

水热法制备 MnCo_2O_4 电极材料及其性能研究

单孝晖, 仲为礼, 吕端哲, 唐立丹*, 商 剑

(辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121000)

摘要:通过优化水热温度、水热时间制备 MnCo_2O_4 电极材料, 利用 XRD、SEM 对其结构和形貌进行表征, 并利用循环伏安图、恒流充放电和交流阻抗谱等方法确定了水热合成 MnCo_2O_4 的最佳合成参数。结果表明, 水热温度为 140°C 、时间为 6 h 时, MnCo_2O_4 电极材料呈纳米细针状, 比表面积较大。该结构可以提供更多的活性位点, 纳米针可以作为离子传输通道, 提高离子传输效率。该工艺制备的 MnCo_2O_4 材料电化学性能最佳, 内阻为 0.62Ω , 当电流密度为 1 A/g 时的质量比电容为 232.5 F/g 。

关键词:水热法; 电极材料; 纳米针; 电化学性能

中图分类号: TM53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0136-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.024

Hydrothermal preparation of MnCo_2O_4 electrode material and research on its properties

SHAN Xiao-hui, ZHONG Wei-li, LV Duan-zhe, TANG Li-dan*, SHANG Jian

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121000, China)

Abstract: MnCo_2O_4 electrode material with excellent performance is prepared through optimizing the hydrothermal temperature and time, and its structure and morphology are characterized by means of XRD and SEM. The optimal synthesis parameters for MnCo_2O_4 are determined by using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The findings show that MnCo_2O_4 electrode material that is prepared at a hydrothermal temperature of 140°C and a hydrothermal time of 6 hour presents long and thin nanoneedles with a large specific surface area. This structure can provide more active sites, and the nanoneedles can act as ion transport channels to improve the ion transport efficiency. MnCo_2O_4 electrode material prepared via this process shows the best electrochemical performance, with an internal resistance of 0.62Ω , and a specific capacitance of 232.5 F/g at a current density of 1 A/g .

Key words: hydrothermal method; electrode materials; nanoneedles; electrochemical property

随着能源消耗越来越大, 为了解决能源短缺和环境污染等^[1], 使得超级电容器作为一种领先的电化学储能装置具有长久的发展前景与应用价值^[2-3], 其中电极材料是决定超级电容器性能的核心因素^[4]。

超级电容器常用的电极材料主要有碳基材料、金属氧化物材料以及导电聚合物材料^[5-6]。在氧化还原反应中, 金属氧化物不仅提供了更多的活性位点, 还具有较高的电子电导率^[7-8]。其中钴锰氧化物展现出卓越的电化学特性, 锰可以传递更多的电子, 而钴则呈现出更高的氧化位置^[9]。因此钴锰氧化物比锰氧化物和钴氧化物具有更高的电子电导率和电化学活性^[10-12]。钴锰氧化物中 MnCo_2O_4 材料具有高催化活性、良好的电化学性能和优异的热稳

定性等优点。Dhere^[13] 利用溶胶-凝胶法合成尖晶石 MnCo_2O_4 , 测试结果表明该方法制得的尖晶石 MnCo_2O_4 具有 405 F/g 的高电容和出色的循环稳定性。Sannasi 等^[14] 以 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 KOH 为原料并用微波辅助合成法制备出 MnCo_2O_4 , 经过 1 000 次充放电测试后电容量始终稳定在初始容量的 70%, 具有良好的循环性能。田雪峰等^[15] 采用溶剂热法制备了 CoMn-MOF-74 前驱体, 并通过高温煅烧的方法制备其衍生物 MnCo_2O_4 , 结果表明, 在电流密度为 1 A/g 时, CoMn-MOF-74 的比电容为 120.4 F/g , 而其衍生物 MnCo_2O_4 具有 152.6 F/g 的比电容。但是其比电容效果有待提高, 可通过减少电化学阻抗提高电化学性能。

本文采用水热法合成 MnCo_2O_4 材料, 系统地研

收稿日期: 2024-08-30; 修回日期: 2025-04-02

基金项目: 教育厅基础项目 (JYL201915409)

