

# 功能化对石墨纳米片/MnO<sub>2</sub> 复合材料性能的影响

范玉姣\*, 焦文强, 黄成德  
(天津大学化工学院, 天津 300350)

**摘要:**采用氨基苝、CTAB、苝羧酸等不同酸碱性的有机小分子使石墨纳米片表面功能化,其中,苝羧酸可以对石墨纳米片表面进行非共价键功能化,增大石墨纳米片间的间距,将其剥离成单层、双层或者多层;使 MnO<sub>2</sub> 在石墨纳米片材料上的负载更加均匀。电化学测试结果显示,经苝羧酸修饰的石墨纳米片/MnO<sub>2</sub> 复合材料的比电容能达到 215 F/g,相较于其他 2 种(Amin、CTAB)修饰的复合材料比电容能分别高出 81%和 44%,经 4 000 次循环后容量几乎无衰减,6 000 次后电容保持率仍为 81%。

**关键词:**石墨纳米片;MnO<sub>2</sub>;苝羧酸;功能化;超级电容器

**中图分类号:** O646.54

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)11-0127-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.029

## Effect of functionalization on performance of graphite nanosheet/MnO<sub>2</sub> composite materials

FAN Yu-jiao\*, JIAO Wen-qiang, HUANG Cheng-de

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** The surface of graphite nanosheets is functionalized by three small organic molecules with different acidity or basicity, including aminopyrene, CTAB and pyrene carboxylic acid (PCA). Among them, PCA can make the surface of graphite nanosheets functionalize with noncovalent bond, which can increase the spacing between the graphite nanosheets and further strip them into monolayer, double or multi layers. Hence the loading of MnO<sub>2</sub> on the graphite nanosheets material is more uniform. The electrochemical test results show that the specific capacitance of the graphite nanosheets/MnO<sub>2</sub> composites modified by PCA can reach 215 F·g<sup>-1</sup>, which is 81% and 44% higher than that of the composites modified by aminopyrene and CTAB, respectively. After 4 000 cycles, the capacitance has hardly changed. After 6 000 cycles, the capacitor retention rate is still as high as 81%.

**Key words:** graphite nanosheets; MnO<sub>2</sub>; pyrene carboxylic acid; functionalization; supercapacitors

由于 MnO<sub>2</sub> 比容量高、成本低、自然界中储量丰富和环境友好,广泛用于化学电源<sup>[1-2]</sup>。在赝电容超级电容器中,更因其高的理论比容量、宽的电化学窗口而备受关注<sup>[3]</sup>。然而 MnO<sub>2</sub> 的电子导电率低,由其构成的超级电容器存在比容量低,循环寿命不够理想等问题<sup>[5]</sup>。将 MnO<sub>2</sub> 与导电性良好的碳材料进行复合,是解决该问题的主要途径之一。研究表明,由石墨纳米片构成的碳材料(如活性炭<sup>[6]</sup>、碳纳米管<sup>[7-8]</sup>、石墨烯<sup>[9]</sup>等),因其二维结构中碳六元环的完整性,使其表面表现出一定的化学惰性。当 MnO<sub>2</sub> 颗粒载于无任何修饰的石墨纳米片时,二氧化锰与碳六元环之间会出现物理吸附现象,使两者之间的电子传导以及 MnO<sub>2</sub> 的吸附性不尽人意。

笔者采用共价键功能化的方法,利用有机小分子对石墨纳米片表面进行修饰,重点研究经氨基苝、CTAB<sup>[10]</sup>、苝羧酸<sup>[11-12]</sup>修饰后,石墨纳米片/MnO<sub>2</sub> 复合材料的电化学性能。从复合机理上探讨  $\pi$ - $\pi$  非共价键修饰石墨纳米片、离子键相互作用修饰石墨纳米片、 $\pi$ - $\pi$  相互作用和离子键作用协同修饰石

墨纳米片对石墨纳米片/MnO<sub>2</sub> 复合材料电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

