Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 6, December 2016, 653-658
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1105

Article

수열합성법을 이용한 망간 나노와이어 제조 및 이의 전기화학적 특성 연구

홍석복 · 강온유 · 황성연* · 허영민,*** · 김정원† · 최봉길†**

강원대학교 화학공학과, *한국화학연구원, **SKC 첨단기술중앙연구소, ***서강대학교
(2016년 11월 14일 접수, 2016년 11월 20일 심사, 2016년 11월 21일 채택)

Synthesis of MnO_2 Nanowires by Hydrothermal Method and their Electrochemical Characteristics

Seok Bok Hong, On Yu Kang, Sung Yeon Hwang*, Young Min Heo,***, Jung Won Kim†, and Bong Gill Choi†**

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, South Korea
**Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 34114, Republic of Korea*
***SKC Advanced Technology R&D Center, Suwon, Gyeonggi-do 16338, Korea*
****Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul, Korea*
(Received November 14, 2016; Revised November 20, 2016; Accepted November 21, 2016)

초 록

본 연구에서는 1차원의 MnO_2 nanowire를 $KMnO_4$와 $MnSO_4$ 전구체 혼합물의 수열합성법(hydrothermal method)을 사용하여 제조할 수 있는 합성법을 개발하였다. 제조된 MnO_2 nanowire는 전기화학 반응 동안 전자와 이온전달을 용이하게 할 수 있는 넓은 비표면적과 기공구조를 나타내었다. MnO_2 nanowire의 미세구조 및 화학구조를 주사형 전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), 광전자분석기(XPS), X-ray 회절분석법(XRD), 비표면적분석장비(BET)를 사용하여 분석하였다. 본 MnO_2 nanowire 전극의 전기화학적 특성은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)과 정전류 충전-방전법(galvanostatic charge-discharge)을 사용하여 3상 전극 시스템(three-electrode system)에서 분석하였다. MnO_2 nanowire 전극은 높은 비정전용량(129 F/g), 고속 충방전(61% retention), 반 영구적인 수명특성(100%)을 나타내었다.

Abstract

In this work, we developed a synthetic method for preparing one-dimensional MnO_2 nanowires through a hydrothermal method using a mixture of $KMnO_4$ and $MnSO_4$ precursors. As-prepared MnO_2 nanowires had a high surface area and porous structure, which are beneficial to the fast electron and ion transfer during electrochemical reaction. The microstructure and chemical structure of MnO_2 nanowires were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, and Brunauer-Emmett-Teller measurements. The electrochemical properties of MnO_2 nanowire electrodes were also investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge with a three-electrode system. MnO_2 nanowire electrodes showed a high specific capacitance of 129 F/g, a high rate capability of 61% retention, and an excellent cycle life of 100% during 1000 cycles.

Keywords: *supercapacitor, MnO_2, nanowire structure, electrochemical performance*

1. 서 론

경제성장이 두드러지면서 화석연료의 소모에 따른 친환경적이고 지속가능한 에너지 저장 및 전환 시스템 개발에 관심이 집중되고 있다. 또한 전자기기 및 전기 자동차 수요가 급증함에 따라 배터리(batteries), 연료전지(fuel cells) 및 슈퍼커패시터(supercapacitors) 등의 상용화가 가능한 에너지 소자개발에 더욱 박차를 가하고 있다[1-5]. 배터리는 에너지 저장 시스템의 대표적인 물질이면서 에너지 저장 밀도가 굉장히 높은 반면에, 리튬 이온이 산화/환원 반응을 거치면서 화학반응을 함에 따라 전극끼리 맞닿거나 분리 막에 문제가 생기면 폭발의 위험성이 있다[6]. 연료전지(fuel cell) 같은 경우는 에너지 전환 시스템의 대표적인 분야로써 수소 및 산소 가스를 쓰기 때문에 폭발의 위험성과 부피가 너무 커서 에너지 시스템의 상용화로는 현재 한계점을 보이고 있다[7]. 슈퍼캐패시터는 배터리와는 달리 화학반응 없이 전극과 전해질 계면의 전하 전체를 물리적으로 축전하는 방법을 사용 하고 있어 높은 출력 밀도, 긴 수명 및 충/방전 시간 조절이 가능한 장점을 지니고 있다[8,9]. 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitors, EDLCs) 전극소재로는 전기이중층(electric double layer)

† Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of Chemical Engineering, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, South Korea
Tel: +82-33-570-6543, +82-33-570-6545
e-mail: jwemye@kangwon.ac.kr, bgchoi@kangwon.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

