

Co₃O₄ 纳米线阵列@活性炭纤维复合材料的 水热合成及电化学应用

刘 伟^{1,2,3}, 郑 凯², 王东红^{1,2}, 雷忆三^{1,2}, 范怀林³

(1. 电磁防护材料及技术山西省重点实验室, 太原 030032; 2. 中国电子科技集团公司第33研究所, 太原 030032; 3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘 要: 以 Co(NO₃)₂·6H₂O 为钴源, NH₄F 和尿素作为添加剂, 通过水热法在粘胶基活性炭纤维(ACF)的表面生长了 Co₃O₄ 纳米线, 制备了 Co₃O₄@ACF 复合材料并进行了结构形貌表征及电化学性能测试。结果表明: 针状的 Co₃O₄ 纳米线阵列均匀地垂直生长在活性炭纤维表面, 形成了丰富的介孔结构。通过改变 Co(NO₃)₂·6H₂O 的用量, 可以获得不同负载量的 Co₃O₄@ACF 复合材料。当 Co₃O₄ 负载量为 47wt% 时, Co₃O₄@ACF 复合材料在 1 A/g 电流密度下的比电容高达 566.9 F/g, 几乎是纯 Co₃O₄ 的 2 倍; 在 15 A/g 的电流密度下, 其比电容仍可达到 393.3 F/g, 表现了较好的倍率特性; 经过 5000 次循环充放电后, 其比电容仍可保持 84.2%, 展现了优良的循环稳定性。

关 键 词: 活性炭纤维; 水热法; 四氧化三钴; 超级电容器

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Co₃O₄ Nanowire Arrays@Activated Carbon Fiber Composite Materials: Facile Hydrothermal Synthesis and Its Electrochemical Application

LIU Wei^{1,2,3}, ZHENG Kai², WANG Dong-Hong^{1,2}, LEI Yi-San^{1,2}, FAN Huai-Lin³

(1. Shanxi Key Laboratory of Electromagnetic Protection Material and Technology, Taiyuan 030032, China; 2. The 33rd Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030032, China; 3. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Co₃O₄@activated carbon fibers (ACF) composites were prepared through a facile hydrothermal method followed by calcination process, involving the growth of Co₃O₄ nanowires on ACF surface. Co(NO₃)₂·6H₂O was used as Co source, urea and NH₄F as additives. The structures and morphologies of Co₃O₄@ACF composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption measures, and thermogravimetric analysis (TGA). The electrochemical properties of Co₃O₄@ACF composites were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that Co₃O₄ nanowire arrays uniformly grew on the surface of ACF along the vertical direction, forming abundant mesoporous structures. Co₃O₄@ACF composites with various Co₃O₄ fractions could be obtained by adding different amount of Co(NO₃)₂·6H₂O. Furthermore, Co₃O₄@ACF composite with 47wt% Co₃O₄ fraction exhibited a high specific capacitance of 566.9 F/g at a current density of 1 A/g, which was almost twice as high as that of pure Co₃O₄. Even at 15 A/g, the composite still delivered a specific capacitance of

收稿日期: 2018-07-26; 收到修改稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(U1710115); 山西省自然科学基金(201701D121050); 中国电科联合基金(6401B08110304)
National Natural Science Foundation of China (U1710115); Natural Science Foundation of Shanxi Province (201701D121050); Joint Foundation of China Electronic Technology Group Corporation (6401B08110304)

作者简介: 刘 伟(1990-), 男, 工程师. E-mail: lwucas2014@126.com

通讯作者: 雷忆三, 研究员. E-mail: liscetc@126.com

393.3 F/g, showing good rate capability. The specific capacitance of the composite could retain 84.2% of initial value after 5000 charging/discharging cycles, which indicates its superior cycling stability.

