

高性能层状二氧化锰正极材料在水系锌离子电池中的应用

刘梦成, 史继安, 李海峰, 朱金博, 欧俊科*

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2026年1月2日; 录用日期: 2026年1月26日; 发布日期: 2026年2月5日

摘要

水系锌离子电池具备较高的能量密度, 同时兼具经济可行性与生态环保性, 近年来已成为科研领域的研究热点。在各类正极材料中, MnO_2 凭借理论容量高、工作电势适宜、制备工艺简便以及锰资源储量丰富等优势脱颖而出。本研究开发出一种高效的一步法合成工艺, 成功制备出形貌可控、粒径分布均匀的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒。微观表征结果显示, 所制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒具有清晰规整的颗粒表面结构, 该结构能够显著增强电极与电解液间的界面作用效果。电化学性能测试表明, 以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为正极的水系锌离子电池表现出了优秀的电化学性能, 在 0.1 A/g 的电流密度下, 比容量达 343 mAh/g , 在 2.0 A/g 的高电流密度下, 仍能保持 228 mAh/g 的容量。电池在 1.0 A/g 电流密度下循环 1800 次后, 容量保持率为 84.6% , 在 2.0 A/g 电流密度下循环 2500 次后, 容量保持率依旧可达 81.6% , 仍展现出良好的容量保持能力。上述优异性能充分证实, $\delta\text{-MnO}_2$ 可作为一种高容量、长寿命的正极候选材料, 在水系锌离子电池领域具有广阔的应用前景。

关键词

锌离子电池, $\delta\text{-MnO}_2$, 正极材料, 电化学性能

Application of High-Performance Layered Manganese Dioxide Cathode Materials in Aqueous Zinc-Ion Batteries

Mengcheng Liu, Ji'an Shi, Haifeng Li, Jinbo Zhu, Junke Ou*

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: January 2, 2026; accepted: January 26, 2026; published: February 5, 2026

*通讯作者。

文章引用: 刘梦成, 史继安, 李海峰, 朱金博, 欧俊科. 高性能层状二氧化锰正极材料在水系锌离子电池中的应用[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 51-62. DOI: [10.12677/ms.2026.162022](https://doi.org/10.12677/ms.2026.162022)

Abstract

The high energy density of aqueous zinc-ion batteries (ZIBs) has attracted significant research attention, economic viability, and ecological sustainability. Among various cathode options, MnO_2 stands out due to its substantial theoretical capacity, favorable operating potential, straightforward preparation process, and the widespread availability of manganese resources. This study introduces an efficient single-step synthesis protocol for producing layered $\delta\text{-MnO}_2$ nanoparticles with controlled morphology and homogeneous size distribution. Microscopic analysis indicates that the prepared $\delta\text{-MnO}_2$ NPs display a well-defined particulate surface texture that promotes effective interfacial interaction. The $\delta\text{-MnO}_2$ cathode exhibits outstanding overall electrochemical performance, delivering a specific capacity of 343 mAh/g at 0.1 A/g and maintaining 228 mAh/g at a high rate of 2.0 A/g. It also demonstrates excellent cycling durability, sustaining high capacity retention of 84.6% after 1,800 cycles (1.0 A/g) and 81.6% after 2,500 cycles (2.0 A/g). This performance validates $\delta\text{-MnO}_2$ nanomaterials as a durable, high-capacity cathode for promising aqueous zinc battery applications.

Keywords

Zinc-Ion Batteries, $\delta\text{-MnO}_2$, Cathode Materials, Electrochemical Performance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

随着科技的快速迭代与能源需求的持续攀升，加上化石燃料的日渐枯竭，开发新型绿色可再生能源已成为科研领域的迫切使命。在此背景下，可充电电池系统应运而生，成为解决能源存储问题的可行方案。尽管商用锂离子电池凭借工作电压宽、能量密度高、循环寿命长等显著优势，占据着目前市场主导地位，但其受限于锂资源储量有限及运行过程中的安全隐患[1] [2]。为应对这些挑战，钠离子、钾离子、锌离子等替代储能电池体系已成为研究热点，这类电池因兼具高理论容量、经济优势、安全性及环境友好等特性而备受关注[3]。锌资源储量丰富，年产量为锂的 3.75 倍，原料成本仅为锂的五分之一。相较于锂离子电池，水系锌离子电池不仅具有更优的安全性，更高的充放电效率以及更强的功率密度，还能在过充、过放、高温等极端条件下保持稳定性能，因此特别适用于对安全标准和功率输出要求较高的场景，提升了实际应用中的可靠性[4] [5]。

水系锌离子电池的综合性能在很大程度上取决于正极材料的组成。已开发的正极材料主要包括普鲁士蓝类似物、锰/钒氧化物及部分金属硫化物。其中， MnO_2 因合成工艺简便、生产成本低廉、资源储量丰富且安全性可靠，被公认为最具应用前景的正极候选材料之一[6]。尽管 MnO_2 理论容量较高，但在水系锌离子电池中的实际应用仍面临有效容量不足、循环稳定性欠佳等挑战。近年来，研究人员将目光聚焦于多种晶型的 MnO_2 (包括 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 及尖晶石型结构)，探索其作为锌离子存储正极主体材料的可行性[7]。

为推动水系锌离子电池技术走向实际应用，实现正极材料的稳定性能，研究人员开发了一种基于 $\delta\text{-MnO}_2$ 层状结构的有效改性策略，以提升电极稳定性。相较于隧道结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ ，层状 MnO_2 在理论上

更适配锌离子的可逆嵌入与脱嵌过程,有望显著优化电池的综合性能[8] [9]。然而, $\delta\text{-MnO}_2$ 仍存在离子导电性低、运行过程中体积膨胀明显等结构缺陷,这些缺陷成为制约其倍率性能与实际应用进程的关键障碍。对此,研究人员提出了一系列有效解决方案,如纳米结构设计、碳/聚合物复合改性、离子插层及氧缺陷引入等。其中,纳米结构设计可显著增大电极材料的接触面积,有效缩短了离子或电子的扩散路径,并高效缓解循环过程中的结构应力,进而提升电化学性能[10]-[12]。因此, $\delta\text{-MnO}_2$ 的纳米化工程是提升其导电性与稳定性的关键,而这两项性能对于制备高性能水系锌离子电池至关重要。

针对当前 $\delta\text{-MnO}_2$ 合成工艺普遍存在的复杂性问题,本研究提出了一种高效的制备路径:采用简易的一步法直接合成尺寸均一的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒($\delta\text{-MnO}_2$ NPs),并将其作为水系锌离子电池的高性能正极材料。该材料兼具高容量、优异倍率性能与卓越循环稳定性等突出优势。其纳米层状结构不仅增大了电极与电解液的接触面积、促进离子扩散、扩大了层间距,还提供了丰富的活性位点与快速的离子/电子传输通道。循环性能测试表明,该材料具有极佳的长循环稳定性,在 1 A/g 电流密度下,经过 1800 次循环后,比容量仍保持 220 mAh/g;在 2 A/g 电流密度下,电池循环 2500 圈后比容量可达 202 mAh/g,容量保持率高达 81.6%。这一优异性能源于其能有效缓解循环过程中的电极结构应力,从而优化了整体电化学性能。同时,层状结构可有效削弱锌离子与 MnO_2 骨架之间的静电相互作用,进而提升导电性与锌离子反应可逆性,改善电池性能。综上,本研究不仅开发出一种高效的水系锌离子电池正极材料,还提出了一种结构设计思路,为其他过渡金属氧化物在电池领域的改性应用提供了新的视角。

