

# 一步合成还原氧化石墨烯/MnO<sub>2</sub>复合材料及其电化学性能

侯渊, 张邦文, 邢瑞光, 布林朝克

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 014010)

**摘要:** 通过水热法, 利用氧化石墨烯(GO)和二价锰盐, 一步合成了还原氧化石墨烯/MnO<sub>2</sub>(RGO/M)复合电极材料。采用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱(RS)、傅里叶红外光谱(FTIR)和场发射扫描电镜(FESEM)等测试电极材料的物性, 通过循环伏安、交流阻抗和恒流充放电等方法研究电极材料的电化学性能。结果表明, 在一定水热反应条件下, 通过控制GO与二价锰盐配比, 可以调节RGO/M的结构及其电化学性能。在1 A/g电流密度下, 所得RGO/M复合电极的比电容可达277 F/g, 经过500次循环后, 保持率达到98%。

**关键词:** 还原氧化石墨烯; 二氧化锰; 水热法; 比电容; 超级电容器

中图分类号: O646 文献标识码: A

## One-step Synthesis and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Oxide/MnO<sub>2</sub> Composites

HOU Yuan, ZHANG Bang-Wen, XING Rui-Guang, BULIN Chao-Ke

(College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Inner Mongolia 014010, China)

**Abstract:** Reduced graphene oxide/MnO<sub>2</sub> (RGO/M) composites were successfully prepared *via* one-step hydrothermal routine, in which graphene oxide serviced as the oxidant and Mn<sup>2+</sup> as the reducer. The morphology and microstructure of the nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman spectra (RS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and field emission scanning electron microscope (FESEM). In addition, the electrochemical properties of the composite were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy techniques for supercapacitor applications. The results indicate that the RGO/M composites displayed controllable specific capacitance in acidic electrolytes by adjusting the molar ratio of GO to manganese chloride at a specific hydrothermal reaction condition. In the optimal case, a specific capacitance of 277 F/g can be obtained in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan current density of 1 A/g, with a capacitance retention of 98% after 500 cycles.

**Key words:** reduced graphene oxide; manganese dioxide; hydrothermal; specific capacitance; supercapacitor

作为一种新型储能装置, 超级电容器具有循环次数多和功率密度大等优点, 被广泛应用于军事、通信和交通等诸多领域<sup>[1-3]</sup>。电极材料是超级电容器的核心, 主要有三大类: 碳材料、金属氧化物和导电

聚合物。部分过渡金属氧化物因其价廉、易得和电容高等优势, 引起了广泛关注<sup>[4-8]</sup>。其中, 锰氧化物(MnO<sub>x</sub>)的研究尤为普遍。但是, 纯 MnO<sub>x</sub> 存在比表面积小和电阻大等缺点, 直接影响了其作为电极

收稿日期: 2015-01-05; 收到修改稿日期: 2015-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(51164026); 包头市科技局园区建设科技发展项目(2010Y2004)

National Natural Science Foundation of China (51164026); Science and Technology Development Project of Baotou for Industrial Park construction (2010Y2004)

作者简介: 侯渊(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: hyuanhy@gmail.com

通讯作者: 张邦文, 教授. E-mail: bangwenz@126.com

材料的应用前景<sup>[9]</sup>。为了克服这一缺点,很多研究将其与比表面积大、导电性好的碳材料复合来提高其电化学电容性能<sup>[10-13]</sup>。

石墨烯(G)具有高比表面积、高导电率等特点,被大量地开发和利用<sup>[14-17]</sup>。将G与 $\text{MnO}_x$ 复合并应用于超级电容器电极材料的研究尤为活跃。其中,最主要的一类研究方法是采用多步法,即先将GO通过各种手段还原为G,然后利用G的碳与高价锰进行氧化还原反应制备复合材料。例如,Zhao等<sup>[18]</sup>先利用微波膨胀GO制备G,然后与高锰酸钾反应制备 $\text{G/MnO}_2$ 电极材料,其比电容为256 F/g。Li等<sup>[19]</sup>先将GO水热反应得到还原氧化石墨烯(RGO),然后,将RGO置于高锰酸钾与过硫酸钾的溶液中成功制备了 $\text{RGO/MnO}_2$ 电极材料,其比电容为251 F/g。Lee等<sup>[20]</sup>先将GO用水合肼还原,然后通过水热方法在其上生长 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,其比电容仅为121 F/g。还有一类研究则是采用一步法,即将GO与高价锰混合,直接反应复合。比如,李乐等<sup>[21]</sup>利用水热法制备了部分还原的氧化石墨烯/ $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 纳米复合材料,其比电容达到了251 F/g。

