

MnO₂ 基超级电容器电极材料研究进展

董 洁 杨庆浩* 卞洁鹏

(西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘 要 二氧化锰(MnO₂)作为一种半导体材料,具有理论比电容较高、储源丰富、价格低廉、清洁环保等优点,受到众多学者的青睐。MnO₂ 晶体结构分为隧道结构、层状结构和网状结构三大类,常见晶型包括 α 、 β 、 γ 、 λ 、 δ 这 5 种,储能机理包括双电层电容和赝电容。介绍了纳米 MnO₂ 材料的主要制备方法,综述了改性 MnO₂ 复合电极材料的研究进展,对 MnO₂ 超级电容器电极材料未来的发展方向进行了展望。

关键词 二氧化锰,超级电容器,制备方法,改性

Research progress of MnO₂ supercapacitor electrode materials

Dong Jie Yang Qinghao Bian Jiepeng

(School of Materials Science and Technology, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054)

Abstract Manganese dioxide (MnO₂) as a semiconductor material, it has the advantages of higher theoretical than the capacitance, rich storage, low price, clean and environmental protection, which has been favored by many scholars. The MnO₂ crystal structure contains three types of tunnel structure, layered structure and network structure, which common crystal forms major including α , β , γ , λ and δ . Energy storage mechanism of MnO₂ includes double layer capacitor and tantalum capacitor. The main preparation methods of nano MnO₂ materials were briefly introduced. From the perspective of modification, the research progress of MnO₂ composite electrode materials was reviewed. Finally, the future development direction of MnO₂ supercapacitor electrode materials was prospected.

Key words manganese dioxide, supercapacitor, preparation method, modification

超级电容器^[1-3]是一种兼具电池和传统电容器优点的新式储能元件,具有高功率密度、高能量密度、快速充放电、循环寿命长、环境友好等优点。近年来,超级电容器已成功应用于汽车、航天、军事等领域。当前应用最广泛的超级电容器活性电极材料包括碳材料、导电聚合物、过渡金属氧化物。虽然二氧化钌(RuO₂)(比电容 768F/g)是极佳的电极材料^[4],但成本高、毒性大的缺点使其难以推广应用。目前人们正在积极寻找可替代 RuO₂ 的廉价化合物, MnO₂ 理论比电容高(约为 1370F/g),储量丰富且价格便宜、环境友好,已成为理想的超级电容器电极材料。

1 MnO₂ 的晶体结构及储能机理

MnO₂ 是一种半导体材料,其晶体结构可分为

三大类:隧道结构、层状结构和网状结构。不同的晶型结构均以[MnO₆]八面体为基础,6个O位于八面体的顶点,Mn位于八面体的中心,整体呈立方紧密堆积结构。这些顶点、棱、面通过不同的衔接方式形成不同的晶型结构。常见的 MnO₂ 晶型包括 α 、 β 、 γ 、 λ 、 δ ^[5]。不同的微观结构导致 MnO₂ 的电化学性能截然不同。MnO₂ 的孔道体积越大(尖晶石结构>层状结构>隧道结构),越利于离子的嵌入/脱出和获得更好的电化学性能,其中尖晶石结构 MnO₂ 比电容最大,达到 241F/g^[6]。

MnO₂ 电极在水系电解液中通常有 2 种储能机理^[7-8]:一种是双电层电容,电解液中的质子或阳离子 C⁺(C⁺为 H⁺、Li⁺、Na⁺和 K⁺,下同)在 MnO₂ 电极表面发生吸附和解吸过程来储存能量;另一种是赝电容,电解液中的质子或阳离子 C⁺在电极表

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21204072);陕西省重点科技创新团队资助项目(2014KCT-04);陕西省重点研发计划(2017GY-133)

