

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20180907.003

MnOOH-石墨烯-泡沫镍自支撑复合电极的制备及其超级电容性能

杨杰*, 姜先进, 韩喜盈, 朱强, 雷晓萍, 潘洁茹

(新乡学院 化学与化工学院, 新乡 453003)

摘要: 采用气相沉积法和后续的电沉积法制备得到自支撑结构的 MnOOH-石墨烯(graphene)-泡沫镍(NF)复合电极。使用 XRD、SEM、XPS 等方法对样品的物相、形貌和价态等进行表征, 通过恒流充放电、循环伏安、交流阻抗等方法对电极的电化学性能进行研究。结果表明: 该方法可以成功制备得到具有自支撑结构的 MnOOH-graphene-NF 复合电极, 超薄的 graphene 层均匀覆盖在 NF 的表面, 微米球状的 MnOOH 纳米片紧密覆盖在 graphene 的表面。该自支撑复合结构可以直接用作超级电容器电极进行测试, 在 5 mol/L KOH 溶液中表现出了较大的赝电容储存能力。在 0.5 A/g 的电流密度下, 最大比容量可达 934 F/g。当电流密度提高为 5 A/g 时, 比容量仍达 771 F/g。当电流密度为 2 A/g 时, 循环 5000 次后的容量保持率高达 98%, 库伦效率接近 100%, 表现出了良好的超级电容性能。本实验提供了一种制备自支撑 MnOOH-graphene-NF 复合电极的新方法, 该复合电极有望成为一种潜在的新型超级电容器电极材料。

关键词: 自支撑结构; MnOOH; 超级电容器; 石墨烯; 复合电极

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)08-1911-07

Preparation of MnOOH-graphene-foam Ni self-supported composite electrode and its supercapacitive performance

YANG Jie*, JIANG Xianjin, HAN Xiyong, ZHU Qiang, LEI Xiaoping, PAN Jieru

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: A self-supported electrode of MnOOH-graphene-foam Ni(NF) was synthesized by the method of vapor deposition and subsequent electrode position. Its physical properties including the phase, morphology and valence state were measured by the characterizations such as XRD, SEM and XPS, while the electrochemical performance was studied by constant current charge-discharge, cyclic voltammetry and the AC impedance technique. The results show that this method can be successfully used to prepare the self-supported MnOOH-graphene-NF electrode. The thin graphene layer is uniformly covered on the surface of NF, while the MnOOH microspheres are covered on the surface of graphene. The self-supported composite structure can be directly used as a supercapacitor electrode which shows great pseudocapacitance storage capacity in the electrolyte of 5 mol/L KOH. It can exhibit a large specific capacitance of 934 F/g at the current density of 0.5 A/g. When the current density increases to 5 A/g, the capacitance still remain at a high value of 771 F/g. The capacitance retention keeps at 98% after 5000 cycles at 2 A/g, and maintains a high coulombic efficiency close to 100%, indicating good supercapacitive performance. A new method was provided to synthesize the self-supported electrode of MnOOH-graphene-NF and it is expected to become a new potential supercapacitor electrode material.

Keywords: self-supported structure; MnOOH; supercapacitor; graphene; composite electrode

收稿日期: 2018-06-26; 录用日期: 2018-08-19; 网络出版时间: 2018-09-10 16:18

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/11.1801.TB.20180907.1650.006.html>

基金项目: 国家自然科学基金(51701173); 河南省教育厅重点项目(18A530004)

通讯作者: 杨杰, 博士, 讲师, 研究方向为新型超级电容器电极材料 E-mail: yangjie19881127@126.com

引用格式: 杨杰, 姜先进, 韩喜盈, 等. MnOOH-石墨烯-泡沫镍自支撑复合电极的制备及其超级电容性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1911-1917.

YANG J, JIANG X J, HAN X Y, et al. Preparation of MnOOH-graphene-foam Ni self-supported composite electrode and its supercapacitive performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(8): 1911-1917 (in Chinese).

随着资源与环境问题的日益严重,人们生活的方方面面均受到了不同程度的制约,在能源领域对新型能量储存装置的需求也日益凸显^[1-3]。超级电容器作为一种绿色环保的新型能量储存装置,具有功率密度大、循环寿命长、比容量巨大等优点,在交通、军事、航空、电子等诸多领域发挥着不可替代的作用^[4-6]。电极材料是决定超级电容器电化学性能的主要因素之一,对超级电容器电极材料的研究一直以来备受关注。传统的超级电容器电极材料可以分为三大类:碳材料、金属氧化物和导电聚合物^[7-9]。其中碳材料的比容量小,但循环性能好,而金属氧化物和导电聚合物往往具有更大的比容量,但循环稳定性稍差^[10]。因此,人们常常制备碳材料和金属氧化物的复合电极,使两种材料发挥协同作用,得到更好的超级电容性能^[11-12]。锰氧化物(MnO_x)作为一种重要的过渡金属氧化物,具有比容量大、循环稳定性好等优点,但由于其自身较差的电子导电性,往往倍率性能较差,长循环稳定性也受到了制约^[13-14]。为了改善这个问题,制备碳材料与 MnO_x 的复合电极就具有重要的研究意义。