与以往方案不同,本工作采用水热法,利用GO氧化官能团的氧化性和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Mn}^{2+}$ 的还原性,使二者发生氧化还原反应,从而一步合成了RGO/M复合电极材料,并对其进行了结构表征,测量和评价了其作为超级电容器电极材料的电化学性能。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨(NG)(399目,青岛美利坤石墨制备厂),高锰酸钾、过硫酸钾、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市风船化学试剂有限公司),乙炔黑(电子级,太原市迎泽区力之源电池销售部),无水乙醇(AR,天津市永大化学试剂有限公司),浓硫酸(AR,北京化工厂),五氧化二磷(AR,北京化学试剂公司),30%双氧水(AR,天津市华东试剂厂)。

采用PANalytical  $\chi'$ pert Powder型X射线衍射仪(XRD)表征复合样品的晶体结构,扫描范围 $2\theta$ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$ ;采用HORIBA JobinYvon S.A.S公司型号为LabRAM XploRA的拉曼光谱仪(RS)来鉴定样品的分子结构;采用Kratos公司型号为Amicus的X射线光电能谱仪(XPS)鉴定样品的分子化合价;采用BRUKER公司的傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行红外测试;采用ZEISS Supra 55型场发射扫描电镜(FESEM)观察样品的形貌,并配合OXFORD

INSTRUMENTS X-max 20型能谱仪(EDS)对样品的成分及含量进行测定。工作电极在美国AMETEK子公司PARSTAT 2273电化学工作站做循环伏安、恒流充放电性和交流阻抗测试。

### 1.2 RGO/M复合材料的制备

采用改进的Hummers法<sup>[22]</sup>制备GO过程如下,将浓硫酸加热到 $80^\circ\text{C}$ ,加入过硫酸钾和五氧化二磷,然后加入NG反应,达到预氧化目的;之后,在浓硫酸冰浴中加入预氧化石墨,再加入高锰酸钾,在 $35^\circ\text{C}$ 下反应4 h,然后加入去离子水,保证温度不超过 $50^\circ\text{C}$ ;最后,加入30wt%的过氧化氢溶液,产生亮黄色的溶液,过滤,洗涤,得到GO分散液。将其配制成0.4 mg/mL分散液,备用。量取125 mL的分散液,称取99、198、396和594 mg的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入分散液中分别标记为RGO/M1、RGO/M2、RGO/M3、RGO/M4,超声10 min;然后,将混合液加入到水热反应釜中, $180^\circ\text{C}$ 反应2 h。待冷却到室温,取出过滤、洗涤;最后,真空干燥12 h后,研磨。

### 1.3 RGO/M电极的制备及电化学测试

将制备的电极材料、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液以75:20:5的比例混合成糊状,涂在 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的集电极上,10 MPa压力压片,真空干燥12 h。以此为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为对电极置于1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中形成三电极体系,在美国AMETEK子公司PARSTAT2273电化学工作站做循环伏安、恒流充放电性、交流阻抗以及恒流充放电循环性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD表征

图1为NG、GO及RGO/M3的XRD图谱。从NG与GO的衍射图谱中可以看到,NG的特征峰全部消失而GO在 $2\theta$ 为 $11^\circ$ 处出现了GO的特征衍射峰<sup>[22]</sup>,对应的晶面间距为0.78 nm,说明本实验制备了在石墨片层上含有大量氧化官能团的GO。GO与Mn复合后,在 $5^\circ \sim 15^\circ$ 之间是宽泛且强度相对较高的衍射峰,说明GO并未完全转变。在 $2\theta=24^\circ$ 附近出现了G的宽泛特征峰,说明GO转变为RGO呈无定型态。在 $2\theta=43^\circ$ 左右出现了G的一个宽泛特征峰,说明RGO发生了一定的团聚。通过与PDF12-0141比对发现, $\text{MnO}_2$ 的特征峰与RGO的衍射峰重合。在RGO/M3的XRD图谱中未发现明显的 $\text{MnO}_2$ 的特征峰是由于此复合物中 $\text{MnO}_2$ 呈无定型态,这与Wei等<sup>[9]</sup>报道的纳米级 $\text{MnO}_2$ 在化学方法合成之