天然鳞片石墨、硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、四水合氯化锰、苝羧酸、氨基苝、十六烷基三甲基溴化铵、无水硫酸钠、氯化钾、琼脂粉、去离子水。

### 1.2 复合材料的制备

#### 1.2.1 石墨纳米片和 MnO<sub>2</sub> 的制备

氧化石墨由 hummers 法制得,称取氧化石墨 35 mg,加入 70 mL 去离子水,经过细胞粉碎后,将得到的澄清氧化石墨溶液放入反应釜于 180℃ 下水热反应 6 h,得到石墨纳米片溶液。

量取 40 mL 乙二醇溶液并超声,加入 40 mL 去离子水超声 30 min,再加入 0.2 g MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 并在室温下搅拌 2 h,得到 Mn<sup>2+</sup> 分散液,待用;称取 1 g KMnO<sub>4</sub>,加入 20 mL 去离子水,将 20 mL KMnO<sub>4</sub> 溶液加入到 80 mL 的 Mn<sup>2+</sup> 分散液中,在室温下反应,

去离子水洗,真空干燥 24 h 后研磨得到 MnO<sub>2</sub>。

### 1.2.2 功能化石墨纳米片/MnO<sub>2</sub> 复合物的制备

石墨烯纳米片溶液超声得到均匀分散液,取 40 mL 待用;制备小分子修饰液:称取 0.6 mg 有机小分子(空白 Amin CTAB PCA)放入烧杯中,加入 40 mL 乙二醇超声 1 h 得到有机小分子修饰液。把修饰液加入到上述石墨烯纳米片分散液中超声,加入 0.2 g MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 搅拌 2 h,得到功能化石墨纳米片溶液。将 20 mL KMnO<sub>4</sub> 溶液加入到 80 mL 功能化石墨纳米片溶液中反应 6 h,抽滤洗涤,真空干燥后得到石墨烯纳米片/MnO<sub>2</sub> 复合物。

### 1.3 物相表征

X 射线衍射仪测试采用 Cu-Kα 靶 (λ = 0.154 056 nm),管电压为 40 kV,电流为 200 mA,扫描速度为 4°/min,扫描角度范围为 10~80°;XPS 分析采用美国 PHI 公司(型号:PHI5300 system)生产的多功能电子能谱仪;样品的形貌和颗粒尺寸采用 FEI-Nanosem 430 场发射扫描电镜(SEM)和日本 JEM100CXII 透射电子显微镜(TEM)进行表征。

### 1.4 电极材料的制备及电化学性能测试

将所制备的材料、炭黑和黏结剂(质量分数为 10%的 PTFE 乳液)按 75:20:5 的质量比混合,将混合物均匀涂于泡沫镍上。电化学测试采用三电极体系,辅助电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极,电解液为 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,电化学阻抗谱测试的频率范围为 10 mHz~10 kHz。电极的比电容(F/g)通过循环伏安法进行测量,比电容的计算式为:

$$S_c = Q / (\Delta V \cdot m) = 1 / [m \cdot \nu (V_a - V_c) \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV] \approx (|I^+| + |I^-|) / (2\Delta V \cdot m) \quad (1)$$

式中:Q 为循环电压后充电电量;m 为活性电极的质量;ΔV 为电压窗口;I<sup>+</sup>、I<sup>-</sup> 分别为循环伏安曲线上的氧化及还原电流;ν 为电压扫描速度。

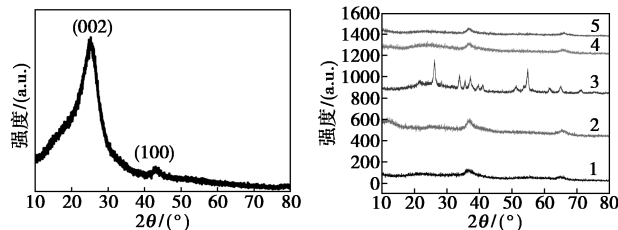
## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 XPS 测试

