

分类号: O61

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610112

题 目 水系锌离子电池球形二氧化锰复合
正极材料的制备及电化学性能研究

题 目 Preparation and Electrochemical Properties of
Spherical Manganese Dioxide Composite
Cathode Material for Aqueous Zinc Ion Batteries

学生姓名: 李思琪

指导教师: 杨超 (副教授)

专 业: 化学

研究方向: 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李思琪

日期：2024 年 6 月 1 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李思琪

指导教师签名：杨建

日期：2024 年 6 月 1 日

日期：2024 年 6 月 1 日

水系锌离子电池球形二氧化锰复合正极材料的制备及电化学性能研究

摘 要

水系锌离子电池（简称为 AZIBs）因拥有资源成本低、安全可靠、对生态友好等特性，在可持续储能领域的应用前景广阔。然而受制于 Zn^{2+} 在正极材料中扩散能力较差和正极物质易溶解等问题的影响，水系锌离子电池正极材料的研究一直不尽如人意，因此开发储锌性能优异的新型正极材料是目前研发的重点。现阶段广泛应用于 AZIBs 的正极材料通常包括锰基、钒基、类普鲁士蓝等材料。其中，二氧化锰（ MnO_2 ）正极与锌负极组装的 AZIBs 因具备相对较高的理论放电比容量、较适宜的工作电位、简单的合成制备方法等优点引发人们研究。然而，在充放电过程中， MnO_2 会溶解成 Mn^{2+} ，再氧化成 MnO_2 沉积在电极表面，致使出现结构溶解、体积膨胀、循环性差等问题，限制了其在水系锌离子电池中的发展。本文基于上述问题，对 MnO_2 的外观形貌和合成方式进行研究，设计出多种球形复合材料作为电池正极，以进一步提升水系锌离子电池的充放电性能。制备出一系列具有良好储能性质的 MnO_2 基正极材料，使用不同种表征方式系统分析了材料的尺寸、形貌、结构、组成等特征，并通过多种电化学方法进一步探索了其相应的电化学性能。研究内容及设计成果如下：

（1）SP@Bicrystalline- MnO_2 复合纳米球的制备及电化学性能研

究。采用原位水热法将导电碳（SP）与高锰酸钾（ KMnO_4 ）进行原位复合，制备了一种均匀分散的 $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 复合纳米球。 $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 复合材料优异的电化学性能主要是因为导电碳颗粒作为电沉积的核心，通过原位均匀复合为 MnO_2 提供了较大的接触面积，从而构建了良好的导电网络，能进一步提高正极材料的导电率。而制备出的两种晶型二氧化锰（ $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ ）粒子，在导电碳球形外层形成了纳米结构，利于离子进行扩散，从而促进容量的发挥，一定程度上可以显著提高电池的充放电性能。

（2） PDA@MnO_2 复合纳米球的制备及电化学性能研究。以自制球形聚多巴胺（PDA）为模板，设计出球形 PDA@MnO_2 ，同时制备出不规则 PDA@MnO_2 。通过对比材料不同的形貌结构，研究其对电池性能的影响。通过对研究结果观察发现，在电流密度为 0.2 A g^{-1} 时，球形 PDA@MnO_2 的初始放电比容量为 378.4 mAh g^{-1} ，性能优于不规则 PDA@MnO_2 。实验证明，自制模板法设计出的复合球状结构有利于缓解材料本身的结构堆叠及膨胀坍塌问题，减小 Zn^{2+} 的扩散路径，能够提高扩散控制过程的电化学性能，达到提高材料中活性物质的利用率和充放电比容量的目的。

（3） $\text{MnCO}_3\text{@MnO}_2$ 复合纳米球的制备及电化学性能研究。通过液相沉淀法设计并制备了一种 AZIBs 正极材料刺球形 $\text{MnCO}_3\text{@MnO}_2$ 。电化学测试结果表明，当初始电流密度为 0.2 A g^{-1} 时，刺球形 $\text{MnCO}_3\text{@MnO}_2$ 表现为 598.2 mAh g^{-1} 的放电比容量。随着测试的电流密度逐渐增大到 2.0 A g^{-1} 再减小回到初始值，材料的比

容量仍稳定在 541.5 mAh g^{-1} ，性能优于初始球形 MnCO_3 和球形 $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$ 。该研究表明，刺球形 $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$ 具有独特的结构特征，表面具有大量的空位，为充电过程中 Mn^{2+} 的电沉积提供位置。同时该结构较容易嵌入 Zn^{2+} ，增大了材料的接触面积，提供更多的电化学反应位点，表现出优异的电化学稳定性。

关键词：水系锌离子电池，二氧化锰，球形结构，复合材料，电化学性能

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SPHERICAL MANGANESE DIOXIDE COMPOSITE CATHODE MATERIAL FOR AQUEOUS ZINC ION BATTERIES

ABSTRACT

Aqueous zinc ion batteries (AZIBs) have broad application prospects in the field of sustainable energy storage due to their low resource costs, high safety and reliability, and eco-friendly characteristics. However, due to the poor diffusion capability of Zn^{2+} in cathode materials and the tendency of cathode substances to dissolve, research on cathode materials for aqueous zinc ion batteries has been unsatisfactory. Therefore, the development of new cathode materials with excellent zinc storage performance is currently a major focus of research. The cathode materials widely used in AZIBs typically include manganese-based, vanadium-based, and Prussian blue analogous materials. Among these, AZIBs assembled with manganese dioxide (MnO_2) as the cathode and zinc as the anode have attracted research interest due to their relatively high theoretical discharge specific capacity, suitable operating potential, and simple synthesis methods. However, during charge and discharge cycles, MnO_2 dissolves into Mn^{2+} , which then re-oxidizes to MnO_2 and deposits

on the electrode surface. This leads to issues such as structural dissolution, volume expansion, and poor cycling performance, limiting the development of MnO_2 in aqueous zinc ion batteries. Based on the aforementioned issues, this study focuses on the morphology and synthesis methods of MnO_2 , designing various spherical composite materials as battery cathodes to further enhance the charge-discharge performance of aqueous zinc ion batteries. A series of MnO_2 -based cathode materials with good energy storage properties were prepared, and their size, morphology, structure, composition, and other characteristics were systematically analyzed using various characterization methods. The corresponding electrochemical performance was further explored through multiple electrochemical techniques. The research content and design results are as follows:

(1) Preparation and electrochemical properties of SP@Bicrystalline- MnO_2 composite nanospheres. A uniformly dispersed SP@Bicrystalline- MnO_2 composite nanosphere was prepared by in situ hydrothermal method, in which conductive carbon (SP) and potassium permanganate (KMnO_4) were in situ compounded. The excellent electrochemical performance of the SP@Bicrystalline- MnO_2 composite material is primarily due to the conductive carbon particles serving as the core for electrodeposition. These particles provide a large contact area for MnO_2 through in-situ uniform composite formation, thereby constructing a good conductive network that

further enhances the conductivity of the cathode material. The two crystalline forms of manganese dioxide (α -MnO₂ and δ -MnO₂) particles form a more easily dissolvable nanostructure on the spherical outer layer of conductive carbon, facilitating ion diffusion and promoting capacity utilization, which significantly improves the charge-discharge performance of the battery to a certain extent.

(2) Preparation and electrochemical properties of PDA@MnO₂ composite nanospheres. Using self-synthesized spherical polydopamine (PDA) as a template, a spherical PDA@MnO₂ was designed, along with an irregular PDA@MnO₂. By comparing the different morphological structures of these materials, their impact on battery performance was studied. The research results revealed that at a current density of 0.2 A g⁻¹, the initial discharge specific capacity of spherical PDA@MnO₂ was 378.4 mAh g⁻¹, outperforming the irregular PDA@MnO₂. Experiments demonstrated that the composite spherical structure designed using the self-made template method helps alleviate issues of structural stacking and expansion collapse of the material itself, reduces the diffusion path of Zn²⁺, and enhances the electrochemical performance of the diffusion-controlled process. This results in improved utilization of active substances within the material and increased charge-discharge specific capacity.

(3) Preparation and electrochemical properties of MnCO₃@MnO₂ composite nanospheres. Using a liquid-phase precipitation method, a spiny

spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ cathode material for AZIBs was designed and prepared. Electrochemical test results showed that at an initial current density of 0.2 A g^{-1} , the spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ exhibited a discharge specific capacity of 598.2 mAh g^{-1} . As the current density was gradually increased to 2.0 A g^{-1} and then decreased back to the initial value, the material's specific capacity remained stable at 541.5 mAh g^{-1} , outperforming the initial spherical MnCO_3 and spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$. This study demonstrates that the spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ has unique structural characteristics, with a surface featuring numerous vacancies that provide sites for the electrodeposition of Mn^{2+} during charging. Additionally, this structure easily accommodates the intercalation of Zn^{2+} , increasing the contact area of the material and providing more electrochemical reaction sites, thereby exhibiting excellent electrochemical stability.

Li Siqi (Chemistry)

Supervised by Yang Chao

KEY WORDS: aqueous zinc ion batteries, MnO_2 , spherical structure, composite material, electrochemical properties

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 水系锌离子电池研究概况.....	1
1.2.1 水系锌离子电池组成结构.....	1
1.2.2 水系锌离子电池工作原理.....	3
1.3 水系锌离子电池负极材料研究概况.....	4
1.3.1 锌负极优势.....	4
1.3.2 锌负极缺陷.....	4
1.3.3 锌负极优化策略.....	5
1.4 水系锌离子电池正极材料研究概况.....	5
1.4.1 锰基材料.....	5
1.4.2 钒基材料.....	8
1.4.3 普鲁士蓝类似物.....	9
1.5 MnO ₂ 基正极材料优化策略	11
1.5.1 材料形貌优化.....	11
1.5.2 材料负载优化.....	12
1.5.3 材料插层优化.....	12
1.5.4 电解液优化.....	13
1.6 论文选题意义与研究内容.....	13
1.6.1 论文选题意义.....	13
1.6.2 论文研究内容.....	14
第 2 章 实验材料及研究手段.....	16
2.1 实验试剂和实验仪器.....	16
2.2 材料表征方法.....	17

2.2.1 扫描电子显微镜.....	17
2.2.2 透射电子显微镜.....	17
2.2.3 X 射线粉末衍射	18
2.2.4 X 射线光电子能谱	18
2.2.5 X 射线能量色散谱	18
2.2.6 比表面积及孔隙度分析.....	18
2.2.7 热重分析.....	19
2.2.8 拉曼光谱.....	19
2.3 电化学测试方法.....	19
2.3.1 恒流充放电.....	19
2.3.2 循环伏安法.....	20
2.3.3 电化学交流阻抗.....	20
2.3.4 恒电流间歇滴定.....	20
第 3 章 SP@Bicrystalline-MnO ₂ 复合纳米球的制备及电化学性能研究	21
3.1 引言.....	21
3.2 实验方案.....	22
3.2.1 材料的制备.....	22
3.2.2 电极的制备.....	22
3.2.3 形貌表征及性能测试.....	22
3.3 实验结果分析.....	23
3.3.1 结构形貌表征.....	23
3.3.2 电化学性能测试.....	26
3.4 本章小结.....	28
第 4 章 PDA@MnO ₂ 复合纳米球的制备及电化学性能研究.....	30
4.1 引言.....	30
4.2 实验方案.....	31
4.2.1 材料的制备.....	31
4.2.2 电极的制备.....	31
4.2.3 形貌表征及性能测试.....	31

4.3 实验结果分析.....	32
4.3.1 结构形貌表征.....	32
4.3.2 电化学性能测试.....	34
4.4 本章小结.....	38
第 5 章 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 复合纳米球的制备及电化学性能研究	40
5.1 引言.....	40
5.2 实验方案.....	41
5.2.1 材料的制备.....	41
5.2.2 电极的制备.....	41
5.2.3 形貌表征及性能测试.....	41
5.3 实验结果分析.....	42
5.3.1 结构形貌表征.....	42
5.3.2 电化学性能测试.....	45
5.4 本章小结.....	49
第 6 章 结论和展望.....	50
6.1 结论.....	50
6.2 展望.....	51
参考文献.....	53
攻读学位期间发表的论文.....	64
致谢.....	66

第 1 章 绪论

1.1 引言

能源是影响人类生产生活和经济发展的关键因素。近年来，全球人口增长导致化石能源过度消耗和生态环境持续恶化，迫使全球急需开发新型、绿色、可再生的清洁能源^[1-3]。在不断涌现新能源的今天，如何有效地存储能源是人们关注的热点。太阳能、风能、潮汐能等现有的可持续清洁能源在实际生产中因受到地理环境、气候条件等诸多因素制约，存在功率不稳定性以及发展不连续性。正因如此，开发一种绿色、安全、高效的电化学储能装置开始成为科技社会的时代潮流。

在各类电化学储能器件中，可充电电池具有高能效、制备简单、易于组装的优点，被认为是极具发展前景的储能系统。其中水系锌离子电池（简称为 AZIBs）由于其存在高安全可靠、高理论比容量、高离子导电性、无毒无污染、合适的析氢过电位等优势特性而受到越来越多的关注^[4-6]。迄今为止，人们已经广泛探索了可充电水系锌离子电池储能体系，也在水系锌离子电池的正极材料、电解液和金属锌负极等领域取得了一些研究进展。但目前水系锌离子电池的正负极在充放电过程仍面临着重大挑战。如正极活性物质不断反应溶解、锌负极逐渐出现枝晶生长，进而隔膜被腐蚀刺穿，致使电池的比电容量衰减，甚至出现电池正负极短路，引发安全问题，从而限制了水系锌离子电池的开发和应用。因此探索适合于 AZIBs 的正极材料来提高电池的电化学性能，是目前较为热门的科学研究方向。

1.2 水系锌离子电池研究概况

1.2.1 水系锌离子电池组成结构

（1）正极材料：AZIBs 中较为广泛使用锰（Mn）基^[7]、钒（V）基^[8]，及类普鲁士蓝（PBAs）^[9] 作为正极材料。目前，正极材料的可选择性相对来说较为局限，在电化学反应中会出现物质溶解、结构坍塌、相态转化等现象，从而降低电池的循环性能及库伦效率。因此在制备方面，需要开发更多的合成技术来进行大规模生产，如室温沉淀、超声合成、水热模板等技术，来开发新型正

极材料，进一步探索更适合 Zn^{2+} 储存的结构。通常将制备好的正极材料涂覆在如不锈钢网、钛箔、碳纸、泡沫镍等集流体上，以此确保电子传递，同时降低电池内阻，实现电池的高能量密度。该方式操作简单，可以避免工作电位内活性材料与电解质发生副反应，便于水系锌离子电池中 Zn^{2+} 的储存和容量的发挥。

(2) 电解液：AZIBs 中较为广泛使用的电解液有水系电解液和有机系电解液。其中锌盐水溶液，如 ZnSO_4 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等，因具有较宽的电化学窗口、较广的电位区间，和良好的热稳定性而备受关注。但 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 价格较高，因此开发廉价高效的电解液也很重要。在电解液中时常引入添加剂来改变 Zn^{2+} 的沉积方式，如 MnSO_4 作为添加剂与 ZnSO_4 电解液共同使用，从而抑制枝晶生长，并缓解水系锌离子电池中金属溶解等问题，进而提高电池的使用寿命^[10, 11]。合适的水系电解液不仅可消除有机系电解液易燃易爆的问题，对电池的组件有所兼容保护，还使 AZIBs 具有高能量密度和功率密度，成为可充电电池体系中高安全性和绿色性的关键要素。

(3) 隔膜：AZIBs 中较为广泛使用的隔膜主要有尼龙网、无纺布、纳米纤维、玻璃纤维，及微孔滤纸隔膜。隔膜的基本作用是将正负极材料隔离分开，避免两者直接接触引发电池短路现象，离子得以顺利通过。隔膜材料的不同，主要取决于元素成分及孔隙大小，需要兼具结构稳定、离子阻力小、电化学性质稳定等条件，进而影响着电池的造价成本和电化学性能。

(4) 负极材料：AZIBs 中较为广泛使用的负极材料为金属锌电极，表现形态主要有片状、箔状，及纤维状等。金属锌在环境中相对稳定，与空气中所含成分不会进行反应。另一方面，金属锌在水系电解液中，氧化还原电位相对较高，能够抑制析氢反应的进行。但锌电极在反应过程中，其表面易腐蚀形成枝晶，会降低锌离子电池的循环稳定性，造成材料容量、库仑效率的上下明显波动，这也促使着研究者对水系锌离子电池应用的不断研发与改善。

(5) 电池壳：用于 AZIBs 整体结构的辅助封装，可以将电极片、电解液和隔膜等电池核心组分与电池外端进行隔绝。一般根据电池具体的封装要求进行不同种的外壳组装，如扣式、软包、液流等电池形式。封装过程要求简单，在空气环境下就可以完成电池内外部件的组装。

1.2.2 水系锌离子电池工作原理

在锌电池漫长的发展历程中，AZIBs 的研究是被人们一步步艰辛探索后反复设计制备、大量验证测试才得以有所进展。早在 1799 年，Volta 等人^[12]做出首个以金属锌为负极的电池，初步打开了锌（Zn）电池的大门。1868 年，George 等人采用锌棒做负极，二氧化锰和碳粉做正极，研制出首个锌锰原电池。20 世纪 50 年代开始采用氢氧化钾（KOH）溶液作为电解液，组装出具有相对高容量的碱性锌锰电池。到了 20 世纪 80 年代，为了降低碱性电解液对环境的污染，人们着重研究了含有弱酸性以及中性电解液的水系锌锰电池。而 Yamamoto 等人^[13]也成功利用 ZnSO_4 溶液替代传统的碱性电解液，制备出一种中性锌锰电池。随后，人们对水系锌离子电池的研究开始在储能领域迅速发展。

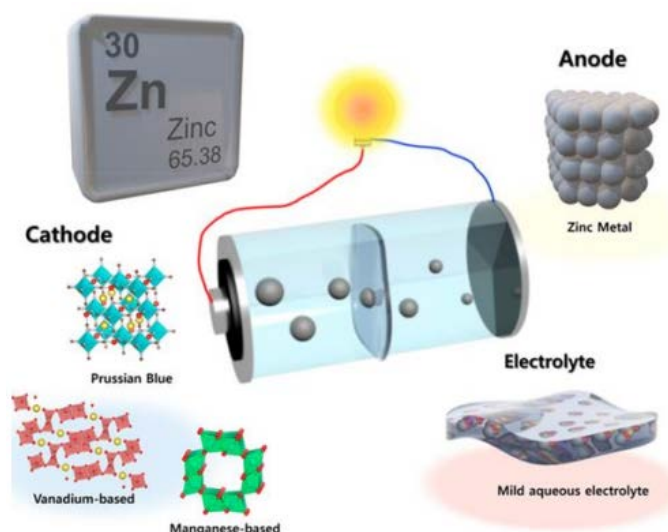


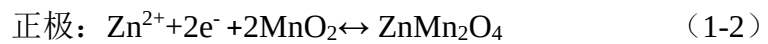
图 1-1 AZIBs 的工作原理示意图^[14]

Fig. 1-1 Schematic diagram of basic principle of AZIBs^[14]

目前，根据电极材料与电解液的不同，水系锌基电池可分为中性锌离子电池、碱性锌电池，以及锌基液流电池^[15]。而中性锌离子电池采用含 Zn^{2+} 的中性电解液，可以一定程度上减少锌本身的溶解与钝化现象^[16]。作为能源领域热门话题，含中性电解液的 AZIBs 储能机理因较为复杂而备受人们争议^[17-20]。下面以 MnO_2 基 AZIBs 为例进行工作原理的分析。

在整个电池反应过程中， Zn^{2+} 在 Zn-MnO_2 电池的两极之间来回迁移^[21, 22]，这种往返传输和氧化还原反应使得电池能够持续地进行充放电循环，并实现能量存储和释放功能。金属锌负极在电池放电过程中失去电子变成 Zn^{2+} ，进行电