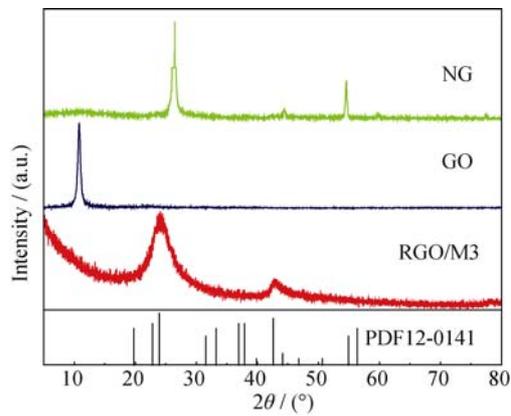


图 1 NG、GO 及 RGO/M3 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NG, GO and RGO/M3 composite

后, 呈无定型态, 未进行热处理不会出现明显的特征峰相一致。

## 2.2 RS 表征

图 2 为 GO 与 RGO/M3 的 RS 谱, 从图中可以看出, RGO/M3 的 G 峰位置与 GO 相比, 其更接近于天然石墨的 G 峰(1580 cm<sup>-1</sup>), 说明 sp<sup>2</sup> 杂化碳结构被部分修复; RGO/M3 与 GO 的 D 峰位置相同, 且二者的 D 峰与 G 峰的强度比值也相近, 说明 RGO/M3 并未恢复到石墨结构, 仍具有石墨烯的碳结构特性<sup>[23]</sup>。

## 2.3 XPS 表征

图 3 为 RGO/M3 复合材料的 XPS 图谱, 插图为 634~660 eV 间的局部放大图, 从插图可以清楚看到, 在 642.4 eV 附近出现峰的位置与文献[18]报道的 MnO<sub>2</sub> 峰的位置相吻合, 故实验制备的复合材料中的 Mn 的价态为+4 价, 生成的物质为 MnO<sub>2</sub>。

## 2.4 MnO<sub>2</sub> 含量测定

文献[22]所报道的 GO 中 C:O:H=4:2.95:2.5, 故本实验参与氧化还原反应的 GO 约为 0.5 mol, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 分别为 0.5、1、2 和 3 mol, 即 RGO/M1、RGO/M2、RGO/M3 和 RGO/M4 的反应物中, 氧化

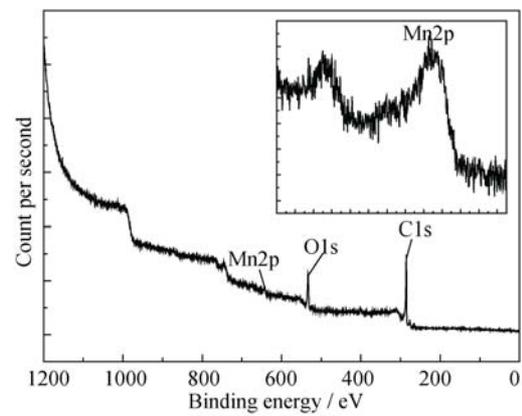


图 3 RGO/M3 复合材料的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of the RGO/M3 composite

物与还原物的摩尔比分别为 1:1、1:2、1:4 和 1:6。本实验利用文献[24]所报道的热解法测得 RGO/M1、RGO/M2、RGO/M3 和 RGO/M4 中 MnO<sub>2</sub> 的含量分别为 6.92%、7.17%、7.76% 和 6.87%。当 GO 与 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 的摩尔比达到 1:4 时, RGO/M3 中 MnO<sub>2</sub> 的含量达到最大值为 7.76%。继续增大 GO 与 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 的摩尔比至 1:6 时, RGO/M4 中 MnO<sub>2</sub> 的含量反而减小为 6.87%。这主要是由于 GO 的水分散液为胶体, 呈负电性, 当带有正电的 Mn<sup>2+</sup> 进入其溶液后, 会有“盐析效应”, 使得 GO 胶体发生絮凝。当 Mn<sup>2+</sup> 加入量较少时, 盐析效应不明显, GO 胶体絮凝不严重, Mn<sup>2+</sup> 可以比较均匀地分散到 GO 片层中, 进而在后续水热制备中 Mn<sup>2+</sup> 可以与 GO 表面氧化官能团发生氧化还原反应, 在 GO 片层上析出 MnO<sub>2</sub>。当 Mn<sup>2+</sup> 加入量过多时, GO 胶体絮凝严重, Mn<sup>2+</sup> 不能均匀地分散到 GO 片层中, 影响了二者的氧化还原反应, 故在 GO 片层上析出 MnO<sub>2</sub> 的含量会减少。