2. 实验部分

2.1. 材料制备

称取 4.4 mmol 的高锰酸钾(KMnO_4),加入 200 mL 去离子水中,剧烈搅拌使其溶解。随后,在搅拌状态下将 20 ml 聚乙二醇(PEG)逐滴加入上述溶液中,在室温下继续通过磁力搅拌至出现沉淀(如图 1 所示)。氧化还原反应完成后,采用抽滤方式分离产物,用去离子水充分洗涤 3~4 次,随后置于 80°C 烘箱中干燥过夜。

2.2. 材料表征

采用多种分析技术对合成材料进行全面表征:通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、热重分析(TG)及 X 射线光电子能谱(XPS)分析材料的晶体结构与化学性质;借助扫描电子显微镜(SEM)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)结合能谱 Mapping (EDS mapping)研究材料的微观结构与元素分布。

2.3. 电化学性能测试

电极制备:将 $\delta\text{-MnO}_2$ 、乙炔黑与聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按质量比 7:2:1 混合,加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合调配成浆料,均匀涂覆于碳纸上,再经过 80°C 真空干燥后,活性物质负载量达到 1.5~2.0 mg/cm²。电池组装:采用 30 μm 铝箔作为阳极,2 M 硫酸锌(ZnSO_4)/0.1 M 硫酸锰(MnSO_4)为电解液。电化学性能测试通过在室温条件下对电池的电化学性能(如循环伏安法(CV)、恒电流间歇滴定技术(GITT)等)进行评估。

3. 结果与讨论

图 1 展示了层状 MnO_2 纳米颗粒的一步法合成路径。在此过程中,将聚乙二醇逐滴加入高锰酸钾溶液中,在磁力搅拌作用下均匀分散于去离子水中,二者发生氧化还原反应,最终生成具有层状结构的 $\delta\text{-MnO}_2$

MnO_2 纳米颗粒。该合成方法成本低廉、操作简便，且无需特殊温度控制，这不仅是本研究的显著优势，也使其具备工业化规模生产的潜力。图 2(a) 为所制备 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的 XRD 图谱，主要衍射峰与层状 MnO_2 标准卡片(JCPDS 13-0105)相符，未检测到明显杂质峰。值得注意的是，在 37.5° 和 65.7° 处出现了特征衍射峰，而 11.5° 处未出现明显衍射峰，这表明所制备的层状 MnO_2 结晶度较低。这一现象可归因于含水氧化锰的生成以及 MnO_6 八面体的不规则堆叠[13]-[15]。图 2(b) 为层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的拉曼光谱图，该光谱通过物质的振动与转动特征，可反映其化学键合状态与分子构型信息。不同的拉曼位移对应不同的振动模式，特征峰则为解析分子结构与官能团提供了关键依据。在约 320.69 、 477.82 和 560.63 cm^{-1} 处出现的三个明显特征峰，均对应于 MnO_6 八面体中 Mn-O 键的伸缩振动模式。为明确层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的含水量，进一步开展了 TG 与 DTG 分析，结果如图 2(c) 所示。TG 曲线显示，随着温度升高，样品质量呈逐步下降趋势：在 $30^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 温度区间内，质量损失约为 22.5%，这主要源于层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒表面吸附水的脱除；在 $300^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 区间内，质量损失率为 10%，此阶段的质量损失是由 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒晶格中束缚的结构水脱除所致。DTG (微分热重) 曲线反映的是质量损失速率，由 TG (热重) 曲线对时间的一阶导数经数学计算得出，曲线中的每一个特征峰都分别对应于特定温度下的最大质量变化速率，每个特征峰代表一个独立的质量损失阶段[16] [17]。DTG 曲线在 340°C 和 750°C 附近出现强特征峰，表明这两个温度点存在快速质量损失过程，对应晶格中结构水的大量释放。综上，TG 曲线的质量损失过程直观反映了样品的脱水历程，而 DTG 曲线的特征峰位置则明确了质量变化速率最大时的温度条件。TG-DTG 联合分析结果共同证实，所制备的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒具备优异的热稳定性。

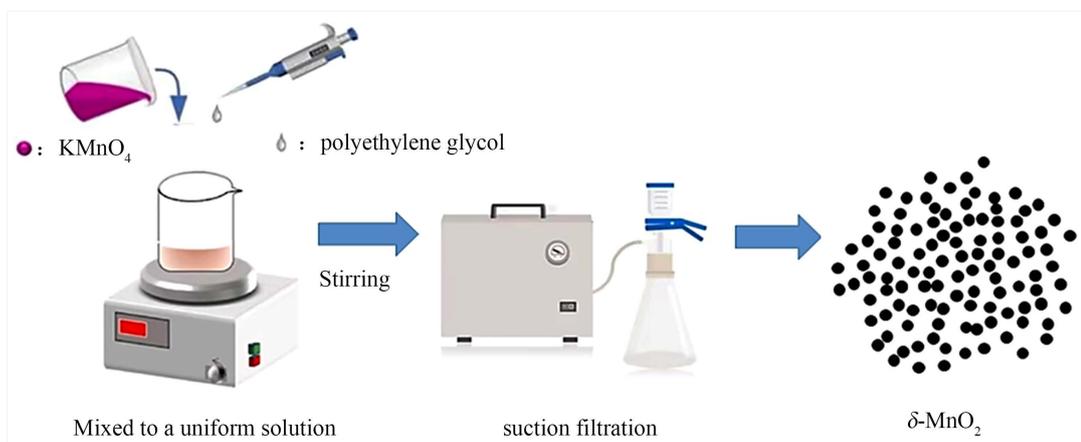


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis process for layered $\delta\text{-MnO}_2$ nanoparticles

图 1. 层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒合成过程示意图

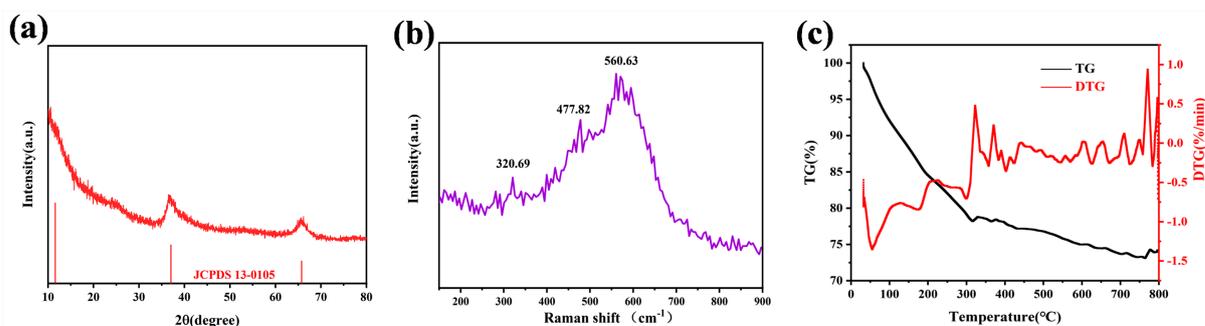


Figure 2. (a) XRD pattern of $\delta\text{-MnO}_2$ NPs; (b) Raman spectrum of $\delta\text{-MnO}_2$ NPs; (c) TG and DTG curves of $\delta\text{-MnO}_2$ NPs