作者简介:董洁(1994-),女,硕士研究生,主要从事功能材料研究工作。

联系人:杨庆浩(1977-),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为功能高分子材料。

面和体相中发生氧化还原反应储存能量。

2 纳米 MnO_2 材料的制备方法

纳米 MnO_2 材料制备方法有固相法、水热法、溶胶-凝胶法、化学共沉淀法等。制备方法不同,纳米 MnO_2 的晶型、形貌以及电化学性能也有差异。

2.1 固相法

固相法具有工艺简单、便于操作、产物选择性好、产率高的特点,且在合成过程中可减少产物团聚现象。Fang 等^[9]将四水合乙酸锰 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 按摩尔比 1:1 的比例在室温下机械球磨 5h,然后于 250℃ 煅烧 10h,合成了直径约 200nm 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混晶纳米粒子。在氢氧化钾(KOH)电解液浓度为 6mol/L、扫描速率为 2mV/s 条件下,混晶纳米粒子 MnO_2 的比电容为 337F/g;当扫描速率增加到 50mV/s 时,其比电容降到 197F/g。杨帆等^[10]将四水合硫酸锰 $(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、四水合氯化锰 $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别与高锰酸钾(KMnO_4)按摩尔比 3:2 的比例在低温下进行固相反应,制得 3 种形貌不同的纳米 MnO_2 材料,其中样品 A 为“绒刺”结构,样品 B 为“羊绒”结构,样品 C 为片状结构。样品 A 和 B 为无定形 MnO_2 结构,表现出理想的电容行为。样品 B 的比电容高达 254.3F/g。样品 C 为结晶程度较低的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 结构,表现出优异的循环稳定性,循环 800 次后,电容保持率为 95%。

2.2 水热法

水热法制备的纳米材料具有纯度高、粒径小、分散性好、结构缺陷少等优点,通过控制反应条件可制备不同形貌的纳米 MnO_2 。Kang 等^[11]在 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中加入尿素,通过控制水热温度合成了 2 种 $\alpha\text{-MnO}_2$,即 MO-1 刺球和 MO-2 纳米线。在电流密度 200mA/g 条件下,MO-1、MO-2 的比电容分别为 24.99F/g 和 27.58F/g。Su 等^[12]在水热体系不添加表面活性剂或模板的条件下,合成了支化 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒。在电流密度为 2A/g 条件下,该电极的比电容达 182F/g。Shao 等^[13]利用有效磁场辅助水热反应合成了不同形貌的纳米 MnO_2 。在无磁场强度的条件下,合成的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米粒子结晶度较差,直径约 70nm;磁场强度为 0.3T 时,合成的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米针结晶度较好,直径约 60nm;磁场强度为 0.6T 时,合成的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混晶纳米线直径约 40nm,长约 1 μm 。其中, $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳

米针电化学性能最佳,在电流密度为 0.5A/g 时,该电极比电容达到 306F/g。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备的纳米材料纯度高、颗粒细、粒径分布均匀,但工艺复杂,周期长,后期煅烧产物易团聚。Liu 等^[14]使用富马酸和 KMnO_4 在乙醇水溶液中进行反应,制备了平板形结构、横向尺寸为 100~200nm 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 。在硫酸钠(Na_2SO_4)电解液浓度为 1mol/L、电流密度为 0.4A/g 条件下,该电极比电容为 187F/g,当电流密度增加至 1.5A/g 时,电极比电容降低到 146F/g。Chin 等^[15]在 pH=10.6 的碱性水介质中,用高氯酸锰还原 KMnO_4 合成了 MnO_2 胶态悬浮液,通过超纯水透析,将溶胶 pH 从 10.6 降到 5.7,最后经过干燥制得不同形貌的纳米 MnO_2 。pH=10.6 时,制备的纳米 MnO_2 粒子粒径约 10nm,比电容高达 700F/g;pH=5.7 时,制备的 MnO_2 纳米线直径约 10nm,比电容达到 800F/g。葛慧杰^[16]以乙酸锰和柠檬酸为原料制备了直径约 200nm 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米粒子,在电流密度为 1mA/cm 时,电极比电容达到 146F/g。

2.4 化学共沉淀法

化学共沉淀法易操作、温度低、成本低,但产物易团聚。Ding 等^[17]以 KMnO_4 和油酸为原料在蒸馏水中形成稳定的乳液,于室温下保持 24h,制得由 MnO_2 纳米片自组装的“蜂窝结构”纳米微球,其直径约 100nm。王元有等^[18]以 KMnO_4 和 MnSO_4 为原料,于 70℃ 合成了直径 20~100nm 的纳米 MnO_2 粒子。电流密度为 0.3A/g 时,该电极比电容达 194.7F/g;电流密度为 2A/g 时,1000 次恒流充放电后,电容保持率达 102.7%。Chen 等^[19]通过调节 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 和异丙醇的投料比例,于 83℃ 合成了针状、棒状和纺锤状纳米 MnO_2 ,其中针状纳米 MnO_2 的比电容最高,达到 209.8F/g。