## 2.5 FTIR 表征

图 4 为 GO 与 RGO/M3 的傅里叶红外光谱图, 在

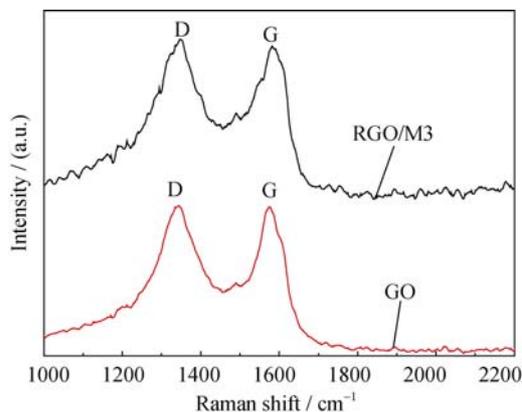


图 2 GO 与 RGO/M3 复合材料的 RS 谱

Fig. 2 Raman spectra of GO and RGO/M3 composite

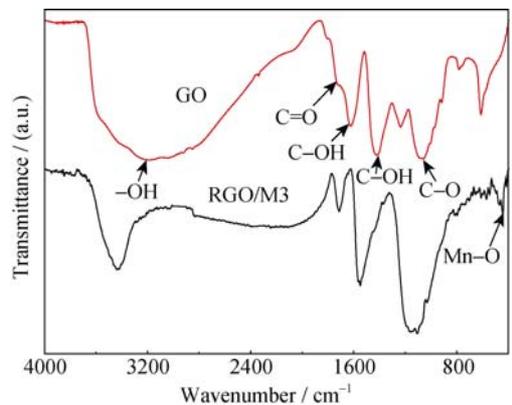


图 4 GO 与 RGO/M3 复合材料的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of the GO and RGO/M3 composite

波数  $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$  之间出现了的  $\text{Mn-O}$  振动峰, 与文献[25]报道的  $\text{MnO}_x$  纳米晶体材料在此区间出现的振动峰吻合, 说明本实验制备的  $\text{MnO}_2$  为非晶的无定型态。根据文献[22]报道, 在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $-\text{OH}$  特征峰, 而 GO 在  $1730\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C=O}$  振动峰、在  $1365$ 、 $1425$  和  $1615\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C-OH}$  中的  $\text{O-H}$  的振动峰和在  $1080\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C-O}$  振动峰只是部分消失或不同程度的保留, 说明 GO 未被全部还原。

## 2.6 FESEM 表征

图 5(a)、(b)和(c)为 RGO/M3 在不同放大倍数下的 FESEM 图片, 从图中可以看出, 通过水热反应得到的 RGO 保留了 GO 的褶皱片层结构, RGO 片层上形核生长成的  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒弥散分布, 而且直径在  $30\sim 60\text{ nm}$  之间, 这种纳米级的  $\text{MnO}_2$  的存在, 能够充分发挥  $\text{MnO}_2$  赝电容的优势, 且与 RGO 片层相结合, 利用了 RGO 的导电性, 进一步提升了赝电容。从图 5(d)中可以看出, RGO/M3 的主要元素分布含量情况为  $\text{C} > \text{O} > \text{Mn}$ , Mn 分布含量相对较少意味着生成的 RGO/M3 中  $\text{MnO}_2$  的含量也相对偏低。