化学溶解沉积，以插层的形式嵌入到 MnO_2 正极的晶体结构中。在充电过程中，AZIBs 电解液中的 Zn^{2+} 从 MnO_2 正极结构中脱嵌，再重新沉积到原本负极锌片的表面^[19, 23]。与此同时， MnO_2 正极的晶体结构在该过程中也会发生相态的转变。由起初含有 Mn^{4+} 的 MnO_2 ，转变成含有 Mn^{3+} 的尖晶石状锰相（ ZnMn_2O_4 ），或是含有 Mn^{2+} 的层状锰相（ Zn_xMnO_2 ）等。换言之，电池实质上是由多种锰离子之间（如+4、+3 和 +2 价）发生价态转变而成^[24]，进而实现化学能与电能之间的能量转化机制。其中电极反应式如下：



1.3 水系锌离子电池负极材料研究概况

1.3.1 锌负极优势

（1）资源丰富：锌元素自然储量丰富，在地壳金属元素中含量仅次于铁、铝、铜^[25, 26]。且与其他金属相比，金属锌的成本价格较为低廉^[27]。

（2）环境友好：金属锌具备低可燃性、低毒性、水相容稳定性好、易加工处理、组装快捷方便等优点，被认为是较为合适的电池负极材料^[28, 29]。

（3）结构属性：锌晶体结构为密排六方型，电阻率低（ $59.1 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ ），导电性高，理论比容量高（ 820 mAh g^{-1} ）^[29-31]，具有较好的变形性和各向异性。

（4）化学特性：金属锌具有稳定的氧化还原电位^[32]（ -0.76 V vs. SHE ），经组装后可以获得较高的开路电位（ $\sim 2.0 \text{ V}$ ），有利于电池的能量存储。电化学反应过程中，Zn 负极在水系电解液中沉积成 Zn^{2+} ，且半径较小（ 74 pm ），易于在正极中嵌入与脱出，有利于水系锌离子电池的应用开发。

1.3.2 锌负极缺陷

金属锌负极尽管具备上述优势，但在实际应用中仍存在以下问题：

（1）形成锌枝晶：充放电循环过程中 Zn^{2+} 会在负极表面沉积，形成树枝状结晶。随着树枝状沉积物的不断生成、多次溶解，聚集成核形成锌枝晶^[33]，使电池隔膜被刺穿，可能导致正负两极接触贴合而引发短路现象^[34]，电池的使用寿命和充放容量也会有所影响。

（2）形成副产物：充放电循环过程中电解液会持续进行使用消耗，因而浓

度不断增大，在电极表面逐渐形成一层致密的 ZnO 薄膜^[35]，致使锌电极发生钝化，阻碍反应的进行，库仑效率会因此发生上下波动，影响电池的循环稳定性。

(3) 形成电腐蚀：充放电循环过程中锌电极会在电解液中形成腐蚀，主要因为在电解液中会发生氢、氧原子间的反应，而锌的活性较高，与水又会发生析氢反应^[36, 37]，若电极的表面不够均匀，会加速电极发生腐蚀现象，造成电池容量下降。

1.3.3 锌负极优化策略

改善锌负极缺陷，实现电池高库仑效率仍是当下发展的挑战与目标。

(1) 结构设计：锌负极的结构优化设计有利于改善锌枝晶的生长和减少副产物的形成^[38]。具有高电活性比表面积三维多级锌负极结构，可以提供更多的成核位置，以及均匀稳定的空间电场，有利于抑制金属锌枝晶的形成^[39]。

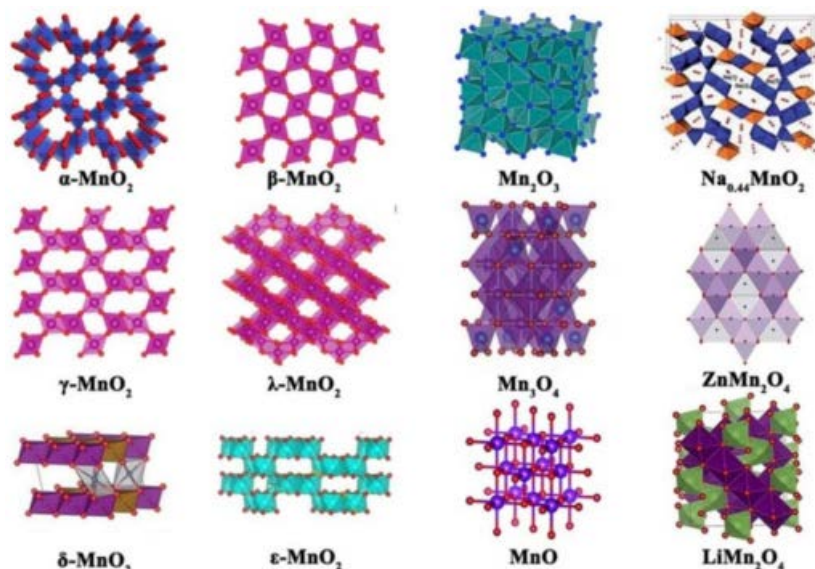
(2) 电极添加剂：添加少量的石墨、活性炭、乙炔黑、碳纳米管、金属氧化物等，通过提高锌电极的放电性能，来抑制枝晶的产生。部分有机添加剂具有吸附在电极表面的特性，在充放电过程中促进锌的沉积和溶解，也能改善锌电极的性能，延长电池的使用寿命。因此，在设计和组装电池时，选择合适类型和比例的添加剂是非常重要的。通过科学合理地配置不同种类的添加剂，可以提高锌电极对腐蚀、结晶等问题产生抵抗力，并最终实现更好地性能表现。

(3) 电解液改性：若在锌负极和电解液之间的界面上进行表面涂覆改性，这种后期的保护层可以避免锌金属与水系电解液直接接触，抑制锌枝晶的穿透和析氢反应^[40]、电腐蚀等现象的发生^[41]。还可以使电极表面的电流均匀化，起到了稳定内部结构的作用，从而提高电池的电化学性能。

1.4 水系锌离子电池正极材料研究概况

1.4.1 锰基材料

锰基材料因其资源丰富、成本低廉、环境友好以及价态多样等特点，在能源储存和转化方面受到人们关注，被广泛用于 AZIBs 的正极材料研究。相比于其它锰基材料，锰基氧化物^[42-46] (MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、 Mn_5O_8) 因其电化学活性高，具有较高的工作电位和理论容量，在 AZIBs 中具有广泛的应用前景。不同价态的锰基氧化物 (Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{2+}) 是由于锰与氧原子结构的多样性排布而形成，且其均存在多种独特的晶体结构。

图 1-2 锰基材料多种晶体结构示意图^[47]Fig. 1-2 Structure diagram of various crystal structures of Mn-based materials^[47]

以最常见的 MnO_2 正极材料为例，一个 Mn 原子以六边形结构与六个 O 原子紧密排列，由 $[\text{MnO}_6]$ 基本单元构成，不同种方式连接可以形成不同种晶体结构，如 α 、 β 、 γ 、 ε 、 δ ，及 λ 型 MnO_2 等。 MnO_2 结构单元通过共顶点、共角或共边等方式，组成一维的支链型结构、二维的片层状结构，以及三维的网格状结构等。晶型的多样决定着材料微观形貌的多样化，如线状、棒状、链状、条状、圆球状、方块状、哑铃状，及花瓣状^[48]，从而影响着 AZIBs 的电化学性能^[49-51]。 MnO_2 分子量与电子转移数间存在对应关系，表现为 308 mAh g^{-1} 的理论比容量。

(1) $\alpha\text{-MnO}_2$: 具体来说，一维 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为双支链型 (2×2) 隧道结构，具有适中的放电电位 ($\sim 1.3 \text{ V vs. Zn/Zn}^{2+}$)^[19, 52]，以及大隧道尺寸 ($\sim 4.6 \text{ \AA}$) 的优势^[53]。Kang 等人^[54]通过组装出以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为正极，锌片为负极，且 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 作为电解液的 AZIBs，最早证明出在金属锌负极与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极材料晶体隧道之间，成功实现 Zn^{2+} 的自由来回迁移，这种反应机制也在研究中备受人们关注。

(2) $\beta\text{-MnO}_2$: 一维 $\beta\text{-MnO}_2$ 为单支链型 (1×1) 隧道结构，被认为是热力学稳定性最强的 MnO_2 结构。其隧道结构虽相比其他结构最窄，但是可通过制备特定形态和特殊结构进而增强离子扩散^[55]，获得更高的储锌能力。Islam S. 等人^[56]制备出的 $\beta\text{-MnO}_2$ 正极纳米棒材料，具有高可逆比容量的同时保持着长循环寿命，进一步验证了多晶型、多形貌的 MnO_2 材料作为正极材料的可行性。

(3) $\gamma\text{-MnO}_2$: 一维 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为单双链 (1×1) + (1×2) 随机分布隧道型结

构^[57]。Alfaruqi 等人^[58]首先报道了 Zn^{2+} 嵌入 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的过程，并证实了电化学反应中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 作为 AZIBs 的正极材料，存在向尖晶石型 Mn^{3+} 相和 Mn^{2+} 相的结构转变。Ji 等人^[59]将 Ni^{2+} 引入 $\gamma\text{-MnO}_2$ 来达到促进质子迁移动力学目的，进而改善反应过程中 H^+ 的存储活性，并通过降低 H^+ 的扩散势垒，有选择性地诱导离子的嵌入，从而削弱离子与晶格之间的静电相互作用。改性后的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 在电流密度为 3.0 A g^{-1} 时，经 10000 圈以上的循环周期后，容量仍保持在初始值左右，表现出优异的倍率性能。这基于 Zn^{2+} 在隧道内的快速迁移，从而实现了优异的反应动力学。

(4) $\epsilon\text{-MnO}_2$: 一维 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 为密堆叠型结构，晶体结构均堆叠紧密。Chao 等人^[20]研究发现向电解液中添加 $0.1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ 可扩大材料的电化学窗口，组装后 $\text{Zn}/\epsilon\text{-MnO}_2$ 电池具有高达 1.95 V 的电位，并提供 570 mAh g^{-1} 的高放电比容量。Huang 等人^[60]通过简单水热法将 KMnO_4 与乙炔黑进行氧化还原反应，合成了 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 作为 AZIBs 的正极。乙炔黑充当着还原剂的作用，同时作为载体增强了 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 复合材料整体的导电性。在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下，电池具有 456 mAh g^{-1} 的高比容量，且在 1.0 A g^{-1} 下经 150 次循环后材料的放电比容量从初始的 312 mAh g^{-1} 增加到 435 mAh g^{-1} ，提高了 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的电化学性能。

(5) $\delta\text{-MnO}_2$: $\delta\text{-MnO}_2$ 呈二维片层状结构，具有较大的层间距 ($7 \text{ \AA}$)，可以促进 Zn^{2+} 的转移^[61, 62]。具有层状结构的纳米薄片 $\delta\text{-MnO}_2$ 也已合成并用于 AZIBs。 $\delta\text{-MnO}_2$ 放电后出现尖晶石型 ZnMn_2O_4 ，不同于其它晶型的 MnO_2 ，有研究称在其放电电极中发现了高浓度锌，其含的锌锰比例为 $0.59: 1$ ^[58]。Kim 等人^[63]利用 KMnO_4 的易分解特性，制备出 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米薄片作为 AZIBs 正极。在电流密度为 83 mA g^{-1} 的情况下，经 100 次循环后其放电比容量为 112 mAh g^{-1} ，过程中电池的库仑效率始终保持在 100% 左右，体现出材料良好的循环稳定性。

(6) $\lambda\text{-MnO}_2$: $\lambda\text{-MnO}_2$ 呈三维网格状结构，比表面积 ($5.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和孔体积 ($0.0088 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) 较小^[55]，表现为尖晶石型形貌结构^[64]，通常是从尖晶石 LiMn_2O_4 中酸浸而得^[65]，一般其在 AZIBs 中的电化学活性较小。

MnO_2 不同的晶体结构展现了其作为水系锌离子电池电极材料时的多样性。由于其存在资源储备量大、原料成本低廉、节能环保等多种优势特性，因此作为电极材料发挥着更多的可能性。总之，在 MnO_2 基 AZIBs 中， Zn^{2+} 可以快

速地嵌入到 MnO_2 晶体隧道中，而 MnO_2 正极的晶体结构也会随着反应的进行发生相态的转变，从而实现可逆有序的能量转化过程。因此，本文着重研究以 MnO_2 基复合材料为 AZIBs 正极材料的电化学领域应用。

1.4.2 钒基材料

钒基材料由于其资源丰富、成本低、容量大、晶体结构多样，以及框架结构分层开放化，可作为水系锌离子电池的正极材料^[22, 66]。钒基材料具有多种价态 (V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+})，且因为 V-O 配位的多样性可以组成具有不同种类的晶型结构，如三棱锥、方锥、四面体，八面体等。近年来，通过一系列研究，钒基氧化物、钒磷酸盐、金属钒酸盐等材料被设计制备并作为电池正极材料，具有较为优异的锌离子存储能力^[67]等，受到了科研人员的广泛关注。钒基氧化物是目前研究较多的电池正极材料，大部分具有高比容量、长循环寿命和良好的倍率性能等优点。常见的钒基材料分类名称如下：

(1) 钒基氧化物： VO_2 ， V_2O_3 ， V_2O_5 ， V_3O_7 ， V_6O_{13} 等。

(2) 金属钒酸盐： $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ， $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_6$ ， $\text{M}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ， $\text{M}_x\text{V}_6\text{O}_{15}$ ， $\text{M}_x\text{V}_6\text{O}_{16}$ 等 (M=碱金属，碱土金属)，如 LiV_2O_5 ， $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ ， $\text{Ca}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ ， $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。

一般来说， V_2O_5 作为一种过渡金属氧化物，其是由八面体组成的单层或双层晶格结构^[68]，它不仅可以在表面发生氧化还原反应，也可以在内部发生。Zhang 等人^[69]制备出一种可充电 Zn- V_2O_5 电池，其在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下具有 470 mAh g^{-1} 的高比容量，且经 4000 圈循环后容量保持率达 91.1%。并在功率密度为 710 W kg^{-1} 时，其能量密度高达 322 Wh kg^{-1} 。实验证实了 V_2O_5 具有典型的层状结构，晶格中存在稳固的共价键， Zn^{2+} 可以自由传输，同时还研究了材料从原始的块状形貌演变成多孔纳米片的过程，电极中活性材料的利用率显著提高，证明了该水系锌离子电池具有优异的电化学循环稳定性。Kundu 等人^[68]首次研究了由 Zn^{2+} 和 H_2O 支撑的 $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 材料，其具有高达 300 mAh g^{-1} 的放电比容量，且经 1000 次循环后容量保持率保持为 80%。

有研究报道，与 V_2O_5 相比，隧道型 VO_2 作为正极材料， Zn^{2+} 的嵌入能力更强，所得到电池的倍率性能也更为优异^[70]。同样为隧道型的 V_6O_{13} 具有 V^{4+} 和 V^{5+} 两种价态，其独特的单层和双层交替式晶体结构也为离子的扩散存储提供了

更多的活性位点。 ZnV_2O_4 具有二维层状结构，是很有发展潜力的锌离子电池正极材料。2020 年，Liu 等人^[71]首次报道了将 ZnV_2O_4 材料作为水系锌离子电池的正极材料。Wu 等人^[22]利用电化学法测试了 ZnV_2O_4 尖晶石氧化物的电化学活性，证实了在 2.0 V 的电压及 2.0 A g^{-1} 的电流密度下，经 50 次循环后，材料的比容量从初始的 86 mAh g^{-1} 增加到 232 mAh g^{-1} ，可以有效地实现容量激活过程。Xiao 等人^[72]采用溶胶-凝胶法制备出具有中空微球结构的 ZnV_2O_4 ，在 0.01-3.0 V 电位区间内以 50 mA g^{-1} 的电流密度循环，从初始比容量的 548 mAh g^{-1} ，经 50 次连续循环后容量仅衰减 4%，数值高达 524 mAh g^{-1} ，具有良好的可循环性能。

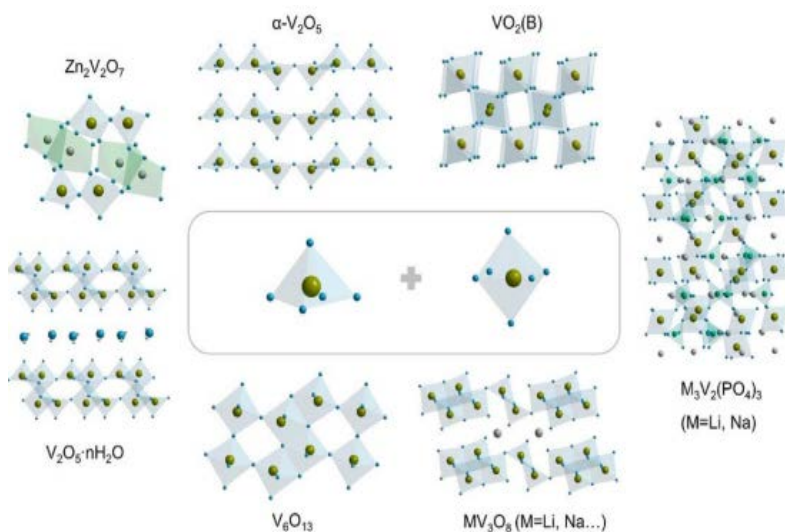


图 1-3 钒基材料多种晶体结构示意图^[22]

Fig. 1-3 Schematic diagram of various crystal structures of vanadium-based materials^[22]

然而，钒基材料存在固有缺陷^[73-75]，如毒性强、工作电压较低（0.6-1.0 V），价态结构不稳定性，并且材料晶格与 Zn^{2+} 之间存在着强烈的静电相互作用，会困住一定数量的 Zn^{2+} ，从而使得离子扩散动力学变得缓慢，进而影响了材料中活性物质的含量。与此同时，钒基材料在整体呈弱酸性的电解液中容易发生溶解现象，尤其是当嵌入 Zn^{2+} 后，其结构会随着发生崩塌变化，导致容量大幅降低^[76]。基于现阶段钒基材料不够符合 AZIBs 绿色安全、环境友好等需求，在未来产业发展和生产应用中，还需不断努力的探索下去。

1.4.3 普鲁士蓝类似物

作为一种古老的电极材料，普鲁士蓝（Prussian Blue，简称 PB）是由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与 CN^- 相互配位作用而交替形成，具有独特的面心立方晶体结构的配位聚合

物。其结构内 Fe 元素可以被其他过渡金属元素, 如 Co、Ni、Mn 等取代, 进而转化得到普鲁士蓝类似物, 也可称为类普鲁士蓝 (Prussian Blue Analogous, 简称 PBAs)。PBAs 的具体通式为 $A_xT_y[M_w(CN)_6]_z \cdot nH_2O$, 其中 A 为各类碱金属离子, 通常是指 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等; T 与 M 为各类过渡金属离子, 如上述中的 CO_2^+ 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等; x、y、w、z 为化学计量数^[77]。PBAs 材料由过渡金属离子作为金属中心, 氰化物作为配体桥接而成, 组装形成与 PB 相似的开放骨架结构。因此, PB 及 PBAs 被归属为相对稳定的金属有机骨架化合物, 又称 MOF 材料。由于其制备方法简单、反应位点充足、化学价态多样, 以及独特的三维 (3D) 多孔结构等特点, 在储能材料领域中受到越来越多的关注^[78]。现有研究制备得到了具有典型立方结构的六氰铁酸钴 (CoHCF)、六氰铁酸锰 (MnHCF)、六氰铁酸锌 (ZnHCF) 等, 将其作为 AZIBs 的正极材料时, 具有较高的开路电压及较好的储锌性能。