Key words: activated carbon fiber; hydrothermal method; cobaltosic oxide; supercapacitor

随着全球气候变暖和化石燃料的日渐枯竭,新能源及能源存储设备成为了人们关注的焦点^[1-2]。超级电容器因其功率密度高、充放电时间短和循环寿命长等优点吸引了人们的关注^[3-5]。电极是超级电容器的核心部件,电极材料的选用决定了超级电容器性能的优劣。超级电容器电极材料主要包括炭材料、过渡金属化合物及导电聚合物三类^[6-8]。其中,过渡金属化合物具有较高的比电容,一定程度上弥补了超级电容器能量密度低的短板^[9-11]。

在众多过渡金属化合物中,Co₃O₄ 具有极高的理论比电容(3560 F/g)、高氧化还原活性及环境污染小等优势^[12-14],得到了广泛研究。然而,单独使用 Co₃O₄ 作为电极材料并不能达到理想效果。一方面,Co₃O₄ 的导电性很差,会造成电极的功率密度和倍率性能降低;另一方面,由于法拉第电容的氧化还原反应只发生在材料表面,块体 Co₃O₄ 的利用率低,比电容小,而且 Co₃O₄ 纳米颗粒容易发生团聚,缩短了电极的使用寿命。将炭材料与 Co₃O₄ 复合既能提高电极的导电性又能有效减缓 Co₃O₄ 纳米颗粒的团聚,解决了 Co₃O₄ 的应用难题^[15-18]。Xie 等^[19]采用共沉淀法制备出的 Co₃O₄/rGO 纳米复合材料,在电流密度为 1 A/g 时,其比电容高达 660 F/g;经过 2000 次充放电后,比电容仍可保持 92%。Kumar 等^[20]通过电泳沉积制备了 Co₃O₄/CNTs 复合材料,在 3 A/g 的电流密度下可获得 705 F/g 的高比电容。相比石墨烯和碳纳米管,碳纤维成本更低,易实现规模化生产,而且机械性能优异,使其成为更理想的柔性电极材料。

本研究工作以活性炭纤维为载体,以 Co(NO₃)₂·6H₂O 为钴源,采用水热法合成 Co₃O₄@ACF 复合材料并进行电化学测试,从而证明 ACF 可作为 Co₃O₄ 或其他金属氧化物的优良载体,应用于超级电容器领域。

1 实验方法

1.1 样品制备

称取 x mmol Co(NO₃)₂·6H₂O, 4 mmol NH₄F 和 10 mmol 尿素溶于 70 mL 去离子水中,并充分搅拌 30 min,得到混合溶液;随后称取 1.0 g 的粘胶基活性炭纤维(v-ACF,江苏科净炭纤维有限公司)浸入

上述混合溶液中并转移到水热反应釜中,在 100 °C 下加热 12 h 后,水热产物用去离子水洗涤并干燥;最后,将水热产物置于马弗炉中,在氮气气氛下,以 5 °C/min 的加热速率升温至 350 °C 并保温 2 h,最终合成 Co₃O₄@ACF 复合材料。根据 Co(NO₃)₂·6H₂O 的用量不同,将样品定义为 Co₃O₄@ACF- x ($x=1, 2, 5$)。

作为对比,将未加入活性炭纤维的上述混合溶液在相同条件下进行水热反应及热处理,得到纯 Co₃O₄ 样品,记为 p-Co₃O₄。

1.2 材料表征

采用 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品的形貌。采用 X 射线光电子能谱(XPS)监测样品所含元素及价态。采用粉末 X 射线衍射法(XRD)获得样品的晶体结构。采用热重法进行热重分析,主要用于测试 Co₃O₄@ACF 复合材料中 Co₃O₄ 的含量。通过测试样品的 N₂ 物理吸附脱附曲线获得样品的比表面积及孔径分布。

1.3 电化学性能测试

将所制备的样品、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比 8:1:1 加入到乙醇中混合,在研钵中反复研磨得到浆料,并涂覆到 1 cm×1 cm 的泡沫镍上,烘干得到工作电极。使用电化学工作站 CHI-660E 对工作电极进行循环伏安、恒电流充放电和电化学交流阻抗测试。测试在三电极条件下进行,分别以 Pt 电极和 Hg/HgO 电极为对电极和参比电极,电解液为 6 mol/L KOH 溶液。

材料的比电容可用恒电流充放电测试的数据来计算,公式如下^[21-22]:

$$C = I\Delta t / m\Delta V \quad (1)$$

其中, C 为材料的比电容(F/g), I 为放电电流(A), Δt 为放电时间(s), m 为电极中活性物质的质量(g), ΔV 为材料的电化学测试窗口(V)。

2 结果与讨论

2.1 Co₃O₄@ACF 的结构表征

2.1.1 XRD 测试

为了探究活性炭纤维上负载的钴氧化物的晶体结构类型,采用 XRD 对复合材料进行表征。由图 1 所示, v-ACF 在 2θ 为 23° 和 44° 附近出现了较宽的衍

