

MnO₂@PEDOT 纳米线/纳米管的制备和 电化学性能研究

孙立科^{1*}, 徐德宏², 马育红^{1,2}

(1.西北永新集团有限公司, 甘肃 兰州 730046; 2.北京化工大学, 北京 100029)

摘要:利用水热合成法制备了直径为50~80 nm、长度为2~3 μm的α-MnO₂纳米线;在α-MnO₂纳米线表面接枝聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa);以MnO₂-g-PSSNa为模板,利用原位氧化聚合在MnO₂纳米线表面沉积聚(3,4-二氧乙烯基)噻吩(PEDOT)。MnO₂-g-PSSNa与EDOT的质量比对MnO₂@PEDOT的形貌有决定性的影响,当m(MnO₂-g-PSSNa):m(EDOT)≤1:1时,得到中空的PEDOT纳米管。循环伏安和充放电试验表明,所制备的MnO₂@PEDOT有良好的电容性能,当m(MnO₂-g-PSSNa):m(EDOT)=1:1时,MnO₂@PEDOT的比电容高达62.9 F/g(MnO₂的比电容为18.5 F/g)。

关键词:有机-无机杂化材料;MnO₂@PEDOT复合材料;纳米线/管;循环伏安;比电容

中图分类号:TQ15/TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0185-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.037

Preparation of MnO₂@PEDOT nanowires/tubes and study on their electrochemical properties

SUN Li-ke^{1*}, XU De-hong², MA Yu-hong^{1,2}

(1.Northwest Yongxin Group Co., Ltd., Lanzhou 730046, China;

2.Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract:α-MnO₂ nanowires with a length of 2-3 μm and a thickness of 50-80 nm are prepared by hydrothermal synthesis process. Poly(sodium styrene sulfonate) (PSSNa) chains are grafted onto the surface of α-MnO₂ nanowires to obtain MnO₂-g-PSSNa. Core-shell structured MnO₂ composite (MnO₂@PEDOT) are finally fabricated by in-situ chemical oxidative polymerization through depositing poly(3,4-dioxyvinyl) thiophene (PEDOT) on the surface of α-MnO₂ nanowires with MnO₂-g-PSSNa as template. As the mass ratio of MnO₂-g-PSSNa to EDOT is not more than 1:1, hollow PEDOT nanotubes can be produced. Cyclic voltammetry analysis and charge-discharge test show that the composite exhibits good capacitor properties. The specific capacitance of MnO₂@PEDOT reaches as high as 62.9 F·g⁻¹ when the mass ratio of MnO₂-g-PSSNa to EDOT equals to 1:1, compared with the 18.5 F·g⁻¹ of pure MnO₂.

Key words: inorganic-organic hybrid; MnO₂@PEDOT composite; nano-wire/tube; cyclic voltammetry; specific capacitance

超级电容器具有高能量密度、快速充放电和低成本的特点^[1],其电极材料主要包括碳材料、金属氧化物和导电聚合物^[2]。碳材料是目前应用最广的电极材料,但能量密度只能达到3~5 Wh/kg^[3]。具有优异赝电容性质的过渡金属氧化物是碳电极的潜在替代材料。文献报导的MnO₂的理论比电容虽然高达1400 F/g,但由于晶型对电化学活性的影响以及低的电导率(10⁻⁶~10⁻⁵ S/cm),实际比电容值远低于其理论值^[4-5]。导电聚合物是另一类重要的超级电容电极材料,除了高电荷密度和低成本外,还具有低的放电损耗,其电导率达到几个S/cm到500 S/cm,而且具有快速的掺杂/去掺杂速率^[6]。聚(3,4-二氧乙撑基)噻吩(PEDOT)是目前电子器件中应用最广泛的导电聚合物^[7-8]。但由于离子在PEDOT电极内部的扩散速率低,因而其理论比电容

值低。有2种解决方法:一是调控微观形貌来增加电活性位点^[9];二是制备诸如碳/导电聚合物和金属氧化物/导电聚合物复合电极^[10]。Tang等^[11]发现具有可控网状结构的石墨/PEDOT/MnO₂三元复合材料的比电容值可以达到195.7 F/g。Liu等^[12]利用交替电沉积方法制备了MnO₂/PEDOT纳米线复合材料,当沉积电压为0.7 V时,复合材料的比电容值高达270 F/g。