作者简介: 单孝晖 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为金属氧化物电极材料研究, 2435531033@qq.com; 唐立丹 (1979-), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为超级电容器正极材料, 通讯联系人, cltangld@lnut.edu.cn。

究了 MnCo_2O_4 材料合成时的水热时间、温度,通过调整水热参数对 MnCo_2O_4 性能进行优化,并加入尿素和氟化铵,以实现减少电化学阻抗达到最佳电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

氯化锰(MnCl_2)、氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氟化铵(NH_4F),均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;尿素 $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ 、氢氧化钾(KOH)、乙二醇[(CH_2OH) $_2$]、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),天津市天力化学试剂有限公司生产;活性炭(AC),山东华炭环保科技有限公司生产;聚四氟乙烯粘结剂(PTFE),购自太原市迎泽区力之源电池销售部;聚乙烯醇(PVA),北京凯天创新科技发展有限公司生产。

1.2 MnCo_2O_4 电极材料的制备

分别称取 2 mmol 氯化钴($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1 mmol 氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、9 mmol 尿素[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]和适量的氟化铵(NH_4F) 在 60 mL 离子水中进行混合,持续搅拌 30 min 后,将所得到的粉红色液体倒入聚四氟乙烯的内胆中,并插入泡沫镍,将四氟乙烯内胆放入不锈钢反应釜中,通过真空干燥箱进行一次水热反应。反应结束后,将所得到的产物冷却至室温,用去离子水和乙醇洗涤泡沫镍数次,清洗掉多余产物,并在 60℃ 下干燥 12 h。为了去除 MnCo_2O_4 中 OH^- 及 CO_3^{2-} ,在 350℃ 进行保温处理,得到干净的 MnCo_2O_4 。

1.3 样品的表征

利用 D/max-2500 型 XRD 对样品进行细致的晶体结构分析,以 $\text{Cu-K}\alpha$ 作为辐射源,其波长设定为 0.154 18 nm。所用场发射扫描电子显微镜实验条件为:高电压为 30 kV,真空度为 133 Pa,加速电压为 2 kV。

1.4 电化学性能测试

利用三电极测试系统测试电极材料的电化学性能,其中,工作电极为电极材料附着的泡沫镍,参比电极为氧化汞电极,对电极为铂片电极,工作电极为所制备的电极,电解液为浓度为 3 mol/L 的 KOH。

2 结果与分析

2.1 水热温度对 MnCo_2O_4 的影响

不同水热温度(120、140、160℃ 和 180℃)下制备的 MnCo_2O_4 正极材料的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,3 个显著的强衍射峰为泡沫镍(参

照标准卡片 JCPDS04-0850)。图中样品在 2θ 为 30.53、35.99、54.33、58.3° 和 64.0° 的位置展示出显著的衍射峰,分别与 MnCo_2O_4 的 3 个晶面相对应(参考标准卡片 JCPDS23-1237),表明样本中的主要成分为 MnCo_2O_4 。在 XRD 图谱中除了实验后的泡沫镍检测出来的 3 个强烈的 Ni 衍射峰之外,其余 MnCo_2O_4 相的全部衍射峰均表征出来。水热温度为 120℃ 和 140℃ 时,衍射峰较宽而且强度不高,导致衍射峰不够明显,这是由于水热温度较低导致材料结晶度较低。另外,在 XRD 的分析过程中并未检测到其他杂质峰存在,表明制备的 MnCo_2O_4 材料样本具有相对较高的纯度。

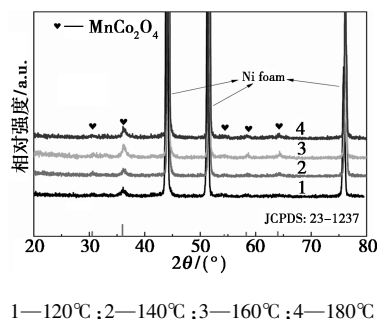


图 1 不同水热温度制备的 MnCo_2O_4 的 XRD 图谱

不同的水热温度(140、180℃)下制备的 MnCo_2O_4 的 FE-SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出,局部 MnCo_2O_4 材料以某一位置为核心呈放射状向外发散生长,纳米针细长,比表面积较大,该结构可以提供更多的活性位点,纳米针可以作为离子传输通道,提高离子传输效率。另一部分则是