样品的 XRD 及 XPS 测试结果如图 1 所示。

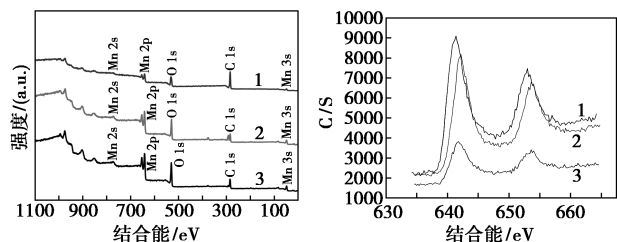
从图 1(a)中可以看出,还原后的石墨烯纳米片在 2θ 为 26.1°和 42.8°处有尖锐的衍射峰,分别对应石墨烯纳米片的(002)、(100)晶面<sup>[13]</sup>。纯 MnO<sub>2</sub> 在 2θ 为 36.86°和 65.71°处有 2 个明显的宽衍射峰,与 PDF 卡片 52-0556<sup>[14]</sup>对照可知,样品属于层状结构 δ-MnO<sub>2</sub> 类<sup>[15-16]</sup>。G/CTAB/M、G/PCA/M 均在 37.0°附近出现 1 个强衍射峰,在 66°处附近的弱衍

射峰与 G/M 的峰位置相一致,如图 1(b)所示,说明 MnO<sub>2</sub> 的存在且晶型为 δ-MnO<sub>2</sub>,但是 G/PCA/M 中石墨烯纳米片衍射峰(002)比 G/M 中的弱很多,说明经 PCA 修饰后,石墨烯纳米片与 MnO<sub>2</sub> 的相互作用更强。由图 1(b)还可以看出,G/Amin/M 的衍射峰位置与其他 3 个有明显不同,G/Amin/M 材料的衍射峰中除了在 26.1°出现石墨烯纳米片(002)方向的衍射峰,其他衍射峰分别对应 α-MnO<sub>2</sub><sup>[17-19]</sup>、γ-MnO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[21-22]</sup>,通过对比 γ-MnO<sub>2</sub> 标准卡片后(JCPDS 44-142)发现,2θ 为 21.4、36.0、54.9°时对应晶面取向分别为(101)、(210)、(212)。2θ 为 37.3、41.2、61.3、65.0、72°的晶面取向(400)、(420)、(521)、(002)、(312)与 α-MnO<sub>2</sub>(JCPDS 44-141)相一致,说明样品中有 α-MnO<sub>2</sub>,另外,2θ 为 33.8、39.7、51.3°的衍射峰对应 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS 01-89-4837)的晶面取向分别为(103)、(004)、(105)。