在过去的十年里,石墨烯(graphene)作为一种电子导电率高的碳材料,常被用来制备各种各样的复合材料^[15-16],关于 MnO_x -graphene复合物的制备也成了一个研究热点^[17-26]。另一方面,传统电极制作工艺将制得的复合物粉末与导电剂、粘结剂混合,再涂布或压制在集流体上做成电极。这种方法工艺复杂,且大大降低了材料本身的导电能力,一定程度上限制了电极的电化学性能^[27],因而制备具有自支撑结构的复合电极就显得非常重要。近年来,对 MnO_x -graphene自支撑复合电极的研究^[18-19, 23, 26]逐渐兴起,但对 MnOOH -graphene自支撑复合电极的研究还比较少^[23, 26]。Zhang等^[23]以碳布(CC)为基底采用电沉积法制备得到了无粘结剂的 MnOOH -CC电极,并在KOH溶液中对它进行了三电极测试。5 mV/s时可以得到330 F/g的比容量,5000次循环后容量保持率为94%。Chen等^[26]采用电化学活化剥落的纳米片阵列(GNSA)作为导电基质,然后通过阴极还原沉积法制得 MnOOH -GNSA复合电极。以此组装的对称型超级电容器表现出了良好的电化学性能。因此,探索制备 MnOOH -graphene自支撑复合电极的新方法,研究开发新型高性能 MnOOH -graphene自支撑复合电极具有重要的挑战性。

本实验通过气相沉积法和后续的电沉积法,制备得到了具有自支撑结构的 MnOOH -graphene-泡沫镍(NF)复合电极,采用XRD、SEM、XPS对其物理性质进行表征,并对其电化学性能进行测试,研究该复合电极的物理性质与电化学性能之间的相互关系,为制备新型高性能超级电容器自支撑复合电极提供理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 graphene-NF 电极的制备

将泡沫镍(NF, 350 m^2/g , 厚 0.5 mm, 深圳科晶智达有限公司)剪成 1 cm (2.5 cm 的长方形, 用 1 mol/L 盐酸除去表面的氧化层, 再倒入丙酮, 超声处理 1 h 后, 放入高温管式炉中, 真空状态下通入 Ar (200 cm^3/min) 和 H_2 (50 cm^3/min), 升至 1000 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 10 min 后通入 CH_4 (100 cm^3/min), 保持 1 h 后, 关闭 H_2 和 CH_4 , 自然冷却至室温后, 关闭 Ar , 得到 graphene-NF 电极, graphene 的负载量为 2.0 mg/cm^2 。

1.2 MnOOH -graphene-NF 复合电极的制备

配置 50 mL 0.1 mol/L Na_2SO_4 与 0.1 mol/L 乙酸锰的混合溶液为电解液, 以上述 graphene-NF 电极作为工作电极, 以铂片电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 将三个电极放入 H 型电解池(杭州赛奥电化学有限公司), 组成三电极体系, 利用电化学工作站(荷兰 Ivium Stat. h), 使用循环伏安法进行沉积, 设置扫速为 200 mV/s, 扫描电位范围为 0.5~1.2 V, 沉积时间为 5 min。沉积结束后, 取出电极, 用蒸馏水冲洗后放入 70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中烘干, 得到 MnOOH -graphene-NF 复合电极, MnOOH 的负载量为 0.60 mg/cm^2 。

1.3 表征与测试方法

采用 X 射线衍射仪(布鲁克, D8 Discover)对样品的物相结构进行分析, 采用场发射扫描电镜(日立, S-4800)对样品的形貌结构进行分析, 采用 X 射线光电子能谱仪(赛默飞, ESCALAB Xi+)对样品的元素价态进行分析。电化学性能测试时, 直接以自支撑结构的 MnOOH -graphene-NF 电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为辅助电极, 以铂片电极为对电极, 以 5 mol/L KOH 为电解液, 将三个电极放入电解池(杭州赛奥电化学有限公司, H 型), 组成三电极体系。利用电化学工作站(上海辰华, CHI760E)对电极进行循环伏安、交流阻抗测