이 가능한 전기 전도성의 활성탄(activated carbon), 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(carbon nanotube) 등의 탄소계열의 물질이 많이 사용되고 있다[10-12]. 이러한 탄소계열의 전극소재들은 높은 출력밀도, 고속 충 · 방전, 반영구적 충 · 방전특성 등의 특성을 지니고 있다[13]. 하지만, 상대적으로 배터리보다 낮은 에너지 밀도를 가짐으로써 에너지 저장 시스템으로는 한계성이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 의사커패시터(pseudocapacitors)가 동시에 개발되고 있다[14,15]. 의사커패시터는 EDLC 보다 높은 비정전용량 및 에너지 밀도 특성을 나타내고 있다. 주로 표면에서의 Faradaic 산화/환원 반응이 가능한 전이금속 산화물과 전도성 고분자들이 전극 소재로 사용되고 있다. 대표적인 전도성 고분자 전극 소재로는 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아세틸렌(polyacethylene), 폴리아닐린(polyaniline) 및 폴리피롤(polypyrrole) 등이 집중적으로 연구되고 있다[16,17]. 그러나, 장시간의 충 · 방전 시 산화/환원 반응의 가역성이 떨어진다는 단점이 있다. 전이금속산화물 중에서는 RuO_2가 현재까지 가장 높은 비정전용량(1,000 F/g)을 보여주었다. 하지만, 다른 전극 재료들에 비해서 가격이 매우 비싸고 친환경적이지 못한 단점을 가지고 있다. 이외에도 V_2O_5, Fe_2O_3, NiO, ZnO, CO_3O_4, TiO_2, MnO_2와 같은 여러 전이금속산화물 전극 재료들이 계속 연구되고 있는데, 그중에서도 MnO_2는 값이 저렴하고 친환경적이면서 높은 이론용량(1,100 F/g) 특성을 지니고 있어 차세대 전극 소재로 각광받고 있다[18-21]. MnO_2 기반의 전극 개발 연구는 이론용량에 다가가기 위하여 넓은 비표면적과 기공구조를 가지는 구조체 제어기술에 집중되고 있다. 이에 nanorods, nanoflowers, nanowall, nanoflakes, nanobelt, nanowire, nanotube, nanosphere 등 다양한 형태의 MnO_2 구조체가 개발되고 있다[22-25]. 특히 1차원의 nanowire 형태는 높은 종횡비(aspect ratio) 특성으로 인해 넓은 비표면적과 기공구조를 지니며 전자 및 이온전달에 매우 용이한 구조이다[26]. 이러한 특성으로 인하여 MnO_2 nanowire 기반의 전극들을 이용하여 슈퍼커패시터의 성능 향상 연구가 진행 중에 있다. 이에 MnO_2 nanowire를 보다 쉽고 효과적으로 양산할 수 있는 합성법에 대한 연구개발이 시급한 상황이다.

본 연구에서는 균일한 결정상의 MnO_2 nanowire를 $MnSO_4$와 $KMnO_4$ 전구체 혼합물의 수열합성법(hydrothermal method)을 사용하여 제조할 수 있는 합성법을 개발하였다. 상기 제조된 MnO_2 nanowire 전극은 넓은 비표면적, 효과적이고 빠른 전자 및 이온전달, 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. MnO_2 nanowire의 구조는 주사형 전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), 비표면적분석장비(BET), 광전자분석기(XPS), X-ray 회절분석법(XRD) 분석을 사용하여 분석하였다. MnO_2 nanowire를 의사커패시터 전극활물질로 사용하여 수계 전해질 기반의 3 전극시스템(three-electrode system) 하에서 전기화학적 특성을 살펴보았다.

2. 실 험

2.1. 수열합성법을 이용한 MnO_2 nanowire 제조

초순수 증류수 30 mL 용매에 0.507 g의 potassium permanganate (Sigma Aldrich)와 0.218 g의 manganese sulfate (Sigma Aldrich)을 희석하고 40 ℃에서 1 h 교반하였다. 상기 희석된 혼합용액을 수열반응기(hydrothermal reactor)에 넣고 120 ℃에서 12 h 합성하였다. 수열합성의 장점으로는 압력, 온도, 시간 조절에 따라서 수 nm ~ 수 μm 입도 분포를 가질 수 있고, 반응속도 및 분산성이 좋아서 균일한 구조를 형성시킬 수 있다[27]. 합성이 끝난 후 수열반응기를 2 h 상온에서 냉각시켰다. 냉각시킨 혼합용액을 membrane filter (ADVANTEC)를 사용하여 초순수 증류수로 혼합용액의 불순물을 제거 및 세척하였다. 세척이 끝나면 powder 형태로 존재하며 100℃ 진공 하에서 24 h 건조하였다.