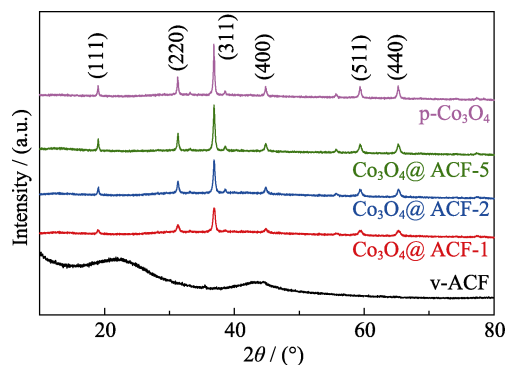


图1 v-ACF、 $\text{p-Co}_3\text{O}_4$ 及 Co_3O_4 @ACF 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of v-ACF, $\text{p-Co}_3\text{O}_4$ and Co_3O_4 @ACF composites

射峰,这说明 v-ACF 以无定型炭为主;而复合材料在 19.08° 、 31.32° 、 36.86° 、 44.87° 、 59.55° 和 65.29° 等衍射角度下出现了明显的衍射峰,与 $\text{p-Co}_3\text{O}_4$ 样品的衍射峰一致,它们分别对应于立方尖晶石结构 Co_3O_4 晶体的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)等晶面^[11]。

2.1.2 热重分析

为了获得 Co_3O_4 @ACF 复合材料中 Co_3O_4 的含量,在空气气氛下对其进行热重分析。由图 2 可以看出, Co_3O_4 @ACF 复合材料从 350°C 开始出现显著的失重,这是活性炭纤维在空气中燃烧造成的; 600°C 以后曲线趋于平稳,质量几乎不再减少,说明活性炭纤维已基本燃烧殆尽。由此可通过残留物的重量大致确定 Co_3O_4 的含量: Co_3O_4 @ACF- x ($x=1, 2, 5$)中 Co_3O_4 的含量分别为 35wt%、47wt%和 64wt%。

2.1.3 Co_3O_4 @ACF 的微观结构形貌

图 3 为 Co_3O_4 @ACF 复合材料扫描电镜照片。从 Co_3O_4 @ACF-2 的低倍 SEM 照片(图 3(a))可以看出,针状的 Co_3O_4 纳米线阵列均匀地分布在活性炭纤维的表面,甚至有一些纳米线聚集成球状分布在碳纤维上,证明碳纤维与 Co_3O_4 纳米线之间有较强的结合力。 Co_3O_4 @ACF-1 和 Co_3O_4 @ACF-2 中 Co_3O_4