图 2. (a) $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的 XRD 图谱；(b) $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的拉曼光谱；(c) $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的 TG 和 DTG 曲线

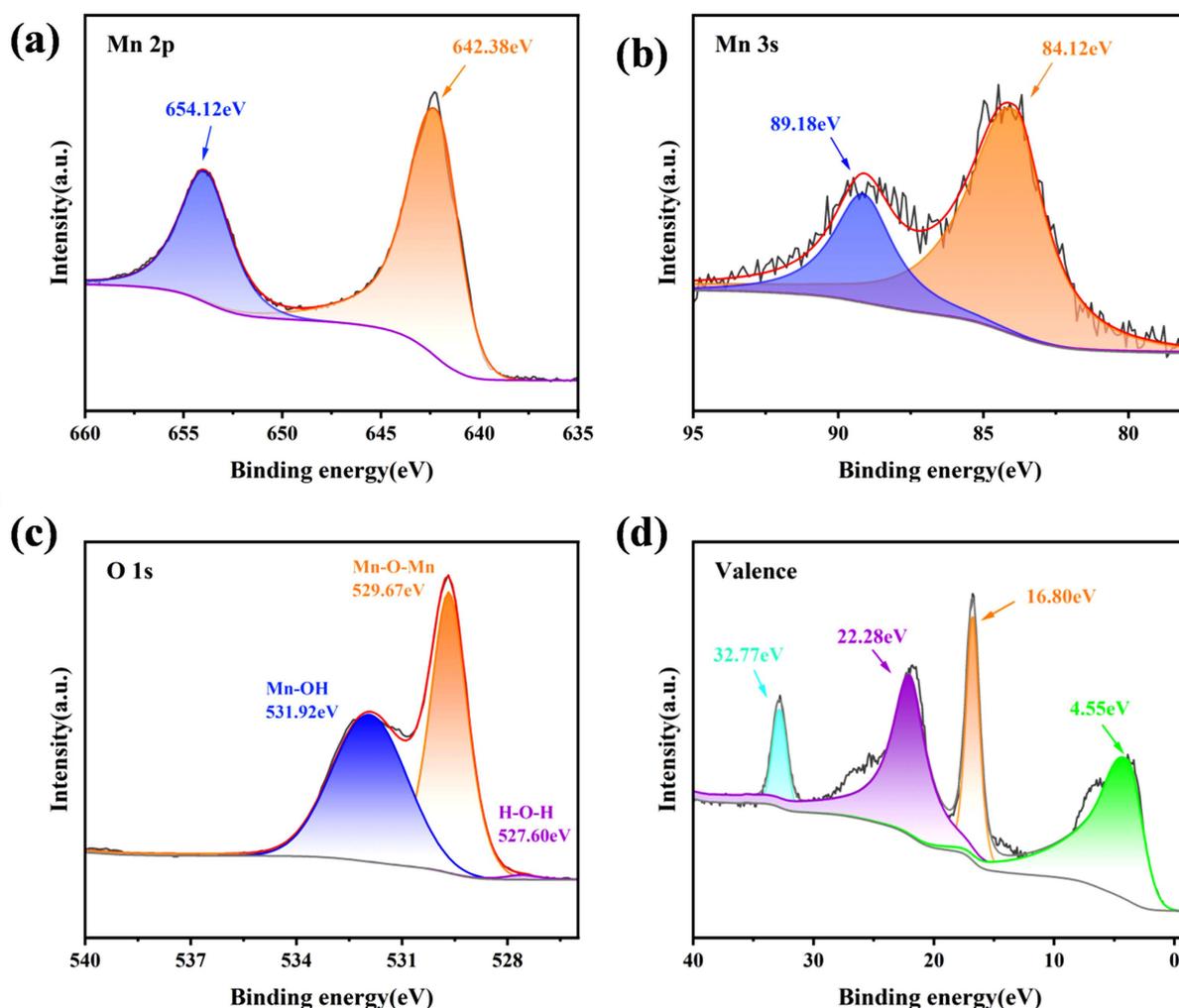


Figure 3. (a) High-resolution Mn 2p XPS spectrum of δ -MnO₂ NPs; (b) High-resolution Mn 3s XPS spectrum of δ -MnO₂ NPs; (c) High-resolution O 1s XPS spectrum of δ -MnO₂ NPs; (d) Valence band spectrum from XPS analysis of δ -MnO₂ NPs
图 3. (a) δ -MnO₂ 纳米颗粒的高分辨 Mn 2p XPS 图谱; (b) δ -MnO₂ 纳米颗粒的高分辨 Mn 3s XPS 图谱; (c) δ -MnO₂ 纳米颗粒的高分辨 O 1s XPS 图谱; (d) δ -MnO₂ 纳米颗粒的 XPS 价带谱

为阐明层状 δ -MnO₂ 纳米颗粒的表面组成及锰元素氧化态, 对其开展了 XPS 分析。高分辨 Mn 2p 谱图(图 3(a))可解卷积为两个特征峰: 结合能 642.38 eV 处的 Mn 2p_{3/2} 峰与 654.12 eV 处的 Mn 2p_{1/2} 峰, 两峰分裂能为 11.74 eV, 这是锰氧化物的典型特征, 该分裂参数可作为鉴别锰元素氧化态的重要依据。Mn 3s 谱图(图 3(b))中观察到的分裂能为 5.06 eV, 结合锰化合物中交换能与氧化态的已知关联关系进行分析: 与标准参考值(Mn²⁺为 6~7 eV、Mn³⁺约 6 eV、Mn⁴⁺约 5 eV)对比可知, 所制备材料中锰元素主要以 Mn⁴⁺ 价态存在, 可能伴随少量 Mn³⁺ 价态。O 1s 高分辨谱图(图 3(c))可解卷积为三个组分, 分别对应 Mn-O-Mn 中的晶格氧(结合能 529.67 eV)、羟基(结合能 531.92 eV)以及表面吸附水分子(结合能 527.60 eV)。需注意的是, 材料表面水合程度的差异可能会影响上述各组分的相对强度占比。价带谱(图 3(d))呈现出多个特征峰: 32.77 eV 处对应 O 2p 轨道; 22.28 eV 处为 Mn 3d-O 2p 杂化态, 表明二者存在共价键合作用; 16.80 eV 处对应 Mn⁴⁺ 价态的 Mn 3d³ 电子态; 费米能级附近(4.55 eV)的特征峰则与材料的电荷传输性能相关。在 4~10 eV 区间观察到明显的轨道杂化现象, 同时在 Mn³⁺ 价态特征峰通常出现的 1 eV 处无光谱信号, 这进一步佐证了材料中 Mn⁴⁺ 价态的主导地位[18] [19]。