(a) 石墨烯纳米片的 XRD 谱图

(b) XRD

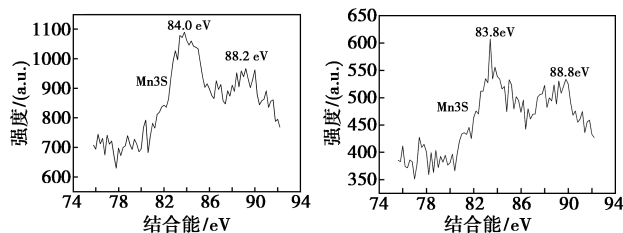


1—MnO<sub>2</sub>; 2—G/MnO<sub>2</sub>;  
3—G/PCA/MnO<sub>2</sub>

(c) 全谱图

1—MnO<sub>2</sub>; 2—G/MnO<sub>2</sub>;  
3—G/PCA/MnO<sub>2</sub>

(d) Mn2p XPS



(e) G/M 的 Mn3s 谱图

(f) G/PCA/M 的 Mn3s 谱图

图 1 各样品的 XRD 谱图和 XPS 谱图

由图 1(c)中可以看出,全扫谱图中 C、O、Mn 元素说明在石墨烯纳米片表面成功负载了 MnO<sub>2</sub><sup>[23]</sup>,并

且与 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>晶型一致。石墨纳米片经PCA修饰负载MnO<sub>2</sub>后,Mn2p和Mn3s的峰位置没有变化,且峰强度得到加强,而经PCA修饰后的石墨纳米片与KMnO<sub>4</sub>相互作用后,Mn2p<sub>2/3</sub>和Mn2p<sub>1/2</sub>的结合能位置发生左移,且强度明显减弱<sup>[24]</sup>,主要是因为PCA的加入不仅把厚的石墨纳米片剥离的更薄,而且还增加了石墨纳米片表面的活性位点,使MnO<sub>2</sub>分散更加均匀。由于Mn3s分裂峰的差值决定了物质中Mn的价态<sup>[25]</sup>,所以石墨纳米片的加入,PCA的修饰没有改变锰氧化物中锰的价态,均为+4价的 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>,说明PCA对石墨纳米片修饰后,增强了MnO<sub>2</sub>的分散性,但不会影响MnO<sub>2</sub>的晶型。

## 2.2 SEM和TEM表征

从图2中可以看出,石墨纳米片/MnO<sub>2</sub>复合物中的MnO<sub>2</sub>确实负载到石墨纳米片的表面,但是很不均匀,在此过程中石墨纳米片也发生了重叠团聚片层变厚,如图2(a)所示。经Amin修饰后石墨纳米片上MnO<sub>2</sub>的晶型与其他3个明显不同,这与XRD中的结果相一致,其他3种显示是 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>。电化学测试表明,这种晶型的MnO<sub>2</sub>电化学性能最好<sup>[26]</sup>;利用中性有机小分子CTAB和酸性小分子PCA修饰以后,石墨纳米片作为基底还为MnO<sub>2</sub>成核提供活性位点,促进MnO<sub>2</sub>的生长,但图2(d)中经PCA修饰后的石墨纳米片上的MnO<sub>2</sub>颗粒比图2(c)中的更多并且更均匀,而且吸附量也明显增大。石墨纳米片被MnO<sub>2</sub>完全包覆,不仅增强了电化学导电性,而且也阻止了MnO<sub>2</sub>的聚合和脱落。由图3(b)可以看出,除了表明经PCA修饰后MnO<sub>2</sub>大量并且均匀地负载在石墨纳米片表面上,还观察到经

修饰后石墨纳米片的厚度变得更薄,有的图中能观察到单层,说明经PCA修饰后增大石墨纳米片间的层间距,把石墨纳米片剥离成单层、双层以及多层,以增加其电容性能<sup>[27]</sup>,这也验证了经PCA修饰后XRD中石墨的峰变成很弱的馒头峰。

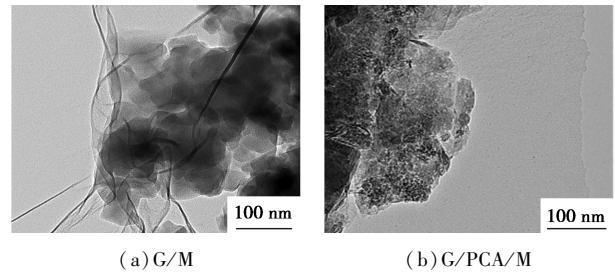
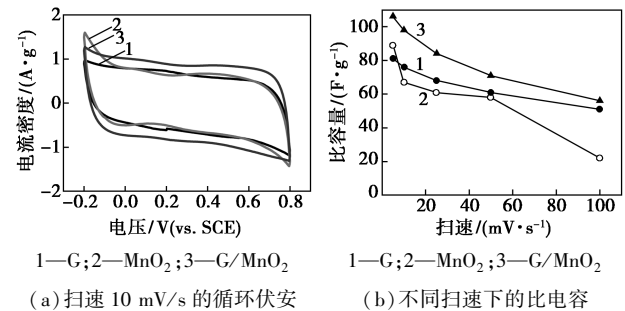


