文章编号:1674-2869(2024)04-0382-08

锰氧化物/N-掺杂碳复合材料的制备及电化学性能研究

罗 剑[1],田宝妍[2],吕 彦[1],郑春鹏[1],黄华波*[1]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学光电信息与能源工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为了得到一种高功率密度、高比电容和长循环寿命的电极材料,通过苯胺(An)气体与高锰酸钾($KMnO_4$)水溶液之间的气-液界面反应合成了二氧化锰/聚苯胺(MnO_2@PANI)纳米复合材料,然后将制得的MnO_2@PANI纳米复合材料置于管式炉中,在氩气保护下,高温700 ℃的条件恒温煅烧2 h,得到锰氧化物/碳(MnO_x@C)的复合材料。通过扫描电子显微镜、X射线衍射仪、比表面积及孔径分析仪、傅里叶变换红外光谱仪和X射线光电子能谱仪对产品进行了成分、结构和微观形态的分析。电化学测试结果显示,MnO_x@C具有更高的电压范围(-1~1 V),较为优异的比电容(215 F/g,1 A/g),较为理想的倍率性能(当电流密度从1 A/g增加到10 A/g时,比电容保持率为56%),并且具有较长的循环寿命(在5 A/g电流密度下经过5 000次充放电循环后,比电容仍保持96.2%)。证实通过引入碳材料的方法可以有效地改善锰基超级电容器电极材料的比电容、倍率性能和循环稳定性。

关键词:聚苯胺;锰氧化物;N-掺杂碳材料;超级电容器
中图分类号:O633 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202310011

Preparation and electrochemical properties of manganese oxide/N-doped carbon composites

LUO Jian[1], *TIAN Baoyan*[2], *LÜ Yan*[1], *ZHENG Chunpeng*[1], *HUANG Huabo*[*1]
1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. School of Optical Information and Energy Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To obtain an electrode material with high power density, high specific capacitance, and long cycle life, manganese dioxide/polyaniline (MnO_2@PANI) nanocomposite materials were synthesized through the gas-liquid interface reaction between aniline (An) gas and potassium permanganate ($KMnO_4$) aqueous solution. The MnO_2@PANI nanocomposite materials were then placed in a tubular furnace and annealed at a constant temperature of 700 ℃ under argon protection for 2 hours, resulting in the formation of manganese oxide/carbon (MnO_x@C) composite materials. The composition, structure, and microstructure of the products were analyzed using scanning electron microscope , X-ray diffractometer, specific surface area and pore size analyzer, Fourier transform infrared spectrometer, and X-ray photoelectron spectrometer. The electrochemical test results show that MnO_x@C has a higher voltage range (-1-1 V), excellent specific capacitance (215 F/g, 1 A/g), ideal rate performance (the specific capacitance retention is 56% when the current density increases

收稿日期:2023-10-17
基金项目:湖北省自然科学基金(2021CFB507)
作者简介:罗 剑,硕士研究生。Email:646086939 @qq.com
***通信作者**:黄华波,博士,副教授。Email:hbhuang@wit.edu.cn
引文格式:罗剑,田宝妍,吕彦,等. 锰氧化物/N-掺杂碳复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(4):382-389.

from 1 A/g to 10 A/g), and a longer cycle life (after 5 000 charge-discharge cycles, the specific capacitance retention remains 96.2% at a current density of 5 A/g). Thus the introduction of carbon materials can effectively improve the specific capacitance, rate performance, and cycling stability of manganese-based supercapacitor electrode materials.

Keywords: polyaniline; manganese oxide; N-doped carbon material; supercapacitor

随着全球经济快速增长、人口增加和城市化进程加速，全球能源需求不断增加。传统能源资源供应逐渐减少，比如：石油和天然气的减产，导致能源供应不足；环境污染和气候变化问题引发对高污染能源的限制；可再生能源发展缓慢，尚未完全替代传统能源。此外，能源供应链环节漏洞和地缘政治因素增加能源安全风险。这些背景促使各国在能源转型、节能减排和新能源技术发展上面临巨大挑战和压力[1-4]。超级电容器是一种储能性能介于传统电容器和常规化学电池之间的储存装置，它结合了两种储能装置的优点，如更高的能量密度、更高的功率密度、优异的循环寿命、更迅速的充放电能力以及对环境友好的特性[5-6]。超级电容器的电化学性能与电极材料的结构和性质密切相关[7]，因此，想要获得高性能超级电容器，电极材料的结构设计至关重要。根据电荷储存机制的不同，超级电容器电极材料可分为电化学双层电容性（electric double-layer capacitors, EDLC）和赝电容性电极材料[8-9]。EDLC电极材料（如碳材料）主要依赖于电极/电解质界面处的电荷分离的吸附与转移过程。EDLC电极材料虽然具有良好的电化学循环稳定性，但通常表现出较低的比电容。而赝电容性电极材料（如导电聚合物和过渡金属氧化物）主要依赖于本体相内部或电极表面发生的活性物质的氧化还原反应（即法拉第反应），故具有较理想的比电容。常采用的赝电容电极材料主要有MnO_2、RuO_2、Co_3O_4及其复合电极材料体系等[10]。其中MnO_2因为具有良好的催化活性和稳定性，能够提高电池性能和循环寿命，且成本相对较低[11-13]，最具发展潜力。但是MnO_2的导电性差，导致其电化学性能发挥不理想。同时，锰元素存在多种价态[14]，锰基氧化物具有多种氧化物形式和晶体结构，且晶体结构不稳定，造成了其较差的倍率性能和循环稳定性。例如Sun等[15]通过控制水热过程中合成的时间，实现了MnO_2纳米线的可控合成。在$Mg(NO_3)_2$电解液中，在0.1 A/g的电流密度条件下，电极材料的比电容为173 F/g。为了进一步增强锰氧化物电极的电化学能力，常用的方法是将其与导电聚合物[16]、碳基材料[17]或导电性较好的金属复合，提高其导电性。例如，Bi等[18]采用固态微波法使MnO_2在石墨片上实现了原位生长，复合电极材料具有高比电容性能（在1 A/g的条件下的比电容为380.4 F/g），但经过2 000次充放电循环测试后其比电容保持率仅为80%。Zhu等[19]通过氧化还原的方法制得了MnO_2/石墨烯复合膜，在Na_2SO_4电解液中的比电容为169 F/g（0.2 A/g）。经过1 000圈的循环测试后，其比电容保持率为75.5%。由此可见，通过复合策略可以一定程度地提高锰氧化物电极材料的比电容及循环稳定性，但效果并不理想，仍需要进一步优化。此外，目前报道的锰氧化物材料的电压区间都在0~1 V，不利于制备高能量密度的储能器件。因此，研究与开发具有导电性好、结构稳定且电压区间大等优点的基于锰氧化物的超级电容器电极材料具有重要的实际意义。