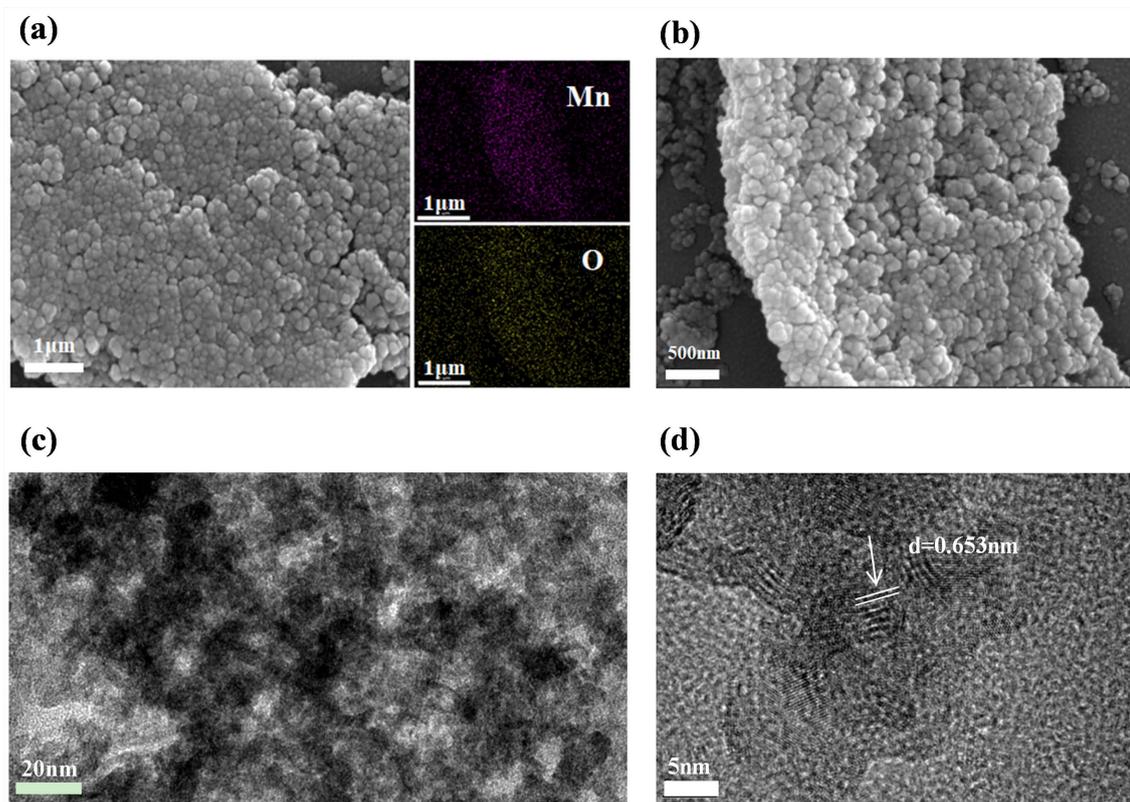


Figure 4. (a) EDS element mapping of δ -MnO₂ NPs; (b) SEM image of δ -MnO₂ NPs at 500 nm scale; (c) TEM/HRTEM image of δ -MnO₂ NPs at 20 nm scale; (d) TEM/HRTEM image of δ -MnO₂ NPs at 5 nm scale

图 4. (a) δ -MnO₂ 纳米颗粒的 EDS 元素 Mapping 图; (b) δ -MnO₂ 纳米颗粒在 500 nm 尺度下的 SEM 图像; (c) δ -MnO₂ 纳米颗粒在 20 nm 尺度下的 TEM/HRTEM 图像; (d) δ -MnO₂ 纳米颗粒在 5 nm 尺度下的 TEM/HRTEM 图像

采用 SEM、FESEM、EDS、TEM 及 HRTEM 多种技术联用的方式,对 δ -MnO₂ 纳米颗粒的微观结构特征进行了系统探究。EDS 元素 Mapping 结果(图 4(a))显示,氧元素与锰元素的空间分布高度重合,证实材料内部元素在原子尺度上均匀分布。500 nm 尺度的 SEM 图像(图 4(b))表明,材料呈现由单分散纳米颗粒构成的多孔网络结构,其粒径显著小于传统 MnO₂ 材料。这种设计的纳米结构可有效增大电极与电解液的电活性界面,提供充足的 Zn²⁺/H⁺离子容纳位点,同时改善电荷存储能力与离子传输动力学特性。20 nm 和 5 nm 分辨率下的 TEM 及 HRTEM 分析结果(图 4(c)、图 4(d))显示,纳米颗粒紧密堆积形成结构规整的聚集体。HRTEM 图像中分辨出的 0.653 nm 晶格间距,对应于 MnO₂ 不同晶型中的特征晶面,该周期性源于层状或隧道结构中锰原子与氧原子的特定排列方式,原子定位遵循既定的晶体学参数。HRTEM 观察结果证实,可控的合成条件可优先促使这些特定晶面暴露[20]。材料明确的结晶特性为其优异的化学稳定性及高效的电子传输通道奠定了结构基础。纳米颗粒形貌源于室温氧化还原合成过程中对晶体生长的精准调控,纳米尺度不仅能最大化电化学活性表面积,还可诱导量子限制效应以调控电子能带结构。这些特性协同作用,既提升了电极容量,又缓解了反复离子嵌入/脱嵌过程中的结构形变,最终延长了电池使用寿命。显微图像中观察到的颗粒团聚现象,源于纳米材料固有的高表面能,在制备过程中的溶剂蒸发阶段,颗粒间通过范德华力相互作用趋近聚集。这种团聚行为不仅增强了材料的结构完整性,还使组分颗粒间产生协同效应,共同优化了电化学性能,推动其在锌离子电池正极中的实际应用[21][22]。