试。利用电池充放电测试仪(武汉蓝电, CT2001A)进行恒流充放电及循环测试。恒流充放电和循环伏安计算比容量的方法同文献[28]。

2 结果与讨论

2.1 MnOOH-graphene-NF 复合电极物相结构

图 1 为 MnOOH-graphene-NF 复合电极的 XRD 图谱。可以清晰的看到位于 44.6°、51.9°、76.4°处的三个强峰分别对应基底 NF 的 (111)、(200) 和 (220) 面。位于 26.6°处的衍射峰对应 graphene 的 (111) 面, 说明在 NF 基底上成功得到了 graphene。除了 NF 和 graphene 的衍射峰, 图中其余衍射峰的强度相对较弱, 但均能与 MnOOH (JCPDS 01-088-0649) 的特征峰(图 1 短竖线为标准图谱)一一吻合, 这说明所得自支撑复合电极为 NF、graphene 与 MnOOH 的复合物, MnOOH-graphene-NF 复合电极可以通过本实验的方法成功制备。这里, graphene 的形成一方面可以提高整个电极的导电性, 有利于电化学性能的提高; 另一方面 graphene 的存在使本实验可以在 NF 基底上制备低价态的 MnOOH, 而不是 MnO₂ [29]。

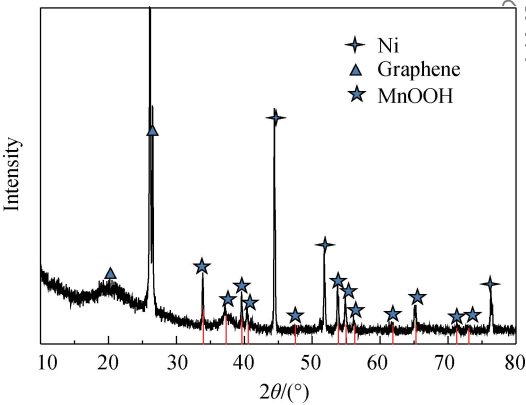


图 1 MnOOH-石墨烯(graphene)-泡沫镍(NF)复合电极的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the MnOOH-graphene-foam Ni(NF) composite electrode

2.2 MnOOH-graphene-NF 元素价态

为了进一步证实 MnO_x 中 Mn 元素的价态, 对自支撑 MnOOH-graphene-NF 复合电极进行了 X 射线光电子能谱分析。图 2(a)~2(c)分别为 Mn 的 2p 轨道、Mn 的 3s 轨道及 O1s 轨道对应的 XPS 图谱。图 2(a)中电子结合能位于 641.64 eV 和 653.24 eV 的特征峰分别对应 Mn 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道, 二者的电子结合能相差 11.6 eV。这与文献

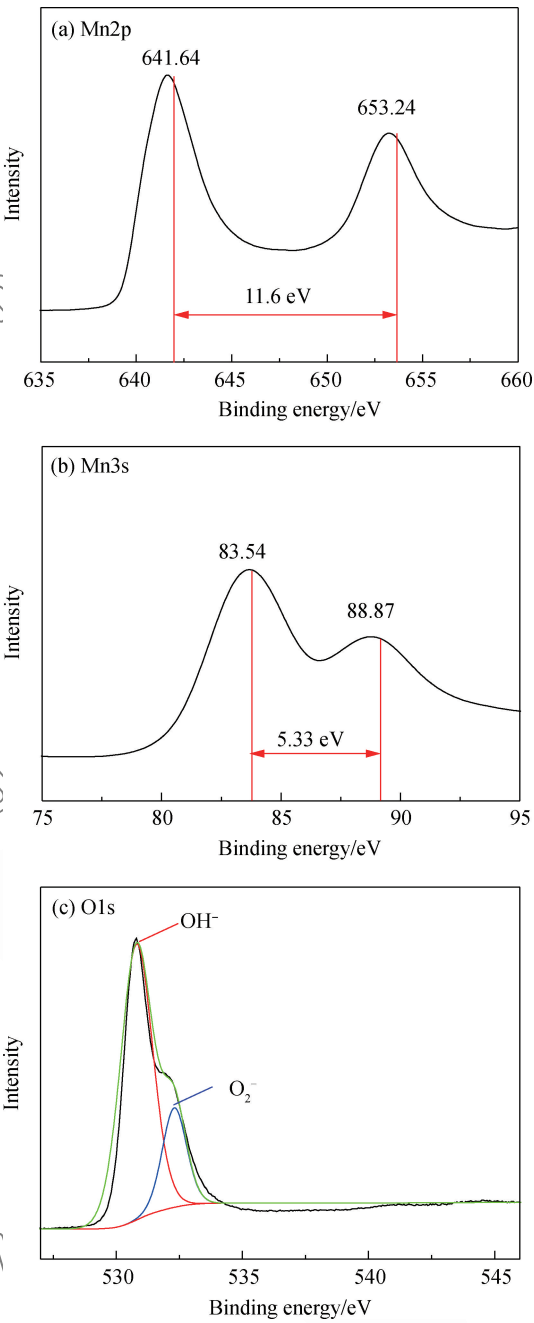


图 2 MnOOH-graphene-NF 复合电极的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of the MnOOH-graphene-NF composite electrode