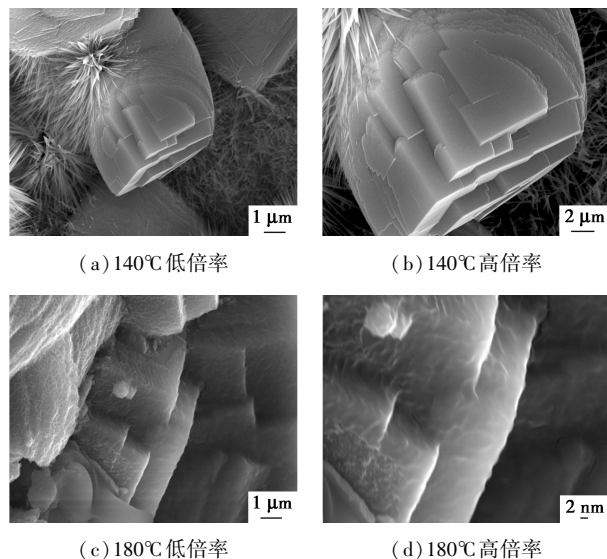
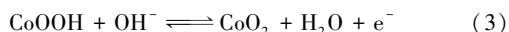
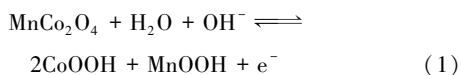


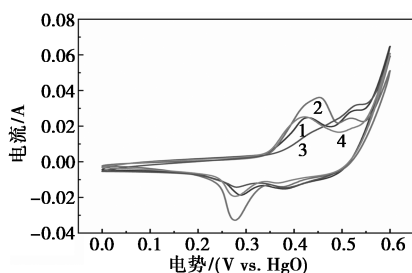
图 2 不同水热温度制备的前驱体 MnCo_2O_4 的 FE-SEM 图

块状形貌,一面比较光滑,另一面呈现锯齿状形貌。从图 2(c)、图 2(d)中可以看出,随着温度提高到 180℃,纳米线大量减少,纳米针发生溶解附着在块状形貌表面,没有纳米针作为离子传输通道,离子传输效率降低,电化学性能下降,块状形貌急剧增加。高倍率图中可以看出纳米块表面光滑且大量堆积,不利于电荷在材料内部的转移,相较于 140℃ 条件下制备的电极材料形貌有着明显的差异。由于水热温度的提高,给材料提供了足够多的能量,造成过度生长。针状形貌消失,导致活性位点严重减少,储存电荷空间得到压缩,电化学性能严重下降。

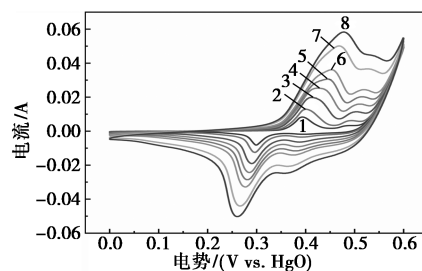
不同水热温度条件下, MnCo_2O_4 电极材料的循环伏安(CV)性能曲线如图 3 所示。由图 3(a)可知,因 MnCo_2O_4 电极材料的赝电容特性,呈现出较为明显的氧化还原峰,双电层电容器有近似矩形形态,而 MnCo_2O_4 电极材料循环伏安曲线的形状与其存在明显的差异,说明是由于电极材料和碱性电解质之间发生的化学反应,最终导致生成氧化还原峰有差异,这种化学反应高度可逆,具体反应式为:



当水热温度为 140℃ 时,电极材料的 CV 曲线所围成的面积最大,电极材料的比电容与 CV 曲线所围成的面积成正比,说明在此条件下表现出的电化学性能较好。从图 3(b)中可以看出,随着扫描速度的增加,氧化还原峰也呈现出增大的趋势,这主要是由于内阻所引起的分压增大。同时,扫描速率的加快导致氧化还原峰进一步增大,电极的极化效应及离子扩散作用使得氧化还原峰的位置发生明显的变动,分别向阳极和阴极方向移动。并且随着扫描速率的增大, CV 曲线的形状没有明显改变,说明电化学极化和浓度极化增大时,材料活性物质的利用率保持稳定。