图3 G/M和G/PCA/M的TEM图

## 2.3 电化学测试

样品的电化学测试结果如图4所示。

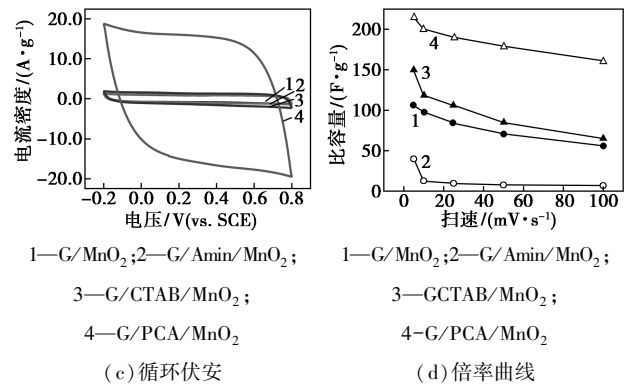


1—G;2—MnO<sub>2</sub>;3—G/MnO<sub>2</sub>

1—G;2—MnO<sub>2</sub>;3—G/MnO<sub>2</sub>

(a) 扫速 10 mV/s 的循环伏安

(b) 不同扫速下的比电容



1—G/MnO<sub>2</sub>;2—G/Amin/MnO<sub>2</sub>;

1—G/MnO<sub>2</sub>;2—G/Amin/MnO<sub>2</sub>;

3—G/CTAB/MnO<sub>2</sub>;

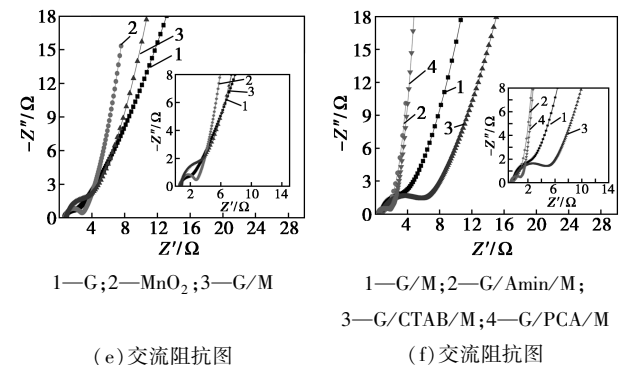
3—GCTAB/MnO<sub>2</sub>;

4—G/PCA/MnO<sub>2</sub>

4—G/PCA/MnO<sub>2</sub>

(c) 循环伏安

(d) 倍率曲线



1—G;2—MnO<sub>2</sub>;3—G/M

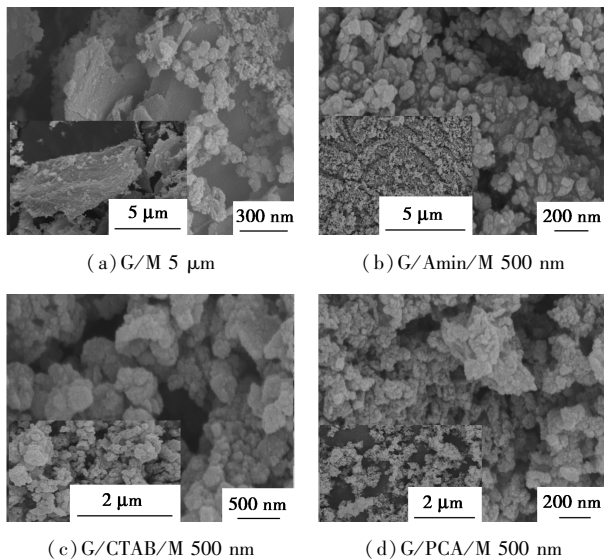
1—G/M;2—G/Amin/M;