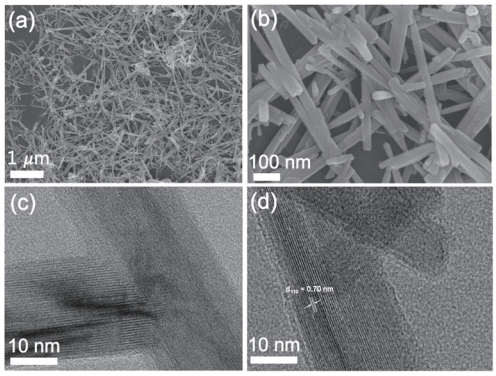


Figure 1. (a and b) Low and high magnification SEM images of MnO_2 nanowires. (c and d) high-resolution TEM images of MnO_2 nanowires.

2.2. 제조된 MnO_2 nanowire의 특성 평가

제조된 샘플의 표면 특성과 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope (SEM), Hitachi, S-4800)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy (TEM), JEOL Ltd., JEM-2100F)으로 분석하였고, 표면 화학구조를 분석하기 위하여 X선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Thermo MultiLab 2000)를 사용하였다. 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction (XRD), Bruker-D-5005)를 사용하였다. 샘플의 비표면적 및 기공구조를 관찰하기 위하여 비표면적분석장비(BET)를 사용하였다.

2.3. MnO_2 nanowire의 전기화학적 특성 평가

전기화학 분석을 위한 전극물질 제조 방법에서는 연성과 산 및 알칼리에서도 활성이 바뀌지 않는 Titanium foil을 사용하였다. 전극 활물질 : 도전재(carbon black, Super P) : 바인더(polytetrafluoroethylene)의 중량비는 80 : 15 : 5로 고정하고, 유기용매 1-Methyl-2-pyrrolidinone (Sigma Aldrich)을 사용하였다. 전극 활물질 제조 시 전극활물질의 전기전도성 특성을 부여하는 도전재와 전극 활물질과 도전재를 잘 결합시켜 전자 및 이온이 전극물질에 잘 전달될 수 있게끔 하는 결합재의 비율이 중요하다[28]. 상기 제조된 혼합시료를 Ti foil 집전체(current collector)의 무게를 측정한 후, 표면 위에 압착하였다. 이후 100℃ h 진공건조 시켰다. 전극활물질의 특성을 알아보기 위해 전기화학 장비 VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research-AMETEK)를 사용하였다. 전압에 따른 전류 변화량을 측정하는 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)과 전류를 일정하게 흘려주어 전압의 변화를 측정하는 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge)을 사용하여 MnO_2 nanowire의 의사커패시터 거동을 살펴보았다. 3상 전극 시스템(three-electrode system)을 기반으로 MnO_2 nanowire를 작업전극으로, 상대전극으로 백금전극과 Ag/AgCl (3 M KCl)을 기준전극으로 사용하에서 측정하였다. 전해질로는 1 M Na_2SO_4 용액을 사용하였다. MnO_2 nanowire의 성능 측정은 0~1.0 V의 전압 범위에서 다양한 전류밀도로 충방전 특성을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

수열합성법으로 합성한 MnO_2 nanowire의 SEM 및 TEM 형상이미지를 측정하였고 Figure 1에 나타내었다. 수열합성법을 사용하여 만들

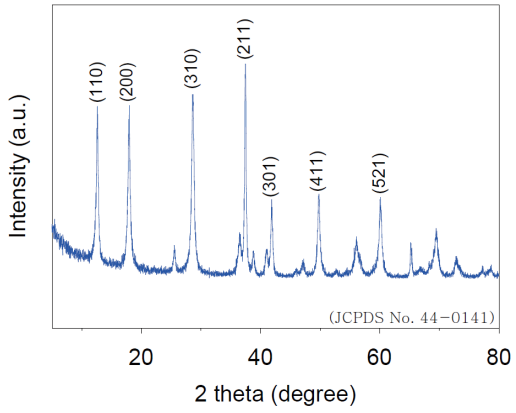


Figure 2. XRD pattern of MnO_2 nanowires.