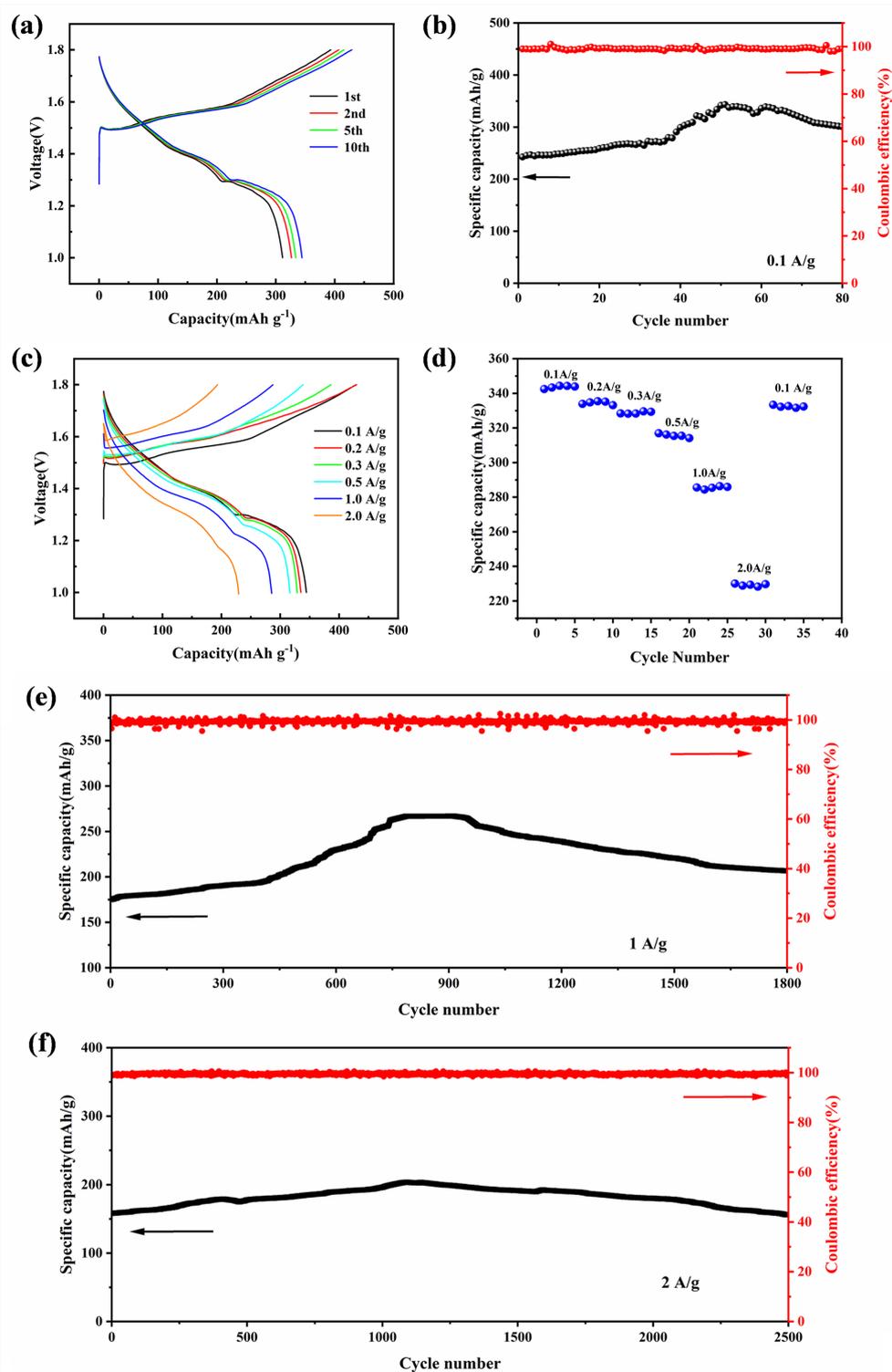


Figure 5. Electrochemical performance of δ -MnO₂ NPs: (a) Charge/discharge profiles at selected cycles (1st, 2nd, 5th, 10th) at 0.1 A/g. (b) Cycling stability and Coulombic efficiency at 0.1 A/g. (c) Profiles at different current densities (0.1~2 A/g). (d) Rate capability. (e), (f) Long-term cycling stability and efficiency at 1.0 and 2.0 A/g

图 5. δ -MnO₂ 纳米颗粒的电化学性能: (a) 在 0.1 A/g 电流密度下不同循环次数(第 1、2、5、10 次)的充放电曲线; (b) 0.1 A/g 电流密度下的循环稳定性及库仑效率; (c) 不同电流密度(0.1~2 A/g)下的充放电曲线; (d) 倍率性能; (e)、(f) 1.0 A/g 和 2.0 A/g 电流密度下的长期循环稳定性及效率

图 5(a)展示了 δ -MnO₂ 纳米颗粒正极在 0.1 A/g 电流密度下, 不同循环次数(第 1、2、5、10 次)的恒电流充放电曲线。在第一次循环下, 电池比容量为 310 mAh/g, 后续循环过程中容量呈逐步提升趋势。放电曲线中出现的两个明显平台, 揭示了 H⁺与 Zn²⁺的分步嵌入机制。循环性能测试结果(图 5(b))表明, 在电流密度在 0.1 A/g 下, 电池经过 50 次循环后, δ -MnO₂ 纳米颗粒正极材料容量达到 343 mAh/g; 在 80 次循环后仍能保持 305 mAh/g, 展现出优异的容量保持能力。倍率性能曲线(图 5(c))显示, 随着电流密度增大, 材料容量呈规律性下降。0.1 A/g 电流密度下放电曲线的两个特征平台分别对应 H⁺与 Zn²⁺的嵌入过程: 倾斜平台(1.31~1.48 V)对应 H⁺嵌入, 平坦平台(约 1.30 V)对应 Zn²⁺嵌入。值得注意的是, 在高电流密度下, 这两个平台逐渐融合为单一平台, 这可能与 H⁺离子更优异的迁移速率相关。倍率性能评估结果(图 5(d))显示, 在 0.1~2.0 A/g 的电流密度范围内, 材料比容量分别为 343、332、328、317、282 和 228 mAh/g; 当电流密度恢复至 0.1 A/g 时, 容量可回升至 339 mAh/g, 证实材料具备出色的结构可逆性。这种优异的倍率性能源于纳米颗粒尺寸与层状结构的协同作用。长期循环稳定性测试(图 5(e)、图 5(f))进一步验证了电极的耐用性, 在 1.0 A/g 电流密度下, 经过 1000 次循环后正极容量高达 260 mAh/g, 1800 次循环后仍能维持 220 mAh/g, 容量保持率为 84.6%; 在更严苛的 2.0 A/g 电流密度下, 1000 次循环后容量为 202 mAh/g, 2500 次循环后为 165 mAh/g, 容量保持率达 81.6%。综上, 所获得的电化学性能指标充分凸显了层状 δ -MnO₂ 纳米颗粒在高性能水系锌离子电池中的应用潜力。

Table 1. Comparison of electrochemical properties of δ -MnO₂ nanoparticles and various commercial MnO₂-based materials, such as capacity retention, cycle times, and coulomb efficiency

表 1. δ -MnO₂ 纳米颗粒与多种商用 MnO₂ 基材料的容量保持率、循环次数、库仑效率等电化学性能对比

正极材料	容量保持率(%)	循环圈数	库伦效率(%)	参考文献
δ -MnO ₂ NPs	87.6	2500	100	本工作
γ -MnO ₂	87.6	2200	99.5	[23]
A-MnO _{2-δ}	78.5	2000	99.7	[24]
β -MnO ₂	82	2000	99.7	[25]
α -MnO ₂	85	1500	99.6	[26]