本研究首先利用气液界面反应制备了二氧化锰/聚苯胺（manganese dioxide/polyaniline, MnO_2@PANI）纳米复合材料，然后将MnO_2@PANI置于管式炉中，在氩气（Ar）保护下于700 ℃的高温中进行反应，得到锰氧化物/碳（manganese oxide/carbon, MnO_x@C）的复合材料。利用扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）、X射线衍射仪（X-ray diffractometer, XRD）、比表面积及孔径分析仪、X射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectrometer, XPS）和傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer, FTIR）分析了产物的组成、结构和微观形貌。同时利用三电极电化学测试方法对其超级电容性能进行了研究。

1　实验部分

1.1　实验原料

高锰酸钾（potassium permanganate, $KMnO_4$）（分析纯，郑州程锦化工产品有限公司），苯胺（aniline, An）（分析纯，广东方信生物科技有限公司），超导碳（superconducting carbon, SC），（纯度>99%，河北墨钰化工有限公司），聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene, PTFE）（水分散液的质量

分数为10%，湖北诺纳科技有限公司），去离子水（deionized water，H_2O）（实验室纯水机自制）。

1.2 MnO_2@PANI纳米复合材料的制备

根据文献[20]制备MnO_2@PANI复合材料。将10 g $KMnO_4$溶解在500 mL去离子水中，搅拌至完全溶解。分别将得到的$KMnO_4$水溶液和含有An的培养皿放置在真空反应器的上层和下层，并利用气液界面反应及离心、洗涤和干燥等得到MnO_2@PANI。将MnO_2@PANI复合材料置于石英管式炉中央，随后在Ar气氛下，升温速率控制在5 ℃/min，升温到700 ℃，并在此温度下保温反应2 h。待样品自然冷却至室温，得到MnO_x@C复合材料。最后，将产品使用1 mol/L HCl、去离子水和无水乙醇进行多次洗涤，随后放入80 ℃的烘箱中干燥过夜。MnO_x@C的合成过程如图1所示。

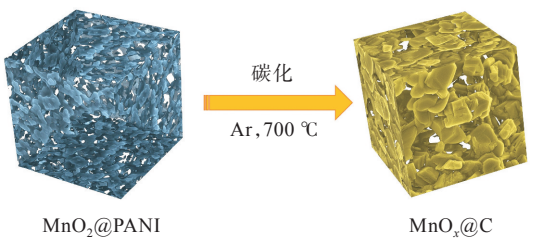


图1 MnO_x@C的合成示意图

Fig. 1 Synthetic illustration of MnO_x@C

1.3 表征与测试

样品的微观结构通过SEM（S4800型，欧波同有限公司）进行观察和表征。利用比表面积及孔径分析仪（DX4000，精微高博公司）对复合材料的N_2吸附/脱附量进行了测试，并利用吸附比表面积测试法（Brunauer-Emmett-Teller method，BET method）以及密度泛函理论（density functional theory，DFT）技术对比表面积和孔隙分布进行了详细研究。样品的晶体结构和组成通过XRD（XD-5A型，日本岛津株式会社）、FTIR（Nicolet iS50型，天津港东科技股份有限公司）和XPS（AMICUS，宁波欧普仪器有限公司）进行了表征。

在三电极体系下，采用循环伏安法（cyclic voltammetry，CV）、恒定电流充放电法（galvanostatic charge/discharge，GCD）和电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy，EIS）等电化学测试技术，测试纳米复合材料的电化学性能。将粉末样品、SC和PTFE按7∶2∶1的质量比混合，制成薄膜，并使用红外压片机以5 MPa的压力将其压在不锈钢网上形成工作电极。电极中活性材料的装载量为4 mg/cm^2。Ag/AgCl用作参比电极，铂电极用作对电极，1 mol/L Na_2SO_4水溶液用作电解质。电化学测试都在CS310H电化学工作站（上海辰华仪器有限公司）上进行。