中关于 MnOOH XPS 的结果是一致的[30-31]。图 2(b)中, 由于 Mn 的 3s 轨道电子与其它未配对电子之间的相互作用, 使 Mn 的 3s 图谱表现出两个峰, 且这两个峰的间距常常用来判断化合物中 Mn 元素的价态。从图 2(b)可以看出, 两个峰之间的距离为 5.33 eV, 根据公式 $\Delta E \approx 7.88 - 0.85n$ ($2 \leq n \leq 4$) [32], 可以说明本实验样品中 Mn 元素的价态为 +3。对样品的 O1s 进行分析拟合后, 在

530.8 eV 和 532.3 eV 处分别对应 OH^- 和 O_2^- 的特征峰,这与文献中关于 MnOOH 的报道是吻合的^[33]。XPS 分析结果与 XRD 测试结果是一致的,进一步证实在 graphene-NF 电极上制备得到的 MnO_x 是 MnOOH 。

2.3 MnOOH-graphene-NF 微观形貌

图 3 为不同样品的扫描电镜图像。图 3(a)为沉积之前的 NF。可以看出, NF 的表面非常光滑,呈骨架状。图 3(b)为 NF 上沉积了 graphene 后的扫描电镜图像。可以看出,层状的 graphene 均匀的覆盖在 NF 骨架的表面,厚度约为几纳米。图 3(c)为在 graphene-NF 基底上沉积 MnOOH 后的扫描电镜图像。可以看出, MnOOH 呈现出微米球的形貌,微米球的大小不一,平均直径约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,从图 3(d)可以看出,每个微球上是由细小的纳米片组成的蜂窝状结构,这些毛球之间紧密接触,形成了相互连接的三维多孔结构,紧紧附着在 graphene-NF 基底上,既能有利于电子的快速传导,又可加速离子的渗透与扩散,从而有利于电极表现出较好的电化学性能。

2.4 MnOOH-graphene-NF 电化学性能

图 4(a)为 graphene-NF 电极和 MnOOH -graphene-NF 电极在 $5\ \text{mV/s}$ 的 CV 曲线对比。可以看出, graphene-NF 基底几乎没有容量贡献,这可能是由于基底上的 graphene 层很薄,质量太小造成的。当在 graphene-NF 基底上沉积 MnOOH 后, MnOOH -graphene-NF 电极表现出了很大的比容量,这可能是由于薄层 graphene 良好的电子导电能力提高了 MnOOH 的活性物质利用率,其次

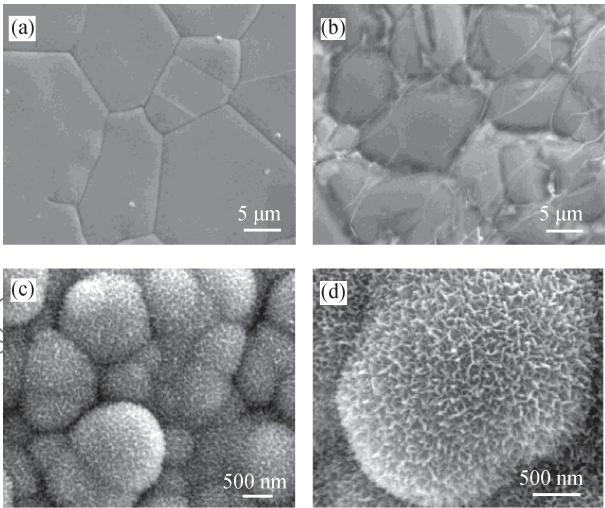


图 3 NF 电极(a)、graphene-NF 电极(b)和 MnOOH -graphene-NF 电极((c)、(d))的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of NF electrode(a), graphene-NF electrode(b) and MnOOH -graphene-NF electrode ((c), (d))

MnOOH -graphene-NF 电极的三维多孔结构也可为电解液与活性物质的充分接触创造有利条件。此外, MnOOH -graphene-NF 电极的 CV 曲线上有明显的氧化还原峰,对应 OH^- 在 MnO_x 层间的嵌入和脱出过程,表现出明显的赝电容特征,这与文献报道的 MnOOH 在 KOH 电解液中的赝电容行为是一致的^[24-25]。对自支撑 MnOOH -graphene-NF 复合电极在不同扫描速度下进行循环伏安测试,结果如图 4(b)所示。可以看出,随着扫描速度的增大,峰电流不断增大。当扫描速度增加到 $100\ \text{mV/s}$ 时,氧化还原峰依然可见。由 CV 数据计算得到各个扫描速度下的比容量分别为 952、833、742、593、470 F/g ,说明制备得到的自支撑 MnOOH -