2.5 其他制备方法

林煦呐等^[20]以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 为原料,采用回流法制备了 $\gamma\text{-MnO}_2$ 纳米片,在电流密度为 1A/g 时,电极比电容达到 397F/g。申昆等^[21]以 MnSO_4 为电解液,采用电解沉积法制备了比电容达 142F/g 的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 纳米线。薛荣等^[22]以 KMnO_4 、碳纳米管(CNTs)为原料,利用原位还原法制备了直径约 30nm 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米棒,在扫描速率为 2mV/s 时,电极比电容达到 117F/g。

3 改性纳米 MnO_2 电极材料研究进展

传统方法制备的 MnO_2 电极导电性差(电导率

为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ [8]、倍率性能差 [8]、循环稳定性差 [23], 电化学性能有待提高。将 MnO_2 与其他材料进行复合, 改善 MnO_2 的电导率, 从而提高其电导率和电荷存储能力是增大比容量的主要方法。

3.1 MnO_2 /碳复合材料

碳材料具有大比表面积和导电性高的特点, 常用作双电层电容器的电极, 但碳电极比电容低、电化学性能难以改善 [24-26]。在碳材料表面沉积纳米 MnO_2 , 可以增加复合材料的比表面积、提高其电导率, 从而改善复合材料的电化学性能。常见的碳材料有活性炭 (AC)、CNTs、石墨烯 (RGO)、有序中孔碳 (OMCs) 等。

Wang 等 [27] 以 KMnO_4 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、AC 为原料, 采用接枝氧化法制备了 MnO_2 /AC 复合电极材料, 合成过程中 KMnO_4 与 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比保持在 2:3。扫描速率为 2 mV/s 时, MnO_2 /AC 复合电极材料比电容达到 332.6 F/g , 内阻为 0.92Ω 。在电流密度为 0.1 A/g 条件下进行恒流充放电测试, 结果表明, 复合电极材料比电容达到 324.3 F/g , 且循环 2000 次后, 比电容仅衰减 0.0068% 。Donghee 等 [28] 在 CNTs 表面生长 MnO_2 , 制备了核-壳结构 MnO_2 /CNTs 复合电极材料。电流密度为 2 A/g 时、循环充放电 4000 次后, 复合电极材料容量保持率约为 100% ; 电流密度为 0.5 A/g 时, 复合电极材料比电容达 307 F/g , 比裸 CNTs 粒子比电容高 14 倍, 比裸 MnO_2 粒子比电容高 3 倍; 当电流密度增加 20 倍时, 复合电极材料容量保持率为 76% 。Billyde 等 [29] 将 MnO_2 沉积于石墨烯-碳纳米管 (g-CNT) 电极载体, 制得 g-CNT/ MnO_2 复合电极材料, 并通过优化 g-CNT 表面 RGO 的密度来调节电极性能。g-CNT 电极负载 MnO_2 后, 二者间的协同作用使复合电极材料具有很高的比电容。当 MnO_2 在 g-CNT 电极的沉积面积为 2.3 mg/cm^2 时, 复合电极材料比电容高达 640 F/g ; 电流密度为 1 mA/cm^2 时, g-CNT/ MnO_2 复合电极材料的比电容比 CNT/ MnO_2 高 6 倍。Gao 等 [30] 利用 KMnO_4 和有序中孔碳 CMK-8 制备了 MnO_2 /OMCs 电极材料。在 KOH 电解液浓度为 6 mol/L 、扫描速率为 1 mV/s 时, MnO_2 /OMCs 的比电容高达 576 F/g 。

3.2 MnO_2 /导电聚合物复合材料

导电聚合物具有导电性良好、内阻较小及氧化还原性能可逆等优点, 但在离子嵌入/脱出过程中, 聚合物分子会出现膨胀/收缩现象, 导致其比电容大

幅度降低, 使导电聚合物在超级电容器中的应用受到限制 [31-33]。将 MnO_2 与导电聚合物进行复合制备性能优良的有机-无机复合材料, 可以提高电极材料的电化学性能。目前广泛应用的 MnO_2 /导电聚合物复合材料包括 MnO_2 /聚苯胺 (PANI)、 MnO_2 /聚吡咯 (PPY)、 MnO_2 /聚噻吩 (PTh) 以及 MnO_2 与聚噻吩衍生物复合材料。