以BaTiO₃纳米粒子和ZnO纳米线为模板分别制备了BaTiO₃@PEDOT纳米粒子和ZnO@PEDOT纳米线/管^[13-14]。利用原位化学氧化聚合制备具有可控形貌的MnO₂/PEDOT纳米线的方法如图1所示。首先采用1,2-二苯基乙烯(DPE)调控的自由基接枝聚合^[15],在MnO₂纳米线的表面接枝一层聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)。然后以MnO₂-g-PSSNa

收稿日期:2020-09-23;修回日期:2020-11-12

作者简介:孙立科(1981-),男,本科,高级经济师,工程师,研究方向为石油化工,通讯联系人,sunlike1981@126.com。

为模板,在 MnO_2 的表面沉积一层 PEDOT 层。研究反应条件对 MnO_2 @PEDOT 复合物的结构和形貌的影响及复合物的电化学性能。

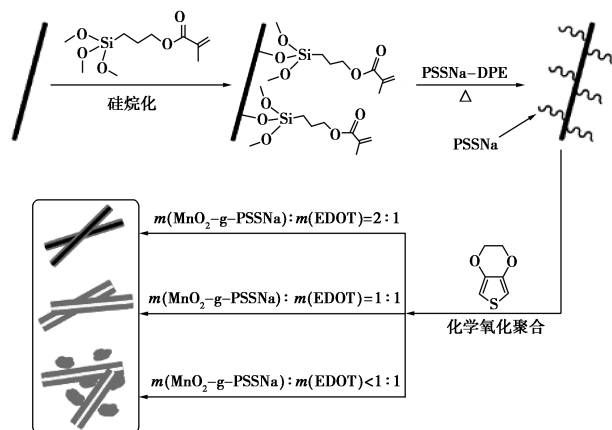


图 1 合成 MnO_2 @PEDOT 纳米线/管的过程

1 实验部分

1.1 实验原料

高锰酸钾 (AR)、一水合硫酸锰 (AR)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, AR)、乙醇 (AR) 和偶氮二异丁腈 (AIBN, CP, 使用前在乙醇中重结晶), 国药集团北京化学试剂公司生产; 3,4-二氧乙撑基噻吩 (EDOT), 阿拉丁试剂公司生产; 甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷 (KH-570)、苯乙烯磺酸钠 (SSNa) 和 1,2-二苯基乙烯 (DPE), Alfa Aesar 生产。

1.2 MnO_2 纳米线的制备

在一个特氟龙衬里的水热反应釜中加入 1.1 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 30 mL 去离子水, 搅拌至 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解; 然后缓慢加入 20 mL KMnO_4 水溶液 (含 2.5 g KMnO_4), 加完后继续搅拌 5 min; 最后将反应釜密封, 200℃ 条件下反应 48 h。待自然冷后, 产物抽滤, 水洗, 于 40℃ 真空干燥得到 MnO_2 纳米线。

1.3 MnO_2 纳米线的硅烷表面处理

将 20 g KH-570 的乙醇和水的混合溶液 [$m(\text{KH570}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{EtOH}) = 1 : 1 : 18$, 加 2~3 滴 0.05 mol/L 的稀硫酸] 在室温下搅拌 3 h。然后加入 0.5 g MnO_2 纳米线, 超声分散均匀, 于 60℃ 搅拌 12 h。反应结束后, 将产物离心分离 (10 000 r/min, 6 min), 用乙醇和丙酮洗涤多次, 于 40℃ 真空干燥。

1.4 DPE 封端 PSSNa 齐聚物的制备

将 4.12 g SSNa、0.032 8 g AIBN、25.0 mL

DMF、0.054 0 g DPE 加入到装有搅拌子和支管的单口烧瓶中, 密封后冷冻脱气, 充 Ar 保护。反应物在 70℃ 条件下反应 8 h。反应结束后离心分离产物, 然后用 DMF、甲醇和丙酮洗涤多次, 产物于 40℃ 真空干燥。GPC 测定的数均分子质量为 9 400, 分布指数为 2.32。