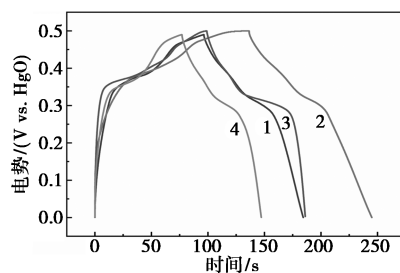
1—120℃; 2—140℃; 3—160℃; 4—180℃
(a)不同温度下扫描速率为 5 mV/s 的 CV 曲线



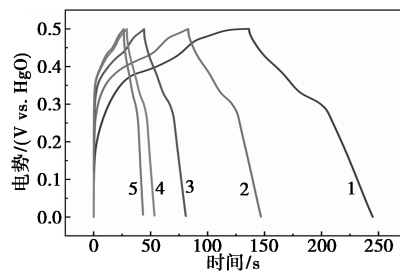
1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—30 mV/s;
5—40 mV/s; 6—50 mV/s; 7—80 mV/s; 8—100 mV/s
(b)温度为 140℃ 不同扫速的 CV 曲线

图 3 不同水热温度制备的 MnCo_2O_4 的循环伏安(CV)曲线

不同水热温度条件下制备的 MnCo_2O_4 电极在 1 A/g 密度下的 GCD 曲线如图 4(a)所示。由图 4(a)可知,在 140℃ 条件下制备的电极材料的充放电时间最长,当电流密度为 1 A/g 时,处于不同水热温度(120、140、160℃ 和 180℃)的 MnCo_2O_4 材料的质量比电容分别为 170.3、232.5、174.6 F/g 和 152.6 F/g。结果表明,在 140℃ 的条件下制备的电极表现出最高的比电容。140℃ 下制备的电极在不同电流密度下的 GCD 曲线如图 4(b)所示。在多种电流密度下,比电容的计算依次为 232.5、196.2、177.4、154.56 F/g 和 135.6 F/g,电容的保持率达到了 63.8%。通常情况下,当所有电极材料出现电化学的快速反应时,活性材料的使用效率会受到影响,从而导致其容量随着电流密度的上升而逐渐减少。



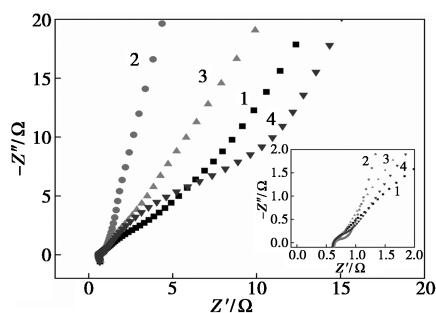
1—120℃; 2—140℃; 3—160℃; 4—180℃
(a)电流密度为 1 A/g 下不同温度 GCD 曲线



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—3 A/g; 4—4 A/g; 5—5 A/g
(b)温度为 140℃ 下不同电流密度 GCD 曲线

图 4 不同水热温度制备的 MnCo_2O_4 的恒流充放电(GCD)曲线

不同水热温度制备的 MnCo_2O_4 的交流阻抗 (EIS) 图谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 140°C 的水热合成条件下合成的前驱体 MnCo_2O_4 的电化学阻抗谱 (EIS) 在高频区呈现较小的半圆,而在低频区显示出斜率较大的直线,表明较低的电荷转移和 Warburg 阻抗。这种阻抗特性反映出快速的离子扩散动力学对提升材料的电化学响应速率具有积极作用。 MnCo_2O_4 的这种优异性能主要归功于其独特的纳米结构,即纳米针和纳米片的协同效应,不仅扩展了与电解液的接触界面,而且有效减少了离子的传输距离,加强了离子向电极内部的传输效率。此外,该正极材料展现出大约 $0.62\ \Omega$ 的低内阻,这一特性得益于所使用的泡沫镍集流体的高导电性能,加之活性物质在集流体表面的直接生长,进一步优化了电极材料与集流体之间的电子传输。这些综合因素共同作用赋予了 MnCo_2O_4 材料卓越的电化学性能。