Zhi 等人^[79]合成了一种 CoHCF 材料, 并将其应用于 AZIBs 正极。由于材料组分中 Co、Fe 两种活性元素均参与了电化学反应, 因此电化学储锌性能显著提升。凭借 CoHCF 的三维框架立方结构, 电池在 $0.3 A g^{-1}$ 的电流密度下比容量为 $173.4 mAh g^{-1}$, 而在 $6.0 A g^{-1}$ 下比容量为 $109.5 mAh g^{-1}$, 表现出良好的倍率性能。Lou 等人^[80]采用常规的离子交换法, 设计得到由 Co 掺杂的 MnHCF 空心球 (CoMn-PBA HSs)。CoMn-PBA HSs 材料中独特的中空球形结构可以提供充足的活性位点与较大的比表面积, 表现出极佳的电化学储锌能力。材料在 $0.05 A g^{-1}$ 下比容量为 $128.6 mAh g^{-1}$, 而在 $2.0 A g^{-1}$ 时也保持在 $50.4 mAh g^{-1}$ 。且在 $1.0 A g^{-1}$ 下经 1000 圈循环后材料的容量保持率为 76.4%, 证实了中空结构在电池的充放电过程中, 体积膨胀可以得到有效控制, 进而展现出非凡的循环性能。

Lu 等人^[81]制备出六氰铁酸锌基二氧化锰复合正极材料 (ZnHCF@MnO₂), 在 0.5 M ZnSO₄ 电解液中组装得到扣式 ZnHCF@MnO₂||Zn 锌离子电池。实验结果表明 ZnHCF@MnO₂ 的初始放电容量为 $118 mAh g^{-1}$, 远高于单纯 ZnHCF 和 MnO₂ 两种材料的放电容量。且在电流密度为 $500 mA g^{-1}$ 时, 经连续的 1000 次周期循环后, 电池容量保持率仍在 90% 左右。Mantia 等人^[82]组装出一种以铁氰化铜 (CuHCF) 为正极材料的锌离子电池, 当电流密度为 $60 mA g^{-1}$ 时材料表现出 $45.7 Wh kg^{-1}$ 的能量密度, 且经 100 圈连续循环后, 仅损耗初始容量的 3.7%,

显示出有效的锌离子存储性能和电化学循环稳定性。但又由于 PBA 材料比容量一般均小于 150 mAh g^{-1} ，还需进一步优化才能在实际生产中更好的应用^[83]。

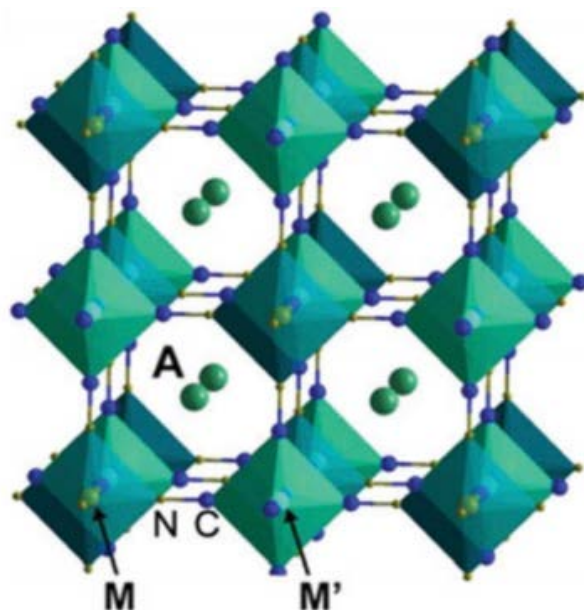


图 1-4 普鲁士蓝类似物的晶体结构示意图^[16]

Fig. 1-4 Schematic diagram of the crystal structure of prussian blue analogues^[16]

1.5 MnO_2 基正极材料优化策略

1.5.1 材料形貌优化

电极材料的微观形貌对电化学性能有着或多或少的影响。通常对 MnO_2 基材料形貌的优化有制备纳米结构、减小材料粒径、设计孔洞骨架，和建立多维空间等方式。将材料可以制备成多种尺寸、不同形貌的结构，如纳米点、纳米线、纳米棒、纳米块，和纳米球等，这些材料具有高比表面积、具有丰富活性中心的多孔结构和高效的传输动力学等结构优势^[84]。通过对材料形貌的优化，来增加反应活性位点、使电极片在电解液中得以充分浸润，增大两者之间的接触面积，缩短充放电过程中 Zn^{2+} 的扩散距离，进而提升电池整体的电化学性能。

Xue 等人^[85]采用原位水热法制备了 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米线，通过对其进行改性处理，又进一步制备出尺寸为 10-20 nm 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线，其表现出优异的电化学性能。Kim 等人^[63]通过研究 AZIBs 中 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 电极的电化学性能，进一步证实了 Zn^{2+} 的储存性能依赖于材料的晶体形态。设计出多孔的结构和三维的框架可以提高材料的比表面积，有利于极片在电解液中浸润，显著地改善 Zn^{2+} 在材料内部的扩散速率，实现 Zn^{2+} 的脱嵌，进而发挥出更高的容量。

1.5.2 材料负载优化

电极材料的表面负载对抑制副反应有着至为关键的意义。由于 MnO_2 基材料的自由电子较少、导电性较差，且在循环过程中的歧化反应会导致结构转变、金属溶解，伴随着可逆的副反应，导致电池性能下降。通常将 MnO_2 基材料与导电碳、石墨烯等物质进行负载，从而形成均匀的包裹涂层，制备出规整的纳米复合材料^[86]，缓解活性物质与电解液之间的直接接触，进而抑制歧化反应致使的 Mn^{2+} 溶解，使电池副反应程度最小化。同时， MnO_2 与高电导率的材料进行负载优化，可以显著提高电子的传输效率，并且保护材料稳定性^[87]。

Mai 等人^[49]制备出由石墨烯表层负载的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线（MGS）。通过与先驱物 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线的电化学性能对比，得出负载后的 MGS 材料在电流密度为 0.3 A g^{-1} 时有 362.2 mAh g^{-1} 的比容量，在 3.0 A g^{-1} 下有 145.3 mAh g^{-1} 的容量，且经过 3000 圈循环后容量保留率仍高达 94%。Wang 等人^[88]通过将 $\gamma\text{-MnO}_2$ 纳米棒与石墨烯复合，提高了电极的导电率和离子扩散速率。 $\gamma\text{-MnO}_2$ @石墨烯 AZIBs 在电流密度为 0.5 A g^{-1} 时比容量为 301 mAh g^{-1} ，在 10.0 A g^{-1} 时比容量为 95.8 mAh g^{-1} 。有研究报道由聚吡咯（PPy）包覆的 MnO_2 材料（ MnO_2 @PPy），证明出聚吡咯保护层可以有效抑制材料的溶解和粉化。实验表明，与纯 MnO_2 电极相比， MnO_2 @PPy 复合材料在电流密度为 1.0 A g^{-1} 下循环 500 次容量没有明显衰减，具有更优异的循环稳定性。

1.5.3 材料插层优化

电极材料的插层嵌入是维持物质结构稳定较为必要的要素。通常采用各种杂原子以及金属离子，如碱金属、过渡金属、碱土金属、无机化合物、有机聚合物等对 MnO_2 基材料进行预插层处理，以此来稳定物质层状、球状、棒状等结构。研究表明，插层嵌入的金属离子会支撑着主体骨架，再与原先材料中的氧形成强离子键，从而一定程度上增强了结构的稳定性。这种相互连接的插层式网络为离子扩散创造了便捷的纳米通道，并促进了离子之间的往来迁移。

Zhang 等人^[89]报道了用 Cu^{2+} 对 MnO_2 进行预插层处理，其显示出 MnO_2 的稳定性大幅增强。该处理后的电极材料经 700 次循环后，在电流密度为 5.0 A g^{-1} 时具有较高的比容量，容量保持率约为 90.1%。Yadav 等人^[90]制备了一种 Cu^{2+} 插层水沸石（Bi- $\delta\text{-MnO}_2$ ）正极材料，该方法显著提高了电极材料的循环可逆性。

将 Bi_2O_3 添加到 $\delta\text{-MnO}_2$ 中可以有效抑制 Mn^{2+} 的溶解，减缓反应过程中 Bi-Mn 配合物的形成，稳定活性物质的骨架结构，有效控制电极材料在充放电过程中的体积变化，保持材料良好的循环稳定性。

1.5.4 电解液优化

AZIBs 中使用的是拥有低成本、高安全性，和高电导率等多种优势的水系电解液体系。通常采用各种锌盐水溶液作为 AZIBs 的电解液，如 ZnSO_4 、 ZnCl_2 和 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等，因具有较广的电位区间和较宽的电化学窗口而备受关注。在这其中，由于其价格便宜、无毒无害、无腐蚀性， ZnSO_4 溶液是目前 AZIBs 中最常用的电解液，同时其具有较好的稳定性和电化学活性。除此之外，因为电解液会与锌负极直接接触而发生化学反应，易出现锌枝晶、析氢反应以及表面腐蚀等危害。一般来说，可采取电解液添加剂，以及锌负极与电解液的界面改性等措施来进行优化处理。常见的电解液添加剂主要分为表面活性剂、金属离子、有机小分子，和无机化合物等^[91]。

水系锌离子电池使用的锰基材料，易溶于水系电解液。有报道称，若将 MnSO_4 溶液作为添加剂，与原本的 ZnSO_4 溶液配成混合电解液共同使用，能够有效地抑制锰基材料发生相变溶解^[10, 11]。且在 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液中，添加电解质添加剂后，体积较大的 CF_3SO_3^- 会降低 Zn^{2+} 附近水分子的数目，减少溶剂化效应，有效抑制反应过程中 H_2 的析出，使锌的沉积溶解效率增加。换句话说，合适的水系电解液对电池的组件有所兼容保护，成为可充电电池体系中高安全性和绿色性的关键要素，且电解液的优化是实现更高电池性能的必要条件。

1.6 论文选题意义与研究内容

1.6.1 论文选题意义

近年来，随着可再生能源的蓬勃发展，解决了一部分的能源洁净与环保问题，但还是存在着较多的不足之处，所以大量学者开始通过研究各类电化学器件来进行能源的存储利用及转化。在众多的储能体系中，与有机电池体系相比，水系电池在组装过程中安全性高、成本低、对空气耐受性强，有其独特的优势，更适用于实际生产储能。水系锌离子电池（AZIBs）因具有较合适的氧化还原电位、较低的组装条件要求，且对环境友好而备受关注。在众多用于 AZIBs 的正极材料中， MnO_2 因其制备简单、成本低廉、充放电电位适中等优点而受到青

睐，但也存在导电性差、结构易坍塌、循环性能较差等不足。基于以上情况，开发多种合适的 MnO_2 基正极材料应用于水系锌离子电池是目前的研究重点。

1.6.2 论文研究内容

针对目前 MnO_2 基 AZIBs 在设计开发过程中存在的问题，本论文对 MnO_2 的外观形貌和合成方式进行研究。通过负载不同物质、调控反应条件、设计形貌结构等参数进行多方面优化设计，制备出多种球形二氧化锰复合正极材料，并对其进行水系锌离子电池组装。使用不同种表征方式系统分析了材料的尺寸、形貌、结构、成分、组成等特征，并通过多种电化学方法进一步探索了其相应的电化学性能。研究内容如下：

(1) $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 复合纳米球的制备及电化学性能研究。首先通过原位水热法将导电碳 (SP) 与 KMnO_4 进行原位复合，制备出复合纳米球 $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 。大量的导电碳颗粒在复合纳米球的内部聚集排列，为 MnO_2 提供了电沉积核心基底，提高了整体材料的导电率。通过 SEM 与 XRD 等表征手段，得出材料含有两种晶型二氧化锰 ($\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$) 粒子，其在导电碳外层形成了纳米棒及纳米层状结构，从而提高电池的整体导电率，促进了容量的发挥，证明了该正极材料具有良好的电化学性能。

(2) PDA@MnO_2 复合纳米球的制备及电化学性能研究。其次采用模板合成法将自制球形聚多巴胺 (PDA) 与 KMnO_4 反应，设计出球形 PDA@MnO_2 ，同时制备出不规则 PDA@MnO_2 。在电流密度为 0.2 A g^{-1} 时，球形 PDA@MnO_2 的初始放电比容量为 378.4 mAh g^{-1} ，性能优于不规则 PDA@MnO_2 。由于 PDA 同时作为活性模板和还原剂，其表面具有大量活性基团，而本身 Zn^{2+} 在材料整体中难以扩散，将 PDA 与氧化剂 KMnO_4 反应后，形成了一层薄薄的锰氧化物，可以减少 Zn^{2+} 的扩散路径。实验证明，模板合成法设计出的复合球形结构，有利于缓解材料本身的结构堆叠及膨胀坍塌问题，达到提高活性物质的利用率和充放电比容量的目的，进而加强扩散控制过程的电化学性能。

(3) $\text{MnCO}_3\text{@MnO}_2$ 复合纳米球的制备及电化学性能研究。最后通过液相沉淀法设计并制备了一种刺球形 $\text{MnCO}_3\text{@MnO}_2$ 。利用 KMnO_4 与 MnCO_3 微球进行氧化还原反应，以自制 MnCO_3 微球为模板在其表层制备 MnO_2 。然后，用 HCl 蚀刻负载到表面的 MnO_2 ，使复合材料 $\text{MnCO}_3\text{@MnO}_2$ 表面重构，出现大量

点状空位。电化学测试显示，刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的初始放电比容量为 598.2 mAh g^{-1} ，随后电流密度从 0.2 A g^{-1} 逐渐增加到 2.0 A g^{-1} ，然后再减小至初始值 0.2 A g^{-1} 时，其放电比容量稳定在 541.5 mAh g^{-1} ，显著优于原始的球形 MnCO_3 与球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 材料。这项研究揭示了通过盐酸浸渍材料表面、蚀刻产生锰空位，得到具备独特结构特征的刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ ，可以增加材料的比表面积，提供更多的电化学反应位点，同时为 Mn^{2+} 的电沉积提供位置通道，表现出较强的电化学稳定性。

第 2 章 实验材料及研究手段

2.1 实验药品和实验仪器

表 2-1 列出了本文中使用的的主要实验药品。

表 2-1 主要实验药品

Table 2-1 Main experimental reagents

药品/试剂	分子式/简称	规格	生产厂商
蒸馏水	H ₂ O	工业级	上海和泰仪器有限公司
隔膜	尼龙网	电池级	上海中锂实业有限公司
不锈钢箔	钢箔	电池级	佛山南海飞力铝箔有限公司
乙炔黑	super P	AR	太原力源电池有限公司
锌片	Zn	99%	太原力源电池有限公司
聚偏二氟乙烯	PVDF	99%	太原力源电池有限公司
氮气	N ₂	AR	宣城利源气液有限责任公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	CH ₃ OH	AR	阿拉丁试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	AR	阿拉丁试剂有限公司
盐酸	HCl	AR	阿拉丁试剂有限公司
高锰酸钾	KMnO ₄	AR	阿拉丁试剂有限公司
碳酸氢铵	NH ₄ HCO ₃	AR	阿拉丁试剂有限公司
盐酸多巴胺	C ₈ H ₁₂ ClNO ₂	AR	阿拉丁试剂有限公司
硫酸锰，一水	MnSO ₄ ·H ₂ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
硫酸锌，七水	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	NMP	AR	阿拉丁试剂有限公司
过硫酸铵	H ₈ N ₂ O ₈ S ₂	ACS	阿拉丁试剂有限公司
三（羟甲基）甲基氨基甲烷	C ₄ H ₁₁ NO ₃	ACS	阿拉丁试剂有限公司

表 2-2 列出了本文中使用的实验仪器。

表 2-2 主要实验仪器

Table 2-2 Main experimental equipments

实验仪器	规格/型号	生产厂商
玛瑙研钵	50 mm	连云港春龙实验仪器有限公司
磁力搅拌器	XMTD205	常州恩培仪器制造有限公司
超声清洗器	SB-3200DT	宁波新芝生物科技有限公司
可调式涂布器	LY-55	太原力源电池有限公司
电化学工作站	CHI660D	上海辰华仪器有限公司
手动冲压切片机	MSK-T10	深圳科晶智达有限公司
高分辨电子天平	YP-B	上海力辰科技仪器有限公司
智能恒温油浴锅	HH-4S	长沙米淇仪器设备有限公司
台式高速离心机	H2-16k	湖南可成仪器设备有限公司
真空鼓风干燥箱	GFL-70	天津莱波特瑞仪器有限公司
蓝电电池检测系统	CT3002A	武汉蓝电电子有限责任公司

2.2 材料表征方法

2.2.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜（Scanning electron microscopy，简称 SEM）是一种扫描并观测材料的仪器，观测区间介于光学显微镜和透射电子显微镜之间。基本原理是用电子束对所测材料进行聚焦，并通过两者之间的相互作用中获得扫描信号，实现表征材料的表面形貌、组成结构、尺寸纹理等目的。拍摄的倍数一般在几万到几十万，材料导电性的不同也会影响拍摄出来的图像效果。本文中电压区间为 5 kV 至 10 kV。制样方法为将微量的粉末样品点涂在贴有硅片的导电胶上，再将其贴在样品台上。

2.2.2 透射电子显微镜

透射电子显微镜（Transmission electron microscopy，简称 TEM）一般可以根据电子衍射花样判断晶体类型，还可以分析材料的元素组成。基本原理是将电子束加速至高压并聚焦到材料表面，透射电子和正向散射电子在材料内产生衍射图案。这些图案经过放大后投射到成像平面上，最终显示在荧光屏上，实

现对材料的高倍成像。样品的制备方法是将微量粉末置于无水乙醇或超纯水中，并通过超声处理 10 min 后，取少量滴在处理后的铜网上，干燥后可将其放入设备台进行表征。

2.2.3 X 射线粉末衍射

X 射线粉末衍射 (X-ray powder diffraction, 简称 XRD) 是一种主要对材料晶型鉴定的分析技术，可以提供材料的晶胞尺寸信息，材料经过研磨置于机器中分析研究可以得到其晶体结构和原子间距。基本原理是 X 射线照射在分析材料上，由于材料中不同原子间距不一致从而呈现出不同规律。制样方法是将粉末样品置于玛瑙研钵中进行研磨，确保颗粒细小均匀，以使衍射峰更加清晰明确。测得数据通过 Jade 软件对比标准卡片，进而分析确定成分组成和晶胞结构。

2.2.4 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, 简称 XPS) 是一种常用于材料表面分析的技术，可用于定性和半定量分析，主要对材料表面元素的组成、结构和化学态等进行分析。基本原理是当光子对材料进行聚焦照射时，其表面会激发产生相应的光电子。光电子的特性与元素种类和激发的原子轨道相关。化学环境的差异导致内部电子的化学能发生变化，主要表现为谱峰的位移。本文主要测试了可充电水系锌离子电池正极材料在充放电前后的 Mn 2p、Zn 2p、O 1s、C 1s 及全谱图。

2.2.5 X 射线能量色散谱

X 射线能量色散谱 (Energy dispersive spectrometer, 简称 EDS) 是一种通过收集在材料中产生和发射的 X 射线来生成元素相位分布图的仪器。其 X 射线由高能电子束照射材料表面后激发得到，且如果将每个光子的能量由光谱仪测量，可以生成 3D 高光谱图像。通过对不同 X 射线进行处理，可提取每个元素的特征波长及强度，从而获得光束特定位置材料中存在的每个元素的信息。传统方法是对各位置能谱进行定量分析，以推断所含成分。也可以定性方式来识别材料所含的元素，得出关于样品特定区域的 mapping 分析。其中，EDS 的光谱峰即代表样品的元素，点的分布可以得出不同元素的位置分布。