1.5 MnO_2 纳米线表面接枝 PSSNa

将 0.80 g DPE 封端的 PSSNa 齐聚物溶解在 36.8 mL DMF 和 3.2 mL 水的混合物中, 然后加入 0.40 g KH-570 处理的 MnO_2 纳米线, 超声分散均匀。然后冷冻脱气, 充 Ar 保护。再次超声分散, 置于 90℃ 的油浴中搅拌反应 12 h。冷却后离心分离产物 (10 000 r/min, 10 min), 然后用 DMF 和水的混合物洗涤, 离心, 重复 5 次。最后将产物于 40℃ 真空干燥。

1.6 MnO_2 @PEDOT 纳米线的制备

将 0.10 g 的 MnO_2 -g-PSSNa 分散在去离子水中, 超声分散。然后在搅拌下加入质量比为 2:1 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 EDOT。EDOT 单体的质量分别为 0.05、0.10、0.15 g 和 0.20 g, 相应地 $m(\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa})/m(\text{EDOT})$ 为 2:1、1:1、2:3 和 1:2。反应物在室温下搅拌 24 h, 产物离心分离 (6 000 r/min, 5 min), 用去离子水洗涤 3~4 次, 最后将产物在 40℃ 下真空干燥。

1.7 分析和表征

纳米线和管的形貌用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜进行观察, 核壳结构用 Hitachi 的 H-800 型透射电子显微镜进行观察。 MnO_2 纳米线的结晶用 Rigaku D/Max 2500VB2+PC 型 XRD 进行测定。FT-IR 分析使用 Thermo Nicolet Nexus 670 傅里叶红外分析仪。XPS 用 VG Scientific ESCALAB 250 光电子能谱仪。EDS 分析采用 OCTANE SUPER 型 X 射线能谱仪。H-NMR 用 Bruker Avance 400 型核磁共振波谱仪。PSSNa 分子质量用 Waters 1515 型 GPC 测定。TG 分析采用 Q50 热重分析仪并在 N_2 气氛条件下从室温升到 800℃, 升温速率为 10℃/min。循环伏安曲线 (CV) 采用上海晨华的 CHI-660E 电化学工作站进行测定, 采用 3 电极系统, 电解液为 1 mol/L 硫酸钠溶液。比电容值根据等电流充放电曲线计算。电极的制备方法为: 待测样品与石墨粉混合, 添加少量质量分数为 3.5% 的 PVDF 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液为粘结剂, MnO_2 @PEDOT: 石墨粉: PVDF 的质量比为 5:1:1, MnO_2 @PEDOT 的质量为 5 mg 左右 (精确到 0.000 01 g)。将上述物质在

DMF 中分散均匀后滴加到海绵镍上,干燥后将镍网卷成小片状作为电极。

2 结果和讨论

2.1 MnO_2 纳米线的合成与表征

制备的 MnO_2 纳米线的 SEM 和 TEM 照片如图 2 所示。由图 2 中可以看出,纳米线的直径大约为 5~80 nm,也有少量直径小于 40 nm,而长度在 2~5 μm 范围内。用 XRD 测得的 MnO_2 纳米线的晶格参数为 $a=b=9.848 \text{ \AA}$, $c=2.857 \text{ \AA}$,与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的标准 XRD 图相符(JCPDS No. 44-0141),也与文献[16]中报导的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶格参数相近($a=b=9.785 \text{ \AA}$, $c=2.863 \text{ \AA}$)。

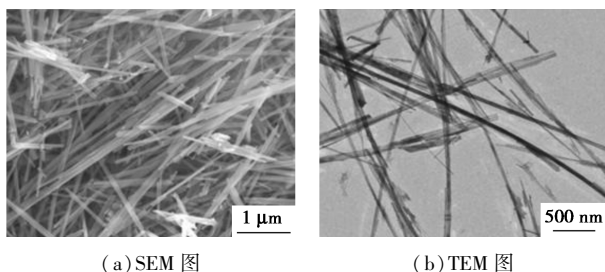
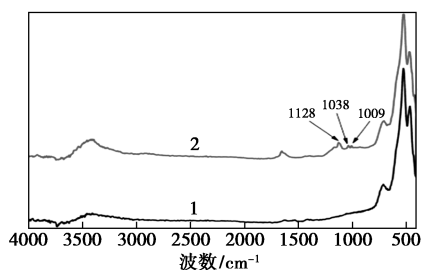