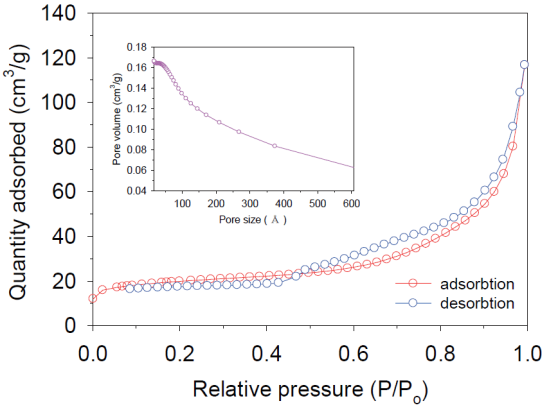


Figure 3. N_2 adsorption/desorption isotherm of MnO_2 nanowires. Inset is pore distribution of MnO_2 nanowires.

어진 MnO_2 nanowire 구조형태는 응집현상 없이 수 μm 길이, 폭 30~40 nm의 균일한 nanowire 형태가 잘 형성이 되어 있음을 확인할 수 있었다. 균일하게 형성된 nanowire 구조는 표면반응에 관여하는 전기화학반응이 이루어질 때 전해질의 전자 및 이온전달을 용이하게 하여 슈퍼커패시터 성능을 향상시킬 수 있다. 고분해능 TEM 이미지 측정을 통하여 MnO_2 nanowire의 결정구조가 잘 형성되었음을 확인하였다(Figure 1c and 1d). XRD 분석(Figure 2) 결과 수열합성법을 통하여 제조된 MnO_2 nanowire는 α-MnO_2 (JCPDS 44-0141)임을 확인하였다[29,30]. Figure 3은 MnO_2 nanowire의 N_2 흡탈착 실험 결과와 기공분포도를 나타내고 있다. MnO_2 nanowire들끼리의 상호간 네트워킹으로 인해 넓은 표면적(71 m^3/g)과 기공구조가 관찰되었다.

시료 표면에 X-선을 쪼여 방출되는 전자의 운동에너지를 측정함으로써 MnO_2 nanowire시료표면을 구성하는 원자 내 전자의 결합상태를 관찰하였으며 이의 결과를 Figure 4 나타내었다. 수열합성법으로 합성한 MnO_2 nanowire의 XPS survey scan은 Mn 2p와 O 1s에 대응하는 명확한 피크를 보여준다(Figure 4). Figure 4에서 Mn $2p_{1/2}$, Mn $2p_{3/2}$ 스펙트럼은 각각 653.8, 642.8 eV를 나타내었다[31]. 두 스펙트럼의 차이는 11 eV이며, 이는 MnO_2 nanowire의 산화상태가 Mn^{4+}에 기인한다는 걸 확인할 수 있었다. 스펙트럼의 분리 현상은 Mn 원소의 산화상태에 따라 특정 피크가 다르게 분석이 된다는 걸 확인하였다. Mn 3s 스펙트럼에서 나타난 4.7-4.8 eV의 스펙트럼도 Mn^{4+}원소의 산화상태에 따라 결합에너지가 스펙트럼 범위 안에서 결합에너지 차이가 있다는 걸 확인하였다(Figure 4).

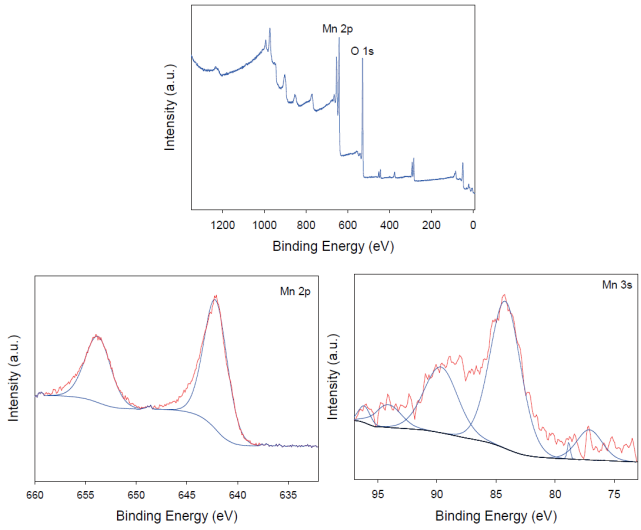


Figure 4. (a) Survey scan of MnO_2 nanowires. High-resolution XPS spectra of (b) Mn 2p and (c) Mn 3s of MnO_2 nanowires.