表 1 为多参数性能分析表, 综合分析结果对比了五种不同的 MnO₂ 基正极材料: α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂、A-MnO_{2- δ 以及本研究开发的 δ -MnO₂ 纳米颗粒。评估维度涵盖关键电化学参数, 包括不同电流密度下的容量保持率、循环寿命及库仑效率。在电荷转移效率方面, δ -MnO₂ 纳米颗粒的库仑效率接近理想值 100%, 略高于其余四种材料, 整体与四种材料的性能水平相当, 表明其充放电过程中氧化还原反应具有优异的可逆性, 能量损耗极低。容量保持性能评估显示, δ -MnO₂ 纳米颗粒可维持初始容量的约 90%, 显著优于 α -MnO₂、 β -MnO₂ 和 A-MnO_{2- δ , 同时与 γ -MnO₂ 性能相当, 这一特性表明材料在长期循环过程中能有效抑制容量衰减。循环稳定性方面, δ -MnO₂ 纳米颗粒表现出最优的耐用性, 可稳定循环约 2500 次, 超越所有对比晶型(α -MnO₂: 1500 次; β -MnO₂: 2200 次; γ -MnO₂: 2200 次; A-MnO_{2- δ : 2000 次)。此外, 该材料还具备卓越的容量性能, 在 0.1 A/g 电流密度下, 比容量高达 343 mAh/g; 即便在 1 A/g 和 2 A/g 的高电流密度下, 仍可分别保持 260 mAh/g 和 202 mAh/g 的比容量, 显著优于其他晶型的 MnO₂。这些结果证实, δ -MnO₂ 纳米颗粒在不同充放电速率下均具备出色的容量保持能力[27] [28]。综合分析表明, δ -MnO₂ 纳米颗粒在所有评估维度(电荷转换效率、容量稳定性、循环寿命及倍率性能)均展现出优异性能, 其独特的层状纳米结构可实现快速离子传输, 为其在先进电化学储能系统中的应用奠定了基础。}}}

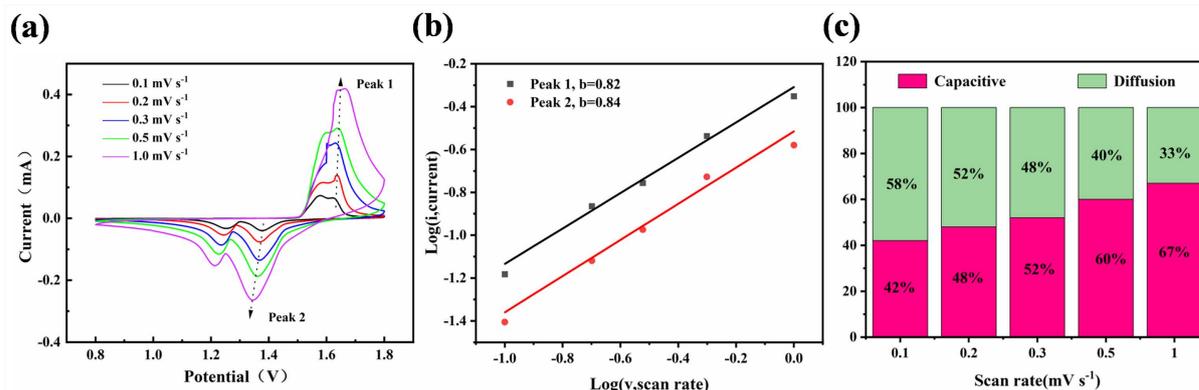


Figure 6. (a) CV curves of δ -MnO₂ NPs at different scan rates from 0.1 to 1.0 mV·s⁻¹; (b) b-value analysis; (c) Capacitive contribution ratio of δ -MnO₂ NPs at different scan speeds from 0.1 to 1.0 mV·s⁻¹

图 6. (a) δ -MnO₂ 纳米颗粒在 0.1~1.0 mV·s⁻¹ 不同扫描速率下的循环伏安(CV)曲线; (b) b 值分析; (c) δ -MnO₂ 纳米颗粒在 0.1~1.0 mV·s⁻¹ 不同扫描速率下的电容贡献占比

为探究层状 δ -MnO₂ 纳米颗粒对反应动力学的影响, 采用循环伏安法(CV)分析其在不同扫描速率下的储能特性。如图 6(a)所示, 在 0.1~1.0 mV/s 的扫描速率范围内, CV 曲线均呈现出明显的氧化还原峰, 并且随着扫描速率升高, 峰电流逐渐增大, 表明氧化还原反应强度增强。尽管峰电位出现轻微偏移且峰形略有宽化, 但曲线整体轮廓保持一致, 说明较高的扫描速率可触发更强的电化学反应, 证实材料具备优异的电化学活性。在 0.1 mV/s 的低扫描速率下, 约 1.21 V 和 1.32 V 处出现还原峰, 1.55 V 和 1.62 V 附近出现氧化峰, 这一现象表明充放电循环过程中存在活化过程, 并暗示反应涉及 H⁺ 与 Zn²⁺ 嵌入的两步电化学反应机制。在后续高扫描速率循环中, 氧化还原峰持续存在, 体现了电极稳定的电化学反应行为。随着扫描速率提升, 峰间距逐渐增大, 表明电池极化程度增强, 进而导致峰电位偏移, 反映出不同速率下反应可逆性与动力学特性的变化规律。由于 H⁺ 的动力学性能优于 Zn²⁺, 在 0.1~1.0 mV/s 的扫描速率范围内, 阳极峰与阴极峰均出现偏移; 峰形宽化及峰面积增大的现象, 表明该正极材料具备优异的容量特性和良好的电化学可逆性[29] [30]。为深入分析材料的储锌机制与离子扩散行为, 对电极进行了进一步研究。图 6(b)中, b 值(斜率)通过对峰电流(i)与扫描速率(v)的对数关系(log i - log v)进行线性拟合得到。根据幂函数关系(公式 1.1 和 1.2), b 值可明确容量贡献的主要来源:

$$i = av^b \quad (1.1)$$

$$\log i = b \log v + \log a \quad (1.2)$$

式中, a 和 b 为可调参数, 其中 b 值是判断容量贡献机制的关键指标。电极反应过程同时受电容控制和扩散控制两种机制影响: b 值越接近 1, 表明容量越倾向于电容行为贡献; b 值越接近 0.5, 则越倾向于扩散控制机制。计算结果显示, 两个主要特征峰的 b 值分别为 0.82 和 0.84, 均介于 0.5~1 之间且更加接近于 1, 表明 δ -MnO₂ 纳米颗粒电极的反应动力学过程兼具电容和扩散控制特征, 但是电化学反应主要由电容控制占主导。图 6(c)呈现了不同扫描速率下, 表面电容控制与扩散控制的容量贡献占比, 采用公式 1.3 对层状 δ -MnO₂ 纳米颗粒正极的两种容量贡献比例进行定量分析:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (1.3)$$