图 2 水热法制备的 MnO_2 纳米线的 SEM 和 TEM 图

2.2 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 纳米线

$\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 纳米线的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,与 KH-570 处理后的 MnO_2 纳米线的 FT-IR 相比,1 009、1 038 cm^{-1} 和 1 128 cm^{-1} 处的峰归属于 -SO_3^- 基团的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称伸缩振动^[27]。XPS 和 FT-IR 分析证实 PSSNa 分子链接枝到了 KH-570 处理后的 MnO_2 纳米线表面。



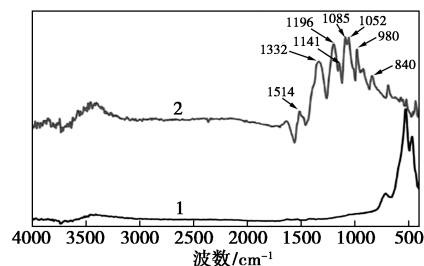
1— MnO_2 ; 2— $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 纳米线

图 3 MnO_2 和 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 纳米线的 FT-IR 谱图

2.3 MnO_2 @PEDOT 纳米线和纳米管

在 EDOT 的聚合过程中,反应混合物的颜色逐渐由 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 的棕色转变成 PEDOT 特征的

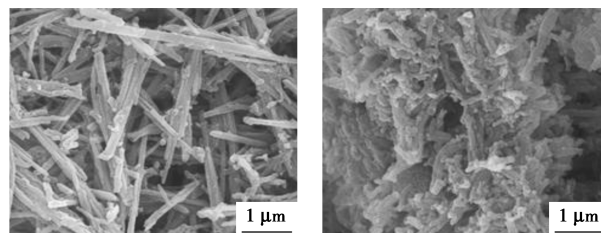
蓝黑色。以 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 为模板,化学氧化聚合制备的 MnO_2 @PEDOT 的 FT-IR 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,新增了与 PEDOT 有关的 1 514 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,1 196、1 141、1 085 cm^{-1} 和 1 052 cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰,840 cm^{-1} 和 980 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动峰,以及 1 332 cm^{-1} 的 p-型掺杂的 PEDOT 特征峰^[18]。结果表明 PEDOT 成功地沉积在 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 纳米线表面。



1— MnO_2 ; 2— MnO_2 @PEDOT 纳米线

图 4 MnO_2 和 MnO_2 @PEDOT 纳米线的 FT-IR 谱图

不同 EDOT 与 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 纳米线模板质量比条件下制备的 MnO_2 @PEDOT 纳米线/管的 SEM 和 TEM 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, MnO_2 @PEDOT 的直径超过 100 nm,明显大于相应的 MnO_2 纳米线的 50~80 nm。由图 5(a)中可以看出,当 $m(\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa})/m(\text{EDOT})=2:1$ 时,产物保持较清晰的纳米线形貌。随着 EDOT 用量的增加,纳米线的形貌发生变形并出现聚集现象。由图 5(e)中可以看出,当 $m(\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa})/m(\text{EDOT})=2:1$ 时,产物保持了纳米线的结构。由图 5(f)、图 5(g)中可以看出,随着 EDOT 用量的增大,芯层逐渐消失,纳米线变成了纳米管。由图 5(c)、图 5(d)、图 5(g)、图 5(h)中可以看出,当 PEDOT 壳层的厚度增大到一定值后不再增大,同时生成 PEDOT 的纳米粒子,而且纳米粒子和纳米线/管开始团聚。表明 EDOT 与模板 $\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa}$ 的质量比对产物 MnO_2 @PEDOT 的形貌有决定性影响。



(a) $m(\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa})/m(\text{EDOT})=2:1$ 时的 SEM