2 结果与讨论

2.1 SEM表征

MnO_2@PANI、MnO_x@C的SEM图如图2所示。观察图2（a-b），可以发现MnO_2@PANI是三维多孔的纳米颗粒，颗粒尺寸较小。而在图2（c-d）中，可以看到MnO_x@C是无规则的块状形貌，这些块状颗粒尺寸相对较大，这是由于MnO_2@PANI在700 ℃的高温下，MnO_2发生了相转变，较小的聚集体团聚成较大的聚集体。并且PANI在转化为碳材料后，会将MnO_2还原成含有低价态锰的锰氧化物复合材料。该过程虽然一定程度上降低了材料的比表面积和孔隙率，但仍然保留了较大的孔洞结构，可以提供快速的离子扩散通道，进而使电极材料发挥理想的电化学性能。

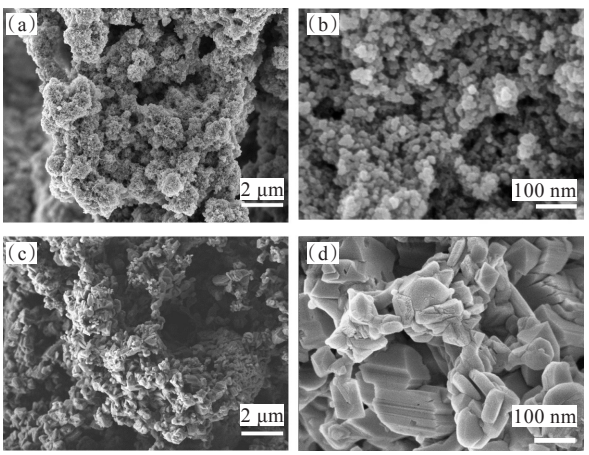


图2 MnO_2@PANI（a，b）和MnO_x@C（c，d）的SEM图

Fig. 2 SEM images of MnO_2@PANI (a，b) and MnO_x@C (c，d)

2.2 比表面积及孔径分析

电极材料的N_2吸附/解吸等温线如图3（a）所示，结果表明MnO_2@PANI和MnO_x@C均表现为iv型N_2吸附/解吸等温线，随着相对压力的增大，N_2的吸附量越大。此外，MnO_2@PANI的吸附量明显高于MnO_x@C，表明MnO_2@PANI的孔体积和比表面积更大。通过BET计算[21]比表面积，结果表明MnO_2@PANI的比表面积（44.27 m^2·g^{-1}）约是MnO_x@C（5.65 m^2·g^{-1}）的8倍，说明MnO_2@PANI含有大量微孔和介孔。这与MnO_2@PANI和MnO_x@C的孔径分布［图3（b）］相互印证，MnO_2@PANI的孔径分布峰都在1~3 nm和10~

50 nm之间。而经过热处理后的MnO_x@C，孔径分布峰在10~200 nm范围内均可见，这与SEM表征的结论一致。说明碳化后，材料的多孔结构减少，各个聚集体之间形成了较大的孔洞通道。

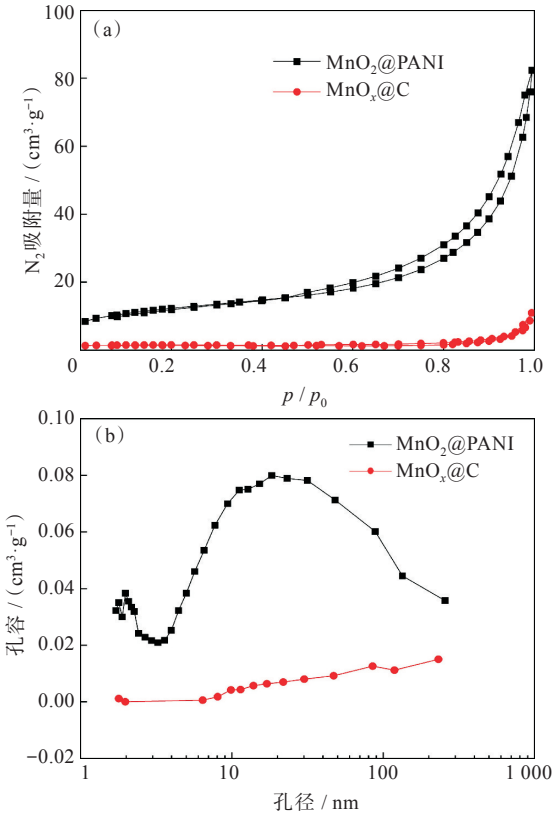


图3　MnO_2@PANI和MnO_x@C：(a)N_2吸附/解吸附等温线，(b)孔径分布曲线

Fig. 3　MnO_2@PANI and MnO_x@C: (a) N_2 adsorption/desorption isotherms, (b) pore size distribution curves