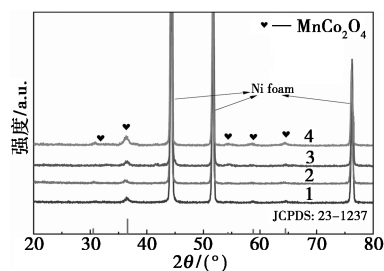


1— 120°C ; 2— 140°C ; 3— 160°C ; 4— 180°C

图 5 不同水热温度制备的 MnCo_2O_4 的交流阻抗 (EIS) 图谱

2.2 水热时间对 MnCo_2O_4 的影响

不同水热时间 (4、6、9、12 h) 制备的 MnCo_2O_4 正极材料 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 可见,水热时间为 4、6 h 时,衍射峰比较宽且强度不高,导致衍射峰不够明显,这是由于水热时间较短导致了材料



1—4 h; 2—6 h; 3—9 h; 4—12 h

图 6 不同水热时间制备的 MnCo_2O_4 的 XRD 图谱

结晶度较低,随着时间的增加,衍射峰结晶性逐渐增强,衍射峰强度逐渐增加。

不同水热时间制备的 MnCo_2O_4 正极材料的 FE-SEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出, MnCo_2O_4 正极材料的形貌呈大量纳米块状,其上面覆盖少量纳米针状形貌,由于纳米针状数量过少,离子传输通道较少,不利于离子传输,电化学性能不理想。且块状形貌紧密且厚,导致材料内电荷转移电阻大,影响电荷转移。部分块状上缺乏纳米针覆盖,纳米针分布稀疏不均,表明水热时间不足。为提高离子传输效率,应增加水热温度以提供更多能量,使材料充分成长为理想形貌,从而提高电化学性能。

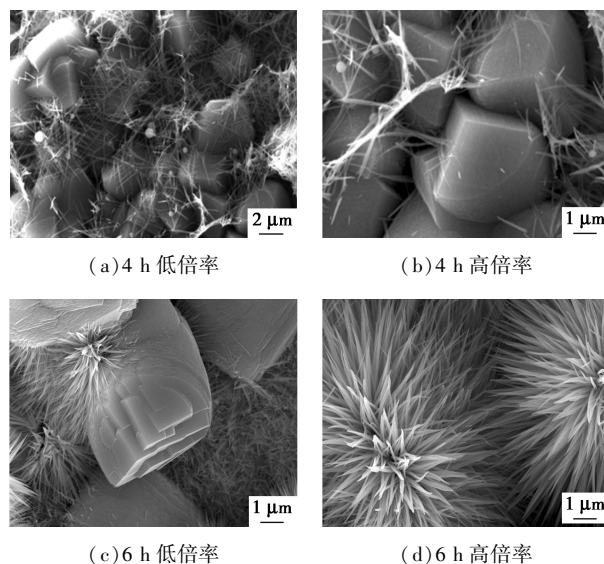
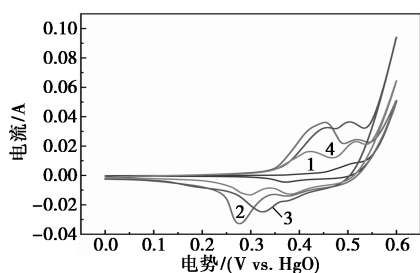


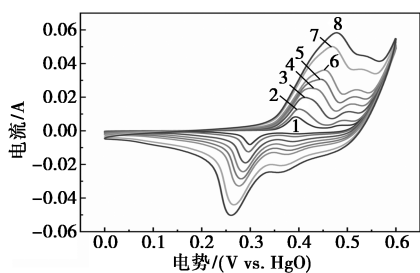
图 7 不同水热时间制备的前驱体 MnCo_2O_4 正极材料的 FE-SEM 图