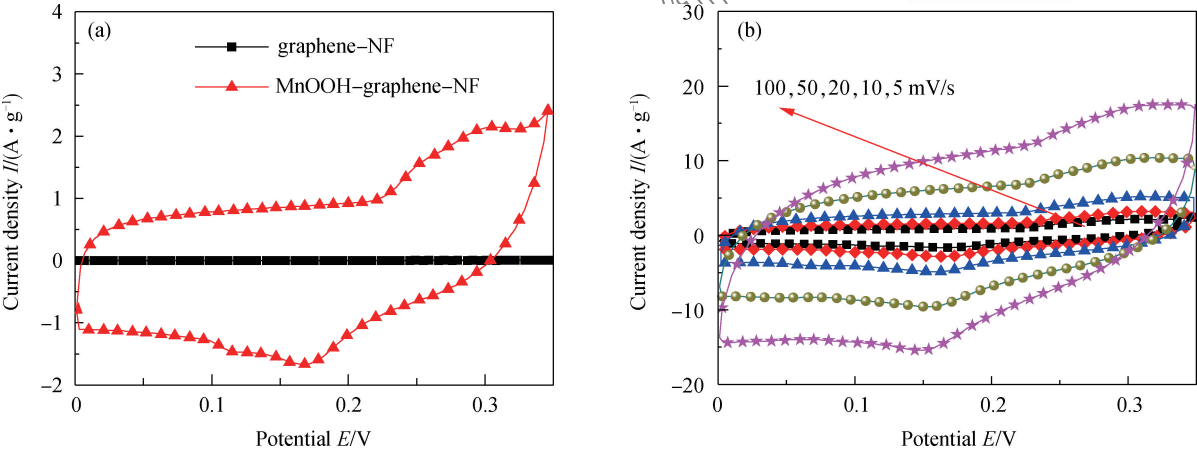


图 4 graphene-NF 与 MnOOH -graphene-NF 电极在 $5\ \text{mV/s}$ 下(a)和 MnOOH -graphene-NF 电极在不同扫描速度下(b)的 CV 曲线
Fig. 4 CV curves comparison between graphene-NF electrode and MnOOH -graphene-NF electrode at $5\ \text{mV/s}$ (a) and CV curves of MnOOH -graphene-NF electrode at different scan rates(b)

graphene-NF 复合电极具有良好的倍率性能, 表现出了较好的电化学可逆性。

图 5 为自支撑 MnOOH-graphene-NF 复合电极在不同电流密度下的充放电曲线。当电流密度为 0.5、1、2、5 A/g 时, 比容量分别可达 934、876、829、763 F/g。可以看出, 电流密度增大 10 倍时, 自支撑 MnOOH-graphene-NF 复合电极的容量保持率为 81.6%, 表现出了优异的大倍率性能。图中没有出现明显的充放电平台, 所有充放电曲线表现出斜坡状, 这可能是由于较快的充放电电流下 OH^- 的嵌入和脱嵌过程很快, 导致平台容量贡献不大而引起的, 这与 CV 图上较宽的氧化还原峰是一致的。

图 6 为 MnOOH-graphene-NF 复合电极在 2 A/g 电流密度下的循环性能。可知, 经过 5000 次的循环后, 自支撑 MnOOH-graphene-NF 复合电

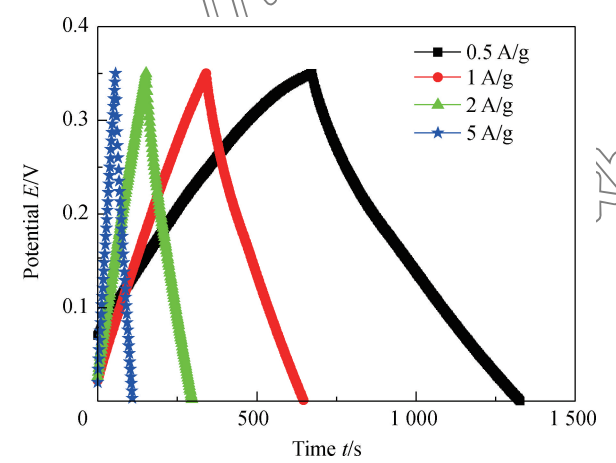


图 5 MnOOH-graphene-NF 复合电极在不同电流密度下的充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge profiles of the MnOOH-graphene-NF electrode at different current densities