2.3　FTIR和XRD表征

对MnO_2@PANI和MnO_x@C进行了FTIR表征，在图4(a)中，MnO_2@PANI的特征峰分别位于3 383、1 625、1 508和525 cm^{-1}处，分别归属于N—H键、结合水、醌环中C=C和Mn—O的伸缩振动，证实了复合材料中PANI与MnO_2的形成。MnO_x@C在1 627和1 400 cm^{-1}处的2个明显特征峰分别对应于有序碳和无序碳的伸缩振动，且代表N—H键的3 293 cm^{-1}处的峰强度变弱，证明了经过碳化后MnO_2@PANI中的PANI被消耗，生成了碳材料。而位于524、624和833 cm^{-1}处的特征峰则表明不同结合形式Mn—O键的形成，说明复合材料在碳化过程中，Mn的价态发生了变化，MnO_2转化为MnO_x。为了进一步解析锰氧化物的成分，对MnO_2@PANI和MnO_x@C进行了XRD测试。如图4(b)所示MnO_2@PANI出现在12.5°、24.5°、36.9°和65.8°处的衍射峰与水合锰氧化钠型MnO_2(JCPDS 13-0105)的衍射峰的位置一致，说明可以通过气液界面反应成功制备MnO_2。MnO_2@PANI的XRD图谱显示衍射峰不太尖锐和明显，可能是由于产品中PANI的无序效应阻碍了MnO_2的有序排列。然而，MnO_x@C的XRD图谱仍然显示出与水合锰氧化钠型MnO_2(JCPDS 13-0105)的衍射峰重叠，表明MnO_x@C中存在MnO_2。并且还与Mn_3O_4(JCPDS 24-0734)的衍射峰的位置一致，说明生成了Mn_3O_4晶体。证明MnO_2@PANI在700 ℃高温下，MnO_2发生了相转变，较小的聚集体团聚成较大的聚集体。并且PANI转化为碳材料后，会将高价态的MnO_2还原成低价态锰的锰氧化物复合材料。这与SEM形貌分析一致。

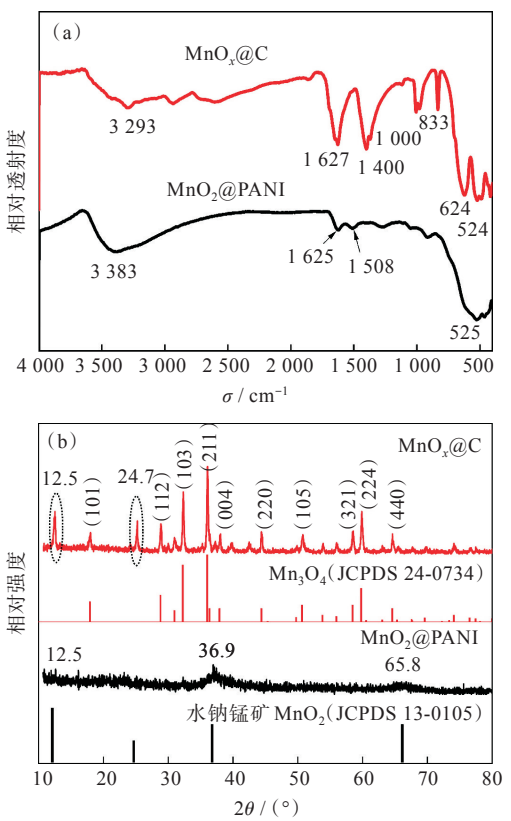


图4　MnO_2@PANI和MnO_x@C的FTIR图(a)和XRD图(b)

Fig. 4　FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of MnO_2@PANI and MnO_x@C

2.4　XPS表征

为了准确分析电极材料的化学组成和Mn元素的价态，使用了XPS分析对材料进行了表征。MnO_2@PANI和MnO_x@C材料的XPS全谱图如图5(a)所示，在0~1 000 eV的结合能范围内清晰地显示出C、O和Mn等元素的特征峰，例如，C 1s、O 1s、Mn 2s、Mn 2p、Mn 3s和Mn 3p等。分析上述特征峰，可以获得有关电极材料化学组成和Mn元

素的价态等相关信息。此外，从图5(a)中还可以发现MnO_x@C的材料组分中掺杂有N元素，这是由于PANI是富含N元素的前体，N元素的加入有助于提高电极材料的电化学性能。在MnO_2@PANI的高分辨率光谱中，可以在Mn 2p区域观察到位于653.6和642.3 eV的2个峰值[图5(b)]，分别是Mn $2p_{1/2}$和Mn $2p_{3/2}$的特征峰。Mn $2p_{1/2}$和Mn $2p_{3/2}$的结合能的差值为11.6 eV，表明Mn的化学价为+4，生成的氧化锰为MnO_2。已知Mn_3O_4材料具有非化学计量关系，可能形成不同的化合价态，从图5(b-c)中可以看到，五价Mn元素消失，四价Mn元素的原子数分数从69.4%降到54.7%，二价Mn元素的原子数分数大幅上升。说明在高温条件下，PANI碳化生成的碳，将高价态的锰还原成了低价态的锰。