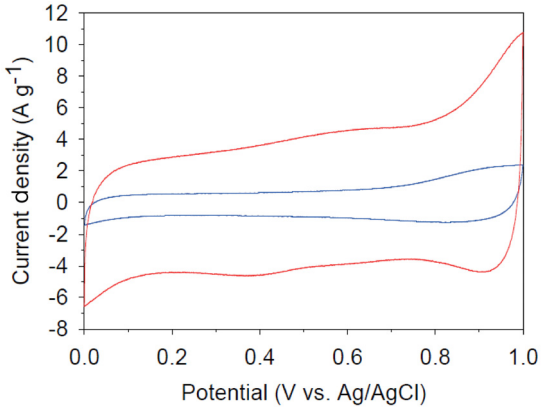
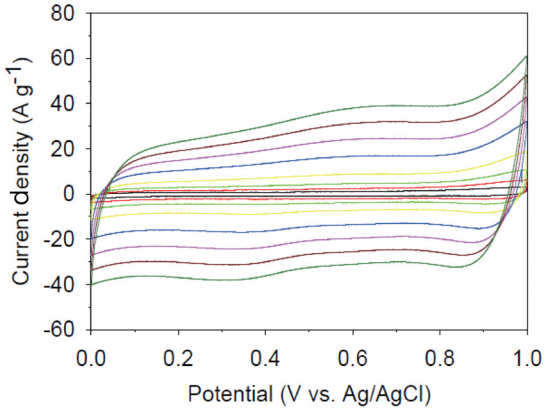


Figure 5. CV curves of bare MnO_2 and MnO_2 nanowire electrodes measured with 1 M Na_2SO_4 solution at scan rate of 50 mV/s.

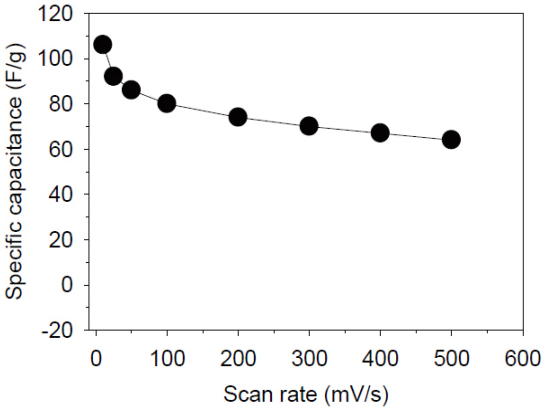
전기화학적 특성 평가는 3상 전극 시스템에서 수행하였다. 작업전극 MnO_2 nanowire, 상대전극 Pt 전선, 기준전극 Ag/AgCl (3 M KCl)을 1 M 황산나트륨 수용액 전해질에 고정하여 측정하였다. 측정 전압범위는 0.0~1.0 V로 고정하였으며 순환전압전류법을 사용하여 전기화학 특성을 관찰하였다(Figure 5). 기존의 상용 MnO_2 전극과 MnO_2 nanowire전극을 주사속도 50 mV/s에서 단위면적당 무게에 대한 순환전위전류 곡선을 얻었다. 두 전극의 CV 곡선 모두 사각형 모양이 아닌 산화/환원 피크들을 나타내었으며 이는 MnO_2의 산화/환원 반응을 의미한다. MnO_2의 정전용량은 Mn^{4+}/Mn^{3+}의 산화/환원 반응에 기인하며 전해액 내의 Na^+이온과 아래와 같은 반응식 (1)을 따라 일어난다.

$$MnO_2 + Na^+ + e^- \leftrightarrow MnOONa \quad (1)$$

CV 곡선으로부터 MnO_2 nanowire가 상용 MnO_2보다 더 넓은 CV 면적이 관찰되었으며 이는 MnO_2 nanowire 전극이 더 높은 정전용량을 가지기 때문이다. 산화/환원반응을 통해 MnO_2 nanowire 전극 표면에 전자 및 이온확산이 기존 상용 MnO_2 전극보다 전해질의 이온들이 빠르게 MnO_2 nanowire구조 표면에 전달되어 전하들이 저장됨을 확인하였다. 순환전위전류법을 이용하여 주사 속도를 10-500 mV/s로 다양

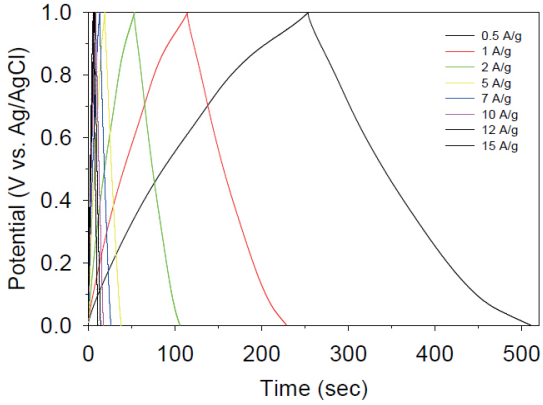


(a)