(b) $m(\text{MnO}_2\text{-}g\text{-PSSNa})/m(\text{EDOT})=1:1$ 时的 SEM

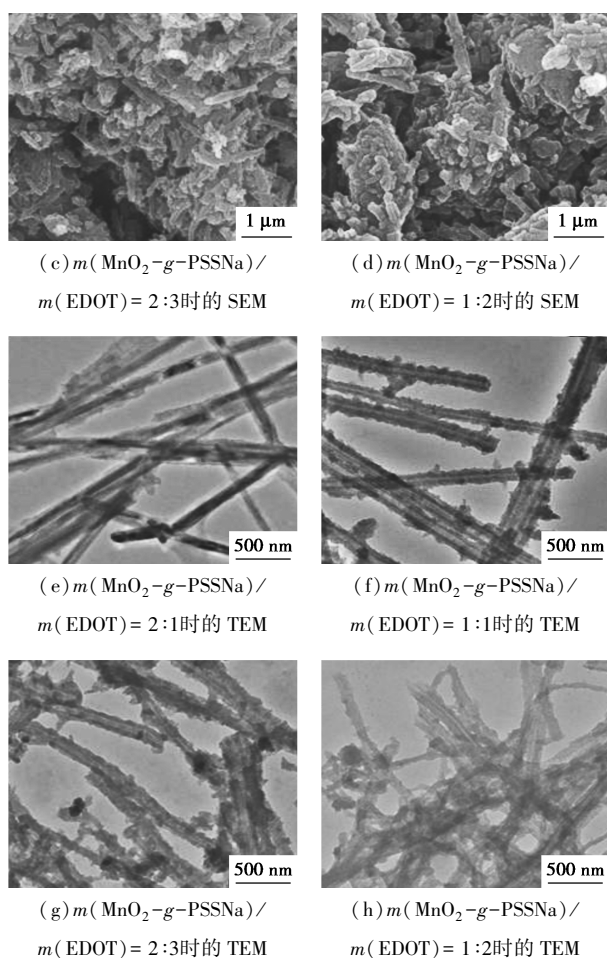
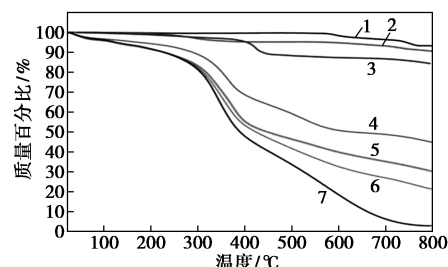


图 5 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米线/管的 SEM 图和 TEM 图

为了分析 $\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa}$ 纳米线变成 PEDOT 纳米管的原因,对 MnO_2 、 $\text{MnO}_2\text{-KH570}$ 、 $\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa}$ 和不同的 EDOT 量条件下制备的 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 进行热失重分析,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, MnO_2 在低于 500°C 以下的热失重大约为 0.33%, 主要是物理吸附的水和表面羟基。在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内,热失重约为 6.4%, 主要是 MnO_2 被还原^[19]。 $\text{MnO}_2\text{-KH570}$ 在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内的热失重大约为 4%, 主要是表面的硅烷分子的分解。而 $\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa}$ 在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内的热失重大约为 9.2%, 主要是 PSSNa 和 KH-570 分解所致。在 800°C 以下, $\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa}$ 的累积分解率大约为 15%。如果模板在 EDOT 聚合过程中没有溶解, 则 $m(\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa})/m(\text{EDOT})$ 为 2:1、1:1、2:3 和 1:2 条件下制备的 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米线的理论失重分别为 43%、57%、66% 和 72%。而实际的实验数据分别为 55.0%、69.6%、78.6% 和 97.1%, 实际值大约比理论值高 10% 左右。EDOT 在氧化聚合过

程中有 H^+ 逐渐生成^[20], MnO_2 与 EDOT 反应被还原成可溶的 Mn^{2+} 。当 $m(\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa})/m(\text{EDOT})=1:2$ 时, MnO_2 模板几乎完全被溶解而得到 PEDOT 纳米管。