## 2.7 样品形成机理

综合 XRD、RS、XPS、FTIR 和 FESEM 等结果, RGO/M 的形成机理如图 6 所示。最初, GO 分散在水中做无序运动而形成胶体。当适量的  $\text{Mn}^{2+}$  加入, 超声分散后,  $\text{Mn}^{2+}$  通过静电作用吸附到 GO 表面呈负电性的氧化官能团上; 然后, 进行水热反应, 当温度达到  $180^\circ\text{C}$  后,  $\text{Mn}^{2+}$  被 GO 氧化性官能团氧化为  $\text{MnO}_2$  团簇, 并沉积到 RGO 片层上, 而 GO 则从  $\text{Mn}^{2+}$  得到电子被部分还原; 最后,  $\text{MnO}_2$  团簇经过长大, 弥散分布在 RGO 片上, 从而形成 RGO/M 复合材料。

## 2.8 电化学性能

图 7 为纯 RGO 与不同比例 RGO/M 在  $10\text{ mV/s}$  扫描速率下的循环伏安曲线, 可以看出, 在  $0\sim 0.6\text{ V}$  之间, 纯 RGO 与不同比例 RGO/M 均具有明显的氧化还原峰, 主要是  $\text{MnO}_2$  以及 RGO 上保留的氧化官能团发生氧化还原反应所致[25]。

图 8 是纯 RGO 与不同比例 RGO/M 在  $1\text{ A/g}$  电流密度下的恒流放电曲线。按文献[26]方法计算比电容, RGO、RGO/M1、RGO/M2、RGO/M3 和 RGO/M4 的比电容分别为  $121$ 、 $158$ 、 $177$ 、 $277$  和  $204\text{ F/g}$ 。纯 RGO 的比电容仅有  $121\text{ F/g}$ , 而  $\text{MnO}_2$  含量最高的 RGO/M3 的比电容为  $277\text{ F/g}$  达到最大, 说明 RGO/M 中  $\text{MnO}_2$  的含量是影响比电容的主要因素。

图 9 为 RGO/M3 电极材料在不同扫描速率下的

循环伏安曲线。比电容按文献[26]方法计算, 扫描速率为  $5$ 、 $10$ 、 $20$  和  $50\text{ mV/s}$  时的比电容分别为  $273$ 、 $246$ 、 $222$  和  $173\text{ F/g}$ 。当扫描速率达到  $50\text{ mV/s}$  时, 比电容仍然能保持在  $173\text{ F/g}$ , 说明在高的扫描速率下, 也有相对较高的比电容。

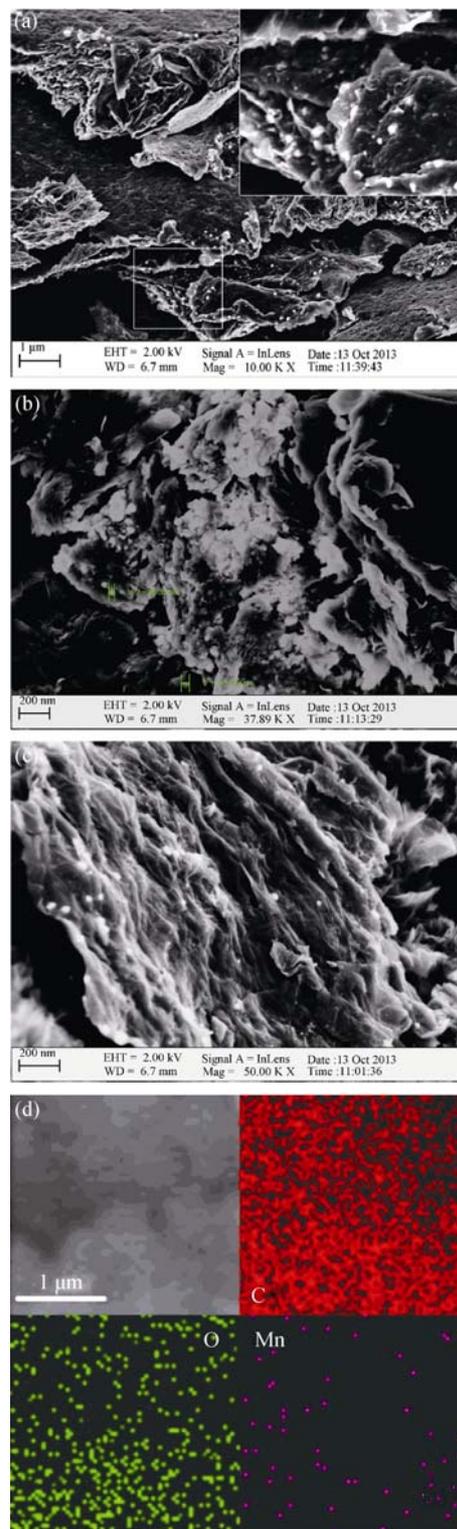


图 5 RGO/M3 的 FESEM 图(a)、(b)和(c)与 EDS 面扫图(d)  
Fig. 5 FESEM images (a-c), FSEM image and the corresponding EDS elemental mapping images (d)