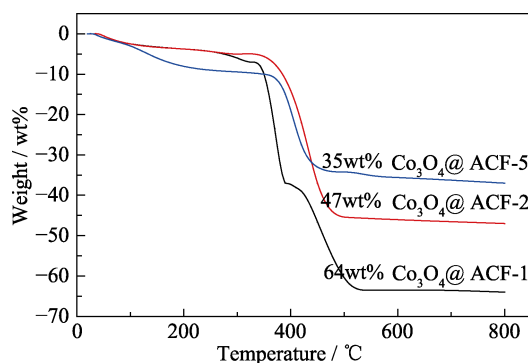


图2 Co_3O_4 @ACF 复合材料在空气中的热重曲线
Fig. 2 TG curves of Co_3O_4 @ACF composites in air

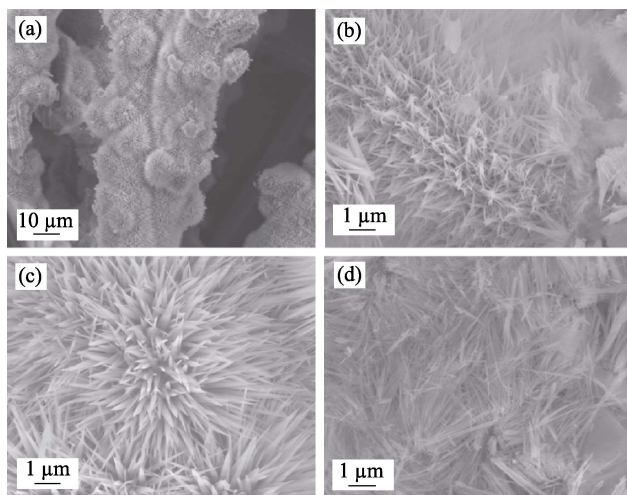


图3 Co_3O_4 @ACF 复合材料的扫描电镜照片: (a) Co_3O_4 @ACF-2; (b) Co_3O_4 @ACF-1; (c) Co_3O_4 @ACF-2; (d) Co_3O_4 @ACF-5
Fig. 3 SEM images of Co_3O_4 @ACF composites: (a) Co_3O_4 @ACF-2; (b) Co_3O_4 @ACF-1; (c) Co_3O_4 @ACF-2; (d) Co_3O_4 @ACF-5

纳米线的排布较为规整,但是 Co_3O_4 @ACF-2 中纳米线的直径较大。而 Co_3O_4 @ACF-5 样品中 Co_3O_4 的负载量过多,导致 Co_3O_4 纳米线出现团聚现象,排列混乱。值得一提的是,这些 Co_3O_4 纳米线的直径在 50~100 nm 之间,而长度可以达到 5 μm ,有非常高的长径比。较高的长径比可以提高材料的电荷传输效率,同时可以缓冲充放电时 Co_3O_4 体积变化带来的应力。

2.1.4 N_2 吸脱附实验

图 4(a)是各样品的氮气等温吸脱附曲线。 v-ACF 样品具有类型 I 的等温吸附曲线(在低相对压力下表现出了较高吸附容量,在高相对压力下为吸脱附平台),这是微孔材料的典型特征。而 Co_3O_4 @ACF 复合材料表现出类型 IV 等温吸附曲线的典型特征,在高相对压力下($p/p_0 > 0.8$)出现了滞回曲线,这说明复合材料中有大量介孔存在。BJH 孔径分布曲线也说明了这一点,如图 4(b)所示。 Co_3O_4 @ACF 复合材料在 20~60 nm 之间出现了一个宽的介孔分布以及在 2.5 nm 处出现了一个窄的介孔分布。前者可能是由 Co_3O_4 纳米线之间的缝隙产生的,而后者来自于 Co_3O_4 纳米线和 ACF 内部的孔径。

各样品的比表面积和孔体积等结构参数列于表 1 中。 Co_3O_4 @ACF 复合材料的比表面积和孔体积较 v-ACF 明显降低,这主要是 ACF 中的一些孔道被 Co_3O_4 纳米线堵塞造成的。但是,复合材料的比表面积和孔体积要明显大于 $\text{p-Co}_3\text{O}_4$,特别是介孔比表面积和孔体积。大量的介孔有利于扩大电解液和电极材料的有效接触,对于提升材料比电容和

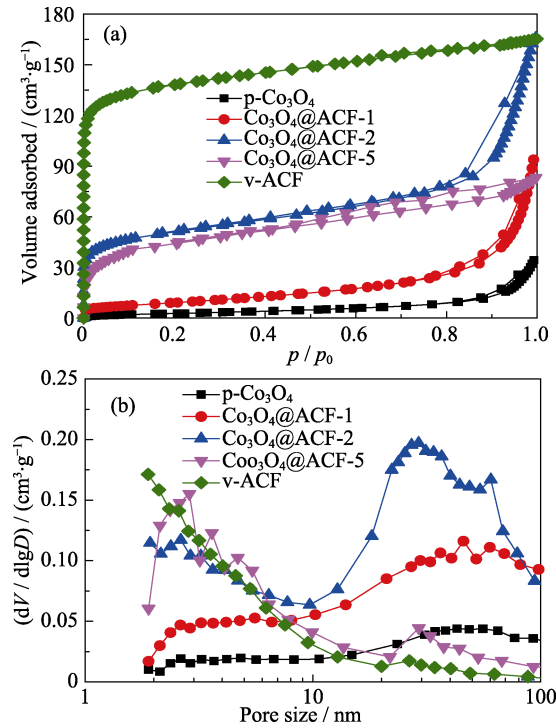


图 4 v-ACF、p-Co₃O₄ 及 Co₃O₄@ACF 复合材料的(a) N₂ 等温吸附曲线和(b) BJH 孔径分布曲线
Fig. 4 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore size distribution curves of v-ACF, p-Co₃O₄ and Co₃O₄@ACF composites