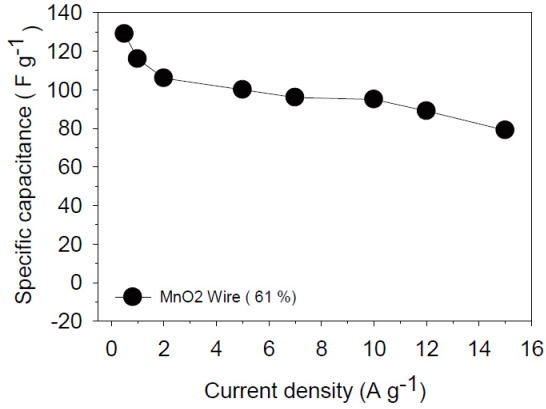


(b)

Figure 6. (a) CV curves of MnO_2 nanowire electrodes measured with different scan rates of 10 to 500 mV/s. (b) Specific capacitances of MnO_2 nanowire electrodes calculated from CV curves.



(a)



(b)

Figure 7. (a) Galvanostatic charge/discharge cures of MnO_2 nanowire electrodes measured at various current densities of 0.5, 1, 2, 5, 7, 10, 12 and 15 A/g. (b) Specific capacitances of MnO_2 nanowire electrodes evaluated from galvanostatic charge/discharge curves.

하게 인가하여 MnO_2 nanowire전극의 CV 거동을 관찰하였다(Figure 6).

산화환원 피크전위의 차이와 전류피크의 비가 가역적인 반응으로 이루어지기 위해서는 전자이동 속도와 물질확산 속도가 주사속도를 충분히 따라와주어야 한다. Figure 6의 순환전위전류 곡선을 통해 MnO_2 nanowire전극의 가역적인 반응이 이루어짐을 확인하였다.

CV 곡선으로부터 전하량(Q)를 얻고, 이를 식 (2)와 같이 측정 전위 범위(V) 및 전극재료 중량(m)으로부터 비정전용량(C)를 구하였다.

$$C(F/g) = Q/(\Delta V \times m) \quad (2)$$

황산 나트륨 수용액 전해질에서 계산된 비정전용량을 Figure 6b에 나타내었다. 주사속도 10-500 mV/s에 따른 비정전용량은 각각 106, 92, 86, 80, 74, 70, 67, 64 F/g을 나타내었다. 주사속도 500 mV에서 10 mV/s에서 얻은 초기 비정전용량 값의 57.5%를 유지하였다.

일정한 전류밀도에서 측정한 MnO_2 nanowire 전극의 정전류 충전-방전 곡선을 Figure 7a에 나타내었다. 충전과 방전의 기울기가 거의 일정한 형태는 MnO_2 nanowire전극의 CV 곡선에서 관찰한 결과와 동일하다. 이러한 가역성 곡선 형태는 이상적인 전하 저장 메커니즘을 의미한다. 정전류 방전 곡선으로부터 MnO_2 nanowire전극의 의사커패시터 방전용량을 다음 식 (3)에 의하여 계산하였다.

$$C = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (3)$$

여기서 I는 방전전류, Δt는 방전 시간, m은 전극활물질의 무게, ΔV는 측정 전압 범위를 의미한다. 여러 일정한 전류 밀도 0.5 - 15 A/g에 따른 MnO_2 nanowire전극의 비정전용량은 각각 129, 116, 106, 100, 96, 95, 89, 79 F/g을 나타내었다. 충전-방전 곡선으로부터 관찰된 MnO_2 nanowire의 충/방전 율속특성은 61.2%로 CV 결과와 유사했다. 산화피크와 환원피크가 형성되는 전압범위를 확인하여 MnO_2 nanowire 전극의 거동이 의사캐패시터임을 확인하였다. MnO_2 nanowire전극에서 iR drop (voltage drop)없이 가역적으로 산화 환원 반응이 이루어짐을 확인하였고, 집전체인 Ti foil과 MnO_2 nanowire 전극 간의 접촉저항 없이 전극소자에 공급되는 전류에 따른 전압의 흐름도 원활하게 이루어짐을 확인하였다. Figure 7b는 계산된 방전용량을 전류밀도에 따라서 도시화하였다. 전류 밀도가 증가함에 따라서 MnO_2 nanowire 전극의 정전용량이 소폭 감소함을 관찰하였다. 전류밀도속도에 따른 방전용량은 61%까지 감소했다. 충 · 방전 직후에는 전극으로부터의 거리에 따른 이온의 농도 차에 의해 확산현상이 발생하여 전류밀도속도가 증가함에 따라 방전용량이 감소함을 확인하였다.

