

# Preparation of Trimanganese Tetraoxide/Three Dimensional Porous Graphene Composites

Yiwei You, Junqin Zheng, Zhe Feng, Zefeng Lin, Zhenyuan Gao, Fei Song, Qian Feng\*

College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

Email: \*fengqian@fjnu.edu.cn

Received: Apr. 7<sup>th</sup>, 2018; accepted: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2018; published: Apr. 30<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Graphene is a two-dimensional nanomaterials composed of carbon atoms with  $sp^2$  hybridized orbitals, which has attracted a lot of interest due to its many excellent properties. In this paper, we used improved Hummers method to prepare graphene oxide (GO), and use polystyrene (PS) as a template to obtain three dimensional porous graphene network (3D-PG). The average micropore size of the porous graphene is around 200 - 300 nm. This kind of porous graphene network reduces graphene's unique stacking and self-agglomeration, and also helps to adsorb oxide nanoparticles. The  $Mn_3O_4$ /3D-PG composite was prepared by soaking the porous graphene film in  $KMnO_4$  solution and then a hydrothermal reduction. The experimental results show that the morphology of the composites is greatly influenced by the hydrothermal condition. When the hydrothermal temperature is  $180^\circ C$  and the hydrothermal time is 20 minutes, the surface of 3D-PG network is coated by homogeneous  $Mn_3O_4$  nanoparticles.  $Mn_3O_4$ /3D-PG composites with the unique 3D hole structure of PG not only contributes to the high loading of  $Mn_3O_4$  nanoparticles, but also the increasing of the specific surface area of the composite, which is expected to be as a new generation of lithium ion battery cathode materials.

## Keywords

Graphene,  $Mn_3O_4$  Nanomaterials, Polystyrene (PS), Three-Dimensional Pore Structure

## $Mn_3O_4$ /三维多孔石墨烯复合材料的制备

游逸玮, 郑君钦, 冯哲, 林泽锋, 高振媛, 宋飞, 冯倩\*

福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州

Email: \*fengqian@fjnu.edu.cn

\*通讯作者。

文章引用: 游逸玮, 郑君钦, 冯哲, 林泽锋, 高振媛, 宋飞, 冯倩.  $Mn_3O_4$ /三维多孔石墨烯复合材料的制备[J]. 应用物理, 2018, 8(4): 185-192. DOI: 10.12677/app.2018.84023

收稿日期: 2018年4月7日; 录用日期: 2018年4月23日; 发布日期: 2018年4月30日

## 摘要

石墨烯是碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道组成的二维纳米材料, 由于其具有许多优异的性能而引起人们的极大研究兴趣。本文使用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(GO), 并利用聚苯乙烯(PS)为牺牲模板, 获得三维多孔石墨烯(3D-PG)。该多孔石墨烯的平均微型孔洞为200~300 nm左右, 这种微孔洞结构减少了石墨烯特有的堆叠与自团聚特性, 也有助于吸附氧化物纳米颗粒。当把这种多孔石墨烯薄膜浸泡在 $KMnO_4$ 溶液中, 再通过水热法制备得到 $Mn_3O_4$ /石墨烯复合材料。实验发现, 复合材料的形貌与水热时间有很大关系, 当水热温度为180℃, 水热时间为20分钟时,  $Mn_3O_4$ 呈均匀的纳米颗粒, 匀和地涂布在孔洞表面。 $Mn_3O_4$ /三维多孔石墨烯复合材料具有的独特三维孔洞结构, 既能高负载 $Mn_3O_4$ 纳米材料, 又有助于提高复合材料的比表面积, 有望称为新一代的锂离子电池的负极材料。

## 关键词

石墨烯,  $Mn_3O_4$ 纳米材料, 聚苯乙烯(PS), 三维孔洞结构

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

石墨烯目前是世界上最新也是最坚硬的纳米材料, 具有非同寻常的导电性能、极好的导热性能和透光性, 无论是在理论还是实验研究方都已展示出了重大的科学意义和潜在应用价值。然而, 由于石墨烯纳米片之间存在范德瓦尔斯相互作用力[1], 导致化学法衍生出的二维石墨烯容易团聚并且自堆叠, 从而降低其比表面积及其它的优良性质, 因此, 三维多孔结构石墨烯引起了人们的相当大的研究兴趣。最近, Li 等人利用金属离子交换树脂作为碳前体的一种新的单步离子交换/活化组合方法, 制备了一种高表面积和三维分层多孔石墨烯网络[2]。Wu 提出了一种基于三维石墨烯基框架(3D-GFs)的分层宏观和中孔结构, 相互连通的大孔隙是由热合成的三维石墨烯气凝胶(GAs)衍生而来的, 而介孔是由在石墨烯表面均匀生长的二氧化硅网络生成的[3]。Ren 等人采用热液自组装工艺和原位碳热反应制备了具有大小均匀和孔径可调的新型三维分层多孔石墨烯气凝胶[4]。利用这些不同方法制备的三维多孔石墨烯(PG), 石墨烯片交联地组装并且表现出连续互连的多孔网络, 拥有大比表面积和高导电率[5]。但是, 不管是利用化学剥离法或者气相沉积法制备高产率的三维多孔结构的石墨烯仍然具有挑战性。