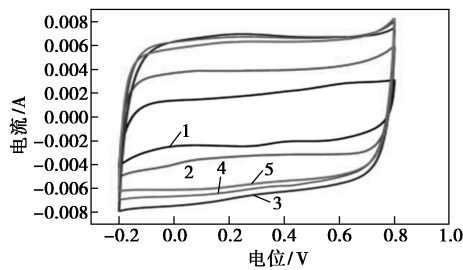


1— MnO_2 ; 2— $\text{MnO}_2\text{-KH570}$; 3— $\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa}$;
4— $\text{MnO}_2@$ PEDOT(2:1); 5— $\text{MnO}_2@$ PEDOT(1:1);
6— $\text{MnO}_2@$ PEDOT(2:3); 7— $\text{MnO}_2@$ PEDOT(1:2)

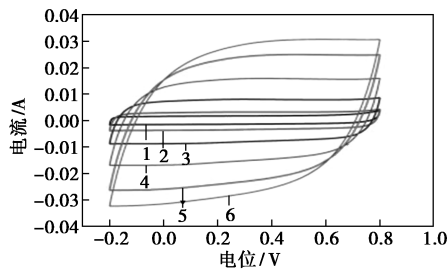
图 6 MnO_2 、 $\text{MnO}_2\text{-KH570}$ 、 $\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa}$ 和 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 的 TG 曲线

2.4 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米管/线的循环伏安分析

MnO_2 和 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米线在 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ 、扫描速率为 20 mV/s 条件下的 CV 曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出, MnO_2 和 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 的 CV 曲线呈现为规则对称的矩形, 表明有良好的电化学可逆性。 MnO_2 是一种典型的赝电容材料, 在 MnO_2 表面 Mn 能发生 III/IV 氧化态的转化^[21]。 PEDOT 在充电过程中形成完全掺杂态(电压从 -0.2 V 升到 0.8 V), 而在放电过程中转化为半掺杂态(电压从 0.8 V 降低到 -0.2 V)^[22]。 MnO_2 和 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米线的 CV 曲线没有明显的氧化还原峰, 表现为双电层电容器。当 $m(\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa})/m(\text{EDOT})=1:1$ 时, $\text{MnO}_2@$ PEDOT 的比电容值最大。这是因为形成了中空结构, 电解液中的反离子可以穿过 PEDOT 聚合物或管腔到达内表面^[23]。当 $m(\text{MnO}_2\text{-g-PSSNa})/m(\text{EDOT})=1:2$ 时, $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米线的比电容有所减小, 原因是芯层 MnO_2 几乎完全溶解, PEDOT 的比电容低于 MnO_2 而引起的^[24]。此外, 随着 EDOT 量的增加, PEDOT 堆积紧密而减小了比表面积, 也影响了离子的迁移^[22]。另外, 由于纳米线和纳米管的小尺寸和 PEDOT 的高电导率, 随着扫描电压的升高, 电流响应迅速, CV 曲线保持对称的矩形^[25]。这一特性表明 $\text{MnO}_2@$ PEDOT 纳米线/管作为电极材料具有稳定的 CV 循环性能和理想的电容行为。



1— MnO_2 @PEDOT(2:1); 2— MnO_2 @PEDOT(1:1);
3— MnO_2 @PEDOT(2:3); 4— MnO_2 @PEDOT(1:2)
(a) MnO_2 和 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线的 CV 曲线

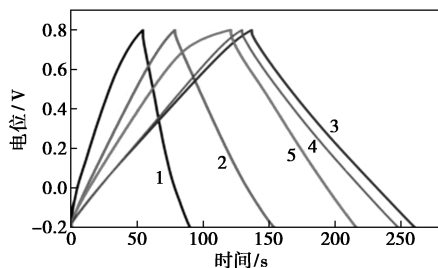


1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—25 mV/s; 4—50 mV/s;
5—80 mV/s; 6—100 mV/s
(b) MnO_2 @PEDOT 在不同扫描速率时的 CV 曲线

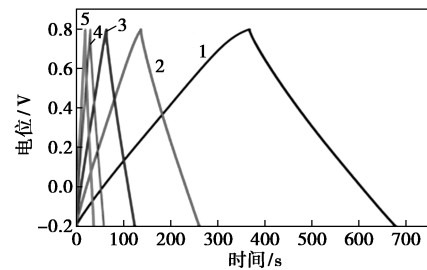
图7 MnO_2 和 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线及 MnO_2 @PEDOT 在不同扫描速率时的 CV 曲线