3—G/CTAB/M;4—G/PCA/M

(e) 交流阻抗图

(f) 交流阻抗图

图4 各样品的循环伏安曲线、倍率曲线和交流阻抗谱图



(a) G/M 5 μm

(b) G/Amin/M 500 nm

(c) G/CTAB/M 500 nm

(d) G/PCA/M 500 nm

图2 各样品的SEM图

由图 4 可以看出,石墨纳米片/ $MnO_2$  在 5、10、25、50  $mV/s$  和 100  $mV/s$  扫描速度下的比电容值分别为 106、98、84、71  $F/g$  和 56  $F/g$ 。由图 4(b) 可以看出,石墨纳米片、石墨纳米片/ $MnO_2$ 、 $MnO_2$  这 3 种材料的倍率性能依次降低,主要原因是  $MnO_2$  的稳定性不好,在反应过程中极易脱落。从图 4(c) 中可以看出,用 PCA 修饰的石墨纳米片/ $MnO_2$  电极具有最大的响应电流,这说明该电极具有最大的比电容,经计算得出电容值为 215  $F/g$ ,高于 Amin 和 CTAB 修饰后石墨纳米片/ $MnO_2$  的比电容 (40  $F/g$  和 149  $F/g$ )。比电容的提高一方面是由于石墨纳米片与  $MnO_2$  协同作用的结果,也是因为 PCA 的修饰使石墨纳米片层变薄,导电性提高。另外,PCA 修饰后,石墨纳米片表面活性位点增多, $MnO_2$  分布均匀,空隙率变大使电解液更容易进入电极的内部,使电化学比容量大大提高,并且 PCA 的亲水基能使  $MnO_2$  锚定在石墨纳米片表面不脱落,使复合材料保持良好的倍率性能,由图 4(d) 可以看出,其电化学性能也与前面的 SEM 图相对应。从图 4(f) 可以看出,经 PCA 修饰的石墨纳米片的电荷转移电阻最低,经 PCA 修饰后的石墨纳米片/PCA 复合材料的交流阻抗图在低频区直线斜率明显高于其他样品,证明其具有良好的电容性能,该结果与循环伏安图中得出的结论相一致。利用 ZSimpWin 软件对抗阻进行拟合<sup>[28-29]</sup>,经过拟合计算电荷电阻,纯  $MnO_2$  的电荷电阻为 1.942  $\Omega$ ,导电性比较差,经 PCA 修饰的石墨纳米片/PCA 为 0.476 $\Omega$ 。结果表明,经 PCA 修饰提高了石墨纳米片与  $MnO_2$  的协同作用,增大了活性物质的利用率。

石墨纳米片/PCA/ $MnO_2$  电极在扫描速度为 100  $mV/s$  的循环伏安曲线如图 5 所示。由图 5(b) 可以看出,循环伏安扫描 4 000 圈后电容保持率仍高达 97.5%,继续扫描,在 5 000 圈和 6 000 圈后电容保持率分别为 83% 和 81%,这主要是因为经 PCA 修饰后石墨纳米片/ $MnO_2$  复合物中的石墨纳米片能有效阻止  $MnO_2$  粒子的脱落,并且经 PCA 修饰后石墨纳米片/ $MnO_2$  形成明显的孔洞结构,提高了电解质的渗透性,进而提高了循环寿命。G/PCA/ $MnO_2$  为正极,多孔碳为负极,1 mol/L  $Na_2SO_4$  为电解液,加入隔膜,组装成非对称的超级电容器,在扫描速度为 100  $mV/s$  时仍然保持良好的矩形,说明具有良好的充放电性能。所以进一步对其进行了充放电测试,由如图 5(d) 可以看出,在用小电流充放电时,比