Jiang 等 [34] 将 PANI 纳米纤维浸泡在 KMnO_4 溶液中, 在 PANI 纳米纤维上成功负载超薄松散的 MnO_2 。超薄松散的 MnO_2 有利于进行法拉第反应, PANI 纳米纤维为电子提供了快速转移的通道。在电流密度为 0.5 A/g 条件下, MnO_2 /PANI 复合电极材料比电容达到 383 F/g , 并表现出良好的循环性能和倍率性能。Wu 等 [35] 将 PANI 涂覆在还原的氧化石墨烯上制成 PANI/RGO 混合纳米片, 在 PANI/RGO 上原位生长 MnO_2 , 得到电化学性能优异的三元纳米片电极 MnO_2 /PANI/RGO。在电流密度为 0.5 A/g 时, 该电极比电容高达 1090.2 F/g , 经过 5000 次循环后, 电容量保持率为 82.3% 。John 等 [36] 采用一步法成功合成了 MnO_2 /PPY 纳米复合电极材料。在 $\text{pH}=4.0$ 、扫描速率为 10 mV/s 条件下, MnO_2 /PPY 纳米复合电极材料的比电容为 312 F/g , 循环 1000 次后, 电容量保持率高达 93.2% 。Liu 等 [37] 采用电沉积法制备了核-壳结构的 MnO_2 /聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 轴向纳米线, 多孔的 PEDOT 壳层利于电子和电解质离子扩散到 MnO_2 核内, 同时提高电极材料的机械强度。

3.3 MnO_2 /掺杂金属元素复合材料

近年来同时具有双电层电容和准电容的过渡金属氧化物逐渐成为研究热点, 过渡金属氧化物的比电容远远大于双电层电容器 [38]。在 MnO_2 晶格中掺杂其他金属元素可以优化电极的导电性, 同时提高其比电容和循环性能。改性后的电极可充性更好、能量密度更高、工作电压更恒定, 可以实现快速充放电。掺杂方法大致分为 3 类 [39]: 物理掺杂、化学掺杂和电化学掺杂。

Lv 等 [40] 将掺杂氮元素的碳管 (NCTs) 与掺杂 Au 纳米粒子的 MnO_2 (ANPDM) 进行复合, 制得 NCTs/ANPDM 复合电极材料。相同条件下, NCTs/ANPDM 复合电极材料的电化学性能比未掺杂 Au 纳米粒子的 NCTs/ MnO_2 性能优异。电流密度为 5 A/g 时, NCTs/ANPDM 复合电极材料比电容高达 1106 F/g , 而 NCTs/ MnO_2 比电容为 740 F/g 。电流密度增加到 30 A/g 时, NCTs/ANP-

DM 复合电极材料的比电容达到 806F/g, 循环 5000 次后, 电容量保持率仍达到 103%; NCTs/MnO₂ 比电容仅为 548F/g, 循环相同次数后, 比电容损失约 27%。Li 等^[41]采用高能球磨法制备了掺杂 Al 的 α -MnO₂ 纳米粒子。研究表明, Al_{0.05}/Mn_{0.95}O₂ 电极的电化学性能最好, 在扫描速率为 2mV/s、5mV/s、10mV/s 时, 该电极的比电容分别达到 64.3F/g、56.0F/g、47.6F/g。Shanbhag 等^[42]将摩尔比为 1:1 的 MnSO₄ 和 KMnO₄ 与质量浓度为 0.4mg/mL 的氧化石墨烯充分混合均匀, 并在混合物中加入质量分数为 10% 的 SnCl₂·2H₂O, 于 150℃ 水热反应 24h, 制得 MnO₂-RGO/Sn 复合电极材料, 在扫描速率为 20mV/s 时, 该复合电极材料的比电容达到 460.9F/g。Zhao 等^[43]以柠檬酸为螯合剂、乙酸锰为锰源, 在常温下进行溶胶-凝胶反应制得纳米 MnO₂ 粒子, 并掺杂 La 对其改性。在扫描速率为 20mA/s 的条件下, 制备的 La 掺杂 MnO₂ 电极材料其比电容达 168.7F/g。