公式 1.3 分析结果表明, 在固定电位(V)下, 电容项($k_1 v$)和扩散项($k_2 v^{1/2}$)对电流密度(i)的相对贡献随扫描速率(v)变化显著, 在 0.1 mV/s 扫描速率下, 电容贡献占比为 42%; 当扫描速率提升至 1 mV/s 时, 电容贡献占比增至 67%。该结果证实, 在扫描速率小于 0.5 mV/s 时, δ -MnO₂ 正极的容量贡献以扩散控制为主, 而在高扫描速率下, 电容效应显著增强。具体而言, 随着扫描速率从 0.1 mV/s 升高至 1 mV/s, 电

容贡献占比从 42% 提升至 67%，扩散贡献占比则从 58% 降至 33%。 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极的容量贡献在高扫描速率下由电容行为主导，是材料具备优异倍率性能的重要原因。电容机制贡献随扫描速率升高而增强的现象，反映出该材料具备高电子导电性和快速离子传输能力。综上，电极的电化学性能具有显著的扫描速率依赖性，反应动力学受电容控制与扩散控制共同调控，且在高扫描速率下以电容控制为主[31]。

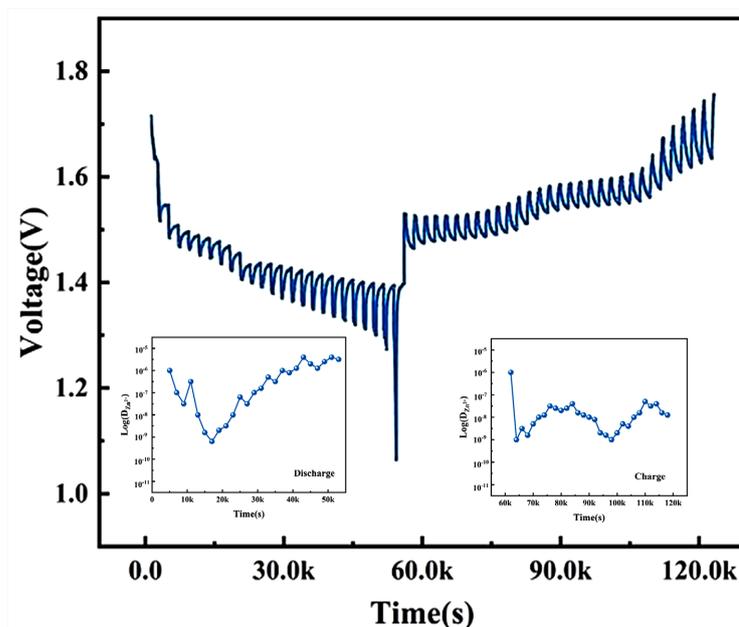


Figure 7. GITT curves and inner illustrations of discharge and charge diffusion coefficients for $\delta\text{-MnO}_2$ NPs

图 7. $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的恒电流间歇滴定技术(GITT)曲线及充放电扩散系数内插图

图 7 展示了 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的 GITT 电压 - 时间曲线，内插图分别为放电(左)和充电(右)过程的扩散系数计算结果。通过 GITT 分析探究层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒的离子扩散动力学特性，测试采用 0.1 A/g 电流密度进行 10 分钟充放电脉冲，每次脉冲后设置 30 分钟静置弛豫时间，电压曲线呈现出阶梯状特征。充放电过程中均出现清晰的电压平台与斜率变化，反映出 $\delta\text{-MnO}_2$ 电极的特征电化学反应。扩散系数(D)的计算基于公式 1.4:

$$D = 4L^2 (\Delta E_S / \Delta E_T)^2 / \pi\tau \quad (1.4)$$

GITT 参数中包括脉冲持续时间(τ)、稳态电压变化(ΔE_S)、经欧姆压降(iR-drop)校正后的瞬态电压(ΔE_T)，扩散长度(L)取电极厚度。电压平台与过渡阶段的变化，揭示了离子嵌入/脱嵌或氧化还原反应的分步特性，为反应动力学机制研究提供了关键依据。GITT 曲线的阶梯状响应表明， MnO_2 电极在反应过程中存在多步反应或相变行为。扩散系数(D)在反应过程中的动态变化，受材料微观结构、离子浓度及极化程度共同调控，反映出材料在充放电过程中的持续转变[32]。 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒在充电和放电过程中均展现出较高的扩散系数，表明其具备优异的离子传输能力。这一性能优势源于材料较大的层间距和纳米颗粒形貌，二者为高效离子扩散和电化学性能提升提供了结构保障。

4. 结论

本研究开发了一种层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒正极的一步法合成策略。所制备的材料充分利用其层状与

纳米颗粒双重特性, 显著增大了电极与电解液之间的接触面积, 有效提升了结构稳定性, 实现了容量与综合电化学性能的协同优化。快速、低成本且简易的合成策略是本研究的核心创新点。构建的 Zn/ δ -MnO₂ 纳米颗粒电池在 0.1 A/g 电流密度下展现出 343 mAh·g⁻¹ 的高比容量, 同时具备了优秀的循环稳定性、卓越的倍率性能及接近 100% 的库仑效率。本研究系统的表征分析与电化学测试结果一致证实了该材料的优异性能, 为开发高性能锰基正极材料提供了新的思路, 对推动水系锌离子电池技术的发展具有积极意义。