电容为 297  $F/g$ ,说明组装后超级电容器与三电极体系相比,电极的比电容损失很少,说明 G/PCA/ $MnO_2$  具有良好的实用价值。

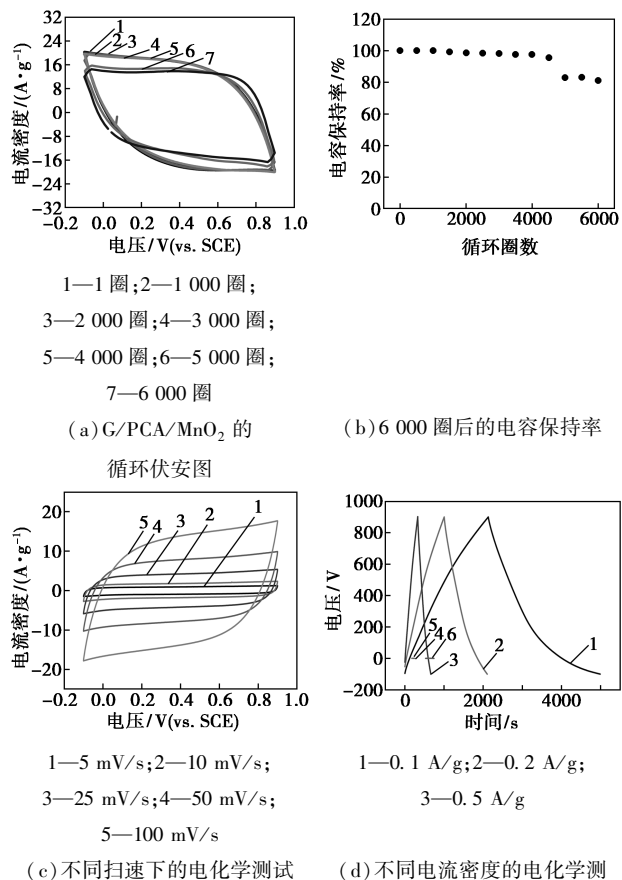


图 5 G/PCA/ $MnO_2$  的电化学测试图

### 3 结论

利用有机小分子处理使石墨纳米片表面功能化,结合液相沉淀法,成功制备了石墨纳米片/ $MnO_2$  复合材料。对复合材料进行物理表征 (XRD、拉曼、扫描电子显微镜、透射电子显微镜) 表明,石墨纳米片经过酸性小分子茚羧酸修饰后,不但能对石墨纳米片进行剥离,还可以增加石墨纳米片表面的活性位点,使  $MnO_2$  负载比较均匀,在石墨纳米片上生长成  $\delta-MnO_2$ ,通过循环伏安、交流阻抗等电化学测试,得出石墨纳米片/PCA/ $MnO_2$  的比电容 (215  $F/g$ ) 比用碱性的 Amin 和中性的 CTAB 修饰石墨纳米片制得的复合材料的比电容要高 1 倍以上,且稳定性很好,在 100  $mV/s$  下经过 6 000 次循环后,容量仍保持为原来的 81%。该材料应用于超级电容器电极材料,可同时提高其能量密度和功率密度,可以满足对带有高能量密度和高循环稳定性的能量储存系统的要求。