水热时间为 6 h 时, MnCo_2O_4 材料形貌由清晰完整的纳米针状以及块状组成,组合后增大了与电解液的接触面积和活性位点。块状边缘呈锯齿状,纳米针多且排列紧密。纳米针细长呈放射状,自身比表面积大,增强储能能力。适当增加水热时间有利于材料生长,获得理想形貌,提升材料性能。

不同水热时间制备的 MnCo_2O_4 电极材料循环伏安 (CV) 曲线如图 8 所示。由图 8 (a) 可知, MnCo_2O_4 电极材料有 2 对氧化还原峰,对应 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 价态转换,水热时间为 6 h 时 CV 曲线包覆面积最大,电化学性能最好。从图 8 (b) 中可以看出, CV 曲线形状一致,证实材料倍率性能和结构完整性好,且随扫描速率提高,氧化还原峰值电流密度移动,揭示材料对电荷转移过程的快速响应特性。



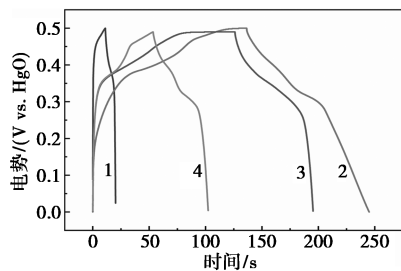
1—4 h; 2—6 h; 3—9 h; 4—12 h
(a)不同时间下扫速为 5 mV/s 的 CV 曲线



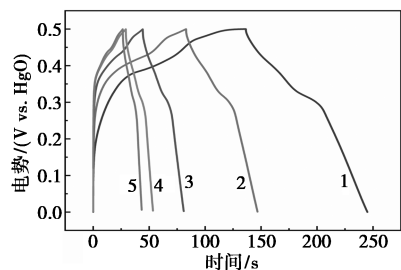
1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—30 mV/s;
5—40 mV/s; 6—50 mV/s; 7—80 mV/s; 8—100 mV/s
(b)时间为 6 h 不同扫速 CV 曲线

图 8 不同水热时间制备的 $MnCo_2O_4$ 的循环伏安 (CV) 曲线

不同水热时间制备的 $MnCo_2O_4$ 的恒流充放电 (GCD) 曲线如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出, GCD 曲线有着明显的充放电平台, 说明电极材料为赝电容材料。在 1 A/g 电流密度下, 水热时间为 6 h 制备的 $MnCo_2O_4$ 电极的放电时间长于其他电极, 表



1—4 h; 2—6 h; 3—9 h; 4—12 h
(a) 电流密度为 1 A/g 下不同时间 GCD 曲线

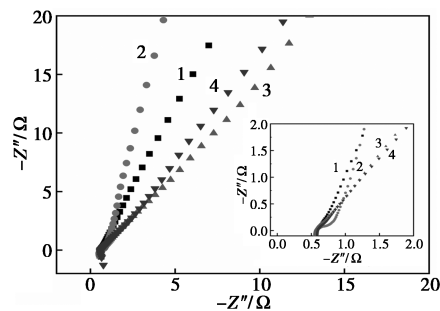


1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—3 A/g; 4—4 A/g; 5—5 A/g
(b) 时间为 6 h 下不同电流密度 GCD 曲线

图 9 不同水热时间制备的 $MnCo_2O_4$ 的恒流充放电 (GCD) 曲线

明其电荷储存能力优于其他水热时间制备的材料。当电流密度为 1 A/g 时, 不同水热时间 (4、6、9 h 和 12 h) 的 $MnCo_2O_4$ 电极材料的质量比电容分别为 13.5、232.5、184.4 F/g 和 102.6 F/g。从图 9(b) 中可以看出, 曲线展现出良好的对称性, 且充放电时间大致相同。这一现象是库仑效率高度优良的直接体现, 意味着在充放电循环中, 电极材料能够高效地存储和释放电荷, 而不会有过多的能量损失。在 1、2、3、4 A/g 和 5 A/g 不同的电流密度条件下, 比电容分别为 212.5、196.2、177.4、154.56 F/g 和 135.6 F/g, 电容的保持率达到 63.8%。