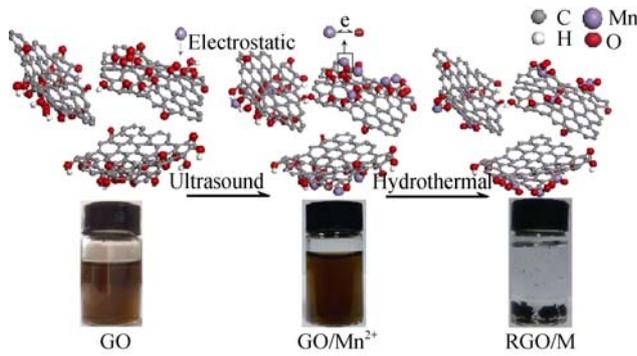


图 6 RGO/M 形成机理示意图  
Fig. 6 Schematic of the formation mechanism of RGO/M composites

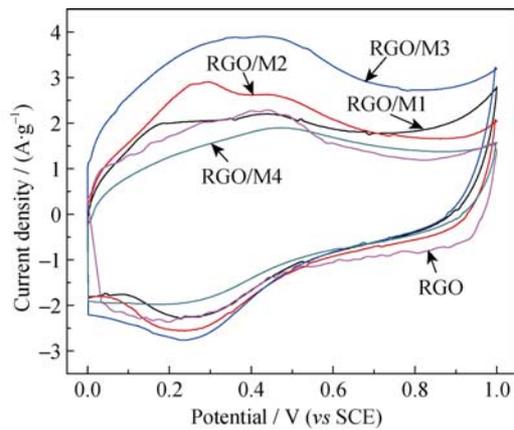


图 7 纯 RGO 与不同比例 RGO/M 的循环伏安曲线(10 mV/s)  
Fig. 7 Cyclic voltammograms of RGO/M and RGO with different molar ratios at a scan rate of 10 mV/s

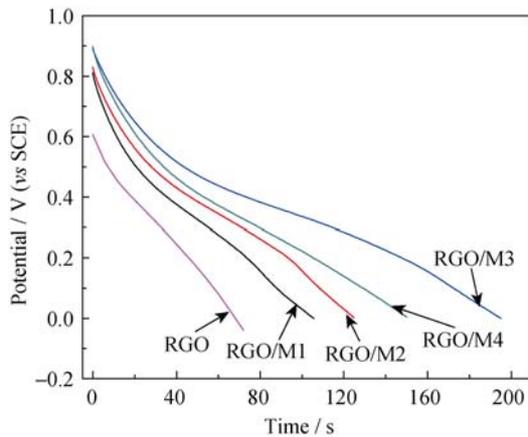


图 8 不同比例 RGO/M 的放电曲线(1 A/g)  
Fig. 8 Discharge curves (at 1 A/g) of RGO/M with different molar ratios

图 10 为 RGO/M3 的交流阻抗图。在低频区, 由约为 45°的斜线所表示的电解液离子扩散到电极时引起的 Warburg 阻抗可知, RGO/M3 具有优良的电容特性; 插图为高频区的局部放大图, 半圆直径表示电荷转移电阻, 而由阻抗曲线与横轴的交点可估算出接触电阻<sup>[27]</sup>, RGO/M3 的电荷转移电阻和接触