## 参考文献

- [1] Hu L, Wang W, Tu J, *et al.* Self-assembled amorphous manganese oxide/hydroxide spheres via multi-phase electrochemical interactions in reverse micelle electrolytes and their capacitive behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(16): 5136–5141.
- [2] Xue M, Xie Z, Zhang L, *et al.* Microfluidic etching for fabrication of flexible and all-solid-state micro supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(7): 2703–2708.
- [3] Ataherian F, Lee K T, Wu N L. Long-term electrochemical behaviors of manganese oxide aqueous electrochemical capacitor under reducing potentials[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(25): 7429–7435.
- [4] Ghaemi M, Ataherian F, Zolfaghari A, *et al.* Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO<sub>2</sub>, as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(14): 4607–4614.
- [5] Wang J G, Kang F, Wei B. Engineering of MnO<sub>2</sub>-based nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 74: 51–124.
- [6] Yu M, Li J, Wang L. KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 300–306.
- [7] Xu Y, Lin Z, Huang X, *et al.* Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(5): 4042.
- [8] Rajagopalan B, Hur S H, Jin S C. Surfactant-treated graphene covered polyaniline nanowires for supercapacitor electrode [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 183.
- [9] Chen L, Li N, Zhang M, *et al.* Effect of preparation methods on dispersion stability and electrochemical performance of graphene sheets[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 249: 9–14.
- [10] Zhao B, Zhuang H, Fang T, *et al.* Self-assembly of NiO/graphene with three-dimension hierarchical structure as high performance electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 597(6): 291–298.
- [11] An X, Simmons T, Shah R, *et al.* Stable aqueous dispersions of non-covalently functionalized graphene from graphite and their multi-functional high-performance applications [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4295–4301.
- [12] Li P, Xu Z, Liu Z, *et al.* An iron-based green approach to 1 h production of single-layer graphene oxide[J]. *Nature Communications*, 2011, 6: 5716.
- [13] Lu X, Dou H, Zhang X. Mesoporous carbon nanospheres inserting into graphene sheets for flexible supercapacitor film electrode[J]. *Materials Letters*, 2016, 178: 304–307.
- [14] Liu H, Hu Z, Tian L, *et al.* Reduced graphene oxide anchored with δ-MnO<sub>2</sub>, nanoscrolls as anode materials for enhanced Li-ion storage [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(12): 13519–13524.
- [15] Zhao S, Liu T, Javed M S, *et al.* Rational synthesis of Cu-doped porous δ-MnO<sub>2</sub>, microsphere for high performance supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 716–723.
- [16] Su X, Lin Y, Gao C, *et al.* Controllable hydrothermal synthesis of Cu-doped δ-MnO<sub>2</sub>, films with different morphologies for energy storage and conversion using supercapacitors [J]. *Applied Energy*, 2014, 134: 439–445.
- [17] Tugrul Cetinkaya, Hatem Akbulut, Mahmud Tokur, *et al.* High capacity Graphene/α-MnO<sub>2</sub>, nanocomposite cathodes for Li-O<sub>2</sub>, batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(23): 9746–9754.
- [18] Li J, Qu Z, Qin Y, *et al.* Effect of MnO<sub>2</sub>, morphology on the catalytic oxidation of toluene over Ag/MnO<sub>2</sub>, catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 385: 234–240.
- [19] Mallakpour S, Madani M. Functionalized-MnO<sub>2</sub>/chitosan nanocomposites: A promising adsorbent for the removal of lead ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 53– .
- [20] Zhang N, Fu C, Liu D, *et al.* Three-dimensional pompon-like MnO<sub>2</sub>/graphene hydrogel composite for supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 804–811.
- [21] Bello A, Fashedemi O O, Barzegar F, *et al.* Microwave synthesis: Characterization and electrochemical properties of amorphous activated carbon-MnO<sub>2</sub>, nanocomposite electrodes[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 681: 293–300.
- [22] Ning P, Duan X, Ju X, *et al.* Facile synthesis of carbon nanofibers/MnO<sub>2</sub>, nanosheets as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 754–761.
- [23] Yang M H, Choi B G. Rapid one-step synthesis of conductive and porous MnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 776: 134–138.
- [24] Ma Z, Zhao T. Reduced graphene oxide anchored with MnO<sub>2</sub>, nanorods as anode for high rate and long cycle Lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201: 165–171.
- [25] Wang J G, Kang F, Wei B. Engineering of MnO<sub>2</sub>-based nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 74: 51–124.
- [26] An X, Simmons T, Shah R, *et al.* Stable aqueous dispersions of non-covalently functionalized graphene from graphite and their multi-functional high-performance applications [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4295–4301.
- [27] Casero E, Parra-Alfambra A M, Petit-Domínguez M D, *et al.* Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 20(1): 63–66.
- [28] Chen G, Sun H, Hou S. Electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin immobilized in sulfonated graphene oxide and nafion films [J]. *Analytical Biochemistry*, 2016, 502: 43. ■