2.2.6 比表面积及孔隙度分析

比表面积和孔隙度分析 (Brunauer、Emmett、Teller, 简称 BET) 是评估物

质性质的重要指标，其数值与颗粒的大小、形状以及孔洞结构密切相关。通过对气体吸附脱附等温线进行拟合实现对多孔材料表面积的特征，同时测试可得出材料的孔径分布、孔空隙率、体积吸附容量和重量吸附容量。比表面积和孔容大小会对物质的物理和化学性能产生一定的影响，因此能够更好地研究颗粒的不同特性。采用 BET 方法系统分析，便于更好地比较不同的材料的性质特点。

2.2.7 热重分析

热重分析 (Thermogravimetry, 简称 TG) 是一种在不同的设定温度下采用不同类型的动态气体，来对混合物进行分析的方法，主要表现为材料质量、设定温度，与测试时间之间的关系。热重曲线中既包含着材料的初始状态、中间体及终产物的不同组成信息，同时便于人们对动力学参数及动力学相关的热解行为进行相关的研究，并可从中导出数据来绘制相应谱图。导出的热重曲线，其纵坐标多为质量变化率，横坐标一般为温度或时间。热重分析的主要特征是在不同的加热速率下，测量得出不同物质的有关特性和相应的变化率。

2.2.8 拉曼光谱

拉曼光谱 (Raman spectra) 是一种用于表征散射光与无序或结晶样品之间相互作用的散射光谱。它通常显示出宽而重叠的吸收带，可以用于分析不同的入射光频率，以及其内有关分子振动和转动的信息。通常用于定性测试，有时也可在特定条件下进行定量分析，其有测试步骤少、操作周期短，以及灵敏度高等优点。通常会显示不同物质的化学峰位和相对强度，通过对峰位的归属可鉴别未知物质，并通过拉曼光谱数据库搜索匹配的结果，因此广泛应用于分子结构的研究，适用于表征二氧化锰基复合材料。

2.3 电化学测试方法

2.3.1 恒流充放电

恒流充放电 (Galvanostatic charge-discharge, 简称 GCD) 是一种测试电池倍率和循环性质的方法，通过在特定电流密度下设置合适的电位区间来进行。若充电电压过高，会增加电池的极化程度，影响电池的使用寿命，若充电电压过低，则会影响容量的发挥。若电流密度过小，会造成测试周期过长，若电流密度过大，则会使电池容量降低，可能导致电池出现短路问题。本文中电压区间为 1.0-1.8 V，电流密度为 0.2 A g^{-1} 、 0.4 A g^{-1} 、 0.6 A g^{-1} 、 0.8 A g^{-1} 、 1.0 A g^{-1} 和

2.0 A g⁻¹。

2.3.2 循环伏安法

循环伏安法 (Cyclic voltammetry, 简称 CV) 是一种研究电极反应的测试方法, 通过调节初始电压、扫描方向、扫描速率和灵敏度等参数来实现。在不同的扫速下, 对电极电压多次扫描, 记录得到电流-电压曲线。通过观察电极的电流响应信号, 由曲线的升降趋势、重合程度等信息, 可以确定电极表面上的氧化还原反应, 进而研究电极反应的动力学行为。本文中电压区间为 1.0-1.8 V, 扫描速度为 0.1 mV s⁻¹、0.2 mV s⁻¹、0.5 mV s⁻¹、1.0 mV s⁻¹ 和 2.0 mV s⁻¹。

2.3.3 电化学交流阻抗

电化学交流阻抗 (Electrochemical impedance spectroscopy, 简称 EIS) 是一种用于研究电化学反应及其时间依赖性机制的瞬态测试方法。在相应的开路电压下, 通过对电极施加不同频率的振幅来分析电极的动态过程, 得出施加信号与响应信号两者之间的关系。阻抗反映了电荷受到电路阻碍的程度, 通过在不同的时间尺度上对系统类型进行测量, 所测得特征可用于分析电极的内阻动力学。特性曲线一般由两部分特征组成, 高频区通常为圆弧状曲线, 而低频区多为相应的直线。本文 EIS 测试采用的频率范围为 10-10000 Hz。

2.3.4 恒电流间歇滴定

恒电流间歇滴定 (Galvanostatic Intermittent titration technique, 简称 GITT) 是一种通过分析电势和时间之间的关系, 可以获得关于反应动力学信息的测试方法。在电池测试过程中, 先横向电流负载在低电流密度下放电一定时间, 然后保持静置一段时间, 再进行充电后静置, 重复以上过程, 直到电池完全放充电, 从而允许离子完全扩散到活性材料中以达到平衡状态。通过分析电极电势变化与弛豫时间之间的关系, 并结合活性材料的物理和化学参数, 可以计算出离子的扩散系数, 利于对材料的电化学性能进行深入研究。本文 GITT 曲线的测试电压范围为 1.0 V-1.8 V。

第 3 章 SP@Bicrystalline-MnO₂ 复合纳米球的制备及电化学性能研究

3.1 引言

在当前水系储能系统中，可充水系锌离子电池（AZIBs）由于其锌负极具有低成本、高安全性，以及水溶液中高稳定性等优点而引起人们关注。人们对 AZIBs 的各种正极材料进行了深入的研究，主要为锰基材料、钒基材料，和普鲁士蓝类似物等。然而，正极材料多数存在性质上的缺陷，制约着 AZIBs 的实际应用。其中，作为一种常见的锰基化合物，MnO₂ 因其价格低廉、环境友好、能量密度高，和晶型多样化等优点而得到了人们广泛的报道。

近些年来，人们对不同形态结构的 MnO₂ 进行了研究，发展了多种制备方法^[92]，如水热法、固相法、共沉淀法，及溶胶-凝胶法等。不同反应条件、反应时间得到的材料性能都不同，如一维隧道结构（ α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂）、二维层状结构（ δ -MnO₂）、三维网状结构（ λ -MnO₂）。特别 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 被认为是较为理想的 AZIB 正极材料。 α -MnO₂ 属于四方晶系，每个晶胞均含有 MnO₂ 分子，并具有（1×1）和（2×2）隧道结构^[46]，且 δ -MnO₂ 也被认为是较为稳定的一种层状二氧化锰晶形结构^[93]，Zn²⁺可以在两者晶体隧道内进行嵌入和脱嵌过程。

尽管如此，MnO₂ 的电导率较低（ 10^{-5} - 10^{-6} S cm⁻¹），这极大的限制了其容量的发挥，且由于在反应过程中会伴随歧化反应，致使材料的循环稳定性较差。因此，本章设计了一种由纳米双晶型 MnO₂（Bicrystalline-MnO₂）与导电碳（SP）相结合的复合球形结构，并研究了其形貌特征和电化学性能。研究表明，双重纳米结构 α -MnO₂ 与 δ -MnO₂ 作为活性材料，提供了较大的表面积，这种结构更有利于 Zn²⁺的嵌入/脱出，增强了 Zn²⁺的扩散动力学。而通过将导电碳与 MnO₂ 原位均匀复合，大量的导电碳颗粒在内部聚集排列，为 MnO₂ 提供了电沉积核心，形成了良好的导电网络，可以有效提高正极材料的电导率，从而提高电池的放电比容量。

3.2 实验方案

3.2.1 材料的制备

将 0.4 g 高锰酸钾、0.2 g 导电碳粉末加入装有 70 ml 去离子水的烧杯中，用保鲜膜封装烧杯后放入超声清洗器中超声 30 min。超声结束将混合溶液封入 100 ml 水热反应釜中，120 °C 高温水热反应 6 h。经自然冷却后，将水热产物装入 50 ml 离心管中在台式高速离心机中进行多次离心，设置转速 10000 且 10 min，用去离子水和乙醇分别进行多次洗涤，再放入 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h，得到 SP@Bicrystalline-MnO₂ 样品。

3.2.2 电极的制备

将制备的 SP@Bicrystalline-MnO₂ 正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯（PVDF）以 7:2:1 的质量比进行混合，滴加 N-甲基吡咯烷酮（NMP）后均匀研磨 30 min，再将浆料涂覆在 0.02 mm 的不锈钢箔上，放入 120 °C 烘箱中干燥 12 h，接着使用切片机制成 $\Phi 16$ mm 的圆形电极。在组装前对裁剪好的圆片依次称重，算出活性物质的质量，最后成功制得正极。同时将锌片进行裁剪，将锌片两面用砂纸打磨光亮，然后用去离子水冲洗干净并擦干，再用切纸机切成 3*2 cm 的尺寸从而制得金属锌负极。使用 SP@Bicrystalline-MnO₂ 正极、2 M ZnSO₄ 电解质、尼龙网、金属锌负极，和两侧电池壳组装成水系锌离子电池。

3.2.3 形貌表征及性能测试

用扫描电子显微镜（SEM）观察了样品的微观形貌，尤其是球状材料的颗粒尺寸大小，晶面分布则由透射电子显微镜（TEM）进行表征，结构组成由 X 射线粉末衍射仪（XRD）分析鉴定，元素含量及价态变化由 X 射线光电子能谱（XPS）分析，再进行拉曼光谱（Raman）分析，最后在空气氛围下用热重分析仪（TG）进行材料质量变化率的分析。

电池组装后在 LAND 电池测试系统上，测试电池的恒流充放电曲线（GCD），电流密度为 0.2 A g⁻¹、0.4 A g⁻¹、0.6 A g⁻¹、0.8 A g⁻¹、1.0 A g⁻¹ 和 2.0 A g⁻¹，随后对电池进行恒电流间歇滴定（GITT）曲线的测试，测试电压范围同样保持在 1.0 V-1.8 V，使电池先处于一段时间的静置，再进行重复的充放电过程，再在电化学工作站上进行电池的循环伏安测试（CV），扫描速度为 0.1 mV s⁻¹、0.2 mV s⁻¹、0.5 mV s⁻¹、1.0 mV s⁻¹ 和 2.0 mV s⁻¹。

3.3 实验结果分析

3.3.1 结构形貌表征

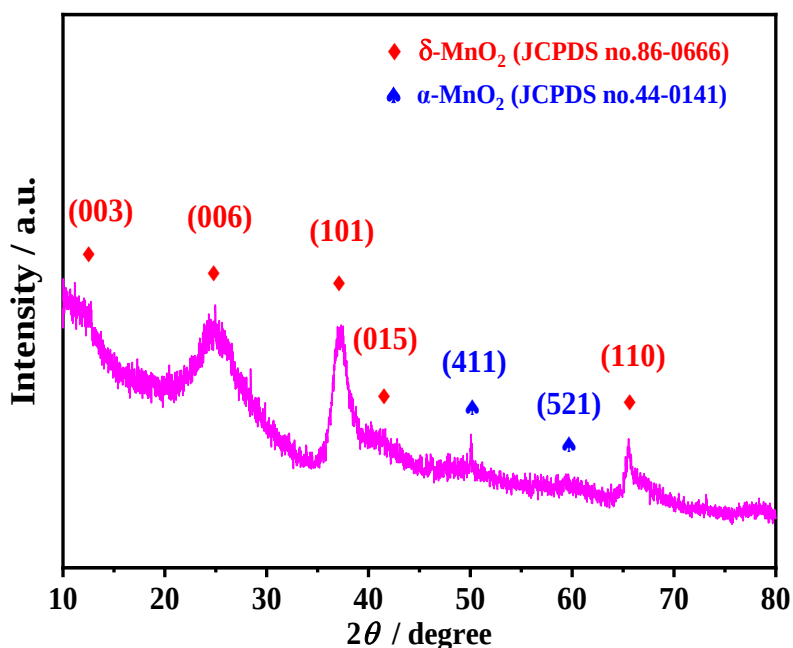


图 3-1 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 3-1 XRD pattern of SP@Bicrystalline-MnO₂

图 3-1(a)为所得 SP@Bicrystalline-MnO₂样品的 XRD 谱图。图中标注的衍射峰(411)和(521)晶面表明，所得样品的晶体结构符合 α -MnO₂ (JCPDS no.44-0141) 的晶型^[94]，而衍射峰对应的(003)、(006)、(101)、(015)和(110) 晶面，也证实了 δ -MnO₂ (JCPDS no.86-0666) 的形成^[95]。

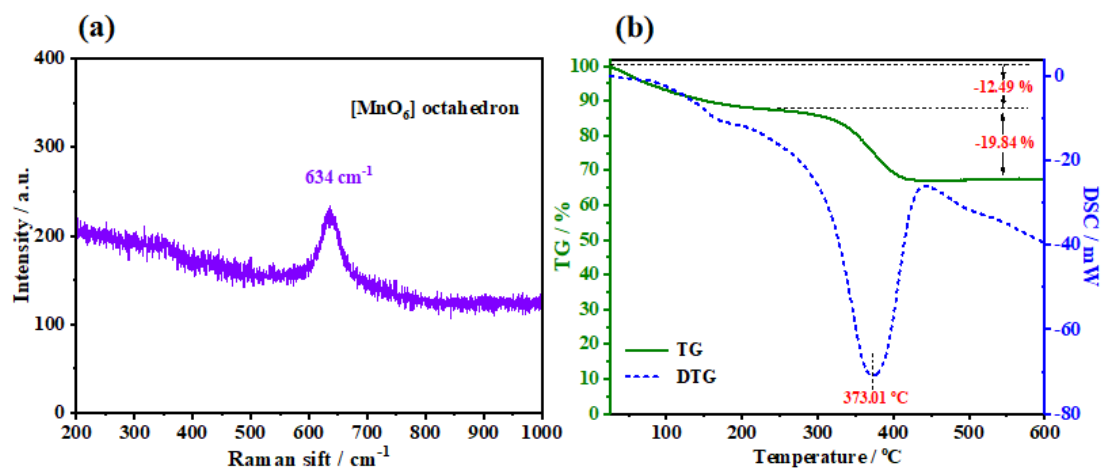


图 3-2 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 (a) 拉曼光谱, (b) TG 和 DTG 曲线

Fig. 3-2 (a) Raman spectra and (b) TG and DTG curves of SP@Bicrystalline-MnO₂

图 3-2(a)中的拉曼光谱显示在 634 cm^{-1} 处有一个主峰, 这可以归因于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体群的对称伸缩振动(Mn-O)。从图 3-2(b)的 TG 和 DTG 的结果可以计算出 SP@Bicrystalline- MnO_2 样品中 MnO_2 的含量为 67.67%。

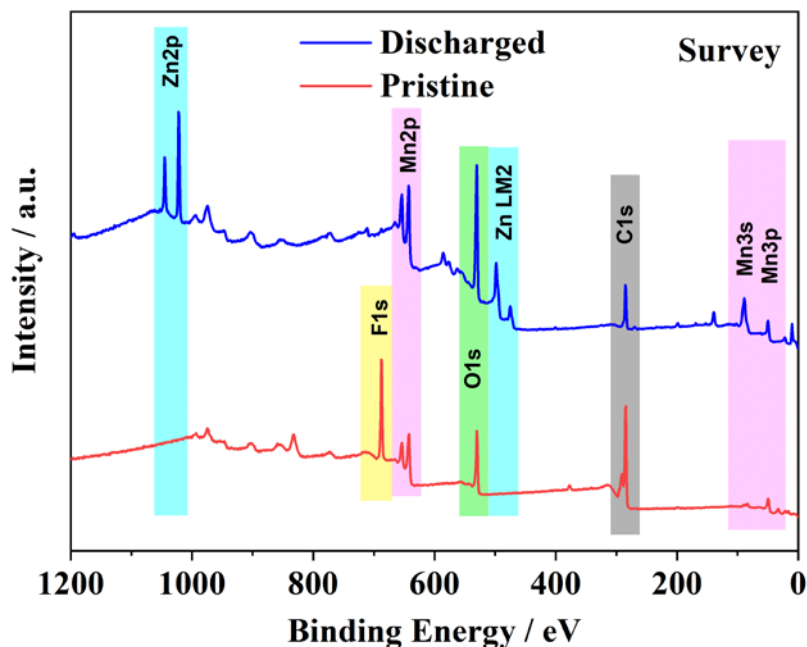


图 3-3 SP@Bicrystalline- MnO_2 的放电前后 XPS 光谱

Fig. 3-3 XPS spectra of SP@Bicrystalline- MnO_2 before and after discharge

图 3-3 为初始状态和放电后 SP@Bicrystalline- MnO_2 的 XPS 全谱图, 化合物中检测到 O、C、Mn 元素, 在放电后显示出 Zn 元素, 且 PVDF 中含有的 F 元素均消失, 说明放电产物覆盖住了 PVDF, 这进一步证明了水系锌离子电池 MnO_2 正极的溶解沉积机理。

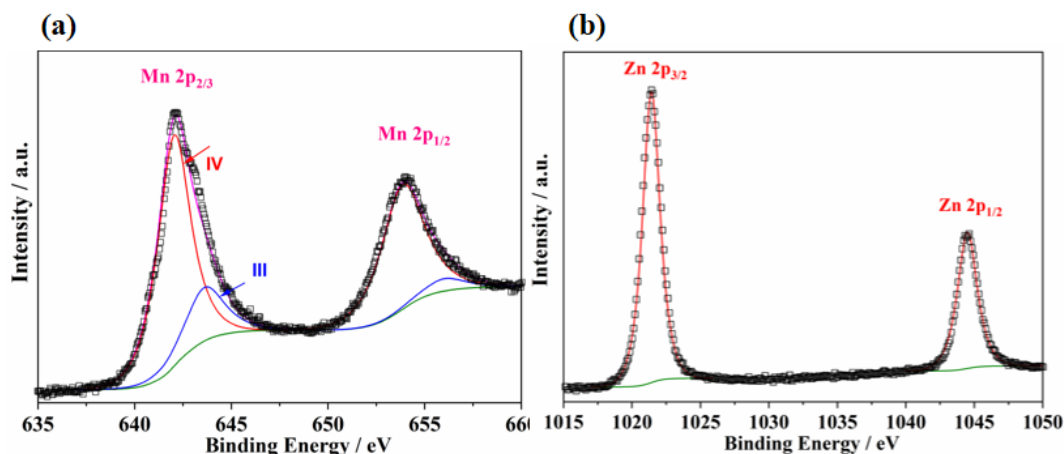


图 3-4 SP@Bicrystalline- MnO_2 的 (a) Mn 2p 光谱和 (b) Zn 2p 光谱

Fig. 3-4 (a) Mn 2p and (b) Zn 2p XPS spectra of SP@Bicrystalline- MnO_2

在图 3-4(a)中有两个典型的峰对应于 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2}，拟合结果表明电极表面同时存在 Mn³⁺和 Mn⁴⁺。更重要的是，Zn 的 XPS 光谱如图 3-4(b)所示，在 1021.4 eV 和 1044.5 eV 处的谱峰分别属于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}^[96]，说明放电后 Zn²⁺进入了正极材料中。