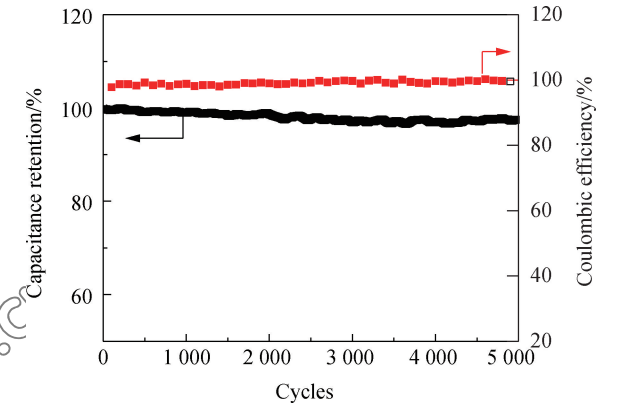


图 6 MnOOH-graphene-NF 复合电极在 2 A/g 电流密度下的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of the MnOOH-graphene-NF electrode at the current density of 2 A/g

极的比容量保持率高达 98%, 表现出了良好的循环稳定性。整个过程中库伦效率维持在 99% 左右, 说明 MnOOH-graphene-NF 复合电极的氧化还原可逆性保持良好。据作者所知, 这是目前关于 MnOOH 报道的最好的性能之一。相关文献的总结对比分析如表 1 所示。

图 7 为 MnOOH-graphene-NF 复合电极在 5000 次循环前后的 EIS 图。可以看出, MnOOH-graphene-NF 复合电极的 EIS 曲线在高频区表现出一个半圆, 低频区呈现出一条直线。模拟的等效电路如插图所示。由等效电路可知, 高频区半圆的大小代表了电化学反应阻抗, 低频区直线的斜率反应了电极与电解液界面处离子扩散能力的大小^[34]。经过对比发现, 循环后的电化学反应阻抗较循环前有所增加, 这主要是由于随着循环次数的增多, 电极材料的不可逆程度不断累积, 使电子传导速度减慢。尽管这样, 循环后的电化学反应阻抗仍维持在

表 1 本文工作与已报道的 MnOOH 相关文献之间的电化学性能对比结果(三电极体系)				
Table 1 Summary and comparison of the electrochemical performance between representative reported literatures and the present work (In a three electrode system)				
Electrode material	Electrolyte	Specific capacitance	Cycling performance	Ref.
MWCNT-MnOOH	Na ₂ SO ₄	202 F/g at 0.2 mg/cm ²	97% after 1200 cycles	[21]
γ-MnOOH	Na ₂ SO ₄	132 F/g at 0.5 A/g	—	[22]
γ-MnOOH	KOH	1120 F/g at 1 A/g	97% after 1000 cycles	[23]
CC-MnOOH	LiNO ₃	330 F/g at 5 mV/s	94% after 5000 cycles	[24]
MnOOH-graphene	KOH	268 F/g at 0.5 A/g	—	[25]
MnOOH-graphene	KOH	165 F/g at 5 mV/s	97% after 300 cycles	[26]
MnOOH-graphene	Na ₂ SO ₄	112 F/g at 5 mV/s	98% after 300 cycles	[26]
MnOOH-graphene-NF	KOH	934 F/g at 0.5 A/g 952 F/g at 5 mV/s	98% after 5000 cycles	The present work

Notes: MWCNT—Multi-walled carbon nanotube; CC—Carbon cloth.

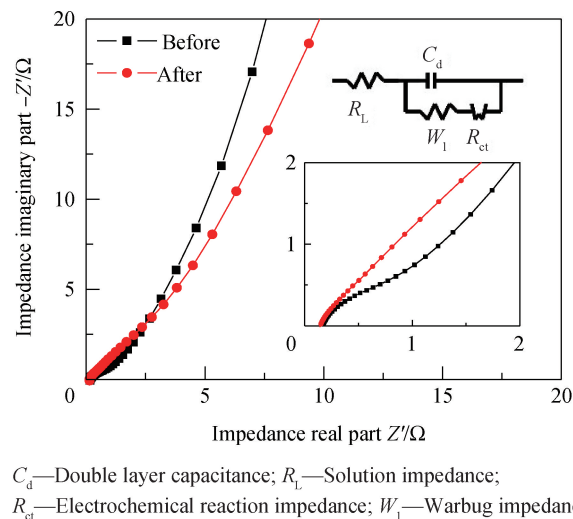


图 7 MnOOH-graphene-NF 复合电极在 5000 次循环前后的 EIS 图 (插图为模拟的等效电路及高频区放大图)

Fig. 7 EIS polts of the MnOOH-graphene-NF before and after 5000 cycles(Inset is the corresponding equivalent circuit and an enlarged view of the high frequency region)