多孔石墨烯作为一种优异的基体能与许多纳米材料形成复合物, 如 Si 基, 锡纳米粒子, 过渡金属类纳米粒子等, 在水处理[3] [6]、催化剂[7] [8]、锂离子电池[9] [10] [11] [12]和超级电容[13] [14] [15] [16]等方面均有广泛的应用。Su 等通过制造二维纳米结构来提高锂存储中金属氧化物的电化学性能, 成功制备得到的二维碳涂层石墨烯/金属氧化物纳米薄片(G@MO@C)继承了石墨烯的优点, 提高了锂离子电池的性能[11]。Wang 等人以石墨烯/镍钴矿纳米复合材料(GNCC)为正极, 商业活性炭(AC)为负极, 成功制备了一种具有高性能的电化学超级电容器(单位平面电极的质量负载量为  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [15]。由于锰化合物具有储量丰富、环境友好和纳米形貌多样化等特点, 已受到相关研究机构和企业的高度关注。Truong 在

150℃对  $\text{KMnO}_4$  溶液水热,反应 2 分钟可得到玫瑰状的  $\text{MnO}_2$ ,反应时间为 15 分钟时出现  $\text{MnO}_2$  纳米线,反应进行到 30 分钟时,产物则呈现出直径约为 100 nm 的纯  $\text{MnO}_2$  纳米线[17]。Zhao 在 160℃水热条件下获得水钠锰矿型二氧化锰纳米花,该纳米花状二氧化锰属于三维纳米晶,由多个次级的单体结构组装而成[18]。Ashoka 则在 120℃~160℃的水热环境下利用环六亚甲基四胺(HMT)对  $\text{KMnO}_4$  还原而得到对八面体形态的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米粒子[19]。尽管锰化合物纳米材料成本低,理论比电容量大而被认为是超级电容器、锂离子电池的优良电极材料,但其导电性差,结构稳定性差的缺点限制了其实际的生产应用。将这些纳米金属氧化物与石墨烯通过适当方法复合,能改善这两种材料单独使用时的缺点,形成稳定的空间网络,增强材料的电子传输能力,充分发挥石墨烯与纳米金属氧化物之间的协同效应[20] [21]。Paek 将  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒组装到石墨烯纳米片上,制备得到复合材料,所获得的  $\text{SnO}_2/\text{GNS}$  的可逆转容量为 810 mAh/g,与  $\text{SnO}_2$  纳米管相比,其循环性能大大提高[22]。Cheng 提出了一种基于石墨烯/ $\text{MnO}_2$ /CNTs 纳米复合材料制备导电、高柔性的薄膜超级电容电极的新方法,石墨烯、碳纳米管和  $\text{MnO}_2$  的协同作用能提供优异的力学性能[23]。与其他过渡金属氧化物一样,石墨烯/纳米金属氧化物复合材料由于体积变化所引起的快速容量衰减等问题限制了实际的生产应用[24],许多研究者发现石墨烯的多孔化可增加复合材料的比表面积从而有效克服由于体积效应所引起一系列问题,故将石墨烯/纳米金属氧化物复合材料改进成多孔结构具有显著的意义。

本文利用聚苯乙烯(PS)为牺牲模板,首次获得  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /三维多孔石墨烯复合材料。该多孔石墨烯的平均微型孔洞为 200~300 nm 左右,这种微孔洞结构减少了石墨烯特有的堆叠与自团聚特性,而且有助于吸附氧化物纳米颗粒。实验发现,均匀且高负载在多孔石墨烯上的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米活性材料的形貌与水热条件有很大关系,制备的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /三维多孔石墨烯复合材料由于具有独特三维孔洞结构,能够充分发挥石墨烯和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米活性材料的协同效应,在水处理、电极、传感器、催化剂、生物标志物、微电子、储能等相关的微/纳米级设备上可能有极大的应用价值。