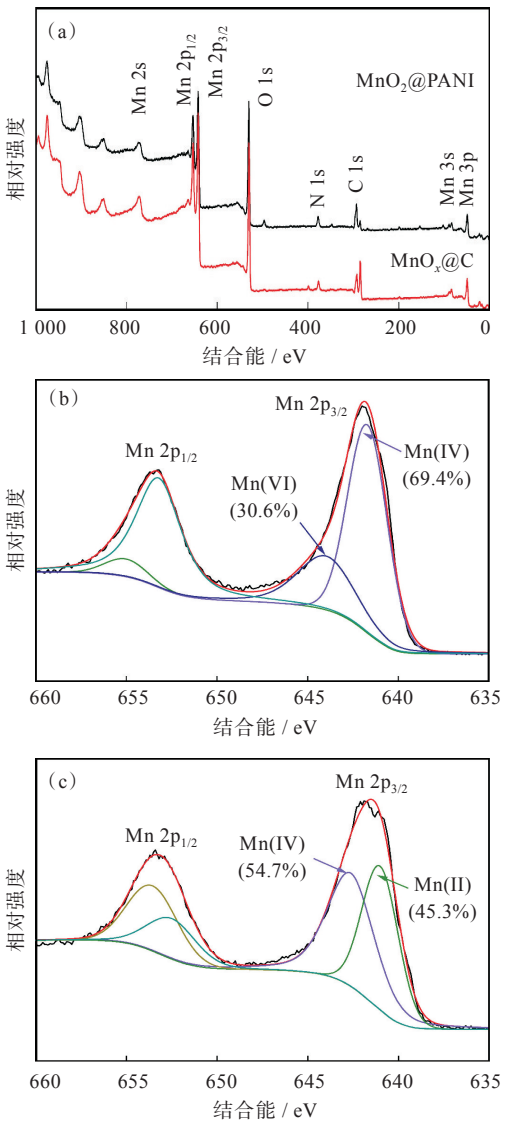


图5 (a)MnO_2@PANI和MnO_x@C复合材料的XPS分析峰全谱图；MnO_2@PANI (b)和MnO_x@C (c)在Mn 2p特征峰处的XPS高分辨谱图

Fig. 5 (a)Full spectrum XPS analysis of MnO_2@PANI and MnO_x@C composite materials; XPS high-resolution spectra at the Mn 2p characteristic peaks for MnO_2@PAN (b) and MnO_x@C (c)

2.5 电化学性能表征

2.5.1 CV、GCD和循环寿命测试 采用CV和GCD对MnO_2@PANI和MnO_x@C的电化学性能进行初步评估。图6(a)比较了MnO_2@PANI、MnO_x@C在20 mV下的CV区间测试，MnO_2@PANI的CV区间为0~1 V，MnO_x@C的CV区间则为−1~1 V，说明碳材料可以显著提高锰基电极材料的电压区间。然而电极材料的CV曲线都不是规则的矩形，说明存在赝电容效应。比较了MnO_2@PANI和MnO_x@C在电流密度为1、2、4、5、8和10 A/g时的GCD曲线，可以发现复合材料的GCD曲线均呈非对称三角形，这是赝电容电极材料的典型特征，与CV曲线的结果一致。电极材料的比电容[22]根据式(1)计算：

$$C = \frac{It}{m\Delta V} \tag{1}$$

式(1)中：m为电极中活性材料的质量(g)，C为单位质量的比电容(F/g)，ΔV为电位窗口(V)，I为放电电流(A)，t为放电时间(s)。

根据式(1)计算得出的电极材料的比电容如图6(d)所示，随着电流密度的增加，电极材料的比电容会出现减小，因为在高电流密度条件下，电极材料中的电子转移和离子扩散速率相对较慢，不能满足快速电化学过程的要求，故并不是所有的活性材料都能参与到电化学过程中，即电流密度越高，电极材料比电容越小。在相同电流密度下，MnO_x@C的比电容更高。例如，在1 A/g的电流密度下，MnO_x@C和MnO_2@PANI的比电容分别为215和165 F/g，而在10 A/g的电流密度下，它们的比电容分别为125和29 F/g。在10 A/g的电流密度下，MnO_x@C复合材料仍然保持了56%的比电容，这表明MnO_x@C复合材料拥有更出色的倍率性能。材料在循环使用中的寿命也是影响超级电容器电极材料应用的重要因素。为了比较MnO_2@PANI和MnO_x@C的电化学循环稳定性，计算了复合材料在电流密度为5 A/g下，循环充放电5 000次后的比电容保持率，结果如图6(e)所示。在循环5 000次后，MnO_x@C的比电容保持率仍保持96.2%，远高于MnO_2@PANI的66.4%，这是由于碳化后MnO_x@C的晶体结构更加完善所致，并通过碳材料骨架给电极材料提供了一定的力学

