594.
- [21] ZHANG G Q, LOU X W. General solution growth of mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors. *Advanced Materials*, 2013, **25**(7): 976–979.