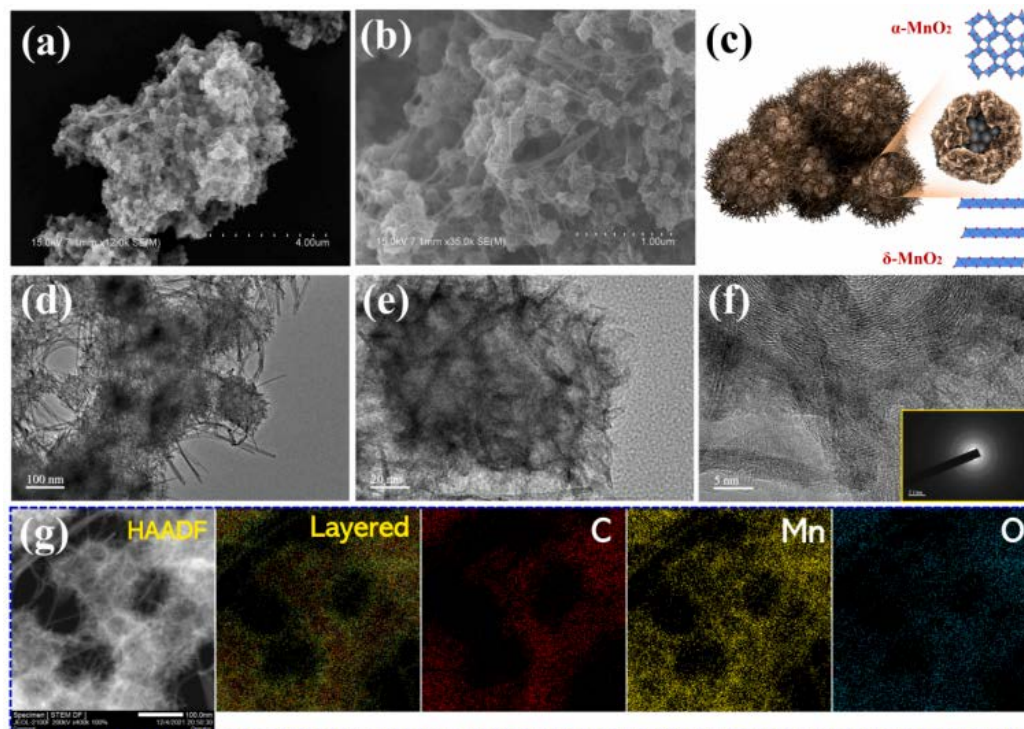


图 3-5 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 (a, b) SEM 图像, (c) 示意图, (d, e) TEM,

(f) HRTEM 与衍射图, (g) C、Mn、O 元素的 STEM 和 EDS 映射图

Fig. 3-5 (a, b) SEM images, (c) schematic illustration, (d, e) TEM, (f) HRTEM and ring diffraction pattern, (g) STEM and EDS mapping images of C, Mn, and O elements of

SP@Bicrystalline-MnO₂

SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 SEM 分析如图 3-5(a)和(b)所示，分别为该复合材料在 20000 和 35000 倍率下的 SEM 图像。从样品的形貌呈现出许多直径约为 100 nm 的纳米复合球，其表面有许多相互连接的纳米棒和纳米层。SP@BicrystallineMnO₂ 的结构示意图如图 3-5(c)所示。图 3-5(d-f)的 TEM 和 HRTEM 进一步呈现了导电碳粒子表面出现了许多棒状和层状结构，证实了双重纳米结构 α -MnO₂ 与 δ -MnO₂ 的成功制备。图 3-5(g)为 C、Mn、O 元素的 STEM 和 EDS 图，Mn 和 O 元素分布在 C 元素的外表面，表明导电碳与 MnO₂ 原位复合过程中，大量的导电碳颗粒在内部聚集排列，形成了良好的导电网络。这种

结构保证了二次粒子内部电子的自由转移，并为 Mn^{2+} 在充电过程中的电沉积提供一个核心，可以有效提高正极材料的电导率，从而提高电池的比容量^[97]。

3.3.2 电化学性能测试

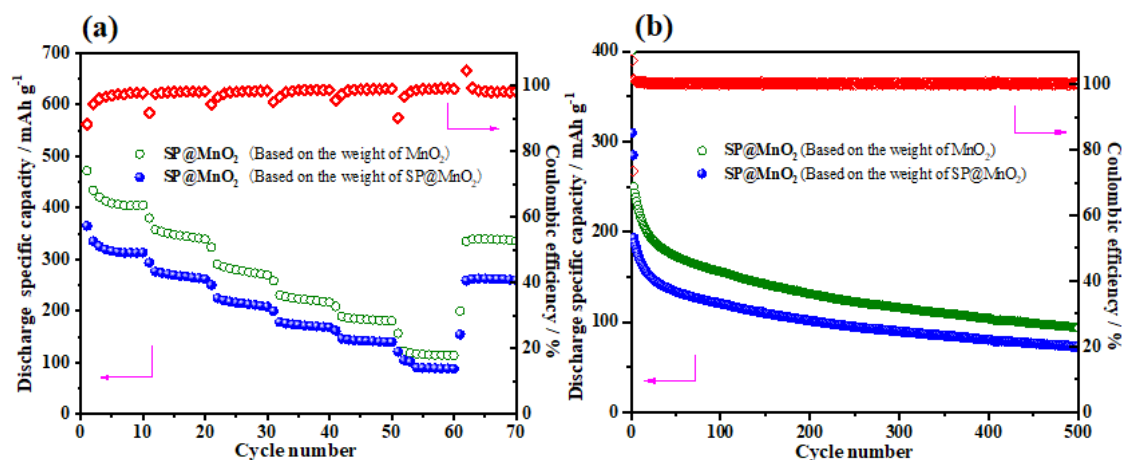


图 3-6 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 (a) 倍率性能, (b) 1.0 A g⁻¹ 下的循环性能

Fig. 3-6 (a) Rate performance, (b) cycling test at 1.0 A g⁻¹ of SP@Bicrystalline-MnO₂

在电流密度为 0.2-2.0 A g⁻¹ 时, SP@Bicrystalline-MnO₂ 在 1.0-1.8 V 的电压范围内的倍率性能如图 3-6(a)所示。图中分别以 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的质量和 SP@Bicrystalline-MnO₂ 上负载的 MnO₂ 的质量来计算活性物质的比容量。结果表明, 放电容量随电流密度的增大而减小。以 MnO₂ 质量计算的比容量在 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 2.0 A g⁻¹ 时, 放电容量分别为 472.2、380、323.9、258.7、209.3 和 156.8 mAh g⁻¹, 当电流密度恢复到 0.2 A g⁻¹ 时, 放电容量恢复到 335.1 mAh g⁻¹, 容量损失为 29 %。此外, 如图 3-6(b)所示, 在 1.0 A g⁻¹ 的电流密度下, Zn-SP@Bicrystalline-MnO₂ 电池的循环性能从第一圈的 312.5 mAh g⁻¹ 变化到第 500 圈的 67.9 mAh g⁻¹, 在整个循环过程中, 库仑效率达到 100%。其优异的电化学性能主要归功于 MnO₂ 的两种结构所形成的大比表面积以及具有良好内部电导率的导电碳核心。

图 3-7(a)和(b)显示了 SP@Bicrystalline-MnO₂ 电池充放电过程的 GITT 曲线和相应的 Zn²⁺ 扩散系数 (D)。该 GITT 测试是在 0.05 C 的电流密度下先进行放电 30 min, 静置 2 h, 达到额定电压后, 再进行充电 30 min, 整个过程的测试电压范围为 1.0 V-1.8 V。图 3-7(a)中两条 GITT 曲线分别反映着测试过程中, 放电比容量和充电比容量的变化情况, 通过曲线的波动情况对应着脉冲电压, 以此进行验证电极的动力学行为特性。

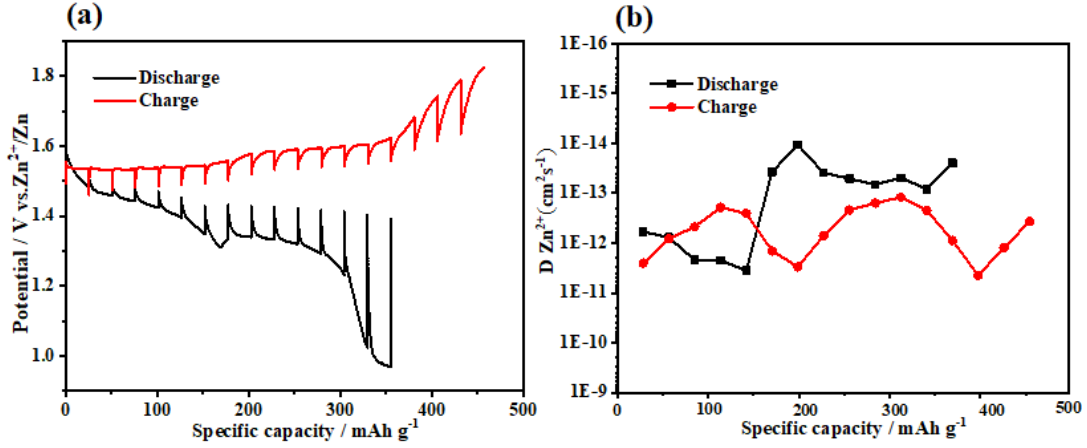

 图 3-7 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 (a) GITT 曲线和 (b) 相应的扩散系数

Fig. 3-7 (a) GITT curves and (b) the corresponding diffusivity coefficient of

 SP@Bicrystalline-MnO₂

电池相应的扩散系数如图 3-7(b)所示，计算方程如下：

$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{m_B V_m}{m_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\tau (dE_\tau / d\sqrt{\tau})} \right)^2 \approx \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad (\tau \ll \frac{L^2}{D_{GITT}}) \quad (3-1)$$

 其中 τ 是弛豫时间， m_B 是 MnO₂ 的质量， V_m 是摩尔体积， n_m 表示摩尔数。

S 是正极的实际面积， $\frac{dE_\tau}{d\sqrt{\tau}}$ 是持续时间 τ 的电流脉冲期间电势 E_τ 的线性化区域的斜率， ΔE_s 是在两个连续步骤的弛豫期结束时测量的开路电压差， L 是正极厚度。图中显示 D 取值在 10^{-11} 和 $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 之间，属于正常范围。

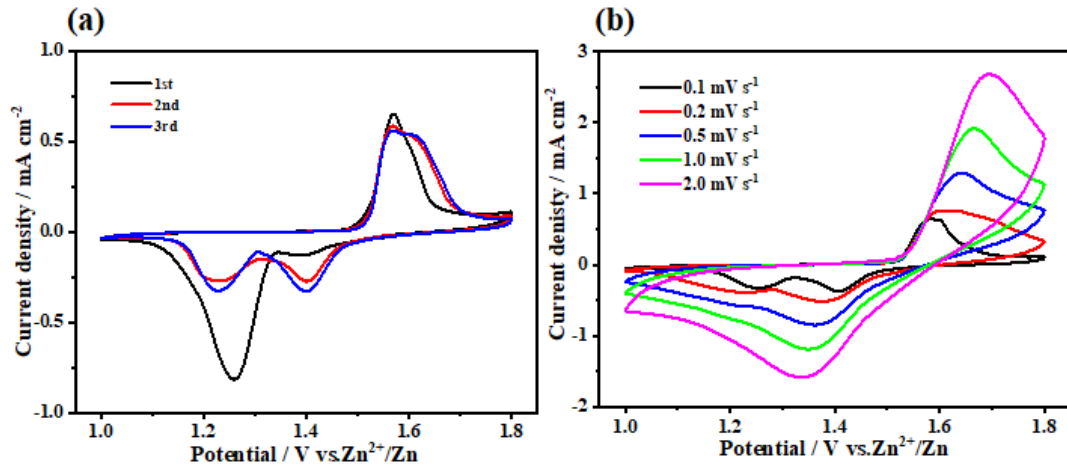

 图 3-8 SP@Bicrystalline-MnO₂ (a) 在 0.1 mV s^{-1} 和 (b) 不同扫描速率下的 CV 曲线

 Fig. 3-8 CV curves at 0.1 mV s^{-1} (a) and different scan rates (b) of SP@Bicrystalline-MnO₂

SP@Bicrystalline-MnO₂ 在 0.1 mV s^{-1} 扫速下 CV 曲线的前 3 个循环如图 3-8(a) 所示。第 1 圈的 CV 曲线与后面圈数的 CV 曲线较为不同，仅含一个还原峰和一

个氧化峰，分别在 1.26 V 和 1.59 V 处，造成这一现象的原因可能与电极的逐渐激活有关。第 2 圈和第 3 圈下的 CV 曲线整体形状相似，有两个还原峰和一个氧化峰，这意味着扫描过程中氧化还原峰的出现和离子在正极材料层间传输有关，且材料结构的转变引起了不同的相变。在图 3-8(b)中可以观察到材料在扫描速度为 0.1 mV s^{-1} 、 0.2 mV s^{-1} 、 0.5 mV s^{-1} 、 1.0 mV s^{-1} 和 2.0 mV s^{-1} 下的 CV 曲线。

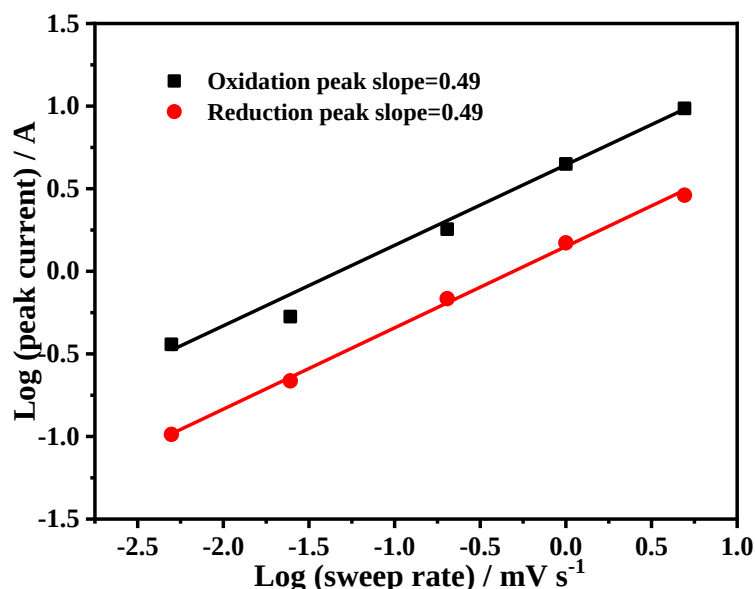


图 3-9 SP@Bicrystalline-MnO₂ 的 log i-log v 图

Fig. 3-9 log i-log v plots of SP@Bicrystalline-MnO₂

图 3-9 中的计算结果显示了图 3-8(b)中不同扫描速率下的 CV 曲线的 log i-log v 图。i 和 v 之间的关系符合下面的公式：

$$i = a v^b \quad (3-2)$$

其中 i 是电流，v 是扫描速率，a 是一个参数，b 是 log i-log v 的斜率。通过线性拟合不同扫描速率下的相应峰值电流，计算得到正负极的峰值斜率 b 均为 0.49，近似等于 0.5，即 Zn^{2+} 和 H^{+} 的容量和储存由扩散过程控制，若 b 近似等于 1 时，则其受电容响应^[97]控制。

3.4 本章小结

综上所述，本章采用原位水热法成功制备了双晶型 Bicrystalline-MnO₂ (α -MnO₂ 与 δ -MnO₂) 和导电碳 (SP) 均匀分散的 SP@Bicrystalline-MnO₂ 复合材料。SP@Bicrystalline-MnO₂ 复合材料作为水系锌离子电池正极材料，由于双纳米结构 α -MnO₂ 与 δ -MnO₂ 作为活性材料，以及两种晶型 MnO₂ 与 SP 粒子的充分接

触，从而增加了 Zn^{2+} 的嵌入/脱出面积，增强了 Zn^{2+} 的扩散动力学。实验证明，该电极材料具有 472.2 mAh g^{-1} 的放电比容量，在 1.0 A g^{-1} 的高电流密度下，500 次循环中仍能保持近似 100% 的库仑效率。这种复合纳米球结构可以为充电过程中 Mn^{2+} 的电沉积提供导电基底，因此表现出优异的电化学性能。实验中使用 2.0 M ZnSO_4 为电解质，不含 Mn^{2+} ，仅通过 MnO_2 的量来探究其循环过程中的比容量，证明了该 $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 正极材料具有良好的电化学循环性能。

第 4 章 PDA@MnO₂ 复合纳米球的制备及电化学性能研究

4.1 引言

为满足新能源时代对储能材料的巨大需求，市场上出现了各种各样的电化学器件。其中，可充电水系锌离子电池（AZIBs）由于具有良好的稳定性、对环境无害、氧化还原电位低等诸多优点，成为科研人员研究的热点。电极材料是影响 AZIBs 性能的关键因素。在众多正极材料中，二氧化锰（MnO₂）由于具有成本低、环境友好、理论比容量高等优点，被认为是很有前途的电极材料^[97]。

有研究表明 MnO₂ 用作锌离子电池的正极材料时，常会伴随放电过程中 Mn²⁺ 的大量溶解^[88]，同时发生副反应，生成 Zn₄(OH)₆SO₄·xH₂O 等现象。而 MnO₂ 的结构无法长时间保持，会造成电池比容量衰减等不可避免的问题。因此有关 MnO₂ 的研究工作，主要集中在通过晶体结构调节、形貌结构调控，和材料负载方式等，特别是设计核壳结构，增大电极的比表面积，提高活性物质的利用率，以提供用于 Mn²⁺ 和 Zn²⁺ 转移的通道和 MnO₂ 再沉积的界面。

近年来，人们通常采用表面具有大量活性基团的聚多巴胺（PDA）作为电极材料的活性模板^[98, 99]。由于 Zn²⁺ 在材料整体中难以扩散，与 PDA 结合后，实际上形成了一层薄薄的锰氧化物，可以减小 Zn²⁺ 的扩散路径^[100, 101]。Hou^[102] 以 PDA 为还原剂，KMnO₄ 为氧化剂合成了 PDA@MnO₂ 核壳复合材料，其在 1.0 A g⁻¹ 时电容高达 193 F g⁻¹，在 2.0 A g⁻¹ 充放电 2500 次后电容保持在 81 %。

因此，本章设计了一种以自制球形聚多巴胺（PDA）为模板，通过与 KMnO₄ 反应，制得 PDA@MnO₂ 复合纳米球。与此同时，也制备出不规则结构的 PDA@MnO₂ 材料，来对比探究出形貌对电化学性能的影响。对两种材料进行了 XRD、TG 分析，来确定物质组成和反应前后的结构变化。并通过 SEM 分析了两种不同 PDA@MnO₂ 的形貌，再通过 TEM 手段对球形 PDA@MnO₂ 材料进行了细致观察。相比不规则 PDA@MnO₂，球形 PDA@MnO₂ 的尺寸、粒径、分布更加均匀有序。同时采用 GCD、GITT、EIS，以及 CV 等电化学测试方法对比探究了球形结构与不规则结构电极的电化学性能。证实了球形结构在一定程度上可以解决结构堆积不规则、内部 MnO₂ 不参与反应、材料利用率低等问题，

可以有效提高活性物质的质量比容量，进而加强扩散控制过程的电化学性能。

4.2 实验方案

4.2.1 材料的制备

(1) 不规则 PDA@MnO₂ 的合成

将 100 ml 去离子水通氮气 30 min，向里加入 0.5 g 盐酸多巴胺，超声 30 min，再加入 0.6 g 过硫酸铵，搅拌 24 h，经静置后倒去上清液过滤，离心后放入烘箱烘干制得不规则 PDA。称取 1.8 g 的 KMnO₄ 搅拌溶解在 400 ml 去离子水中，得到紫红色溶液，然后向其中加入 7 滴浓 H₂SO₄，使其完全溶解。随后取 0.2 g 上述不规则 PDA 加入到上述含有 H₂SO₄ 的高锰酸钾溶液中，用磁力搅拌器搅拌 24 h。静置后倒去上层溶液进行过滤，使用去离子水洗 3 次直到过滤液透明无色，最后置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h，得到不规则 PDA@MnO₂。

(2) 球形 PDA@MnO₂ 的合成

在 100 mL 体积比为 4:1 的去离子水-无水乙醇混合物中，添加 0.8 ml 氨水，并搅拌 30 min。取 0.5 g 盐酸多巴胺与上述溶液混合，搅拌 24 h 制得球形 PDA。称取 1.8 g 的 KMnO₄ 于 400 ml 去离子水中，搅拌使其完全溶解并得到紫红色溶液，然后向其中加入 7 滴浓 H₂SO₄。随后取 0.2 g 上述球形 PDA 加入到含有 H₂SO₄ 的高锰酸钾溶液中，均匀搅拌 24 h。静置后倒去上层溶液并对沉淀进行过滤，使用去离子水洗 3 次直到过滤液透明无色，最后置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h，得到球形 PDA@MnO₂。