基金项目

本研究得到成都市龙泉驿区科技项目(编号: 2024LQYF0028)的资助。

参考文献

- [1] Wang, M. and Yagi, S. (2020) Layered Birnessite MnO₂ with Enlarged Interlayer Spacing for Fast Mg-Ion Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, **820**, Article ID: 153135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153135>
- [2] Zhang, K., Han, X., Hu, Z., Zhang, X., Tao, Z. and Chen, J. (2015) Nanostructured Mn-Based Oxides for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Chemical Society Reviews*, **44**, 699-728. <https://doi.org/10.1039/c4cs00218k>
- [3] Li, M., Lu, J., Chen, Z. and Amine, K. (2018) 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [4] Fang, G., Zhou, J., Pan, A. and Liang, S. (2018) Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, **3**, 2480-2501. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b01426>
- [5] Cang, R., Zhao, C., Ye, K., Yin, J., Zhu, K., Yan, J., *et al.* (2020) Aqueous Calcium-Ion Battery Based on a Mesoporous Organic Anode and a Manganite Cathode with Long Cycling Performance. *ChemSusChem*, **13**, 3911-3918. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000812>
- [6] Liu, X., Ren, D., Hsu, H., Feng, X., Xu, G., Zhuang, M., *et al.* (2018) Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit. *Joule*, **2**, 2047-2064. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.015>
- [7] Wei, X., Wei, J., Song, Y., Wu, D., Liu, X.D., Chen, H., *et al.* (2021) Potassium Mediated Co-Fe-Based Prussian Blue Analogue Architectures for Aqueous Potassium-Ion Storage. *Chemical Communications*, **57**, 7019-7022. <https://doi.org/10.1039/d1cc01852c>
- [8] Pasta, M., Wessells, C.D., Huggins, R.A. and Cui, Y. (2012) A High-Rate and Long Cycle Life Aqueous Electrolyte Battery for Grid-Scale Energy Storage. *Nature Communications*, **3**, Article No. 1149. <https://doi.org/10.1038/ncomms2139>
- [9] Cao, J., Wu, H., Zhang, D., Luo, D., Zhang, L., Yang, X., *et al.* (2024) *In-Situ* Ultrafast Construction of Zinc Tungstate Interface Layer for Highly Reversible Zinc Anodes. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202319661. <https://doi.org/10.1002/anie.202319661>
- [10] Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W. and Alshareef, H.N. (2019) Zinc-Ion Batteries: Materials, Mechanisms, and Applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **135**, 58-84. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.002>
- [11] Wang, D., Wang, L., Liang, G., Li, H., Liu, Z., Tang, Z., *et al.* (2019) A Superior δ -MnO₂ Cathode and a Self-Healing Zn- δ -MnO₂ Battery. *ACS Nano*, **13**, 10643-10652. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04916>
- [12] Liu, Y. and Wu, X. (2022) Strategies for Constructing Manganese-Based Oxide Electrode Materials for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 1236-1244. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.08.081>
- [13] Xia, C., Guo, J., Li, P., Zhang, X. and Alshareef, H.N. (2018) Highly Stable Aqueous Zinc-ion Storage Using a Layered Calcium Vanadium Oxide Bronze Cathode. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 3943-3948. <https://doi.org/10.1002/anie.201713291>
- [14] Wan, F., Zhang, L., Dai, X., Wang, X., Niu, Z. and Chen, J. (2018) Aqueous Rechargeable Zinc/Sodium Vanadate Batteries with Enhanced Performance from Simultaneous Insertion of Dual Carriers. *Nature Communications*, **9**, Article No. 1656. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04060-8>
- [15] Chao, D., Zhu, C.(R.), Song, M., Liang, P., Zhang, X., Tiep, N.H., *et al.* (2018) A High-Rate and Stable Quasi-Solid-State Zinc-Ion Battery with Novel 2D Layered Zinc Orthovanadate Array. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1803181. <https://doi.org/10.1002/adma.201803181>
- [16] Li, K., Liu, Y. and Wu, X. (2023) Mn²⁺ Intercalation into Hydrated Vanadium Pentoxide Nanosheets for Highly Durable Zinc Ion Batteries. *ACS Applied Nano Materials*, **6**, 12439-12446. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c02148>
- [17] Sun, J., Zhang, P., Ba, Y. and Sun, J. (2023) MnO₂@Co₃O₄ Heterostructure Composite as High-Performance Cathode

- Material for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Battery. *Ionics*, **29**, 1913-1921. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-04955-7>
- [18] Chen, L., Yang, Z., Cui, F., Meng, J., Jiang, Y., Long, J., *et al.* (2020) Ultrathin MnO₂ Nanoflakes Grown on N-Doped Hollow Carbon Spheres for High-Performance Aqueous Zinc Ion Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, **4**, 213-221. <https://doi.org/10.1039/c9qm00675c>
- [19] Shi, M., Wang, B., Chen, C., Lang, J., Yan, C. and Yan, X. (2020) 3D High-Density Mxene@MnO₂ Microflowers for Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 24635-24644. <https://doi.org/10.1039/d0ta09085a>
- [20] Yao, Z., Cai, D., Cui, Z., Wang, Q. and Zhan, H. (2020) Strongly Coupled Zinc Manganate Nanodots and Graphene Composite as an Advanced Cathode Material for Aqueous Zinc Ion Batteries. *Ceramics International*, **46**, 11237-11245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.148>
- [21] Ouksel, L., Kerkour, R. and Chelali, N.E. (2016) Proton Diffusion Process Manganese Dioxide for Use in Rechargeable Alkaline Zinc Manganese Dioxide Batteries and Its Electrochemical Performance. *Ionics*, **22**, 1751-1757. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1760-8>
- [22] Panigrahi, R. and Mallik, B.S. (2024) Computational Study of Spinel ZnM₂O₄ as a Cathode Material for Zn-Ion Batteries. *Ionics*, **31**, 1719-1730. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05979-3>
- [23] Liu, Y., Wang, K., Yang, X., Liu, J., Liu, X. and Sun, X. (2023) Enhancing Two-Electron Reaction Contribution in MnO₂ Cathode Material by Structural Engineering for Stable Cycling in Aqueous Zn Batteries. *ACS Nano*, **17**, 14792-14799. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c02965>
- [24] Wang, C., Yang, H., Wang, B., Ding, P., Wan, Y., Bao, W., *et al.* (2023) Dual Cation Doping Enabling Simultaneously Boosted Capacity and Rate Capability of MnO₂ Cathodes for Zn/MnO₂ Batteries. *Nano Research*, **16**, 9488-9495. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5717-8>
- [25] Jiang, W., Xu, X., Liu, Y., Tan, L., Zhou, F., Xu, Z., *et al.* (2020) Facile Plasma Treated β -MnO₂@c Hybrids for Durable Cycling Cathodes in Aqueous Zn-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **827**, Article ID: 154273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154273>
- [26] Li, G., Huang, Z., Chen, J., Yao, F., Liu, J., Li, O.L., *et al.* (2020) Rechargeable Zn-Ion Batteries with High Power and Energy Densities: A Two-Electron Reaction Pathway in Birnessite MnO₂ Cathode Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 1975-1985. <https://doi.org/10.1039/c9ta11985j>
- [27] Chamoun, M., Brant, W.R., Tai, C., Karlsson, G. and Noréus, D. (2018) Rechargeability of Aqueous Sulfate Zn/MnO₂ Batteries Enhanced by Accessible Mn²⁺ Ions. *Energy Storage Materials*, **15**, 351-360. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.06.019>
- [28] Cao, J., Zhang, D., Zhang, X., Sawangphruk, M., Qin, J. and Liu, R. (2020) A Universal and Facile Approach to Suppress Dendrite Formation for a Zn and Li Metal Anode. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 9331-9344. <https://doi.org/10.1039/d0ta02486d>
- [29] Brezesinski, T., Wang, J., Tolbert, S.H. and Dunn, B. (2010) Ordered Mesoporous α -MoO₃ with Iso-Oriented Nanocrystalline Walls for Thin-Film Pseudocapacitors. *Nature Materials*, **9**, 146-151. <https://doi.org/10.1038/nmat2612>
- [30] Liu, M., Zhao, Q., Liu, H., Yang, J., Chen, X., Yang, L., *et al.* (2019) Tuning Phase Evolution of β -MnO₂ during Microwave Hydrothermal Synthesis for High-Performance Aqueous Zn Ion Battery. *Nano Energy*, **64**, Article ID: 103942. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103942>
- [31] Zhu, C., Li, P., Xu, G., Cheng, H. and Gao, G. (2023) Recent Progress and Challenges of Zn Anode Modification Materials in Aqueous Zn-Ion Batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, **485**, Article ID: 215142. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215142>
- [32] Yang, M., Chen, R., Shen, Y., Zhao, X. and Shen, X. (2020) A High-Energy Aqueous Manganese-Metal Hydride Hybrid Battery. *Advanced Materials*, **32**, e2001106. <https://doi.org/10.1002/adma.202001106>