## 2. 实验

### 2.1. 氧化石墨烯 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯。分别称量 8 g 天然鳞片石墨、8 g 硝酸钠( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ )并加入 384 mL 浓硫酸中-10℃下静置一晚后,将所得溶液倒入三颈瓶中,将称取的 48 g 高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$  在-10℃的条件下缓慢加入已获溶液中,同时不断搅拌,整个过程约 2 小时。将得到的混合液置于 0℃下保持一个小时,然后升温至 35℃保持 12 小时。再将溶液降至 0℃,往溶液中滴加 320 mL 的去离子水,再滴入 1.8 L 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液( $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 4:5$ ),保持 0℃ 24 小时。将所得溶液通过多次洗涤离心而确定 pH 值为中性,冷冻干燥后即得氧化石墨烯。

### 2.2. 聚苯乙烯 PS 的制备

将一定量的聚乙烯吡咯酮溶于 30 mL 去离子水中,将所得溶液倒入三颈瓶中,待溶解后加入苯乙烯和过硫酸铵,在氩气氛下升温至 70℃后磁力搅拌 8 小时,使其充分反应。将所得溶液用甲醇离心洗涤,洗涤干净后在 45℃的条件下加入浓硝酸和硫酸反应 12 小时,再次离心洗涤后溶于 50 mL 的氢氧化钠(2 mol/L)。往所得溶液中加入 2.0 g 连二亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ),在 75℃的水浴反应 4 小时,再次离心洗涤即得到聚苯乙烯。

### 2.3. $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /三维多孔石墨烯复合材料的制备

12.5 mg 的氧化石墨烯和 10 mg 的聚苯乙烯分别溶于 10 ml 的去离子水中,通过超声搅拌等方法使其

溶解。将聚苯乙烯溶液缓慢滴入氧化石墨烯溶液中并充分搅拌，再通过真空抽滤，得到 PS/GO 薄膜。将得到的薄膜置于氩气氛围中 500℃退火以除去 PS 球，最终得到三维多孔石墨烯(3D-PG)。制备过程如图 1 所示。将制备好的多孔石墨烯薄膜浸入 KMnO<sub>4</sub> 溶液中，并利用高压釜在 180℃下分别水热 10 分钟、20 分钟、40 分钟和 60 分钟。再将混合液干燥，最终得到 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/三维多孔石墨烯复合材料。

3. 结果与讨论

由图 2(a)、图 2(b)给出的是在不同倍率下的聚苯乙烯 PS 球的 SEM 形貌。从图中可以看到 PS 呈现球

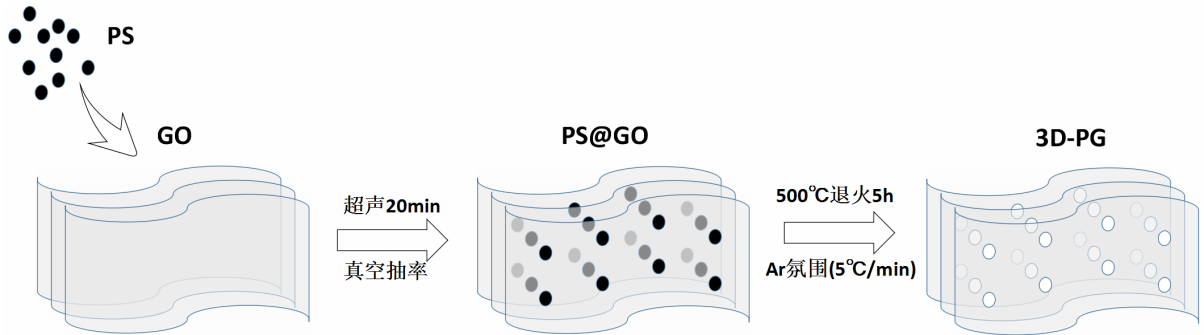


Figure 1. Three Dimensional Porous Graphene preparation process  
图 1. 三维多孔石墨烯 3D-PG 的制备过程