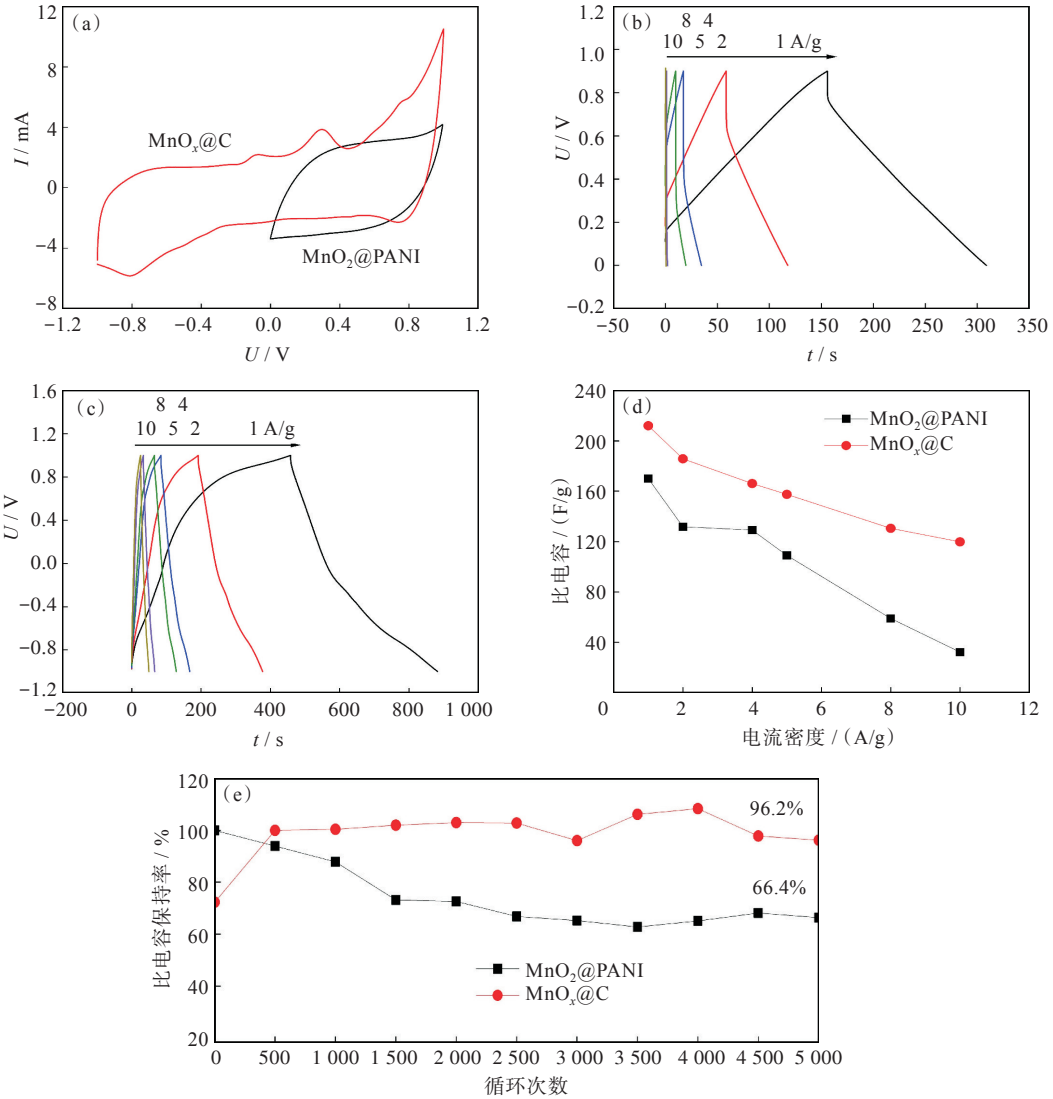


图6　(a)扫描速率20 mV/s下的MnO_2@PANI和MnO_x@C的CV曲线；MnO_2@PANI (b)和MnO_x@C (c)为电流密度1~10 A/g下的GCD曲线；(d)MnO_2@PANI和MnO_x@C在电流密度1~10 A/g下的比电容；(e)电流密度为5 A/g的条件下，充放电循环5 000次后，MnO_2@PANI和MnO_x@C的比电容保持率

Fig. 6　(a) CV curves of MnO_2@PANI and MnO_x@C at a scanning rate of 20 mV/s; GCD curves of MnO_2@PANI (b) and MnO_x@C (c) at current density of 1−10 A/g; (d) Specific capacitance of MnO_2@PANI and MnO_x@C at current density of 1−10 A/g; (e) Specific capacitance retention of MnO_2@PANI and MnO_x@C after 5 000 charge-discharge cycles under a current density of 5 A/g

支撑，极大地缓解了活性材料在充放电过程的结构收缩和膨胀，大幅提升了电极材料的循环稳定性。

2.5.2　EIS测试　用EIS法测定了MnO_2@PANI和MnO_x@C的电子/离子传导。图7(a)为MnO_2@PANI和MnO_x@C在10^{-1}~10^5 Hz频率范围内的奈奎斯特曲线。2种复合材料在高频区均为半圆，在低频区均为斜线。利用Zview软件拟合数据，可以得到MnO_2@PANI和MnO_x@C的各类阻抗[图7(b,c)]。可以发现，MnO_x@C的串联电阻R_s、电解质/电极界面电荷转移电阻R_{ct}与Warburg扩散阻抗Z_w(1、21.7和23.5 Ω)均低于MnO_2@PANI的(2.2、119.5和121.8 Ω)，表明MnO_x@C具有更好的电子/离子传导性。此外，电解质离子在MnO_2@PANI和MnO_x@C中的扩散可以通过式(2)和式(3)的Warburg因子(σ)来进行比较。

$$D = \frac{R^2T^2}{2A^2n^4F^4C^2\sigma^2} \tag{2}$$

$$Z' = R_0 + R_{ct} + \sigma\omega^{-0.5} \tag{3}$$

式(2)中[23]：D为离子扩散系数，R、T、A、n、F、C为恒定参数。因此，MnO_2@PANI与MnO_x@C之间的离子扩散系数之比等于其Warburg因子(σ)平方比的反比。可由式(3)计算σ[22]，Z'和ω分别为低频时阻抗实部(Ω)和角频率实部(rad/s)。由图7