4.2.2 电极的制备

将制备的不规则 PDA@MnO₂、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 7:2:1 的质量比进行混合，滴加 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 后均匀研磨 30 min，再将浆料涂覆在 0.02 mm 的不锈钢箔上，放入 120 °C 烘箱中干燥 12 h，接着使用切片机冲压成 Φ16 mm 的圆形电极。在组装前对裁剪好的圆片依次称重，算出活性物质的质量，最后成功制得正极。球形 PDA@MnO₂ 电极材料也按照同样方式进行制备。使用两种正极材料、2.0 M ZnSO₄ 电解液、尼龙网、金属锌片负极，和两侧电池壳组装成水系锌离子电池。

4.2.3 形貌表征及性能测试

首先采用 Bruker D8 衍射仪对所得不规则 PDA@MnO₂ 和球形 PDA@MnO₂

样品进行 XRD 图谱分析, 扫描速率为 5° min^{-1} , 在 10° 至 80° , Cu K α 辐射 (40 kV, 40 mA)。在空气氛围下的热重分析仪 (TG) 下进行表征分析。使用 ZEISS 公司的 Sigma 300 扫描电子显微镜在 10.0 kV 下拍摄扫描电镜图像, 对比观察不规则材料与球形材料的形貌差异。接着在 FEI 公司的 Tita G2 60-300 上进行透射电镜图像分析。采用 LAND 电池检测系统在 2.0 M ZnSO₄ 电解液中进行恒电流充放电 (GCD) 和恒电流间歇滴定 (GITT) 测试。采用 CHI660D 电化学工作站, 以 PDA@MnO₂ 为 AZIBs 正极, 进行交流阻抗 (EIS) 和循环伏安 (CV) 测试, 频率范围为 0.1-10000 Hz, 电压窗口为 1.0-1.8 V, 扫描速率为 0.1-2.0 mV s⁻¹。

4.3 实验结果分析

4.3.1 结构形貌表征

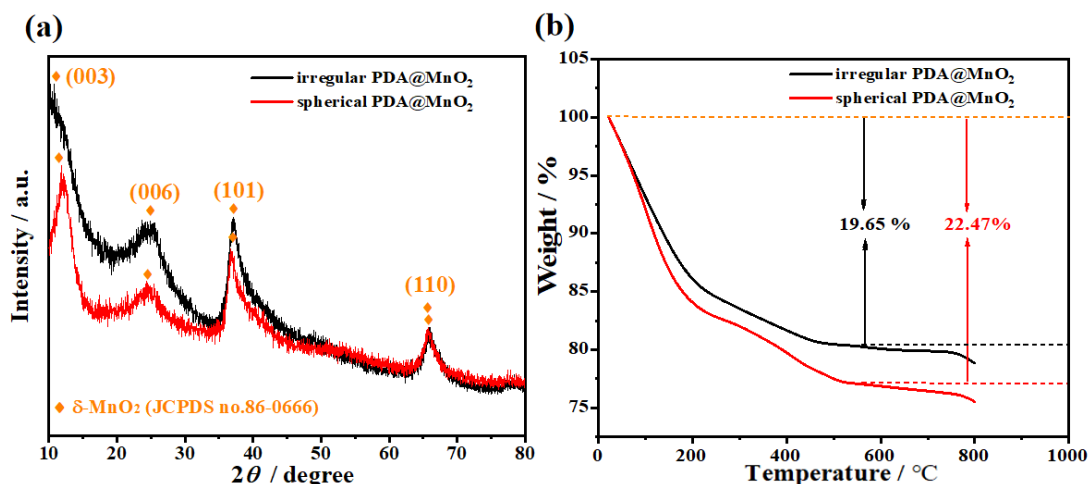


图 4-1 不规则 PDA@MnO₂ 和球形 PDA@MnO₂ 的 (a) XRD 图谱, (b) TG 曲线

Fig. 4-1 (a) XRD pattern, (b) TG curves of irregular PDA@MnO₂ and spherical PDA@MnO₂

不规则 PDA@MnO₂ 和球形 PDA@MnO₂ 样品的 XRD 谱图如图 4-1(a)所示。可以观察到在 $2\theta=12.32^\circ$ 、 24.78° 、 36.63° 和 65.47° 的衍射峰与先前报道的层状 δ -MnO₂ (JCPDS no.86-0666) 的(003)、(006)、(101)和(110)晶面相匹配, 表明成功制备了目标物质^[103]。图 4-1(b)中 TG 曲线显示, 不规则 PDA@MnO₂ 和球形 PDA@MnO₂ 中 MnO₂ 的含量分别为 80.35% 和 77.63%。

不规则 PDA 和球形 PDA@MnO₂ 的形态如图 4-2(a, b)所示。不规则 PDA 呈珊瑚状结构, 分布、尺寸均较为不规则, 呈大小不一的纳米颗粒堆叠在一起的形态, 颗粒粒径为 300-500 nm。不规则 PDA@MnO₂ 仍表现出堆积聚集现象, 其表面结构上能看出明显的纳米颗粒, 显示了 PDA 与 MnO₂ 发生了紧密结合。

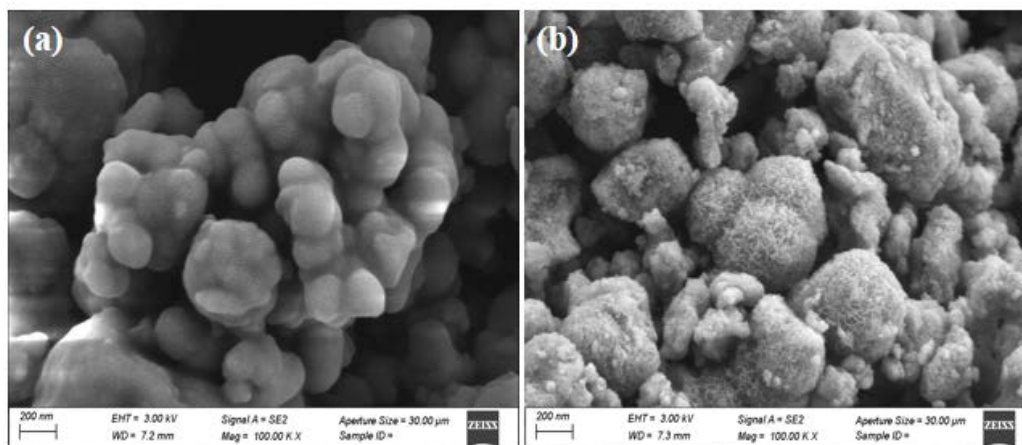


图 4-2 (a) 不规则 PDA 的 SEM 图像, (b) 不规则 PDA@MnO₂ 的 SEM 图像

Fig. 4-2 SEM images of (a) irregular PDA and (b) irregular PDA@MnO₂

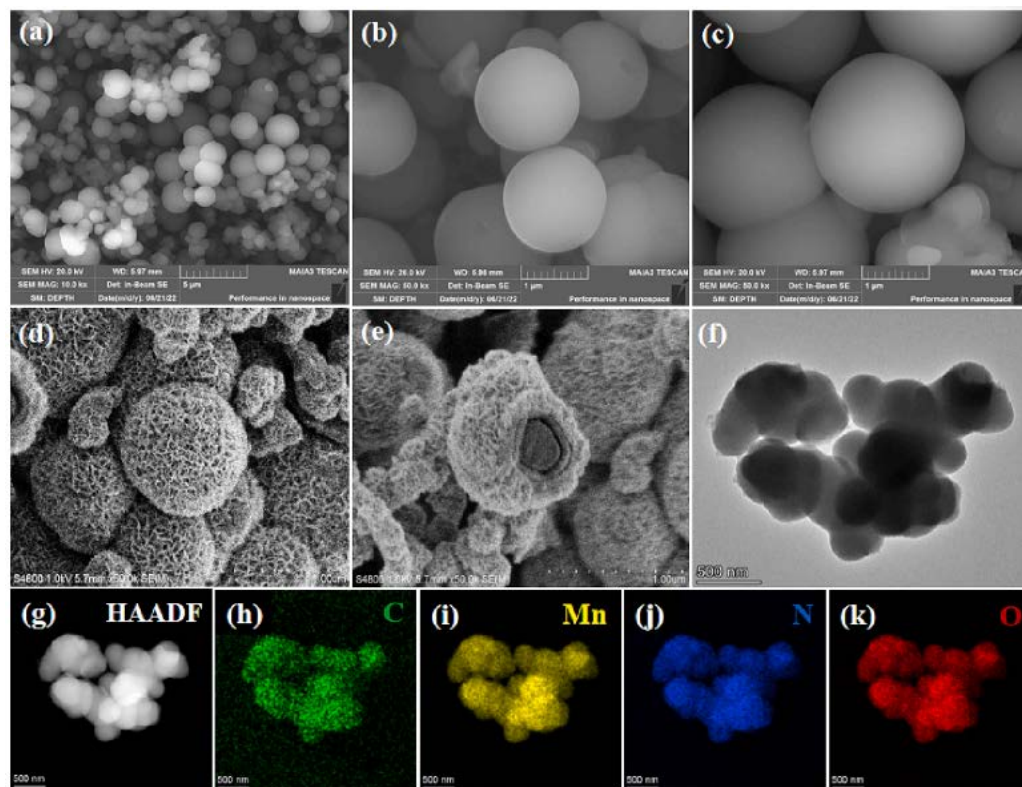


图 4-3 球形 PDA 的 SEM 图像 (a-c), 球形 PDA@MnO₂ 的 SEM 图像 (d, e), (f) TEM,

(g) HAADF 图像和相应的 (h) C, (i) Mn, (j) N, (k) O 元素的 EDS 映射图

Fig. 4-3 SEM images of spherical PDA (a-c) and spherical PDA@MnO₂ (d, e), (f) TEM, (g) HAADF and EDS mapping images of (h) C, (i) Mn, (j) N, and (k) O of spherical PDA@MnO₂

图 4-3(a-c)为球形 PDA 的 SEM 图, 观察可知其形貌、尺寸和组分分布相对均匀。团聚现象明显减少, 因此材料的比表面积得以增加, 在一定程度上可以

解决 PDA@MnO₂ 结构堆积不规则、内部 MnO₂ 不参与反应、材料利用率低等问题，可以有效提高质量比容量。此外，从图 4-3(d, e)中可以看出，球形粒子内部有一个核，即尚未反应完的 PDA 核。TEM 图像显示，图 4-3(f)中二氧化锰与 PDA 颗粒密集分布，且 HAADF 图像中对应的元素映射和图 4-3(g-k)证实了 PDA 在 MnO₂ 中被成功包覆。材料中 C 和 N 元素的存在，说明反应后 MnO₂ 内仍然存在聚多巴胺分子或副产物。

4.3.2 电化学性能测试

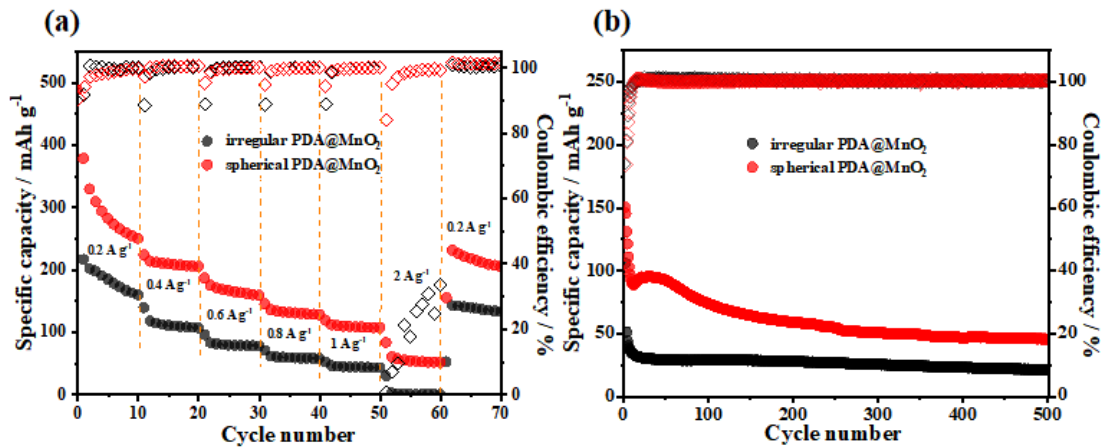


图 4-4 不规则 PDA@MnO₂ 和球形 PDA@MnO₂ 的 (a) 倍率性能, (b) 1.0 A g⁻¹ 下的循环性能

Fig. 4-4 (a) Rate performance and (b) cycling test at 1.0 A g⁻¹ of irregular PDA@MnO₂ and spherical PDA@MnO₂

图 4-4(a)显示了两个 PDA@MnO₂ 电极在电流密度从 0.2 到 2.0 A g⁻¹ 变化时的倍率性能。在电流密度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 2.0 A g⁻¹ 时，球形 PDA@MnO₂ 放电比容量分别为 378.4、224.1、186.9、145.3、119.6 和 83.6 mAh g⁻¹。当电流密度下降到初始的 0.2 A g⁻¹ 时，放电比容量恢复到 235.6 mAh g⁻¹，容量损失为 37%。不规则 PDA@MnO₂ 的放电容量也随着电流密度的增加而减小，但其容量明显低于球形 PDA@MnO₂。

图 4-4(b)显示了两个 PDA@MnO₂ 材料在 1.0 A g⁻¹ 下循环 500 次的性能曲线。球形 PDA@MnO₂ 具有 150.9 mAh g⁻¹ 的初始容量，500 次循环后保持在 50.2 mAh g⁻¹。不规则 PDA@MnO₂ 的容量从 51.1 mAh g⁻¹ 降低到 19.9 mAh g⁻¹。这种现象可能是由于放电过程中材料溶解和结构的不可逆形变造成的。显然，在初次放电过程中，球形 PDA@MnO₂ 样品的放电能力要高于不规则 PDA@MnO₂，因为前者的球形结构增大了其比容量的数值。

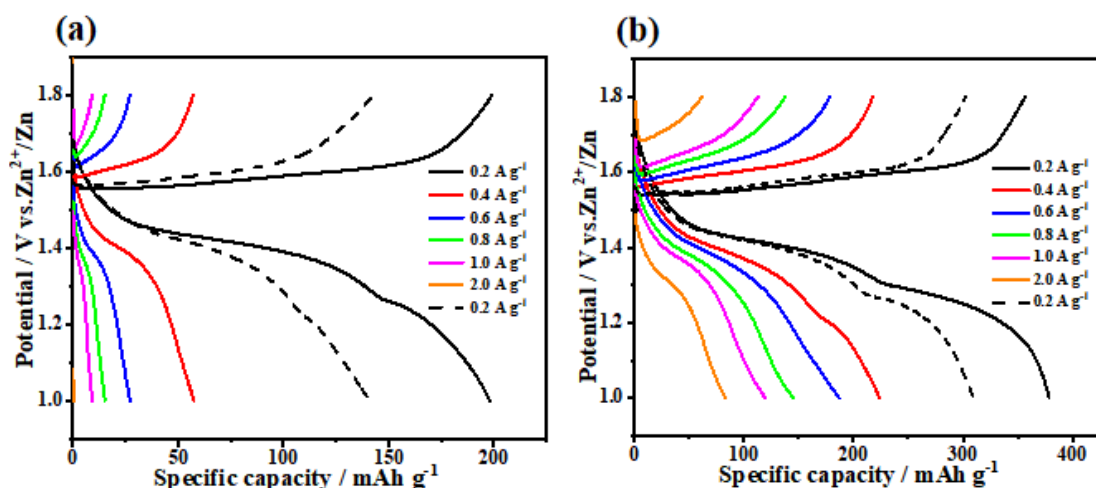


图 4-5 (a) 不规则 PDA@MnO₂ 和 (b) 球形 PDA@MnO₂ 的 GCD 曲线

Fig. 4-5 GCD curves of (a) irregular PDA@MnO₂ and (b) spherical PDA@MnO₂

图 4-5(a, b)为不规则 PDA@MnO₂ 与球形 PDA@MnO₂ 电极在不同电流密度下的 GCD 曲线。由图可知，两个样品在电流密度为 0.2 A g⁻¹ 下的放电比容量分别为 198.7 mAh g⁻¹ 和 378.4 mAh g⁻¹，在 0.4 A g⁻¹ 下的放电比容量分别为 60.7 mAh g⁻¹ 和 224.1 mAh g⁻¹，在 0.6 A g⁻¹ 下的放电比容量分别为 27.8 mAh g⁻¹ 和 186.9 mAh g⁻¹，在 0.8 A g⁻¹ 下的放电比容量分别为 14.7 mAh g⁻¹ 和 145.3 mAh g⁻¹，在 1.0 A g⁻¹ 下的放电比容量分别为 10.3 mAh g⁻¹ 和 119.6 mAh g⁻¹。而当电流密度增加至 2.0 A g⁻¹ 再下降到初始的 0.2 A g⁻¹ 时，球形 PDA@MnO₂ 电极的放电比容量也远高于不规则 PDA@MnO₂。综上分析，虽然材料的比容量随着电流密度的增大而减小，但球形 PDA@MnO₂ 表现出较好的容量保持能力，其电化学性能明显优于不规则 PDA@MnO₂。这是由于球形 PDA@MnO₂ 制备过程中生长的晶型更为完整，使得其隧道结构更为稳定，在 Zn²⁺ 嵌入与脱嵌过程中结构稳定性更高，表明球形材料具有更好的可逆性。

不规则 PDA@MnO₂ 与球形 PDA@MnO₂ 的 EIS 图见图 4-6(a)。对应于高频的半圆归因于电荷转移电阻，低频范围内的线性区域对应于电化学过程中的离子扩散。球形 PDA@MnO₂ 的电荷转移电阻明显小于不规则材料，这可能是由于单分散球型颗粒与电解液之间的接触更充分，电解液能很好的渗入材料的晶体结构中，为离子的传输提供了一个便捷的通道。此外，球形结构 PDA@MnO₂ 电化学反应过程中发生的副反应较少，有利于 Zn²⁺ 的扩散，故电化学性能更佳。图 4-6(b)给出了不同电极在放电状态下的 GITT 曲线和相应的 Zn²⁺ 扩散系数

(D), D 值在 $10^{-14} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 之间, 其值属于正常值, 这是由 MnO_2 本身脱嵌离子的能力强弱决定的。

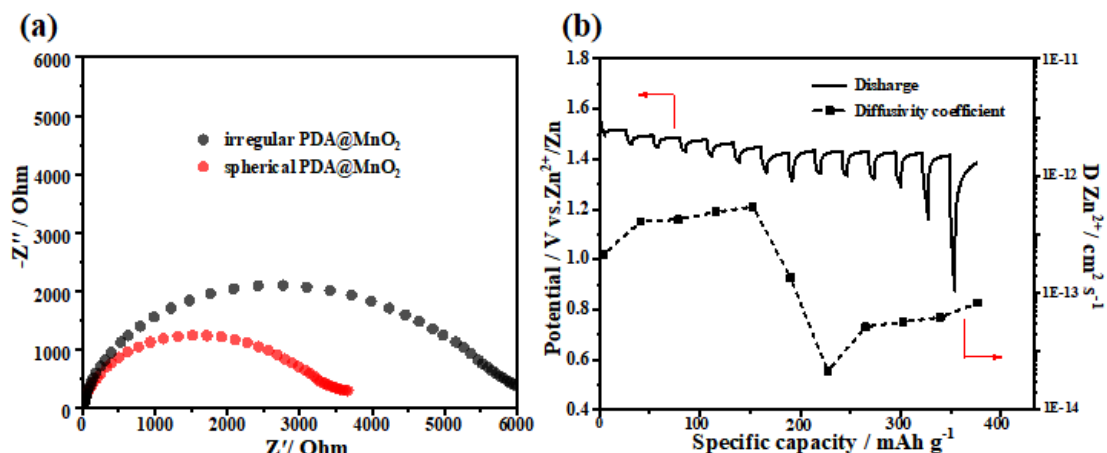


图 4-6 (a) 不规则 PDA@MnO_2 与球形 PDA@MnO_2 的 EIS 图, (b) 放电状态下球形 PDA@MnO_2 的 GITT 曲线和相应的扩散系数