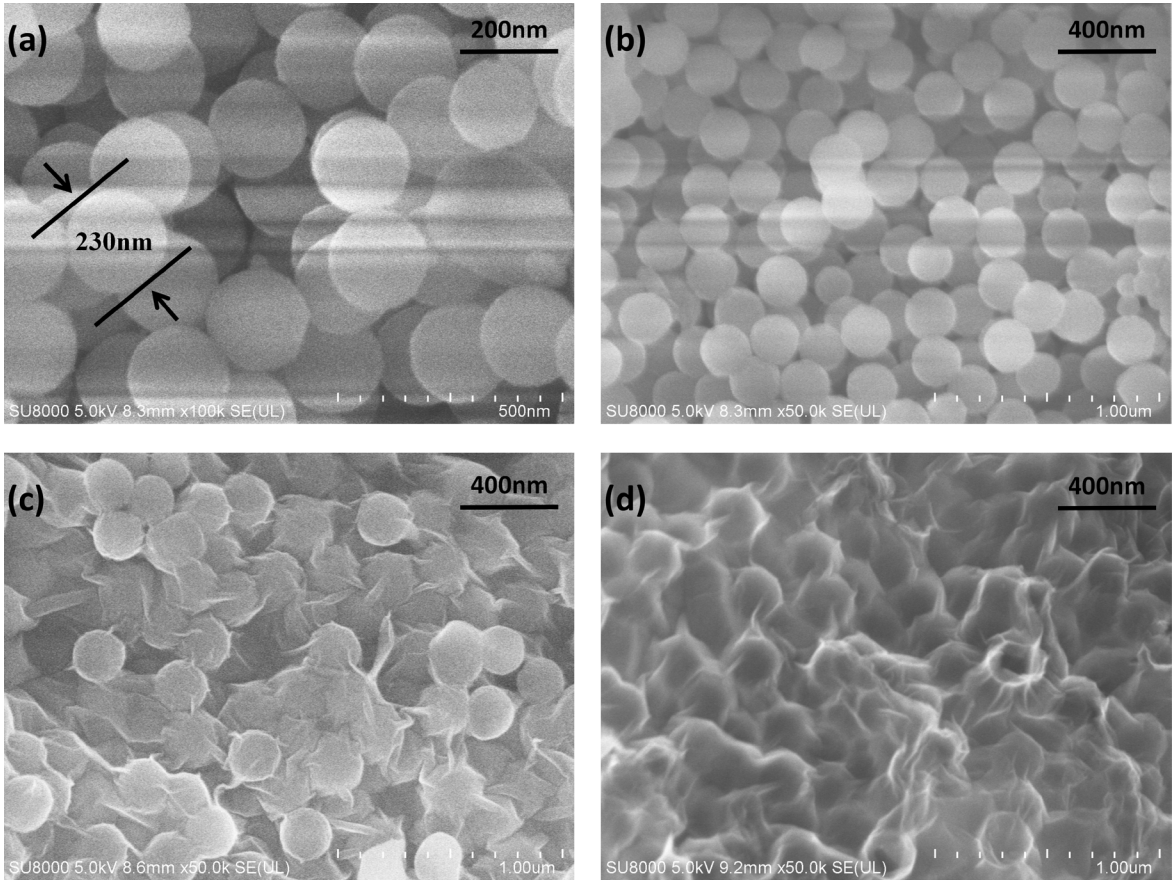


Figure 2. SEM images of different samples: (a) (b) PS; (c) PS/GO; (d) 3D-PG  
图 2. 不同样品的 SEM: (a) (b) PS; (c) PS/GO; (d) 3D-PG

形, 球体大小基本均匀, 平均直径在 200~300 nm 之间。图 2(c)给出了 PS/GO 的 SEM 形貌, 从图中可观察到, PS 球体被飘逸且皱褶的 GO 覆盖并包裹, 这主要是由于强相互作用存在。本实验所用到的 GO 是通过改进的 Hummers 方法合成并通过超声分散在水中, 由此引入了官能团如羟基(-OH)和羧基(-COOH), 因此制备的 GO 悬浮液带负电, 而 PS 球体带正电, 两种成分之间的静电相互作用促进了 PS 球在 GO 中均匀的分布[1]。利用聚苯乙烯的熔点为 240℃, 在 280℃会降解这一特殊性质, 我们对 PS/GO 进行 500℃高温退火, 使得聚苯乙烯高温降解, 且由于氧化石墨烯的还原温度在 300℃左右[25], 故在该退火温度下也将使得氧化石墨烯大部分被还原成石墨烯, 从而可得到多孔石墨烯结构。图 2(d)给出的是对 PS/GO 进行 500℃高温退火后的样品。从图中可以看出, 退火后的样品具有三维的连通孔洞结构, 没有残余的 PS 球存在。获得的三维多孔石墨烯(3D-PG)的孔洞大小与 PS 的平均尺寸基本一致, 直径在 200~300 nm 之间, 3D-PG 的三维石墨烯网络既能高负载纳米金属氧化物颗粒, 有助于提高复合材料的比表面积, 还可以有效减少片层间的接触电阻[26]。