2.5 恒电流充放电测试

MnO_2 和 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线的恒电流充放电曲线如图8所示。由图8中可以看出,随着 $m(\text{EDOT})$ 的增大,充放电曲线的对称性变好,充放电时间也变长。当 $m(\text{MnO}_2-g-\text{PSSNa}) : m(\text{EDOT}) \leq 1:1$ 时,充放电循环时间变短。当 $m(\text{MnO}_2-g-\text{PSSNa}) : m(\text{EDOT})$ 增大到 2:1 时,充放电曲线的对称性变差,充电时间远大于放电时间。说明复合纳米线中存在的 MnO_2 芯层对保持电化学性质的稳定性很重要。由图8(b)中可以看出, MnO_2 @PEDOT 复合纳米线 [$m(\text{MnO}_2-g-\text{PSSNa}) : m(\text{EDOT}) = 1:1$] 在不同的充电电流条件下保持非常好的电压和时间的线性关系以及对称的充放电曲线。



1— MnO_2 @PEDOT(2:1); 2— MnO_2 @PEDOT(1:1);
3— MnO_2 @PEDOT(2:3); 4— MnO_2 @PEDOT(1:2)
(a) MnO_2 和不同组成的 MnO_2 @PEDOT



1—0.2 A/g; 2—0.5 A/g; 3—1.0 A/g; 4—2.0 A/g; 5—3.0 A/g
(b) 在不同电流密度的 MnO_2 @PEDOT

图8 恒电流充放电曲线

在 0.5 A/g 的充放电电流条件下,各样品的比容如表1所示。由表1中可以看出,在 MnO_2 上沉积 PEDOT 之后,能显著提高 MnO_2 的比容。当 $m(\text{MnO}_2-g-\text{PSSNa}) : m(\text{EDOT}) = 1:1$ 时,复合纳米线的比容增大到 62.9 F/g。随着 PEDOT 的继续增加,复合纳米线/管的比容有所降低。

表1 MnO_2 和 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线的比容值

样品	$C_m / (\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$
MnO_2	18.5
MnO_2 @PEDOT(2:1)	38.2
MnO_2 @PEDOT(1:1)	62.9
MnO_2 @PEDOT(2:3)	60.3
MnO_2 @PEDOT(1:2)	48.4

3 结论

以表面接枝 PSSNa 的 MnO_2 纳米线为模板,利用原位氧化还原聚合制备 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线/管。在 EDOT 的氧化聚合过程中,随着反应混合物酸性的增强, MnO_2 参与 EDOT 的氧化而溶解,生成中空的 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线管。在 MnO_2 纳米线上沉积 PEDOT 能显著提高其比容,当 $m(\text{MnO}_2-g-\text{PSSNa}) : m(\text{EDOT}) = 1:1$ 时, MnO_2 @PEDOT 复合纳米线的比容达到最大值 62.9 F/g(纯 MnO_2 为 18.5 F/g)。CV 曲线表明 MnO_2 @PEDOT 复合纳米线是一种理想的电容材料。

参考文献

- [1] Lam L, Louey R. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications[J]. Power Sources, 2006, 158(2): 1140-1148.
- [2] Izadi-Najafabadi A, Yamada T, Futaba D N, et al. High-power supercapacitor electrodes from single-walled carbon nanohorn/nanotube composite[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 811-819.
- [3] Zhi M, Xiang C, Li J, et al. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review [J]. Nanoscale,