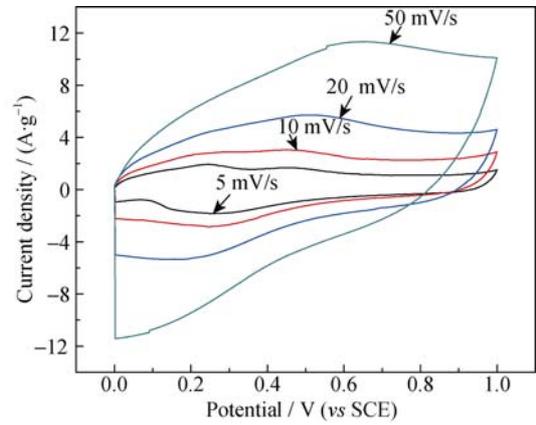


图 9 RGO/M3 在不同扫描速率下的循环伏安曲线  
Fig. 9 Cyclic voltammograms of RGO/M3 at various scan rates

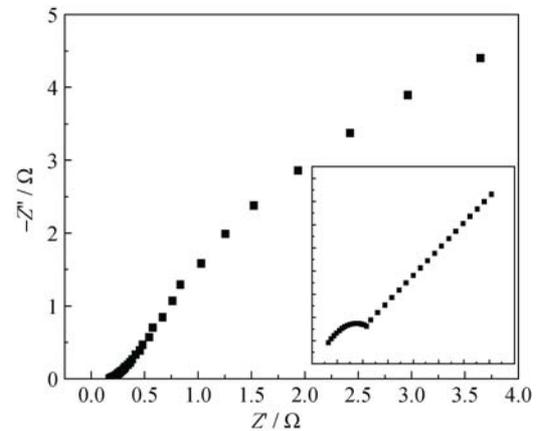


图 10 RGO/M3 的交流阻抗图  
Fig. 10 Nyquist plots of RGO/M3

电阻分别仅为 0.4 和 0.174 Ω。

图 11 是 RGO/M3 在 1 A/g 电流密度下的循环性能, 可以看到, 开始阶段比电容低于最大值, 是由于电极材料还未全部激活而参与反应, 之后比电容稳定, 经过 500 次循环后, 其比电容保持率高达 98%。

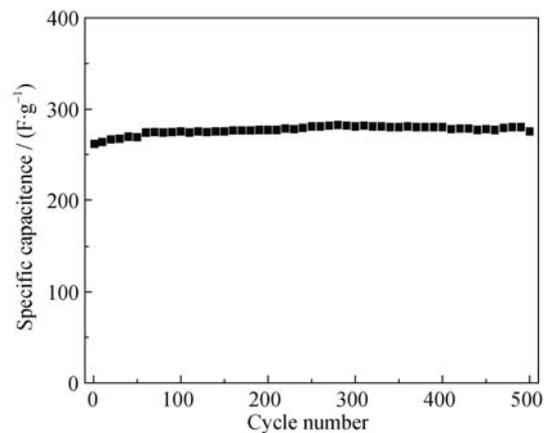


图 11 1 A/g 扫描速率下 RGO/M3 比电容的循环性能  
Fig. 11 Cycle performance of RGO/M3 at a scan rate of 1 A/g

### 3 结论

实验利用 GO 的氧化官能团的氧化性和二价锰盐的还原性, 采用水热法一步合成了 RGO/M 复合电极材料。对材料的结构表征显示, 所得 RGO 呈现褶皱的片层结构, 在其片层间夹杂弥散的无定形  $\text{MnO}_2$ , 其粒径约 30~60 nm。这可以归结于  $\text{Mn}^{2+}$  的适量加入未产生明显的“盐析效应”, 在早期均匀吸附于带负电的 GO 氧化官能团上, 而后被氧化为  $\text{MnO}_2$  并在 GO 表面析出, 由于 GO 氧化官能团及氧化性有限, 所得  $\text{MnO}_2$  小而弥散, 保留了较高的电化活性。电化学性能测试显示, 当比例为 RGO/M3 时, 在 1 A/g 电流密度下, 比电容达到了 277 F/g, 经过 500 次恒流充放电循环测试后, 其电容的保持率达到了 98%。此外, 在扫描速率达到 50 mV/s 时, 比电容仍然能保持较高的 173 F/g。这一结果主要得益于  $\text{MnO}_2$  与保留氧化官能团的 RGO 的赝电容以及 RGO 的导电性的共同作用。此简单工艺方案为超级电容器用石墨烯/金属氧化物复合电极材料的制备提供了一条途径。