根据文献[17] [18] [19]研究,  $\text{KMnO}_4$  溶液在不同的水热条件下可以生成不同形貌及价态锰纳米化合物。我们将三维多孔石墨烯薄膜浸泡在  $\text{KMnO}_4$  溶液中, 再置于高压釜中通过水热方法在多孔石墨烯上原位生长锰纳米化合物/三维多孔石墨烯复合材料。首先, 我们讨论三维多孔石墨烯 3D-PG 与  $\text{KMnO}_4$  在 180℃的水热条件下反应 20 分钟得到的纳米复合材料的微观形貌表征。为了研究复合材料的化学成分及相结构, 采用 X 射线衍射(XRD)对样品进行分析。图 3 给出了在该条件下所制备得到的复合材料的 XRD 的衍射峰。从图中可以看出, XRD 的衍射峰宽泛且弱, 说明该样品的制备出的纳米颗粒很细, 而且结晶性相对较差[27]。我们还可以看到, 在 24°附近的具有相对高的强度的宽峰, 对应于与石墨烯的(002)衍射峰; 在 43°附近的具有相对低的强度的宽峰, 对应于石墨烯的(100)面; 而在衍射峰的位置  $2\theta$  为 32.41°, 36.04°, 44.37°, 58.89°, 60.02°, 64.68°处可以观察到六个相对较弱的衍射峰, 分别对应  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS No:18-0803)的(103)、(211)、(220)、(312)、(224)、(314)晶面。由此我们可以确定在  $\text{KMnO}_4$  在 180℃的水热条件下所制备得到的锰纳米化合物为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。尽管制备的复合材料  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /三维多孔石墨烯(3D-PG)的结晶度比较低, 但在实际应用中, 结晶程度低有利于电解液渗入材料内部, 提高材料的利用率, 从而提高材料的电化学性能[28]。

图 4(a)、图 4(b)分别给出了在不同放大倍数下的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /3D-PG 的 SEM 图。从图 4 可明显看出, 3D-PG

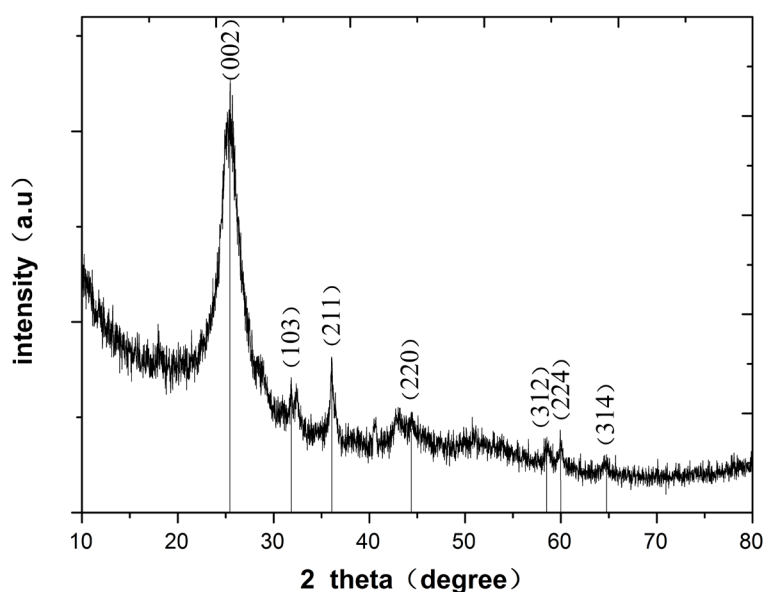
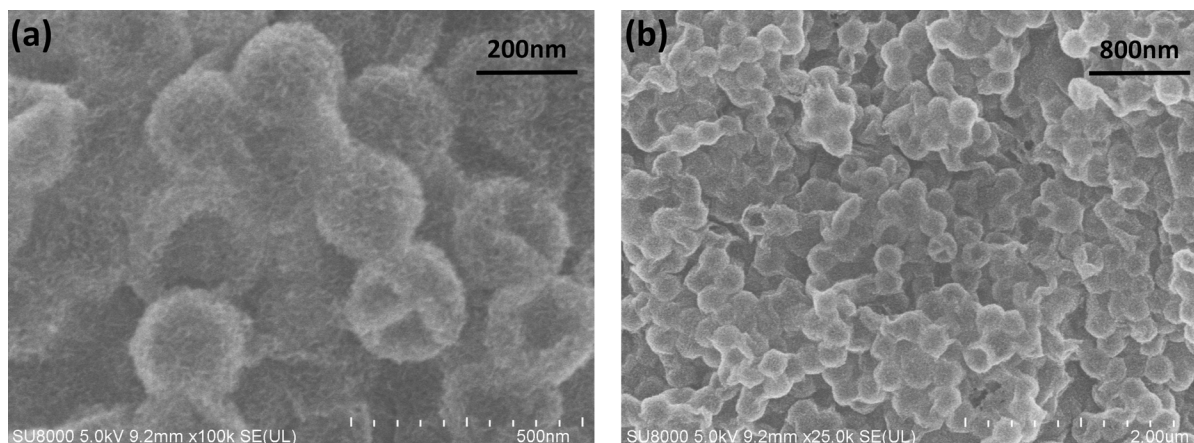