4 结语

MnO₂ 资源丰富、价格低廉、环境友好, 具有制备工艺简单、氧化还原活性高和电化学性能优良等优点, 但其工业化批量生产仍受诸多条件限制。MnO₂ 孔道体积越大, 越利于离子的嵌入/脱出和获得更好的电化学性能, 其中尖晶石结构的 MnO₂ 孔道体积最大, 比电容达到 241F/g。在 MnO₂ 中掺杂其他金属, 掺杂物使 MnO₂ 晶格始终保持“开放”式结构, 这有助于晶格中质子和电子的自由流动, 并抑制晶格的膨胀。MnO₂ 掺杂金属氧化物后仍然存在导电率低等问题, 进一步优化微观结构, 保证离子和电子在界面上的快速传递, 改善复合材料的导电性能将成为研究重点。未来 MnO₂ 电极材料的发展方向将主要围绕各种元素掺杂改性与开发新型 MnO₂ 复合材料展开。

参考文献

- [1] Aurelien Boisset, Laurence Athouel, Johan Jacquemin, et al. Comparative performances of birnessite and cryptomelane MnO₂ as electrode material in neutral aqueous lithium salt for supercapacitor application[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(15): 7408-7422.
- [2] Zhang Gengqian, Xiong Wen (David) Lou. Controlled growth of NiCo₂O₄ nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1470-1475.
- [3] Lim Y S, Tan Y P, Lim H N, et al. Potentiostatically deposited polypyrrole/graphene decorated nano-manganese oxide ternary film for supercapacitors[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 3855-3864.
- [4] 徐斌, 余林, 叶文锦, 等. 不同形貌二氧化锰的制备及其电化学性能研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(10): 42-56.
- [5] 夏熙. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能(3)[J]. 电池, 2005, 35(2): 105-108.
- [6] Ouassim Ghodbane, Jean-Louis Pascal, Frédéric Favier. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors[J]. Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(5): 1130-1139.
- [7] Lee H Y, Goodenough J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 144: 220-223.
- [8] Daniel Bélanger, Thierry Brousse, Jeffrey W Long. Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors[J]. Electrochemical Society Interface, 2008, 17(1): 49-52.
- [9] Fang Daolai, Wu Bingcai, Mao Aiqin, et al. Supercapacitive properties of ultra-fine MnO₂ prepared by a solid-state coordination reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 507: 526-530.
- [10] 杨帆, 卫华, 柴卉, 等. 低温固相法制备纳米二氧化锰及电化学性能[J]. 电源技术, 2014, 38(11): 2019-2022.
- [11] Kang Ling, Zhang Lining, Zou Huijun, et al. Urea-assisted hydrothermal synthesis of manganese dioxides with various morphologies for hybrid supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 648: 190-194.
- [12] Su Xiaohui, Yang Xianfeng, Lin Yu, et al. A facile one-pot hydrothermal synthesis of branched α -MnO₂ nanorods for supercapacitor application[J]. Crystengcomm, 2015, 17(31): 5970-5977.
- [13] Shao Jiajia, Li Wenyao, Zhou Xiyang, et al. Magnetic-field-assisted hydrothermal synthesis of 2 × 2 tunnels of MnO₂ nanostructures with enhanced supercapacitor performance[J]. Crystengcomm, 2014, 16(43): 9987-9991.
- [14] Liu Wen-Jay, Dai Yongming, Jih-Mirn Jehng. Synthesis, characterization and electrochemical properties of Fe/MnO₂ nanoparticles prepared by using sol-gel reaction[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2): 475-480.
- [15] Chin S F, Pang S C, Anderson M A. Self-assembled manganese dioxide nanowires as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. Materials Letters, 2010, 64(24): 2670-2672.
- [16] 葛慧杰. 添加铝氧化物二氧化锰超级电容器的研究[J]. 电池工业, 2013, 18(5): 240-243.
- [17] Ding Sheng, Liu Chunliang, Gui Dayong, et al. Preparation of graphene/nano-MnO₂ composite and its electrochemical per-