- 2013,5(1):72-88.
- [4] Bazito F F, Torresi R M. Macroporous MnO₂ electrodes obtained by template assisted electrodeposition for electrochemical capacitors [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006, 17(9):627-642.
- [5] Lu X H, Zhai T, Zhang X H, *et al.* WO_{3-x}@Au@MnO₂ core-shell nanowires on carbon fabric for high performance flexible supercapacitors [J]. Advanced Material, 2012, 24(7):938-944.
- [6] Lu X, Zhang W, Wang C, Wen T C, *et al.* One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(5):671-712.
- [7] Vigil J A, Lambert T N, Eldred K. Electrodeposited MnO_x/PEDOT composite thin films for the oxygen reduction reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(41):22745-22750.
- [8] Gaynor W, Burkhard G F, McGehee M D, *et al.* Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes [J]. Advanced Materials, 2011, 23(26):2905-2910.
- [9] Jiang H, Zhao T, Yan C, *et al.* Hydrothermal synthesis of novel Mn₃O₄ nano-octahedrons with enhanced supercapacitors performances [J]. Nanoscale, 2010, 2(10):2195-2198.
- [10] Wang D, Li Y, Wang Q, *et al.* Facile synthesis of porous Mn₃O₄ nanocrystal-graphene nanocomposites for electrochemical supercapacitors [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 2012(4):628-635.
- [11] Tang P, Han L, Zhang L. Facile Synthesis of graphite/PEDOT/MnO₂ composites on commercial supercapacitor separator membranes as flexible and high-performance supercapacitor electrodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(13):10506-10515.
- [12] Liu R, Duay J, Lee S B. Electrochemical formation mechanism for the controlled synthesis of heterogeneous MnO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires [J]. ACS Nano, 2011, 5(7):5608-5619.
- [13] Wang T, Zhang X, Chen D, *et al.* Preparation of a hybrid core-shell structured BaTiO₃@PEDOT nanocomposite and its applications in dielectric and electrode materials [J]. Applied Surface Science, 2015, 356:232-239.
- [14] Wang F, Zhang X, Yang L, *et al.* A scalable route to prepare core-shell structured ZnO@PEDOT nanowires and PEDOT nanotubes and their properties as electrode materials [J]. Applied Surface Science, 2016, 370:102-110.
- [15] Zhao M, Chen D, Shi Y, *et al.* Polymerization mechanism of MMA in the presence of 1, 1-diphenylethylene [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(15):1688-1698.
- [16] Zhang Y, Wang W, An Y. Semi-tubular structure of manganese oxide and their electrochemical properties [J]. Materials Letters, 2012, 69:7-9.
- [17] Yuan C, Chen L, Gao B, *et al.* Synthesis and utilization of RuO₂ center dot xH₂O nanodots well dispersed on poly(sodium 4-styrene sulfonate) functionalized multi-walled carbon nanotubes for supercapacitors [J]. Journal of Material Chemistry, 2009, 19(2):246-252.
- [18] Fan X, Luo C, Lamb J, *et al.* PEDOT encapsulated FeOF nanorod cathodes for high energy lithium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2015, 15(11):7650-7656.
- [19] Patrice R, Dupont L, Aldon L, *et al.* Structural and electrochemical properties of newly synthesized Fe-substituted MnO₂ samples [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(14):2772-2782.
- [20] Singh K, Ohlan A, Saini P, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) γ-Fe₂O₃ polymer composite-super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism-synthesis and characterization [J]. Polymer for Advanced Technologies, 2008, 19(3):229-236.
- [21] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Natural Materials, 2008, 7(11):845-854.
- [22] Li W, Chen J, Zhao J, *et al.* Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor [J]. Materials Letters, 2005, 59(7):800-803.
- [23] Long Y Z, Li M M, Gu C, *et al.* Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(10):1415-1442.
- [24] Liu R, Duay J, Lee S B. Redox exchange induced MnO₂ nanoparticle enrichment in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires for electrochemical energy storage [J]. ACS Nano, 2010, 4(7):4299-4307.
- [25] Liu R, Lee S B. 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. ■

(上接第 184 页)

- [31] Jiang T, Qi L, Ji M, *et al.* Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property [J]. Applied Clay Science, 2012, 62-63(none):32-40.
- [32] Wang Y, Cui D, Li Q. Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 142(2-3):503-510.
- [33] Ya'aini, Nazlina, Amin N A S, *et al.* Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 171:14-23.
- [34] Lee H W, Kim Y M, Lee B, *et al.* Catalytic coprolysis of torrefied cork oak and high density polyethylene over a mesoporous HY catalyst [J]. Catalysis Today, 2018, 307:301-307.
- [35] Jiao W Q, Ding J, Shi Z B, *et al.* Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of lactic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 228:237-247. ■