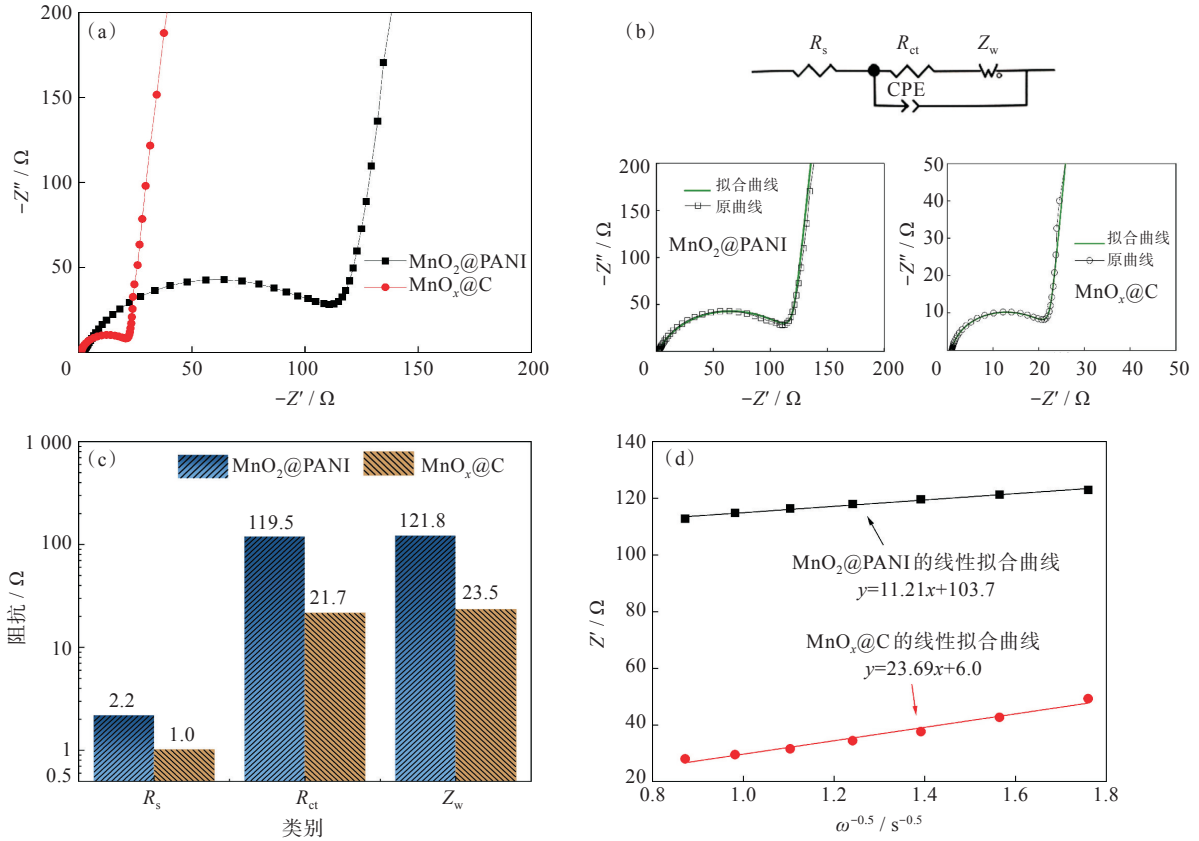


图7 MnO_2@PANI和MnO_x@C的阻抗分析：(a)EIS，(b)等效电路图，(c)R_s，R_{ct}，Z_w阻值，(d)扩散系数线性拟合曲线

Fig. 7 Impedance analysis of MnO_2@PANI and MnO_x@C: (a) EIS, (b) equivalent circuit diagrams, (c) resistance values of R_s, R_{ct} and Z_w, (d) linear fitting curves of diffusion coefficient

(c)可知，MnO_2@PANI和MnO_x@C的Warburg因子(σ)分别为11.21和23.69。因此，EIS定量证明了MnO_x@C的电子/离子传导优于MnO_2@PANI，这是因为MnO_x@C内部的较大的孔结构更有利于电荷离子间的扩散。

3 结 论

本文通过气液-界面反应制得MnO_2@PANI，再将得到的纳米复合材料MnO_2@PANI在700 ℃下碳化，得到复合材料MnO_x@C。通过SEM和BET分析，证明MnO_2@PANI经过高温处理后，材料内部出现了晶型重排，结构变得更稳定，并形成了具有大孔结构的MnO_x@C。利用FTIR、XRD和XPS的测试分析了产物的化学组成和结构，证明MnO_2@PANI中的PANI结构被破坏，生成了碳材料，高价态的锰被还原成了低价态的锰。CV和GCD等电化学测试结果表明，MnO_x@C具有更宽的电压范围(−1~1 V)和更高的比电容量(在1 A/g时可达215 F/g)。在循环稳定性方面，经过5 000次循环充放电后，MnO_x@C在5 A/g的电流密度下仍然保持着高达96.2%的比电容，表明其电化学循环稳定性较为优异。EIS测试数据显示，MnO_x@C具有低电子阻抗和高离子扩散能力。

参考文献

[1] 马茹萍，罗剑，吕彦，等.锰氧化物/聚苯胺/石墨烯三元复合电极材料的制备及电化学性能[J].武汉工程大学学报，2023，45(6)：641-646，654.