表 1 v-ACF、p-Co₃O₄ 和 Co₃O₄@ACF 复合材料的比表面积及孔体积数据

Table 1 Specific surface areas and pore volumes of v-ACF, p-Co₃O₄ and the Co₃O₄@ACF composites

Samples	$S_{\text{total}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micropore}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micropore}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Co ₃ O ₄ @ACF-1	153	80	0.21	0.03
Co ₃ O ₄ @ACF-2	177	103	0.26	0.04
Co ₃ O ₄ @ACF-5	32	—	0.15	—
p-Co ₃ O ₄	20	—	0.07	—
v-ACF	785	693	0.43	0.33

S_{total} : total specific surface area; $S_{\text{micropore}}$: specific surface area of micropore; V_{total} : total pore volume; $V_{\text{micropore}}$: pore volume of micropore

倍率性能有很大帮助。

2.2 Co₃O₄@ACF 复合材料的电化学性能测试

图 5(a)对比了 v-ACF、p-Co₃O₄ 和 Co₃O₄@ACF 复合材料在 20 mV/s 的扫描速率下的循环伏安曲线。v-ACF 的 CV 曲线呈近似矩形的形状, 这是双电层电容(EDLC)的典型特征。而 p-Co₃O₄ 和复合材料的 CV 曲线上出现两对明显的氧化还原峰, 它们是钴在不同的氧化态之间转变而产生的, 可以用下面化学方程式解释^[23-24]:

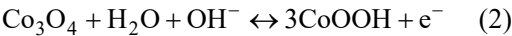


图 5(b)为各样品在 1 A/g 的电流密度下的恒电流充放电曲线。v-ACF 的 GCD 曲线为几乎对称的三角形, 而 p-Co₃O₄ 和复合材料的 GCD 曲线则有明显的充放电平台, 这些平台的电位对应于 CV 曲线上氧化还原峰的电位, 是 Co₃O₄ 发生氧化还原反应产生的。复合材料的 CV 和 GCD 曲线的形状都十分接近纯 Co₃O₄, 与 ACF 差异较大, 说明复合材料的电容特性更加接近 Co₃O₄。此外, CV 曲线的面积和 GCD 曲线的放电时间反映了材料比电容的大小, v-ACF 的 CV 曲线面积和放电时间都远小于复合材料, 暗示 ACF 对复合材料的电容权重的贡献较小。然而, Co₃O₄@ACF 复合材料的比电容明显高于 p-Co₃O₄, 这主要归功于活性炭纤维作为 Co₃O₄ 纳米线的载体, 有效缓冲了 Co₃O₄ 纳米线在充电过程中的体积膨胀, 减缓了纳米颗粒的团聚, 提高了材料的利用率。

Co₃O₄ 的含量是影响复合材料电容性能的关键因素, 通常 Co₃O₄ 含量越高, 其理论比电容就越高。然而, Co₃O₄@ACF-2 的比电容却是复合材料中最高的, 这是因为 Co₃O₄@ACF-5 中 Co₃O₄ 纳米线的团聚较为明显, 造成了 Co₃O₄ 的利用率降低, 进而导致比电容的下降。

图 5(c)~(d)分别为 Co₃O₄@ACF-2 在不同扫描速率下的 CV 曲线和不同电流密度下的 GCD 曲线。如图 5(c)所示, 随着扫描速率的提高, CV 曲线的形状没有明显的改变, 这是材料具有高电化学反应活性的表现; 然而, 氧化峰的位置逐渐向高电位移动, 还原峰的位置则向低电位移动, 这主要是极化现象造成的。如图 5(d)所示, 为了获得 Co₃O₄@ACF 复合材料在高倍率下运行后的电容保留率, 电极在 15 A/g 的大电流密度下循环充放电 100 次后重新在 1 A/g 下进行 GCD 测试, 发现放电时间没有明显缩短, 根据公式(1)计算得到的电容保留率可达 95.2%。

图 6 展示了各样品的比电容和电流密度的关系。显然, 无论是复合材料还是纯 Co₃O₄, 它们的比电容都会随着电流密度的增大而减小。这是因为在高电流密度下, 受材料导电性和孔道结构的限制, 材料的利用率会下降, 导致比电容减小。在 1 A/g 下, 负载量为 47wt% 的 Co₃O₄@ACF-2 样品拥有最高的比电容(566.9 F/g); 在 15 A/g 的电流密度下, 其比电容仍能保持 69% (393.3 F/g)。而 p-Co₃O₄ 样品从 1 到 15 A/g 比电容保持率只有 53%, 说明 Co₃O₄@ACF-2 具有更好的倍率性能。这主要有以下两点原因: 首先, ACF 的中空结构以及 Co₃O₄ 纳米线中大量的介