### 参考文献:

- [1] CONWAY B E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138(6)**: 1539–1548.
- [2] JIANG Q, QU M Z, ZHANG B L, *et al.* Progress of research on electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17(4)**: 649–656.
- [3] LEE J W, HALL A S, KIM J D, *et al.* A facile and template-free hydrothermal synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability. *Chem. Mater.*, 2012, **24(6)**: 1158–1164.
- [4] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *J. Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41(2)**: 797–828.
- [5] XIAO X Z, YI Q F. Synthesis and electrochemical capacity of  $\text{MnO}_2$ /SMWCNT/PANI ternary composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(8)**: 825–830.
- [6] YU G, HU L, VOSGUERITCHIAN M, *et al.* Solution-processed graphene/ $\text{MnO}_2$  nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Lett.*, 2011, **11(7)**: 2905–2911.
- [7] FENG Y Q, TANG F L, LANG J W, *et al.* Facile approach to preparation of nitrogen-doped graphene and its supercapacitive performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(6)**: 677–682.
- [8] MAO L, ZHANG K, CHAN H S O, *et al.* Nanostructured  $\text{MnO}_2$ /graphene composites for supercapacitor electrodes: the effect of morphology, crystallinity and composition. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(5)**: 1845–1851.
- [9] WEI W, CUI X, CHEN W, *et al.* Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40(3)**: 1697–1721.
- [10] ZHANG L L, WEI T, WANG W, *et al.* Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **123(1)**: 260–267.
- [11] XIA H, WANG Y, LIN J, *et al.* Hydrothermal synthesis of  $\text{MnO}_2$ /CNT nanocomposite with a CNT core/porous  $\text{MnO}_2$  sheath hierarchy architecture for supercapacitors. *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, **7(1)**: 1–10.
- [12] WU Z S, REN W, WANG D W, *et al.* High-energy  $\text{MnO}_2$  nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, **4(10)**: 5835–5842.
- [13] QIAN Y, LU S, GAO F. Preparation of  $\text{MnO}_2$ /graphene composite as electrode material for supercapacitors. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46(10)**: 3517–3522.
- [14] LOH K P, BAO Q, ANG P K, *et al.* The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(12)**: 2277–2289.
- [15] GEIM A K. Graphene: status and prospects. *Science*, 2009, **324(5934)**: 1530–1534.
- [16] YUAN X Y. Progress in preparation of graphene. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(6)**: 561–570.
- [17] WANG L L, XING R G, ZHANG B W, *et al.* Preparation and electrochemical properties of functionalized graphene/polyaniline composite electrode materials. *Acta Phys-Chim. Sin.*, 2014, **30(9)**: 1659–1666.
- [18] ZHAO X, ZHANG L, MURALI S, *et al.* Incorporation of manganese dioxide within ultraporous activated graphene for high-performance electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2012, **6(6)**: 5404–5412.
- [19] LI Z, WANG J, LIU S, *et al.* Synthesis of hydrothermally reduced graphene/ $\text{MnO}_2$  composites and their electrochemical properties as supercapacitors. *J. Power Sources*, 2011, **196(19)**: 8160–8165.
- [20] LEE J W, HALL A S, Kim J D, *et al.* A facile and template-free hydrothermal synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability. *Chem. Mater.*, 2012, **24(6)**: 1158–1164.
- [21] LI L, HE Y Q, CHU X F, *et al.* Hydrothermal synthesis of partially reduced graphene oxide- $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$  nanocomposites as supercapacitors. *Acta Phys-Chim. Sin.*, 2013, **29(8)**: 1681–1690.
- [22] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, *et al.* Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.*, 1999, **11(3)**: 771–778.
- [23] MALARD L M, PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, *et al.* Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 2009, **473(5)**: 51–87.
- [24] LI Z P, MI Y J, LIU X H, *et al.* Flexible graphene/ $\text{MnO}_2$  composite papers for supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(38)**: 14706–14711.
- [25] DEVARAJ S, MUNICHANDRAIAH N. Effect of crystallographic structure of  $\text{MnO}_2$  on its electrochemical capacitance properties. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(11)**: 4406–4417.
- [26] STOLLER M D, RUOFF R S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3(9)**: 1294–1301.
- [27] ZHANG K, ZHANG L L, ZHAO X, *et al.* Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chem. Mater.*, 2010, **22(4)**: 1392–1401.