较低水平(0.7 Ω), 说明自支撑 MnOOH-graphene-NF 复合电极具有良好的电子导电能力。另一方

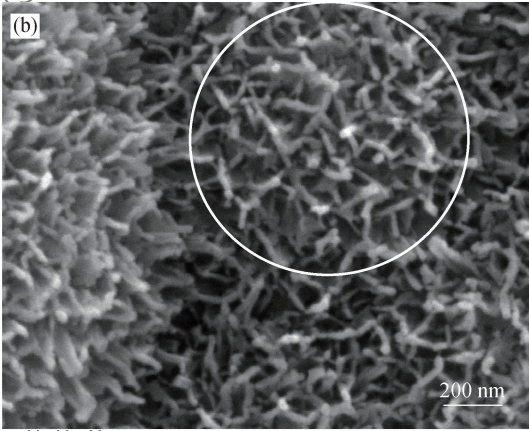
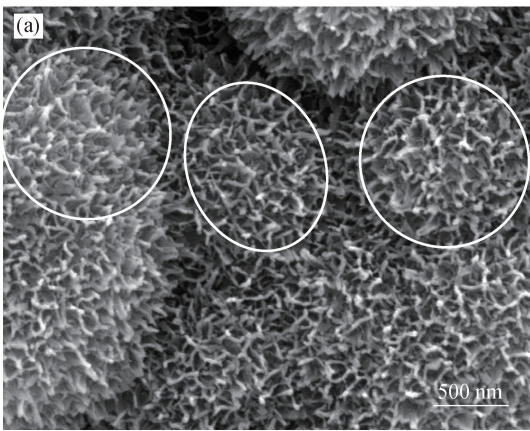


图 8 循环 5000 次后 MnOOH-graphene-NF 复合电极的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of the MnOOH-graphene-NF electrode after 5000 cycles

参考文献:

[1] TAEHUN K, HYUNGSEOK Y, BANSEOK K, et al. Energy-loss return gate via liquid dielectric polarization[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1437.

[2] JETLY A, VAKARELSKI I U, THORODDSEN S T. Drag crisis moderation by thin air layers sustained on superhydrophobic spheres falling in water[J]. Soft Matter, 2018, 14 (9): 1608-1613.

[3] MAI B, CLAIRE S A, ANDRÉ B, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward[J]. Energy Environmental Science, 2018, 11(5): 1062-1176.

[4] CHIAM S L, LIM H N, HAFIZ S M, et al. Electrochemical

面, 循环次数的增多也使 MnOOH-graphene-NF 复合电极的部分孔结构坍塌, 如图 8 所示, 循环后的 SEM 图像上球状貌遭到了破坏, 部分孔结构的损失会减弱离子的扩散速度, 一定程度上阻碍了离子的传导, 这也是造成 MnOOH-graphene-NF 复合电极循环衰减的一个重要原因。

3 结 论

- (1) 通过气相沉积法及后续的电沉积法可以成功制备得到自支撑结构的 MnOOH-石墨烯(graphene)-泡沫镍(NF)复合电极, 该方法简单新颖, 方便有效。
- (2) 自支撑结构的 MnOOH-graphene-NF 复合材料可以直接作为超级电容器电极进行测试, 在 0.5 A/g 的电流密度下, 可以展现出 934 F/g 的最大比容量, 当电流密度增大 10 倍时, 比容量仍有 771 F/g, 表现出大的比容量和优异的倍率性能。
- (3) 该复合电极在 2 A/g 的电流密度下, 循环 5000 次后, 容量保持率高达 98%, 库伦效率接近 100%, 表现出良好的循环性能。

performance of supercapacitor with stacked copper foils coated with graphene nanoplatelets [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 3093.

[5] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(15): 4340-4363.

[6] WANG Y G, SONG Y F, XIA Y Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(21): 5925-5950.

[7] MAO J J, IOCOZZIA J, HUANG J Y, et al. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion[J]. Energy