Figure 8은 MnO_2 nanowire 전극의 수명특성을 보여주고 있다. 수명특성 시험은 1 M 황산나트륨 수용액에서 1 A/g의 일정 전류밀도로

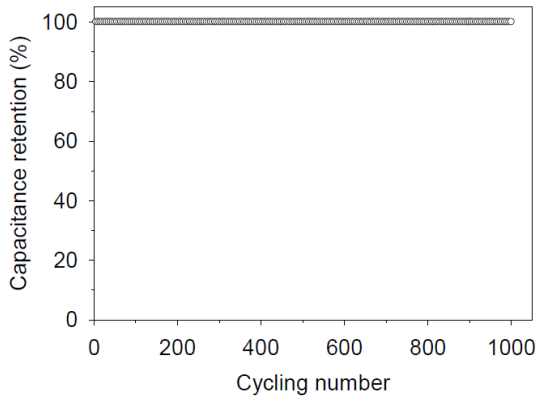


Figure 8. Cycling performance of MnO_2 nanowire electrode measured at a constant charge/discharge rate of 1 A/g during 1000 cycles.

0~1.0 V의 전압범위에서 측정하였다. 충전-방전을 1,000 cycle 동안 반복하면서 MnO_2 nanowire전극의 방전용량을 계산하였다. 그 결과를 Figure 7에 도시화하였으며 MnO_2 nanowire전극은 초기값과 동일하게 성능이 100% 유지됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성법을 사용하여 1차원의 MnO_2 nanowire를 합성 하였으며, 이의 전기화학적 특성을 분석하였다. 순환전압전류법을 사용하여 상용 MnO_2 전극과 비교실험을 실시하였으며, 1차원의 nanowire구조 형태가 보다 효과적으로 산화/환원 반응을 유도함을 확인하였다. MnO_2 nanowire전극은 정전류 충방전법을 통하여 0.5 A/g의 전류 밀도에서 가장 높은 129 F/g의 정전용량을 나타내었다. 또한 일정 전류밀도 1 A/g에서 1000 cycle 동안의 충전-방전 실험을 통해 MnO_2 nanowire 전극의 반영구적인 충/방전 특성을 확인하였다. 본 연구에서 개발된 MnO_2 nanowire는 슈퍼커패시터 및 배터리 전극 소재로 활용이 가능하며 전기전도도를 향상 시킬 수 있는 탄소 소재와의 복합화를 통하여 성능을 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2015R1C1A1A02036556). SEM 형상이미지와 XRD 결정구조 실험을 삼척공동실험실습관(Central Laboratory of Kaingwon national University)의 지원을 받아 수행하였음.

References

1. A. Sternberg and A. Bardow, Power-to-What? - Environmental assessment of energy storage systems, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 389-400 (2015).
2. G. Jeong, Y.-U. Kim, H. Kim, Y.-J. Kim, and H.-J. Sohn, Prospective materials and applications for Li secondary batteries, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1986-2002 (2011).
3. F. D. Bruijn, The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications, *Green Chem.*, **7**, 132-150 (2005).
4. Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, and J. Thomas, Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 702-730 (2015).
5. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7484-7539 (2015).
6. H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857-3886 (2014).
7. S. P. Jiang, Functionalized mesoporous structured inorganic materials as high temperature proton exchange membranes for fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7637-7655 (2014).
8. M. Beidaghi and Y. Gogotsi, Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors, *Energy Environ Sci.*, **7**, 867-884 (2014).
9. Y. Zheng, Y. Yang, S. Chen, and Q. Yuan, Smart, stretchable and wearable supercapacitors: prospects and challenges, *Cryst. Eng. Comm.*, **18**, 4218-4235 (2016).
10. C. Lei, N. Amini, F. Markoulidis, P. Wilson, S. Tennison, and C. Lekakou, Activated carbon from phenolic resin with controlled mesoporosity for an electric double-layer capacitor (EDLC), *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6037-6042 (2013).
11. G. H. Jeong, I. Lee, J.-G. Kang, H. Lee, S. Yoon, and S.-W. Kim, Mesoporous hollow carbons on graphene and their electrochemical properties, *RSC Adv.*, **5**, 73119-73125 (2015).
12. E. Senokos, V. Reguero, J. Palma, J. J. Vilatela, and R. Marcilla, Macroscopic fibers of CNTs as electrodes for multifunctional electric double layer capacitors: from quantum capacitance to device performance, *Nanoscale*, **8**, 3620-3628 (2016).
13. B. Hsia, M. S. Kim, C. Carraro, and R. Maboudian, Cycling characteristics of high energy density, electrochemically activated porous-carbon supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes, *J. Mater. Chem. A*, **1** 10518-10523 (2013).
14. K. Makgopa, P. M. Ejikeme, C. J. Jafta, K. Raju, M. Zeiger, V. Presser, and K. I. Ozoemena, A high-rate aqueous symmetric pseudocapacitor based on highly graphitized onion-like carbon/birnessite-type manganese oxide nanohybrids, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 3480-3490 (2015).
15. M. Yang, S. B. Hong, and B. G. Choi, Hierarchical core/shell structure of MnO_2@polyaniline composites grown on carbon fiber paper for application in pseudocapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 29874-29879 (2015).
16. S. Conte, G.-G. Rodríguez-Calero, S. E. Burkhardt, M. A. Lowe, and H. D. Abruña, Designing conducting polymer films for electrochemical energy storage technologies, *RSC Adv.*, **3**, 1957-1964 (2013).
17. B. Rajender and S. Palaniappan, Organic solvent soluble methyltriphenylphosphonium peroxodisulfate: a novel oxidant for the synthesis of polyaniline and the thus prepared polyaniline in high performance supercapacitors, *New J. Chem.* **39**, 5382-5388 (2015).
18. Z. Zhou, Y. Zhu, Z. Wu, F. Lu, M. Jing, and X. Ji, Amorphous RuO_2 coated on carbon spheres as excellent electrode materials for supercapacitors, *RSC Adv.*, **4**, 6927-6932 (2014).
19. S. K. Meher and G. R. Rao, Ultralayered Co_3O_4 for High-Performance Supercapacitor Applications, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 15646-15654 (2011).
20. M. Huang, F. Li, F. Dong, Y. X. Zhang, and L. L. Zhang, MnO_2-based nanostructures for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 21380-21423 (2015).