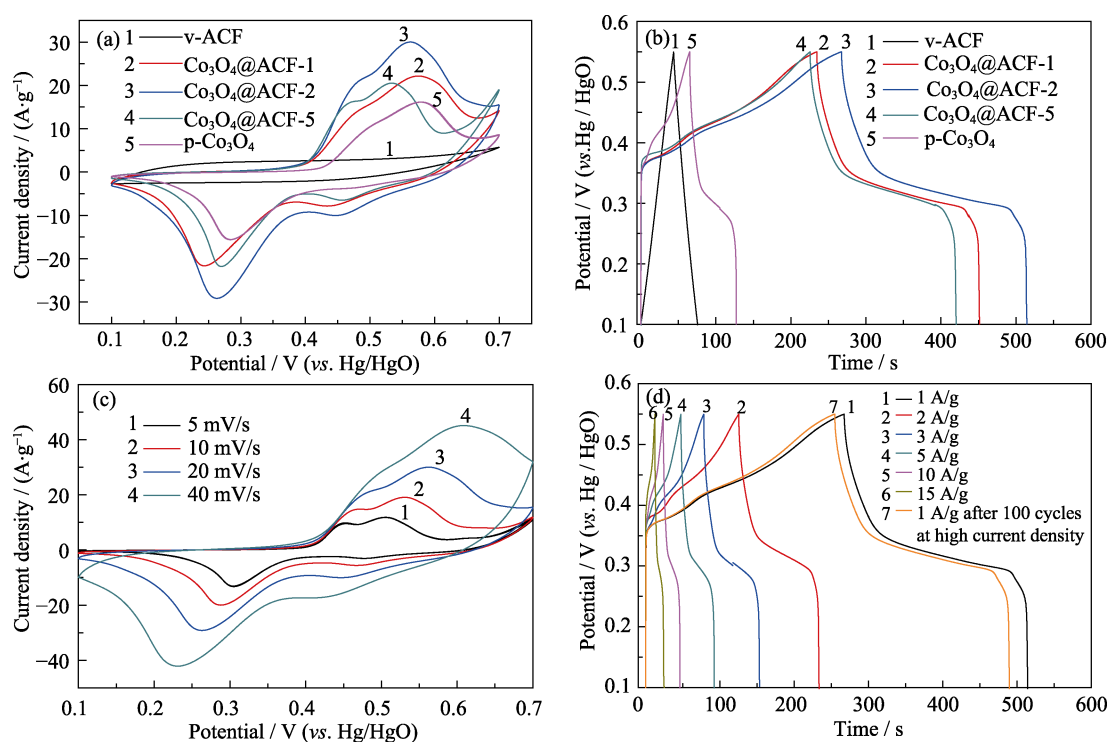


图5 (a)扫描速率为20 mV/s下各样品的CV曲线;(b)电流密度为1 A/g时各样品的GCD曲线;
(c) Co_3O_4 @ACF-2在不同扫描速率下的CV曲线;(d) Co_3O_4 @ACF-2在不同电流密度下的GCD曲线

Fig. 5 (a) CV curves of different samples at a scan rate of 20 mV/s; (b) Galvanostatic charge/discharge curves of different samples at 1 A/g; (c) CV curves of Co_3O_4 @ACF-2 at different scan rates; (d) GCD curves of Co_3O_4 @ACF-2 at various current densities