- Environmental Science, 2018, 11(4): 772-799.
- [8] CHEN J Y, WANG H Y, DENG J, et al. Low-crystalline tungsten trioxide anode with superior electrochemical performance for flexible solid-state asymmetry supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(19): 8986-8991.
- [9] LIU Y J, CAO J Y, JIANG X H, et al. Large scale production of polyacrylonitrile-based porous carbon nanospheres for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(5): 6891-6903.
- [10] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(22): 6816-6854.
- [11] QI R J, NIE J H, LIU M Y, et al. Stretchable V_2O_5 /PE-DOT supercapacitors: A modular fabrication process and charging with triboelectric nanogenerator[J]. Nanoscale, 2018, 10(16): 7719-7725.
- [12] GAIKWAD A P, PATIL S H, PATIL K R, et al. A composite thin film of simultaneously formed carbon and SnO_2 QDs for supercapacitor application[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(10): 8823-8830.
- [13] CHAU T, JESUS S, CHRISTINE D, et al. Theoretical and practical approach of soft template synthesis for the preparation of MnO_2 supercapacitor electrode[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(1): 16-29.
- [14] AMAR M, VAIBHAV C, UMAKANT M, et al. All-solid-state asymmetric supercapacitor device based on 3D nanospheres of $\beta\text{-MnO}_2$ and nanoflowers of O-SnS[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2018, 6(1): 787-802.
- [15] LIU Y, ZHANG B, XU Q, et al. Development of graphene Oxide/Polyaniline inks for high performance flexible micro-supercapacitors via extrusion printing[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(21): 1706593.
- [16] NAIDEK N, ZARBIN A, ORTIZ E, et al. Covalently linked nanocomposites of polypyrrole with graphene: Strategic design toward optimized properties[J]. Polymer Chemistry, 2018, 56(6): 579-588.
- [17] BALASUB A, KAIPAN S, PULA N, et al. Graphene-polymer//graphene-manganese oxide nanocomposites-based asymmetric high energy supercapacitor with 1.8 V cell voltage in aqueous solution[J]. Chemistry Select, 2017, 2(33): 10754-10761.
- [18] ZHAO Y, MENG Y, WU H, et al. In situ anchoring uniform MnO_2 nanosheets on three-dimensional macroporous graphene thin-films for supercapacitor electrodes[J]. RSC Advance, 2015, 5(110): 90307-90312.
- [19] SUN X, WANG H, LEI Z, et al. MnO_2 nanoflakes grown on 3D graphite network for enhanced electrocapacitive performance[J]. RSC Advance, 2014, 4(57): 30233-30240.
- [20] FANG H, ZHANG S, WU X, et al. Facile fabrication of multiwalled carbon nanotube/a- MnOOH coaxial nanocable films by electrophoretic deposition for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2013, 235(15): 95-104.
- [21] LI Z, BAO H, MIAO X, et al. A facile route to growth of c- MnOOH nanorods and electrochemical capacitance properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 357(2): 286-291.
- [22] ARTEM A L, TOLSTOY V P. Synthesis of $\gamma\text{-MnOOH}$ nanorods by successive ionic layer deposition method and their capacitive performance[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(3): 336-339.
- [23] ZHANG, Y, HU Z, AN Y, et al. High-performance symmetric supercapacitor based on manganese oxyhydroxide nanosheets on carbon cloth as binder-free electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2016, 311(11): 121-129.
- [24] CAO Y, XIAO Y, GONG Y, et al. One-pot synthesis of MnOOH nanorods on graphene for asymmetric supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2014, 127: 200-207.
- [25] MEI J, ZHANG L. Novel MnOOH -graphene nanocomposites: Preparation, characterization and electrochemical properties for supercapacitors[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 221: 178-183.
- [26] 陈婵娟, 张雅迪, 郭秉淑, 等. MnOOH /石墨烯纳米片阵列复合电极的制备及其对称型超级电容器的性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(10): 219-222.
- CHEN Chanjuan, ZHANG Yadi, GUO Bingshu, et al. MnOOH /graphene nanosheet array composite electrode and symmetric supercapacitor performance[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1): 219-222 (in Chinese).
- [27] LI L, ZHANG J, LEI J, et al. O-Vacancy-enriched NiO hexagonal platelets fabricated on Ni foam as a self-supported electrode for extraordinary pseudocapacitance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(16): 7099-7106.
- [28] YANG J, LAN T, LIU J, et al. Supercapacitor electrode of hollow spherical V_2O_5 with a high pseudocapacitance in aqueous solution[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105: 489-495.
- [29] YANG J, LIAN L, RUAN H C, et al. Nanostructured porous MnO_2 on Ni foam substrate with a high mass loading via a CV electrodeposition route for supercapacitor application[J]. Electrochimica Acta, 2014, 136: 189-194.
- [30] SUN S, WANG S, MA T, et al. Hydrothermal synthesis of MnOOH /three dimensional reduced graphene oxide composite and its electrochemical properties for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(42): 20944-20951.
- [31] SHAO L, ZHAO Q, CHEN J. MnOOH nanorods as high-performance anodes for sodium ion batteries[J]. Chemical Communications, 2017, 53(16): 2435-2438.
- [32] LIU Y, LI W, LI J, et al. Graphene aerogel-supported and graphene quantum dots-modified $\gamma\text{-MnOOH}$ nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. RSC Advance, 2016, 6(49): 43116-43126.
- [33] DING J, LIU T, XU W, et al. Optimal hydrothermal synthesis, characterization, and sensor application of sulfur-doped $\gamma\text{-MnOOH}$ microrods[J]. RSC Advance, 2015, 5(98): 80719-80727.
- [34] KUMAR S, SAEED G, KIM N, et al. Hierarchical nanohoneycomb-like $\text{CoMoO}_4\text{-MnO}_2$ core-shell and Fe_2O_3 nanosheet arrays on 3D graphene foam with excellent supercapacitive performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(16): 7182-7193.