不同水热时间制备的 $MnCo_2O_4$ 的交流阻抗 (EIS) 图谱如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 此时电极具有最小半圆直径, 表现出最低的电荷转移电阻 (R_{ct}), 且低频区域斜率最大, 离子扩散速率最快。不同水热时间合成的电极材料均显示小内阻 (R_s), 表明电化学活性材料与集流体接触良好。这主要归因于尿素促进锰、钴离子在泡沫镍上沉淀, 而氟化铵作为形核剂活化泡沫, 为材料形核提供良好条件。



1—4 h; 2—6 h; 3—9 h; 4—12 h

图 10 不同水热时间制备的 $MnCo_2O_4$ 的交流阻抗 (EIS) 图谱

3 结论

(1) 水热温度为 140℃ 制备的 $MnCo_2O_4$ 的形貌布满大量的纳米针, 纤细的纳米针呈放射状, 纳米针比表面积较大、活性位点较多, 可以提高电子传输效率, 进而有利于提高电极材料的储能能力。当温度增加到 180℃ 时, 纳米线大量减少, 纳米针发生溶解附着在块状形貌表面, 纳米块表面光滑, 出现大量的堆积现象。

(2) 水热温度为 140℃、水热时间为 6 h 制备的 $MnCo_2O_4$ 储存电荷能力最佳, 电极材料内阻最小, 电化学测试结果表明, 在电流密度为 1 A/g 时的质量比电容为 232.5 F/g。

(下转第 147 页)

- in landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134214.
- [9] Lin D, Gao M H, You L S, *et al.* Fabrication of novel $\text{Ag}/\text{AgVO}_3/\text{WO}_3$ homojunction/heterojunction nanomaterials with highly enhanced photocatalytic activity—Investigation on type I plus Z-scheme mechanism[J]. *J Alloy Compd*, 2022, 846: 156274.
- [10] Wang L, Zhao J, Liu H, *et al.* Design, modification and application of semiconductor photocatalysts[J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2018, 93: 590–602.
- [11] 朱禹, 韩志国, 王博洵, 等. ZIF-8 点缀中空花球 BiOI 增强可见光降解双酚 A[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(3): 96–103.
- [12] 曹跃辉, 郭珊, 肖毓达, 等. Ag/BiOBr 材料的制备及其光催化还原硝酸盐氮[J]. *环境化学*, 2023, 42(10): 3523–3533.
- [13] 朱敏, 韩志国, 黄晓晨, 等. PVP 辅助溶剂热法制备 $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$ 纳米复合材料及其光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(5): 133–139, 146.
- [14] Wang Y Q, Cheng X F, Meng X T, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOI}$ heterostructure photocatalyst with highly visible-light-induced photocatalytic properties[J]. *J Alloy Compd*, 2015, 632: 445–449.
- [15] 李丹, 郭小鑫, 程宏俊, 等. 铋基材料在光催化降解抗生素中的研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 69–73.
- [16] Luo J, Zhou X F, Yang F, *et al.* Generating a captivating S-scheme $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CoV}_2\text{O}_6$ heterojunction with boosted charge spatial separation for efficiently removing tetracycline antibiotic from wastewater[J]. *J Clean Prod*, 2022, 357: 131992.
- [17] Wang C C, You C J, Rong K, *et al.* An S-scheme MIL-101 (Fe)-on-BiOCl heterostructure with oxygen vacancies for boosting photocatalytic removal of Cr(VI)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2024, 40(7): 2307045.
- [18] 孙玉伟, 陈畴, 祁昕, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MIL}-125(\text{Ti})$ Z 型异质结的构建及其光催化还原 Cr(VI) 的性能[J]. *材料研究学报*, 2023, 37(11): 871–880.
- [19] Xiang W M, Ji Q Y, Xu C M, *et al.* Accelerated photocatalytic degradation of iohexol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ of p-n/n-n dual heterojunction under simulated sunlight by persulfate[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 285: 119847.
- [20] Arumugam M, Choi M Y. Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, 81: 237–268.
- [21] 樊苗苗, 樊国栋, 田海莹. 高效磷酸银/碳球复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(7): 205–211.
- [22] Zhu M, Chen H M, Dai Y, *et al.* Novel n-p-n heterojunction of $\text{AgI}/\text{BiOI}/\text{UiO}-66$ composites with boosting visible light photocatalytic activities[J]. *Appl Organomet Chem*, 2021, 35(5): e6186.
- [23] Zhu Y, Li C W, Hou D M, *et al.* MOF composites derived $\text{BiFeO}_3@ \text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ n-n heterojunction for enhanced photocatalytic performance[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33: 205601.
- [24] Bavani T, Madhavan J, Prasad S, *et al.* Fabrication of novel $\text{AgVO}_3/\text{BiOI}$ nanocomposite photocatalyst with photoelectron-chemical activity towards the degradation of rhodamine B under visible light irradiation[J]. *Environ Res*, 2021, 200: 111365.
- [25] Zhu Y, Wang D, Xu Q Y, *et al.* Construction of a hollow $\text{BiOI}/\text{TiO}_2/\text{ZIF}-8$ heterojunction: Enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation and mechanistic insight[J]. *Alloy Compd*, 2022, 914: 165326.
- [26] Chu Y Y, Miao B Y, Zheng X L, *et al.* Fabrication of flower-globular $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOI}@ \text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst for the degradation of bisphenol A and cefepime under sunlight: Photoelectric properties, degradation performance, mechanism and biodegradability enhancement[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 272: 11886666.
- [27] Ni Q Q, Ke X, Qian W J, *et al.* Insight into tetracycline photocatalytic degradation mechanism in a wide pH range on BiOI/BiOBr : Coupling DFT/QSAR simulations with experiments[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 340: 123226.
- [28] Cui Z K, Si M M, Zheng Z, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOI}$ composites with enhanced visible light driven photocatalytic performance[J]. *Catal Commun*, 2013, 42: 121–124. ■