Fig. 4-6 (a) EIS plots of irregular PDA@MnO_2 and spherical PDA@MnO_2 , (b) GITT curves in the discharge state and the corresponding diffusivity coefficient of spherical PDA@MnO_2

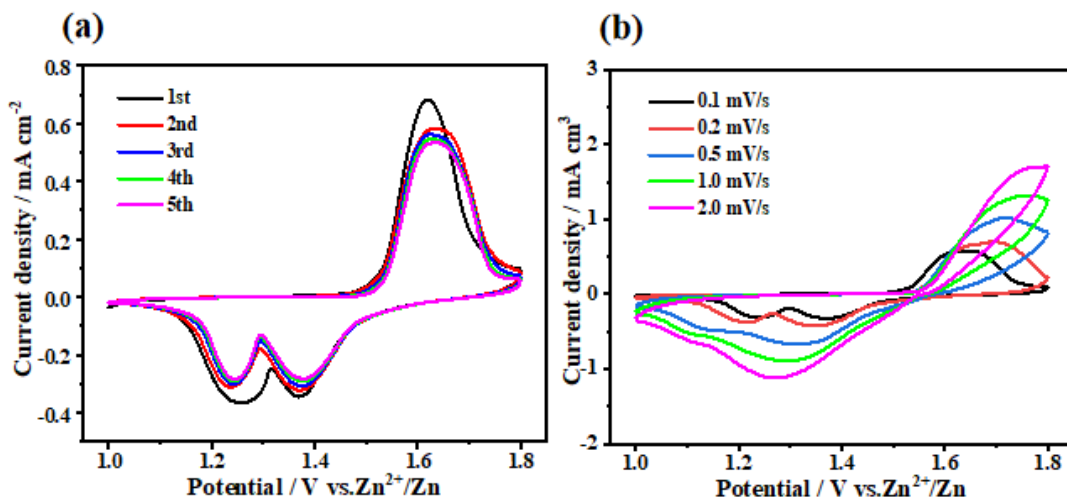
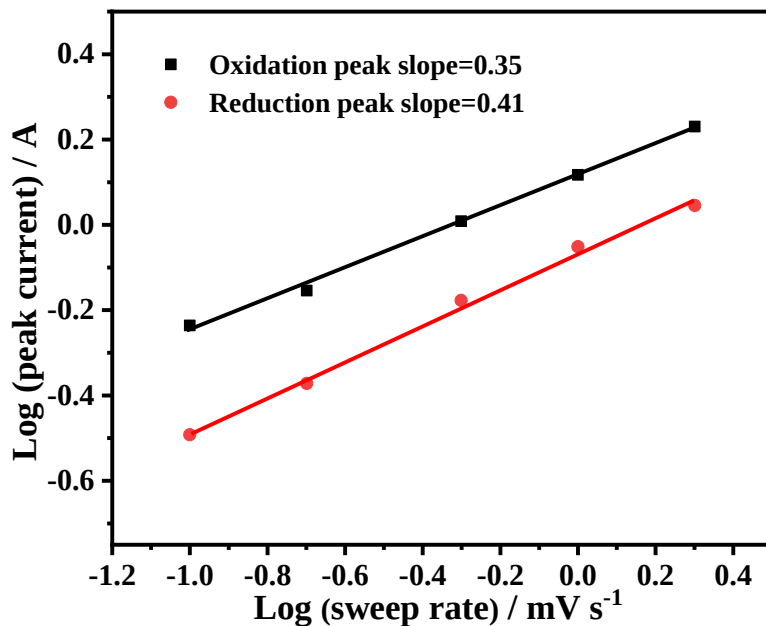


图 4-7 不规则 PDA@MnO_2 (a) 在 0.1 mV s^{-1} 和 (b) 不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 4-7 CV curves at 0.1 mV s^{-1} (a) and different scan rates (b) of irregular PDA@MnO_2

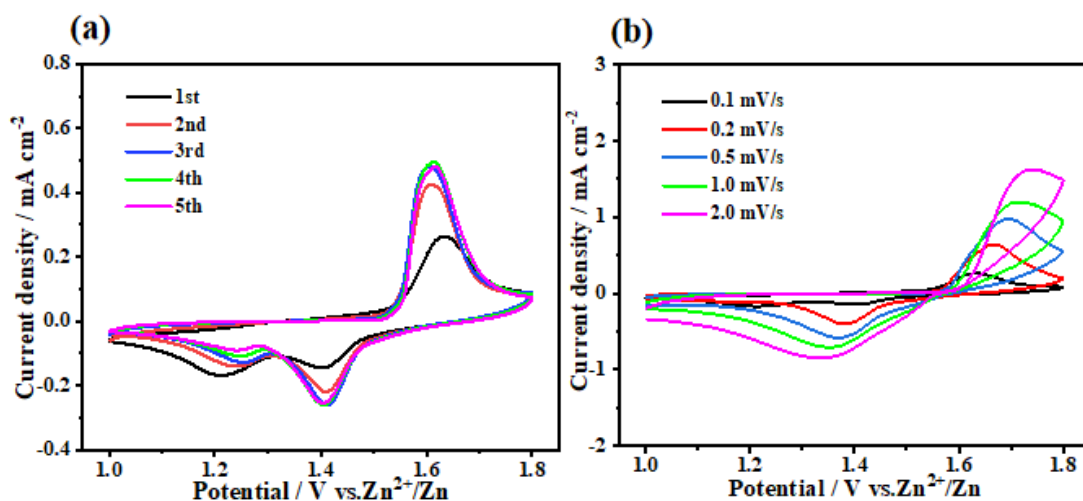
不规则 PDA@MnO_2 在 0.1 mV s^{-1} 扫描速率下前 5 个周期的 CV 曲线如图 4-7(a)所示。5 圈 CV 曲线均含有 2 个还原峰和一个氧化峰, 且第 2 圈到第 5 圈循环中显示出相似的 CV 曲线。在扫描过程中观察到正极在 1.24 V 和 1.37 V 附近出现两个还原峰, 主要是因为 Zn^{2+} 嵌入正极材料而使 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} 所致。同时, 图 4-7(b)显示了不规则 PDA@MnO_2 在不同扫描速率下的 CV 曲线。

图 4-8 不规则 PDA@MnO₂ 的 log i-log v 图Fig. 4-8 log i-log v plots of irregular PDA@MnO₂

CV 曲线中峰值电流 (i) 与扫描速率 (v) 的关系式经变形后, 符合下面的公式:

$$\log i = b \log v + \log a \quad (4-1)$$

由图 4-8 可知, 不规则 PDA@MnO₂ 电极材料计算得到的氧化峰和还原峰的 b 值分别为 0.35 和 0.41, 约等于 0.5。这表明不规则 PDA@MnO₂ 电极上发生的电化学反应主要受扩散过程控^[104]。

图 4-9 球形 PDA@MnO₂ (a) 在 0.1 mV s⁻¹ 和 (b) 不同扫描速率下的 CV 曲线Fig. 4-9 CV curves at 0.1 mV s⁻¹ (a) and different scan rates (b) of spherical PDA@MnO₂

球形 PDA@MnO₂ 在扫速为 0.1 mV s⁻¹ 的 CV 曲线前 5 个周期曲线如图 4-9(a) 所示, 较高的曲线重合度表明球形材料具有良好的可逆性。而且与图 4-9(a) 中不规则 PDA@MnO₂ 在扫速为 0.1 mV s⁻¹ 的 CV 曲线相比, 球形 PDA@MnO₂ 在 5 圈循环中, 位于 1.2 V 附近的还原峰正移, 而位于 1.6 V 附近的氧化峰负移。这些位移缩小了氧化和还原之间的电位窗口, 这表明了更可逆的电化学循环过程。而图 4-9(b) 显示了不同扫描速率下材料的 CV 曲线。随着扫描速率的增加, 电流密度明显增加, 显示出相似的曲线, 由此可以推断出电极的电化学动力学信息。

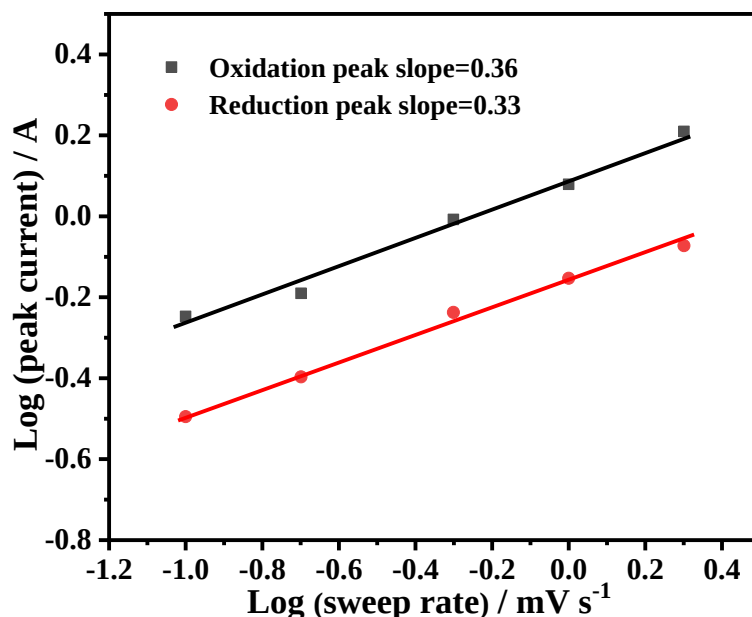


图 4-10 球形 PDA@MnO₂ 的 log i-log v 图

Fig. 4-10 log i-log v plots of spherical PDA@MnO₂

峰值电流 (*i*) 和扫描速率 (*v*) 之间的关系曲线如图 4-10 所示。从 CV 曲线中峰值电流与扫描速率的关系来看, 当 *b* 接近 1 时主要受电容过程控制, 而当 *b* 接近 0.5 时主要受离子扩散过程控制^[104]。图中计算得到的氧化峰和还原峰的 *b* 值分别为 0.36 和 0.33, 表明球形 PDA@MnO₂ 电极上发生的电化学反应主要受扩散过程控制。经过对比, 可得出球状结构有利于改善 MnO₂ 溶解的现象, 提高扩散控制过程的电化学性能, 这主要是由于球形空间为 Mn²⁺ 的沉积提供了空间, 达到提高本身 PDA@MnO₂ 材料活性物质利用率的效果。

4.4 本章小结

综上所述, 本章采用模板合成法制得形貌、尺寸和组分分布相对均匀的球形聚多巴胺 (PDA) 材料, 并将其将与 KMnO₄ 反应, 成功制备出球形

PDA@MnO₂ 复合材料。PDA 同时充当电极材料的活性模板与还原剂，由于 Zn²⁺ 在材料整体中难以扩散，而 PDA 表面具有大量活性基团，与氧化剂 KMnO₄ 反应结合后，实际上形成了一层薄薄的锰氧化物，可以减小 Zn²⁺ 的扩散路径。球形 PDA@MnO₂ 复合材料作为水系锌离子电池正极材料，与不规则 PDA@MnO₂ 相比，其表现出更好的电化学性能。在 0.2 A g⁻¹ 下，球形 PDA@MnO₂ 初始放电比容量为 378.4 mAh g⁻¹，500 次循环后仍保持在 235.6 mAh g⁻¹。球状结构有利于提高扩散控制过程的电化学性能，在一定程度上改善了 MnO₂ 电极在循环中比容量快速衰减的问题，达到提高正极材料的利用率和充放电比容量的目的。

第 5 章 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 复合纳米球的制备及电化学性能研究

5.1 引言

水系锌离子电池 (AZIBs) 是众多电池类型之一, 由于其安全性高、生产广泛、无污染, 具有广泛的应用前景^[105-107]。目前, AZIBs 广泛使用的正极材料如普鲁士蓝类似物、钒基材料、锰基材料等都适合进行开发和使用^[94, 108]。由于其低成本、高能量密度和天然可用性, 锰基材料被认为是可行的正极材料^[96]。其中, MnO_2 是最广泛使用的锰基材料之一, 其基本结构单元为 MnO_6 八面体, 通过单元之间不同的连接方式, 从而表现出不同的晶型结构。

根据早期的研究, 由于 MnO_2 晶体结构的多样性, 在整个反应过程中, MnO_2 可以通过 Zn^{2+} 和 H^+ 迁移来完成充放电^[109], 展现出优异的锌存储能力。在整个充电过程中, 电解液中的 Mn^{2+} 会氧化沉淀成 MnO_2 。然而, 这也导致了正极材料的结构崩溃, 仅使用单纯材料本身就很难达到 AZIBs 对优越电化学性能的严格标准。因此, 为了提升 MnO_2 的电化学性能, 人们已经开展了多项研究, 致力于开发纳米结构的 MnO_2 电极。纳米结构的电极材料通常具有较高的比表面积, 有助于缩短电子和离子迁移的扩散路径, 促进客体离子在主体结构中的插入和提取, 从而改善扩散动力学^[110]。此外, 为了保持其电化学寿命, 需要提高电极材料的沉积部位或进行结构重塑, 来提高活性物质的利用率, 以提供用于 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 转移的通道和 MnO_2 再沉积的界面^[111]。其中, MnCO_3 可以作为复合电极材料的核心模板, 通过与 KMnO_4 发生氧化还原反应^[112], 从而在 MnCO_3 表面生成纳米 MnO_2 颗粒。而采用盐酸浸渍法重构 MnO_2 表面结构, 利于形成新型锰基复合电极材料。

本章设计并制备了三种电极材料, 球形 MnCO_3 正极、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 正极以及刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 正极。采用液相沉淀法制备了粒径一致、分散性均匀的球形 MnCO_3 , 以该自制球形 MnCO_3 材料为模板, 通过 KMnO_4 与其表层发生氧化还原反应, 生长出均匀的 $\delta\text{-MnO}_2$ 层, 制备了球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 材料。然后通过 HCl 蚀刻去除表面的 MnO_2 , 使原始的 MnO_2 层在 MnCO_3 外重建, 得到具有球形 MnCO_3 核和均匀分布的片状 MnO_2 纳米颗粒壳的独特刺球形

MnCO₃@MnO₂ 结构。对三种材料进行了 XRD、BET 分析，来确定物质组成和反应前后的结构面积变化，并通过 SEM 分析了三种材料的形貌，再通过 TEM 手段对刺球形 PDA@MnO₂ 材料进行了细致观察。刺球形 MnCO₃@MnO₂ 作为 AZIBs 的正极材料，电化学活性强，可以较容易地嵌入 Zn²⁺，增大了活性材料的比表面积，其表现出了较高的电化学反应性能。

5.2 实验方案

5.2.1 材料的制备

(1) 球形 MnCO₃ 的合成

取 1.69 g MnSO₄ 加入 200 ml 去离子水和 40 ml 无水乙醇中。取 7.91 g NH₄HCO₃ 加入 200 mL 去离子水中。将两种溶液混合保持匀速搅拌 3 h。然后用去离子水洗涤 3 次所得产物，过滤至滤液无色透明，并在鼓风干燥箱中 60 °C 干燥 24 h，得到球形 MnCO₃ 样品。

(2) 球形 MnCO₃@MnO₂ 的合成

将 0.75 g MnCO₃ 和 0.37 g KMnO₄ 分别加入 50 ml 去离子水中，搅拌 30 min。搅拌溶解 3 h 后，将所得产物离心洗涤后干燥，得到球形 MnCO₃@MnO₂ 样品。

(3) 刺球形 MnCO₃@MnO₂ 的合成

将球形 MnCO₃@MnO₂ 溶于 0.1 M 盐酸中，放于 80 °C 油浴锅下高温浸泡 24 h，将所得产物离心洗涤后干燥，得到刺球形 MnCO₃@MnO₂ 样品。

5.2.2 电极的制备

将反应制备得到的三组样品（球形 MnCO₃ 或球形 MnCO₃@MnO₂ 或刺球形 MnCO₃@MnO₂）、乙炔黑和聚偏氟乙烯（PVDF）均匀研磨混合，然后以 NMP 为分散剂搅拌成浆状后，均匀涂覆在不锈钢箔上，然后在 120 °C 烘箱中干燥 12 h，接着使用切片机冲压成 Φ16 mm 的圆形电极。在组装前对裁剪好的圆片依次称重，算出活性物质的质量，最后成功制得正极。其中混合比例为：球形 MnCO₃、乙炔黑、PVDF 为 7: 2: 1，球形 MnCO₃@MnO₂、乙炔黑、PVDF 为 7: 2: 1，刺球形 MnCO₃@MnO₂、乙炔黑、PVDF 为 7: 2: 1。使用三种正极材料、2.0 M ZnSO₄ 电解质、尼龙网、金属锌片负极，和两侧电池壳组装成电池。

5.2.3 形貌表征及性能测试

对所制备的球形 MnCO₃、球形 MnCO₃@MnO₂、刺球形 MnCO₃@MnO₂ 进

行 XRD 表征。使用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2460 进行 BET 测试, 所用吸附气体为 N_2 , N_2 测试模式为介孔, 脱气温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 脱气时间为 8 h 。再使用日立 S-4800 得到 SEM 图像。利用 JEOL-2100F 在 200 kV 的电压下进行透射电子显微镜 (TEM) 和能量色散 X 射线光谱 (EDS) 测试。将组装后的电池在 1.0 V - 1.8 V vs. Zn^{2+}/Zn 的电势窗口内进行 GCD 测试和 GITT 测试。再在电化学工作站上以 0.1 Hz 至 10000 Hz 的频率范围进行 EIS 测试, 同时以 0.1 mV s^{-1} 、 0.2 mV s^{-1} 、 0.5 mV s^{-1} 、 1.0 mV s^{-1} 、 2.0 mV s^{-1} 的扫描速率进行 CV 测试。

5.3 实验结果分析

5.3.1 结构形貌表征

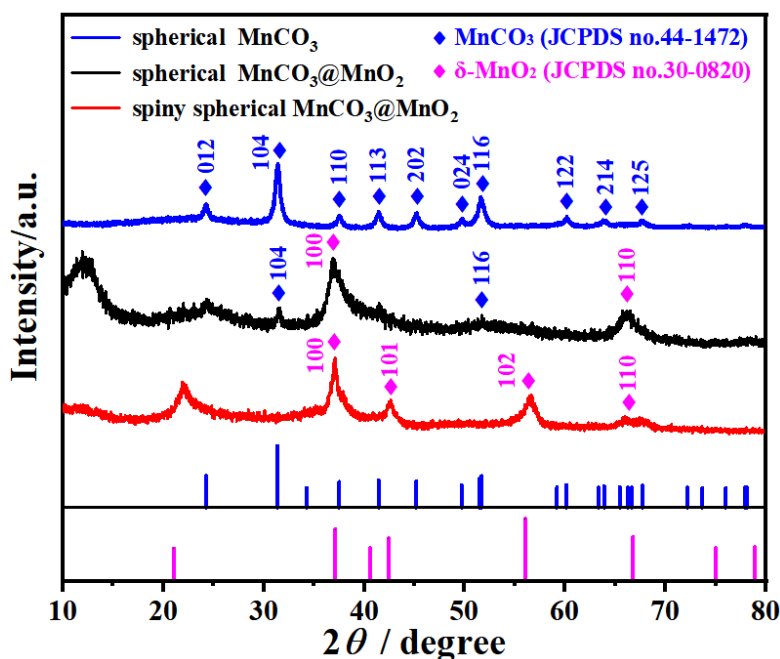


图 5-1 球形 MnCO_3 、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 与刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 5-1 XRD pattern of spherical MnCO_3 , spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ and spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$