[2] LI B L，LI Z S，ZHANG L，et al. Facile synthesis of polyaniline nanofibers/porous carbon microspheres composite for high performance supercapacitors [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers，2017，81：465-471.

[3] LI Y L，CAI Y M，WANG Y，et al. A study of 3D flake MnO_2 nanoflower decorated hollow carbon spheres as cathode material for pseudo-capacitive deionization [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2022，10(2)：107266.

[4] 覃鑫，桂子欣，江梦云，等.煅烧温度对类石墨相氮化碳的结构和电化学性能的影响[J].武汉工程大学学报，2022，44(5)：528-533.

[5] CHEN R W，TANG H，HE P，et al. Interface

engineering of biomass-derived carbon used as ultrahigh-energy-density and practical mass-loading supercapacitor electrodes [J]. Advanced Funtional Materials, 2023, 33: 2212078.

[6] BAI L Q, ZHANG Y H, ZHANG L K, et al. Jahn-Teller distortions in molybdenum oxides: an achievement in exploring high rate supercapacitor applications and robust photocatalytic potential [J]. Nano Energy, 2018, 53: 982−992.

[7] WANG G P, ZHANG L, ZHANG J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797−828.

[8] ZHAO S Q, LIU T M, SHI D F, et al. Hydrothermal synthesis of urchin-like MnO_2 nanostructures and its electrochemical character for supercapacitor [J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 862−868.

[9] YANG J Y, YANG Y W, LAN J L, et al. Polyaniline-manganese dioxide-carbon nanofiber ternary composites with enhanced electrochemical performance for supercapacitors [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 843: 22−30.

[10] HUANG J, WU K J, BAI H, et al. Facile synthesis of 3D porous polyaniline composite with MnO_2-decorated fiber morphology and enhanced electrochemical performance [J]. Polymer, 2022, 256: 125235.

[11] 杨清银，吕彦，李成，等. 聚苯胺水凝胶衍生碳/二氧化锰复合材料的合成与电化学性能[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(5)：514−519.

[12] CHATA G, NICHOLS F, MERCADO R, et al. Photodynamic activity of graphene oxide/polyaniline/manganese oxide ternary composites toward both Gram-positive and Gram-negative bacteria [J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(9): 7025−7033.

[13] ZHANG S L, PAN N. Supercapacitors performance evaluation [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(6): 1401401.

[14] WANG J H, GUO X H, CUI R L, et al. MnO_2/porous carbon nanotube/MnO_2 nanocomposites for high-performance supercapacitor [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(11): 11152−11159.

[15] SUN Y C, CHEN H C, XING Y Q, et al. Synthesis of MnO_2 nanowires and their capacitive behavior in aqueous electrolytes containing magnesium ions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 553: 539−545.

[16] HAN X T, XIAO G C, WANG Y C, et al. Design and fabrication of conductive polymer hydrogels and their applications in flexible supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(44): 23059−23095.

[17] ZHAO N, DENG L B, LUO D W, et al. One-step fabrication of biomass-derived hierarchically porous carbon/MnO nanosheets composites for symmetric hybrid supercapacitor [J]. Applied Surface Science, 2020, 526: 146696.

[18] BI Y H, NAUTIYAL A, ZHANG H P, et al. Facile and ultrafast solid-state microwave approach to MnO_2-NW@graphite nanocomposites for supercapacitors [J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 5402−5410.

[19] ZHU K, WANG Y, TANG J A, et al. *In situ* growth of MnO_2 nanosheets on activated carbon fibers: a low-cost electrode for high performance supercapacitors [J]. RSC Advances, 2016, 6(18): 14819−14825.

[20] HUANG J, TU J Y, LÜ Y, et al. Achieving mesoporous MnO_2@polyaniline nanohybrids via a gas/liquid interfacial reaction between aniline and $KMnO_4$ aqueous solution towards Zn-MnO_2 battery [J]. Synthetic Metals, 2020, 266: 116438.

[21] YANG Q Y, HUANG J, TU J Y, et al. A micropore-dominant N, P, S-codoped porous carbon originating from hydrogel for high-performance supercapacitors mediated by phytic acid [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 316: 110951.

[22] 龙震，何明宏，艾顺，等. 无尘纸@还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及性能[J]. 武汉工程大学学报，2020，42(5)：535−539.

[23] HUANG H B, LI C, LUO J, et al. Controllable synthesis of hierarchically porous polyaniline/MnO_2 composite with wide potential window towards symmetric supercapacitor [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 654: 130199.

本文编辑：苗　变