(上接第 140 页)

参考文献

- [1] Lokhande P E, Chavan U S. Surfactant-assisted cabbage rose-like CuO deposition on Cu foam by for supercapacitor applications[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2018, 48(9): 434–440.
- [2] Cui M, Meng X. Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(12): 5516–5528.
- [3] Goodenough J B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1053–1061.
- [4] 张哲. 镍基电极材料的制备及超级电容器性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [5] Peng X, Cao H, Qin Z, *et al.* A simple and scalable strategy for preparation of high density graphene for high volumetric performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305: 56–63.
- [6] Li Z, Gong L. Research progress on applications of polyaniline (PANI) for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Materials*, 2020, 13(3): 548.
- [7] 杨怡凡, 刘林, 李文月, 等. 超级电容器中空层状 NiCo_2O_4 电极的可控合成与电化学性能研究[J]. *广州化工*, 2024, 52(5): 80–82.
- [8] 王晶鑫, 张艳丽, 张强, 等. 金属化合物超级电容器电极材料研究现状[J]. *辽宁化工*, 2023, 52(7): 1035–1038.
- [9] 胡入丹, 孙敬文, 刘一凡, 等. 钴掺杂锰氧化物水系锌离子电池正极材料的制备与电化学性能[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(1): 20–27.
- [10] 张治安, 周耿, 彭彬, 等. 锂空气电池用碳纳米管/钴锰氧化物复合电极材料的制备及电化学性能[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(9): 949–955.
- [11] Hassan S, Suzuki M, Mori S, *et al.* $\text{MnO}_2/\text{carbon}$ nanowalls composite electrode for supercapacitor application[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 21–27.
- [12] 樊培志, 叶成伟, 徐岚. 钴氧化物/碳复合电极材料的制备及其电化学性能[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2022, 35(1): 61–67.
- [13] Dhere S. Electrode materials for supercapacitors synthesized by sol-gel process[J]. *Current Science*, 2018, 115(3): 436–449.
- [14] Sannasi V, Karupuchamy S. Preparation of MnCo_2O_4 by microwave assisted method for supercapacitor applications[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2019–10–02.
- [15] 田雪峰, 潘靖, 张丽, 等. $\text{CoMn}-\text{MOF}$ 衍生 MnCo_2O_4 电极材料的制备及其超级电容器性能研究[J]. *齐齐哈尔大学学报(自然科学版)*, 2021, 37(3): 40–43. ■