- formance as supercapacitor electrodes [C]. International Conference on Electronic Packaging Technology, 2013; 209-213.
- [18] 王元有,陈锁金,金党琴. MnO₂ 纳米粒子的制备及其超电容性质研究[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(1): 69-73.
- [19] Chen Sheng, Zhu Junwu, Han Qiaofeng, et al. Shape-controlled synthesis of one-dimensional MnO₂ via a facile quick-precipitation procedure and its electrochemical properties[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 8(4): 1-15.
- [20] 林煦昀,宋朝霞,刘伟,等. Fe 掺杂二氧化锰纳米棒的制备及其电化学性能[J]. 电源技术, 2016, 40(6): 1225-1227.
- [21] 申昆,周贤良,段祺舜. 二氧化锰含量对活性炭电极电化学性能的影响[J]. 电化学, 2015, 21(6): 577-582.
- [22] 薛荣,阎景旺,田颖,等. 镧掺杂的二氧化锰/碳纳米管电化学超级电容器复合电极[J]. 物理化学学报, 2011, 27(10): 2340-2346.
- [23] Wei Weifeng, Cui Xinwei, Chen Weixing, et al. Electrochemical cyclability mechanism for MnO₂ electrodes utilized as electrochemical supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186(2): 543-550.
- [24] Li Mingjie, Liu Chenming, Cao Hongbin, et al. KOH self-templating synthesis of three-dimensional hierarchical porous carbon materials for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(36): 14844-14851.
- [25] Wang Qian, Yan Jun, Wang Yanbo, et al. Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors[J]. Carbon, 2014, 67(2): 119-127.
- [26] Wang Qian, Yan Jun, Fan Zhuangjun. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3): 729-762.
- [27] Wang Jiawei, Chen Ya, Chen Baizhen. A synthesis method of MnO₂/activated carbon composite for electrochemical supercapacitors[J]. Journal of the Electrochemical society, 2015, 162(8): 1654-1661.
- [28] Donghee Gueon, Jun Hyuk Moon. MnO₂ nanoflake-shelled carbon nanotube particles for high-performance supercapacitors[J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3): 2445-2453.
- [29] Billyde Brown, Isvar A Cordova, Charles B Parker, et al. Optimization of active manganese oxide electrodeposits using graphenated carbon nanotube electrodes for supercapacitors[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(7): 2430-2438.
- [30] Gao Jiao, Wang Xianyou, Zhang Youwei, et al. Preparation and supercapacitive performance of nanosized manganese dioxide/ordered mesoporous carbon composites [J]. Electrochimica Acta, 2016, 192: 234-242.
- [31] Wang Kai, Wu Haiping, Meng Yuena, et al. Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors [J]. Small, 2014, 10(1): 14-31.
- [32] Kharade P M, Chavan S G, Salunkhe D J, et al. Synthesis and characterization of PANI/MnO₂ bi-layered electrode and its electrochemical supercapacitor properties [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 52(2): 37-41.
- [33] Shayeh J S, Ehsani A, Ganjali M R, et al. Conductive polymer/reduced graphene oxide/Au nano particles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 594-599.
- [34] Jiang Hao, Ma Jan, Li Chunzhong. Polyaniline-MnO₂ coaxial nanofiber with hierarchical structure for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(33): 16939-16942.
- [35] Wu Qianhui, Chen Ming, Wang Shishuang, et al. Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide/polyaniline/reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 29-38.
- [36] John Kevin Gan, Yee Seng Lim, Nay Ming Huang, et al. Effect of pH on morphology and supercapacitive properties of manganese oxide/polypyrrole nanocomposite[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 479-486.
- [37] Liu Ran, Sang Bok Lee. MnO₂/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 2942-2943.
- [38] Wang Yan, Guo Jin, Wang Tingfeng, et al. Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors [J]. Nanomaterials, 2015, 5(4): 1667-1689.
- [39] Macheaux E, Brousse T, Bélanger D, et al. Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides[J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(2): 651-655.
- [40] Lv Qiying, Wang Shang, Sun Hongyu, et al. Solid-state thin-film supercapacitors with ultrafast charge/discharge based on N-doped-carbon-tubes/Au-nanoparticles-doped-MnO₂ nanocomposites[J]. Nano Letters, 2015, 16(1): 40-47.
- [41] Li Yang, Xie Huaqing. Mechanochemical-synthesized Al-doped manganese dioxides for electrochemical supercapacitors[J]. Ionics, 2010, 16(1): 21-25.
- [42] Shanbhag D, Bindu K, Aarathy A R, et al. Hydrothermally synthesized reduced graphene oxide and Sn doped manganese dioxide nanocomposites for supercapacitors and dopamine sensors[J]. Materials Today Energy, 2017, 4: 66-74.
- [43] Zhao Naying, Hou Zhenzhong, Yang Qinghao, et al. Towards enhanced electrochemical capacitance with preparation of La-doped MnO₂ nanoparticles[C]. AER-Advances in Engineering Research, 2017, 113: 585-588.

收稿日期: 2018-08-27

修稿日期: 2019-09-17