Figure 3. XRD pattern of the as-obtained  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /3D-PG sample

图 3. 所获得的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /三维多孔石墨烯样品 XRD 图

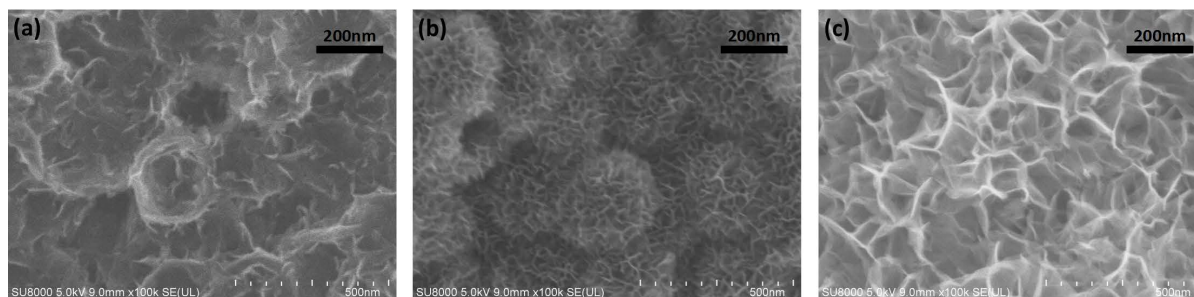
与  $\text{KMnO}_4$  在  $180^\circ\text{C}$  下保持 20 min 后,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料保持了三维孔洞结构,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒均匀的负载到 3D-PG 形成  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料, 且  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒大小约为 20~50 nm。  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料很好的保持了三维多孔石墨烯的孔洞结构, 这种结构不但拥有大比表面积和高导电率[5], 而且减少了石墨烯特有的堆叠与自团聚特性, 有助于吸附  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。将  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与多孔石墨烯掺杂, 得到的  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料具有高负载、颗粒大小均一性好、均匀分布等特点, 能够改善这两种材料单独使用时的缺点, 形成稳定的空间网络, 增强材料的电子传输能力, 充分发挥多孔石墨烯与  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒之间的协同效应[20] [21]。

为了进一步研究水热时间与  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料形貌的关系, 我们改变水热时间, 做了相关实验并对结果进行了分析。图 5(a)~图 5(c)分别给出了在  $180^\circ\text{C}$  下水热时间分别为 10 分钟、40 分钟、60 分钟所生成  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  的 SEM 图。将多孔石墨烯和高锰酸钾混合液在高压釜中密封保持 10 分钟后所得到复合材料的 SEM, 如图 5(a)所示。将图 5(a)与图 4 所示的水热时间为 20 分钟得到的样品进行对比, 可以发现在 3D-PG 的表面附着着极少量的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 这说明如果水热时间太短, 大部分  $\text{KMnO}_4$  溶液还未被水热还原成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 而且反应后所得溶液为紫色, 也说明由于水热时间过短, 溶液中存在大量  $\text{MnO}_4^-$  呈紫色。随着反应时间的增长, 反应后所得溶液的紫色逐渐减少, 表明大部分  $\text{MnO}_4^-$  离子被还原成固体  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。水热时间不断增加, 所产生的纳米结构形貌逐渐发生了改变。当反应进行到 40 分钟时, 得到的石墨烯复合材料的 SEM 如图 5(b)所示, 球状轮廓隐约可见, 纳米颗粒转变成由纳米薄片自由交叉所构成的纳米微花结构, 纳米颗粒转变成由几十个纳米薄片自由交叉所构成的纳米微花结构, 纳米薄片的厚度约为 5~10 nm。当我们将水热时间调整为 60 分钟所生成的石墨烯复合材料的 SEM 如图 5(c)所



**Figure 4.** (a)~(b) The typical SEM images of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  with different magnification

**图 4.** (a)~(b)  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  在不同放大倍率下的典型 SEM 图



**Figure 5.** SEM images of the autoclave was sealed and maintained times of (a) 10 min; (b) 40 min; (c) 60 min at  $180^\circ\text{C}$