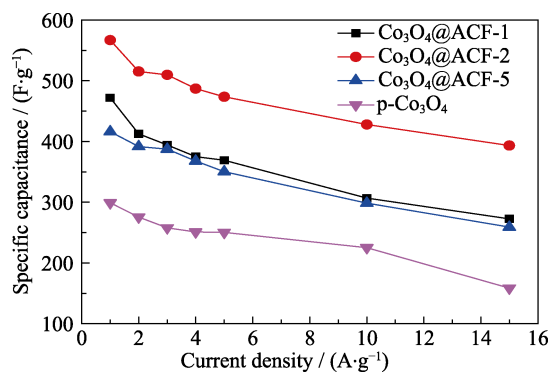


图6 各样品在不同电流密度下的比电容

Fig. 6 Specific capacitances of samples at different current densities

孔提高了电解液的传输效率;其次,ACF为复合材料提供了连续的电路路径,提高了材料的电子传输效率。

如图7(a)所示,在1 A/g的电流密度下, Co_3O_4 @ACF-2样品经过5000次充放电循环后,其比电容仍可保留84.2%,证明了该复合材料具有十分优异的循环稳定性。这主要归功于碳纤维较好的机械性能,并起到缓冲 Co_3O_4 纳米线团聚的作用。图7(b)是 Co_3O_4 @ACF-2样品在5000次充电循环前后的电化学交流阻抗图(亦称Nyquist曲线)。该曲线主要由两部分组成:(1)低频区域内近乎垂直的直线;

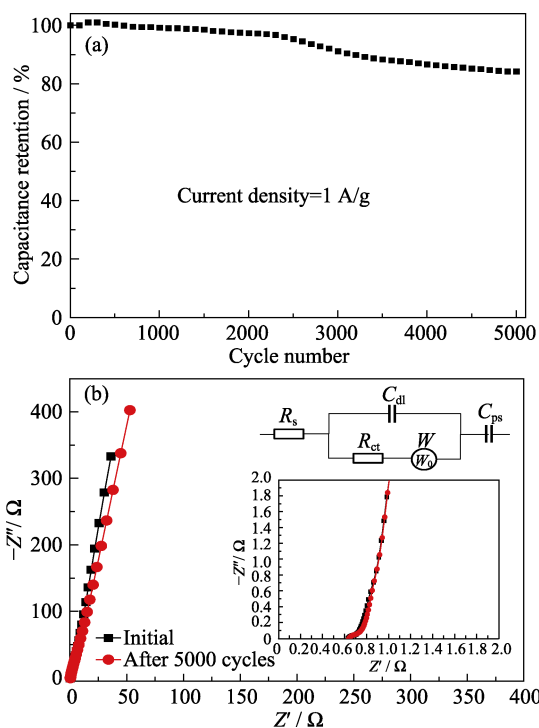


图7 (a) Co_3O_4 @ACF-2样品在1 A/g电流密度下经5000次充放电循环后比电容的变化曲线;(b) Co_3O_4 @ACF-2样品在5000次充放电循环前后的Nyquist曲线(插图为局部放大图和等效电路图)

Fig. 7 (a) Cycling stability of the Co_3O_4 @ACF-2 at a density of 1 A/g for 5000 cycles; (b) Nyquist plots of the Co_3O_4 @ACF-2 before and after 5000 cycles with inserts showing magnified plots and equivalent circuit

(2)高频区域内的半圆弧。低频区域直线的斜率与电解液在电极材料中扩散阻力有关,斜率越大表示电解液的扩散性能越好;高频区域的半圆弧的直径代表材料的电荷传输阻力 R_{ct} ,而半圆弧与轴的交点代表等效串联电阻 ESR (电极内阻、电解液内阻以及电解液和电极之间的接触电阻之和)。在高频区, $Co_3O_4@ACF-2$ 样品充放电循环前后的 ESR 分别为 0.64 和 0.65 Ω , R_{ct} 分别为 0.047 和 0.064 Ω ,说明循环前后复合材料的导电性没有明显下降;在低频区,循环前后的斜率基本一致,表明样品仍具有较强的电解液扩散能力,再一次证明了该样品具有优异的充放电循环稳定性。

3 结论

以 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为钴源, NH_4F 和尿素作为添加剂,采用水热法在粘胶基活性炭纤维的表面负载了 Co_3O_4 纳米线,制备了 $Co_3O_4@ACF$ 复合材料。所制备的 $Co_3O_4@ACF$ 复合材料展现了优异的电化学性能。 Co_3O_4 负载量对复合材料的结构性能有很大影响,负载量较少时,比电容的提升受到限制;但负载量过多又会造成纳米线的团聚,使材料的利用率下降。当 Co_3O_4 负载量为 47wt% 时,复合材料在 1 A/g 下的比电容可达 566.9 F/g,远高于纯 ACF 和 Co_3O_4 ;甚至在 15 A/g 下,仍可保持在 393.3 F/g;经过 5000 次循环充放电后,比电容仍可保持 84.2%,展现了优良的循环稳定性。