21. X. Su, L. Yu, G. Cheng, H. Zhang, M. Sun, and X. Zhang, High-performance α-MnO_2 nanowire electrode for supercapacitors, *Appl. Energy*, **153**, 94-100 (2015).
22. J. Ma, Q. Cheng, V. Pavlinek, P. Saha, and C. Li, Morphology-controllable synthesis of MnO_2 hollow nanospheres and their supercapacitive performance, *New J. Chem.*, **37**, 722-728 (2013).
23. C. Wei, L. Yu, C. Cui, J. Lin, C. Wei, N. Mathews, F. Huo, T. Sritharan, and Z. Xu, Ultrathin MnO_2 nanoflakes as efficient catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Commun.*, **50**, 7885-7888 (2014).
24. J. H. Zeng, Y. F. Wang, Y. Yang, and J. Zhang, Synthesis of sea-urchin shaped γ-MnO_2 nanostructures and their application in lithium batteries, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10915-10918 (2010).
25. Q. Li, Z.-L. Wang, G.-R. Li, R. Guo, L.-X. Ding, and Y.-X. Tong, Design and synthesis of MnO_2/Mn/MnO_2 sandwich-structured nanotube arrays with gigh supercapacitive performance for electrochemical energy storage, *Nano Lett.*, **12**, 3803-3807 (2012).
26. R. R. A. S. Nair, S. Ramakrishna, A. P. S. K, K. R. V. Subramanian, S. N. T. N. Kim, S. V. Nair, and A. Balakrishnan, Ultra fine MnO_2 nanowire based high performance thin film rechargeable electrodes: Effect of surface morphology, electrolytes and concentrations, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20465-20471 (2012).
27. A. M. Toufiq, F. Wang, Q.-U. A. Javed, and Q. Li, Y. Li, Hydrothermal synthesis of MnO_2 nanowires: structural characterizations, optical and magnetic properties, *Appl. Phys. A*, **116**, 1127-1132 (2014).
28. K. Kim, M.-S. Kim, and T. Yeu, The preparation of non-aqueous supercapacitors with lithium transition-Metal oxide/activated carbon composite positive electrodes, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3183-3189 (2010).
29. X. Zhang, W. Yang, J. Yang, and D. G. Evans, Synthesis and characterization of α-MnO_2 nanowires: Self-assembly and phase transformation to β-MnO_2 microcrystals, *J. Cryst. Growth*, **310**, 716-722 (2008).
30. C.-L. Ho and M.-S. Wu, Manganese oxide nanowires grown on ordered macroporous conductive nickel scaffold for high- performance supercapacitors, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 22068-22074 (2011).
31. M. Yang, S. B. Hong, and B. G. Choi, Hierarchical MnO_2 nanosheet arrays of carbon fiber for high-performance pseudocapacitors, *J. Electroanal. Chem.*, **759**, 95-100 (2015).