**图 5.** 在  $180^\circ\text{C}$  下, 不同水热反应时间对应 SEM 图: (a) 10 分钟; (b) 40 分钟; (c) 60 分钟

示, 此时纳米微花结构已转变成由纳米薄片自由交叉所形成的纳米网状结构。为了确定复合材料的化学成分及锰的价态, 我们分别测试了在不同水热时间下(40 分钟, 60 分钟)的两个样品的 XRD 图(不显示), 得到的 XRD 的衍射峰类似于图 3, 这说明改变水热时间, 得到的锰纳米材料成分还是  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。总之, 实验表明  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料的形貌可以通过水热时间来调控: 当水热时间较短时,  $\text{KMnO}_4$  溶液还原不完全, 仅生成少量  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒; 当水热时间为 20 分钟时, 大量  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒形貌均匀负载在多孔石墨烯上; 而继续延长水热时间(40 分钟)在多孔石墨烯上形成非常有趣的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米花。

#### 4. 结论

将聚苯乙烯作为牺牲模版, 可以制备出三维多孔石墨烯。在三维多孔石墨烯的基础上, 采用一种简单的水热路线合成了  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料。三维的花状空心结构, 其尺寸为几百纳米, 由直径为 200~300 nm 的纳米球与纳米片组成。实验结果表明  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料的形貌可以通过水热时间来调控。 $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料具有的独特三维孔洞结构, 既能高负载  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米材料, 又有助于提高复合材料的比表面积。我们下一步的工作, 计划将不同微观形貌的  $\text{Mn}_3\text{O}_4/3\text{D-PG}$  复合材料应用于锂离子电池的负极材料, 以期提高获得高性能的锂离子电池电极材料。

#### 基金项目

福建师范大学 2017 年省级大学生创新训练计划项目资助, 项目编号为 201710394055。

#### 参考文献

- [1] Guo, W.H., Liu, T.J., Yoo, P.J., *et al.* (2015) Free-Standing Porous Manganese Dioxide/Graphene Composite Films for High Performance Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **437**, 304-310. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.060>
- [2] Li, Y.Y., Li, Z.S., Pei, K.S., *et al.* (2013) Simultaneous Formation of Ultrahigh Surface Area and Three-Dimensional Hierarchical Porous Graphene-Like Networks for Fast and Highly Stable Supercapacitors. *Advanced Materials*, **25**, 2474-2480. <https://doi.org/10.1002/adma.201205332>
- [3] Wu, Z.S., Sun, Y., Tan, Y.Z., *et al.* (2012) Three-Dimensional Graphene-Based Macro- and Mesoporous Frameworks for High-Performance Electrochemical Capacitive Energy Storage. *JACS*, **134**, 19532-19535. <https://doi.org/10.1021/ja308676h>
- [4] Ren, L., Hui, K.N., Hui, K.S., *et al.* (2015) 3D Hierarchical Porous Graphene Aerogel with Tunable Meso-Pores on Graphene Nanosheets for Highperformance Energy Storage. *Scientific Reports*, **5**, 14229-14239. <https://doi.org/10.1038/srep14229>
- [5] Xu, Y., Sheng, K., Li, C. *et al.* (2010) Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano*, **4**, 4324-4330. <https://doi.org/10.1021/nn101187z>
- [6] Upadhyay, R.K., Soinb, N., Roy, S.S., *et al.* (2014) Role of Graphene/Metal Oxide Composites as Photocatalysts, Adsorbents and Disinfectants in Water Treatment: A Review. *The Royal Society of Chemistry*, **4**, 3823-3851.
- [7] Chen, X.M., Wu, G.H., Chen, J.M., *et al.* (2011) Synthesis of "Clean" and Well-Dispersive Pd Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Property on Graphene Oxide. *JACS*, **133**, 3693-3695. <https://doi.org/10.1021/ja110313d>
- [8] Zhang, S., Shao, Y.Y., Liao, H.G., *et al.* (2011) Graphene Decorated with PtAu Alloy Nanoparticles: Facile Synthesis and Promising Application for Formic Acid Oxidation. *Chemistry of Materials*, **23**, 1079-1081. <https://doi.org/10.1021/cm101568z>
- [9] Wang, D.H., Choi, D.W., Li, J., *et al.* (2009) Self-Assembled  $\text{TiO}_2$ -Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion, *ACS Nano*, **3**, 907-914. <https://doi.org/10.1021/nn900150y>
- [10] Wang, D.G., Kou, R., Choi, D.W., *et al.* (2010) Ternary Self-Assembly of Ordered Metal Oxide-Graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano*, **4**, 1587-1595. <https://doi.org/10.1021/nn901819n>
- [11] Su, Y.Z., Li, S., Wu, D.Q., *et al.* (2012) Two-Dimensional Carbon-Coated Graphene/Metal Oxide Hybrids for Enhanced Lithium Storage. *ACS Nano*, **6**, 8349-8356. <https://doi.org/10.1021/nn303091t>
- [12] He, C.N., Wu, S., Zhao, N.Q., *et al.* (2013) Carbon-Encapsulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles as a High-Rate Lithium Ion Battery Anode Material. *ACS Nano*, **7**, 4459-4469. <https://doi.org/10.1021/nn401059h>