参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI A Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008, **7**(11): 845–854.
- [2] CHEN S M. Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: a review. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, **9**(8): 4072–4085.
- [3] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(2): 797–828.
- [4] DYATKIN B, PRESSER V, HEON M, *et al.* Development of a green supercapacitor composed entirely of environmentally friendly materials. *ChemSusChem*, 2013, **6**(12): 2269–2280.
- [5] FAN H, SHEN W. Gelatin-based microporous carbon nanosheets as high performance supercapacitor electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **4**(3): 1328–1337.
- [6] TIAN X D, LI X, YANG T, *et al.* Recent advances on synthesis and supercapacitor application of binary metal oxide. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(5): 461–468.
- [7] WANG C F, LU S, CHEN H L, *et al.* One-pot synthesis and application in asymmetric supercapacitors of $Mn_3O_4@RGO$ nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(6): 581–587.
- [8] WANG C W, WANG Y, GRASER J, *et al.* Solution-based carbohydrate synthesis of individual solid hollow and porous carbon nanospheres using spray pyrolysis. *ACS Nano*, 2013, **7**(12): 11156–11165.
- [9] LI M, ZHANG Y Q, YANG L L, *et al.* Hollow melamine resin-based carbon spheres/graphene composite with excellent performance for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, **166**: 310–319.
- [10] DENG D, KIM B S, GOPIRAMAN M, *et al.* Needle-like MnO_2 /activated carbon nanocomposites derived from human hair as versatile electrode materials for supercapacitors. *RSC Advances*, 2015, **5**(99): 81492–81498.
- [11] NAVEEN A N, MANIMARAN P, SELLADURAI S. Cobalt oxide (Co_3O_4)/graphene nanosheets (GNS) composite prepared by novel route for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**(11): 8988–9000.
- [12] HE G Y, LI J H, CHEN H Q, *et al.* Hydrothermal preparation of Co_3O_4 @graphene nanocomposite for supercapacitor with enhanced capacitive performance. *Materials Letters*, 2012, **82**: 61–63.
- [13] DENG M G, WANG R Q, FENG Y H. Effect of petroleum coke expanding by HNO_3 on the performance of supercapacitor based on the activated carbon. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(3): 1–8.
- [14] WANG R, SUI Y W, HUANG S F, *et al.* High-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors from nanostructured electrodes prepared by oxidation-assisted dealloying protocol. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **331**: 527–535.
- [15] ZHOU X, CHEN Q, WANG A Q, *et al.* Bamboo-like composites of V_2O_5 /polyindole and activated carbon cloth as electrodes for all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(6): 3776–3783.
- [16] COTTINEAU T, TOUPIN M, DELAHAYE T, *et al.* Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2006, **82**(4): 599–606.
- [17] ZHANG C M, XIE L J, SONG W, *et al.* Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on Co_3O_4/AC materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **706**(1): 1–6.
- [18] XIA X H, TU J P, MAI Y J, *et al.* Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co_3O_4 nanowire arrays with high supercapacitor capacitance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(25): 9319–9325.
- [19] XIE L J, SU F Y, XIE L F, *et al.* Self-assembled 3D graphene-based aerogel with Co_3O_4 nanoparticles as high-performance asymmetric supercapacitor electrode. *ChemSusChem*, 2015, **8**(17): 2917–2926.
- [20] KUMAR N, YU Y C, LU Y H, *et al.* Fabrication of carbon nanotube/cobalt oxide nanocomposites via electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Science*, 2016, **51**(5): 2320–2329.
- [21] ZHU P, CAI T, HAN G Y, *et al.* Preparation and electrochemical performance of PPy/GO-RuO₂ film electrode for micro-supercapacitor. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(5): 505–510.
- [22] WANG K, ZHAO N, LEI S, *et al.* Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, **166**: 1–11.
- [23] FENG C, ZHANG J F, HE Y, *et al.* Sub-3 nm Co_3O_4 nanofilms with enhanced supercapacitor properties. *ACS Nano*, 2015, **9**(2): 1730–1739.
- [24] MA L, ZHOU H, SHEN X, *et al.* Facile synthesis of Co_3O_4 porous nanosheets/reduced graphene oxide composites and their excellent supercapacitor performance. *RSC Advanced*, 2014, **4**(95): 53180–53187.