- [13] Dong, X.C., Xu, H., Wang, X.W., *et al.* (2012) 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection. *ACS Nano*, **6**, 3206-3213. <https://doi.org/10.1021/nn300097q>
- [14] Bose, S., Kuila, T., Mishra, A.K., *et al.* (2012) Carbon-Based Nanostructured Materials and Their Composites as Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 767-784. <https://doi.org/10.1039/C1JM14468E>
- [15] Wang, H.L., Chris, M.B., Li, Z., *et al.* (2012) Graphene-Nickel Cobaltite Nanocomposite Asymmetrical Supercapacitor with Commercial Level Mass Loading. *Nano Research*, **5**, 605-617. <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0246-x>
- [16] Trung, N.B., Tam, T.V., Dang, D.K., *et al.* (2015) Facile Synthesis of Three-Dimensional Graphene/Nickel Oxide Nanoparticles Composites for High Performance Supercapacitor Electrodes. *Chemical Engineering Journal*, **264**, 603-609. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.140>
- [17] Truong, T.T., Liu, Y.Z., Ren, Y., *et al.* (2012) Morphological and Crystalline Evolution of Nanostructured MnO<sub>2</sub> and Its Application in Lithium-Air Batteries. *ACS Nano*, **6**, 8067-8077. <https://doi.org/10.1021/nn302654p>
- [18] Zhao, S.Q., Liu, T.M., Hou, D.W., *et al.* (2015) Controlled Synthesis of Hierarchical Birnessite-Type MnO<sub>2</sub> Nanoflowers for Supercapacitor Applications. *Surface Science*, **356**, 259-265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.037>
- [19] Ashoka, S., Nagaraju, G. and Chandrappa, G.T. (2010) Reduction of KMnO<sub>4</sub> to Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via Hydrothermal Process. *Materials Letters*, **64**, 2538-2540. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.003>
- [20] Wang, J.G., Jin, D.D., Zhou, J.R., *et al.* (2016) Highly Flexible Graphene/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite Membrane as Advanced Anodes for Li-Ion Batteries. *ACS Nano*, **10**, 6227-6234. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b02319>
- [21] 杨小凡. 四氧化三锰纳米晶/石墨烯复合电极材料制备及其电化学性质[D]: [硕士学位论文]. 陕西: 陕西师范大学, 2016.
- [22] Peak, S.M., Yoo, E.J. and Honma, I. (2009) Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure. *Nano Letters*, **9**, 72-75. <https://doi.org/10.1021/nl802484w>
- [23] Cheng, Y.W., Lu, S.T., Zhang, H.B., *et al.* (2012) Synergistic Effects from Graphene and Carbon Nanotubes Enable Flexible and Robust Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *Nano Letters*, **12**, 4206-4211. <https://doi.org/10.1021/nl301804c>
- [24] Yue, J., Gu, X., Chen, L., *et al.* (2014) General Synthesis of Hollow MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO Nanospheres as Superior Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 17421-17426. <https://doi.org/10.1039/C4TA03924F>
- [25] Dolbin, A.V., Khlistyuck, M.V., Esel'son, V.B., *et al.* (2015) The Effect of the Thermal Reduction Temperature on the Structure and Sorption Capacity of Reduced Graphene Oxide Materials. *Applied Surface Science*, **361**, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.167>
- [26] Wu, C., Huang, X., Wang, G., *et al.* (2013) Highly Conductive Nanocomposites with Three-Dimensional, Compactly Interconnected Graphene Networks via a Self-Assembly Process. *Advanced Functional Materials*, **23**, 506-513. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201231>
- [27] Wang, H.Y., Wang, B.Y., Meng, J.K., *et al.* (2015) One-Step Synthesis of Co-Doped Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Graphene-Carbon Nanocomposites with Improved Lithium Storage Performances. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 1023-1030. <https://doi.org/10.1039/C4TA03144J>
- [28] 刘永欣, 唐佳勇, 王诗迪, 马晓华. 石墨烯/镍掺杂二氧化锰复合材料的电化学性能[J]. 电池, 2014, 44(5): 268-270.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)