如图 5-1 所示, 球形 MnCO_3 的 XRD 图谱中展现出多个衍射峰, 如(012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(024)、(116)、(122)、(214)和(125)均与标准卡片 JCPDS no. 44-1472 相对应^[110]。球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的衍射峰对应于标准卡片 JCPDS no. 44-1472 和 JCPDS no. 30-0820^[111], 说明复合材料确实是 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。此外, 由 HCl 浸渍后, 而制得的刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的衍射峰(100)、(101)、(102)和(110)对应于 JCPDS no. 30-0820。

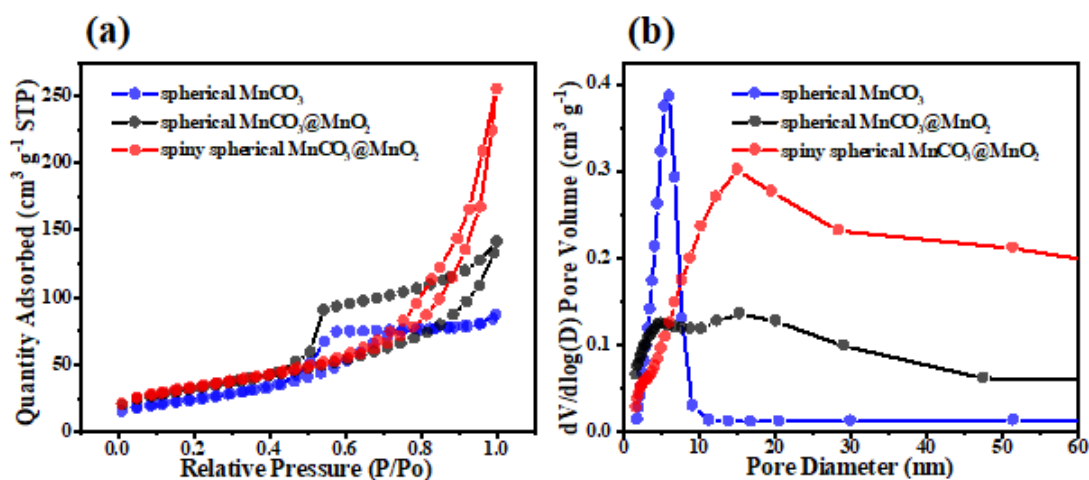


图 5-2 球形 MnCO_3 、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 与刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的

(a) N_2 吸附-脱附等温线和 (b) 吸附孔径分布图

Fig. 5-2 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm and (b) adsorption pore diameter distribution of spherical MnCO_3 , spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ and spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$

通过 N_2 吸附-脱附试验对三种材料进行了表征。图 5-2(a)的结果表明，球形 MnCO_3 和球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的吸附-解吸等温线为 IV 型，出现 H4 型滞后环。刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的等温线为 IV 型，存在 H3 型滞回线。图 5-2(b)的结果表明，球形 MnCO_3 、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 和刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 均存在介孔结构。BET 测试结果表明，球形 MnCO_3 的比表面积为 $84.68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 为 $117.31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 为 $118.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。以上结果显示， MnCO_3 与 MnO_2 复合后，材料的比表面积呈增大趋势，而刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的比表面积大于球形 MnCO_3 与球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。通常，比表面积大的电极材料可以提供更多的电化学反应位点，提高电池的容量和充放电速度。这表明 HCl 浸渍可以增加电极材料的比表面积，使更多的活性位点得以展现，有利于改善反应的电化学活性。

图 5-3(a, b)为球形 MnCO_3 和球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的 SEM 图像，球形 MnCO_3 主要是 $1 \mu\text{m}$ 左右的球形颗粒，球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 颗粒则由负载了表层结构 MnO_2 的 MnCO_3 球形模板组成。图 5-3(c, d)为刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 在不同放大倍数下的 SEM 图像。由图可以看出，由液相沉淀法制备得到的刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 大小均匀，直径在 $1.2 \mu\text{m}$ 左右，表面呈现许多纳米颗粒。这种重塑的结构有利于提高电子转移动力学，提供更多的电化学反应位点。

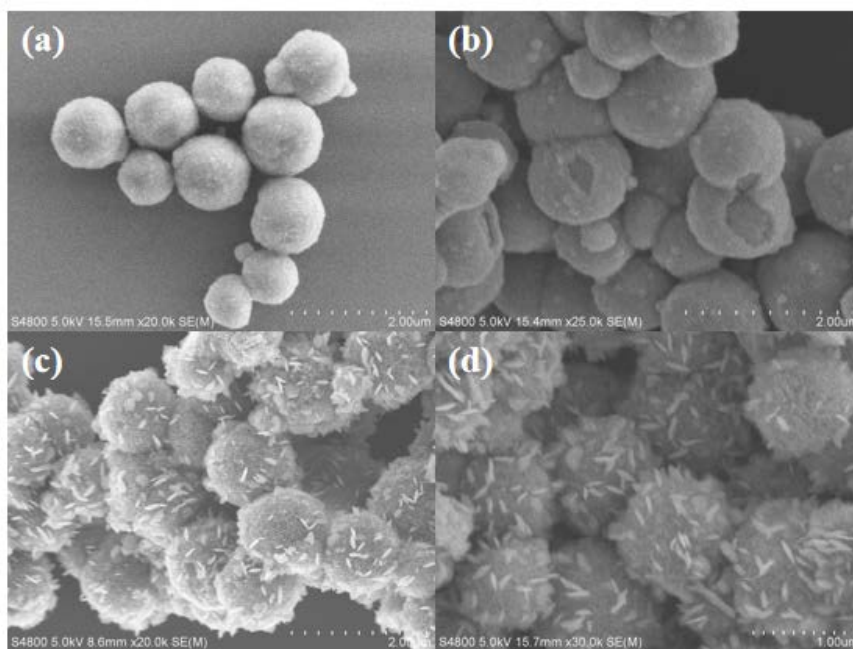


图 5-3 (a) 球形 MnCO_3 , (b) 球形 $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$, (c, d) 刺球形 $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$ 的 SEM 图像

Fig. 5-3 SEM images of (a) spherical MnCO_3 , (b) spherical $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$,
(c, d) spiny spherical $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$

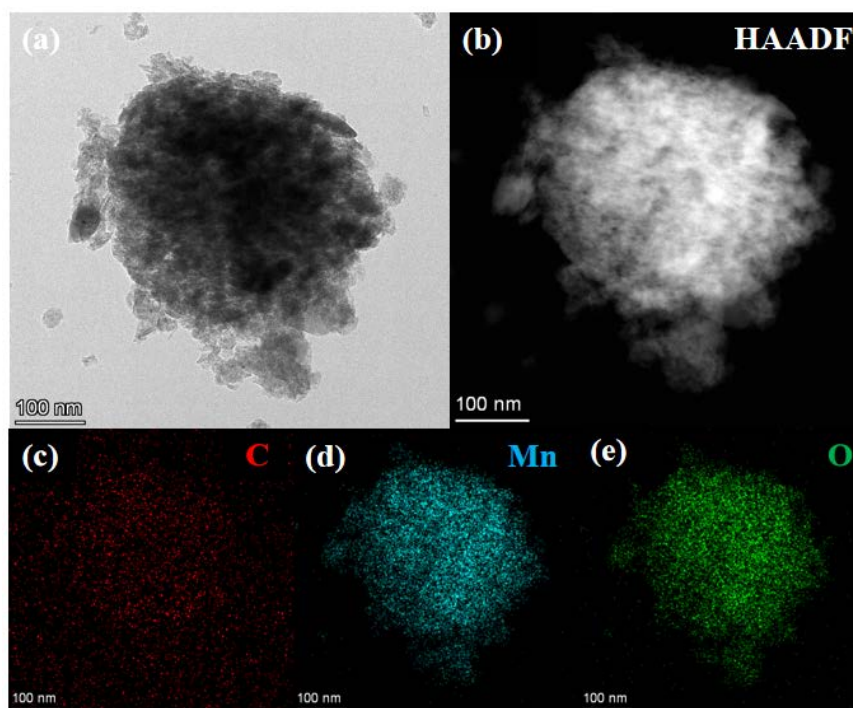


图 5-4 刺球形 $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$ 的 (a) TEM, (b) HAADF 图像和对应的 (c) C, (d) Mn,
(e) O 元素的 EDS 映射图

Fig. 5-4 (a) TEM, (b) HAADF image and EDS mapping images of (c) C, (d) Mn, and
(e) O elements of spiny spherical $\text{MnCO}_3@ \text{MnO}_2$

利用透射电子显微镜 (TEM) 深入研究了三种纳米颗粒的形貌。图 5-4(a) 的 TEM 证明了刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 表面是由纳米粒子分布组成的。图 5-4(b-e) 显示了 C、Mn、O 元素的 HAADF 图像和对应的元素映射 EDS 图像。结果表明, 以 MnCO_3 纳米微球为模板, KMnO_4 与 MnCO_3 表层发生氧化还原反应^[112], 从而生成 MnO_2 。然后通过 HCl 浸泡表面的 MnO_2 , 使原始的 MnO_2 在 MnCO_3 外重建^[112], 并逐步形成刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。这种排列可以为充电过程中 Mn^{2+} 的电沉积提供位置, 提高活性物质的利用效率。此外, MnCO_3 与 KMnO_4 通过在微球表面进行原位氧化还原反应, 因此不会导致原先模板的结构坍塌, 从而保持着原有的球状形态, 只在表面生成纳米颗粒状的 MnO_2 壳层。

5.3.2 电化学性能测试

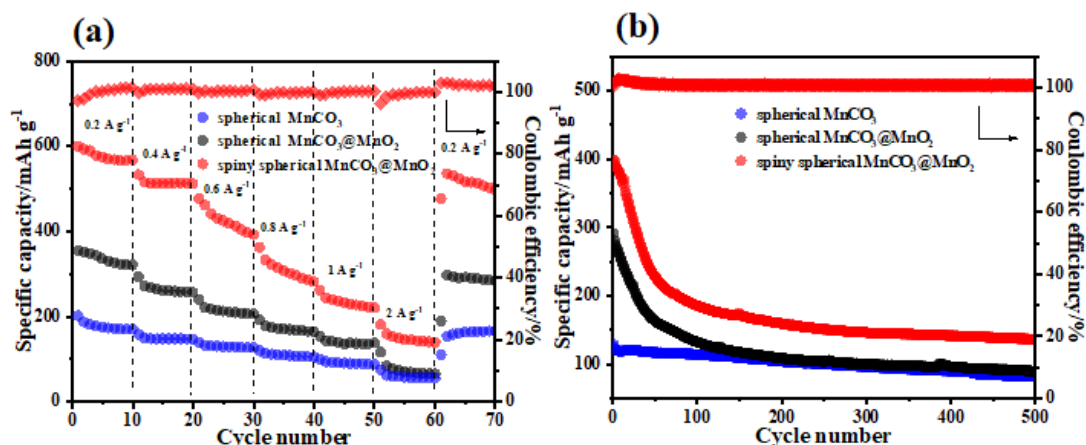


图 5-5 球形 MnCO_3 、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 和刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的 (a) 倍率性能, (b) 1.0 A g^{-1} 下的循环性能

Fig. 5-5 (a) Rate performance and (b) cycling test at 1.0 A g^{-1} of spherical MnCO_3 , spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$, and spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$

从图 5-5(a)中可以看出, 三种电极材料随着电流密度从 0.2 A g^{-1} 到 2.0 A g^{-1} 的增加, 再下降回到 0.2 A g^{-1} 过程中放电比容量的变化趋势。其中, 刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 在 0.2 A g^{-1} 的放电比容量高达 598.2 mAh g^{-1} , 说明其容量保持能力优于球形 MnCO_3 和球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。图 5-5(b)中刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的循环性能由第一圈的 407.2 mAh g^{-1} 变化到第 500 圈后的 147.5 mAh g^{-1} , 在整个循环中库仑效率达到 100%, 证实了材料具有一定的循环稳定性。

图 5-6(a-c)中呈现出在不同的电流密度下, 三种电极的放电比容量与电压之间的关系。与球形 MnCO_3 电极的 211.2 mAh g^{-1} 和球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 电极的

354.3 mAh g⁻¹ 相比, 刺球形 MnCO₃@MnO₂ 电极在 0.2 A g⁻¹ 时的可逆容量为 598.2 mAh g⁻¹。当电流密度达到 0.4、0.6、0.8、1.0 和 2.0 A g⁻¹ 时, 比容量分别保持在 513.6、440.1、321.2、238.6 和 180.4 mAh g⁻¹。即使电流密度降低到 0.2 A g⁻¹, 比容量仍保持在 541.5 mAh g⁻¹。

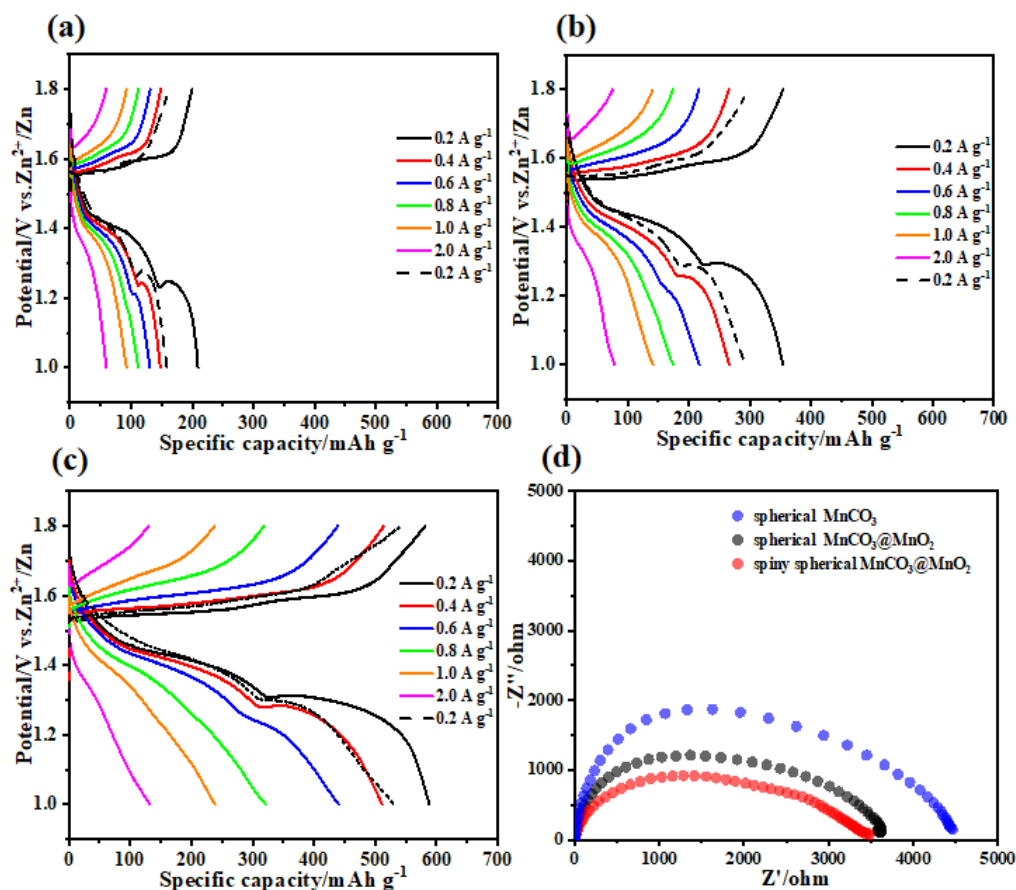


图 5-6 (a) 球形 MnCO₃, (b) 球形 MnCO₃@MnO₂, (c) 刺球形 MnCO₃@MnO₂ 的 GCD 曲线, (d) 球形 MnCO₃、球形 MnCO₃@MnO₂ 与刺球形 MnCO₃@MnO₂ 的 EIS 图

Fig. 5-6 GCD curves of (a) spherical MnCO₃, (b) spherical MnCO₃@MnO₂ and (c) spiny spherical MnCO₃@MnO₂, (d) EIS plots of spherical MnCO₃, spherical MnCO₃@MnO₂, and spiny spherical MnCO₃@MnO₂

此外, 三种电极在不同电流密度下的 GCD 曲线在约 1.3 V 处显示出明显的转折点, 表明在放电过程中存储机制发生了变化, 对应于 H⁺和 Zn²⁺的嵌入过程。图中位于第一放电平台 (~1.45 V) 的斜坡主要基于 H⁺的嵌入, 而位于第二放电平台 (~1.28 V) 的斜坡是由于 Zn²⁺的嵌入过程导致^[113]。实验证明, 刺球形 MnCO₃@MnO₂ 之所以能表现出优越的电化学性能, 主要是因为其具有较高的比

表面积和独特的表面结构。

图 5-6(d)为球形 MnCO_3 、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 与刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的 EIS 图。图中可以看出，刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的半圆相较于球形 MnCO_3 电极与球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 电极显示出较小的半径，表示刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 电极的电荷转移内阻低于其他两种电极，证实了经过盐酸浸泡处理后的材料，其电化学反应动力学性能有所提升，拥有较高的电荷转移能力。

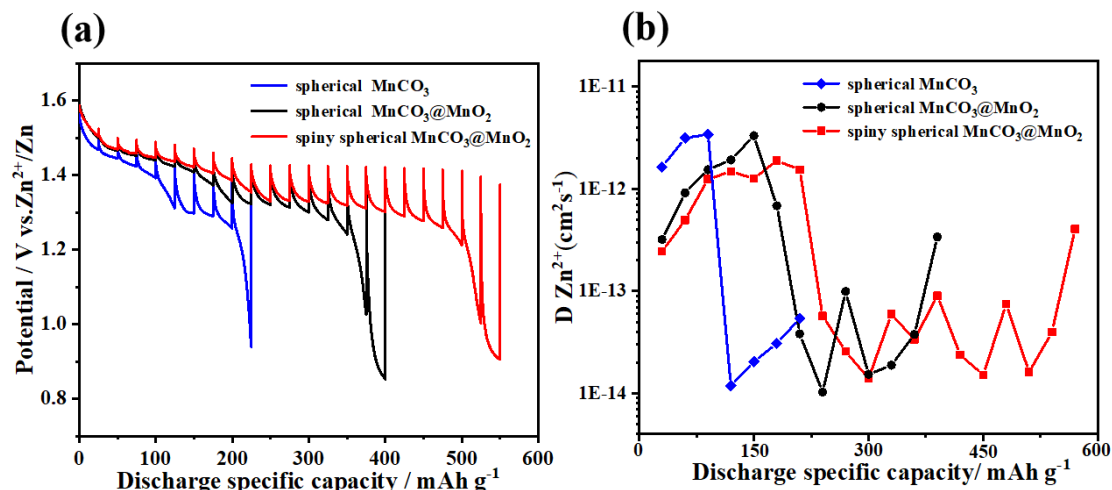


图 5-7 球形 MnCO_3 、球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 与刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的

(a) 放电状态下的 GITT 曲线和 (b) 对应的扩散系数

Fig. 5-7 (a) GITT curves in the discharge state and (b) the corresponding diffusivity coefficient of spherical MnCO_3 , spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$, and spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$

图 5-7 进一步对比了三种电极的电化学特性。采用恒流间歇滴定技术 (GITT) 研究了三种正极材料的动力学行为。图 5-7(a)显示了在 0.05 C 的电流密度下，材料经过脉冲静置，在达到额定电压后，其放电比容量的变化情况。随着放电的进行，三种电极材料的放电比容量均与电压曲线变化规律相对应。同时，在放电状态下的 GITT 曲线中，分别计算得到三种电极材料的相应离子扩散系数 (D)。计算结果如图 5-7(b)所示，其中 D 的取值范围均为 10^{-11} - $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。在这其中，刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的放电比容量高达 572.9 mAh g^{-1} ，远远高于球形 MnCO_3 与球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 材料。

通过在不同电流密度下进行循环伏安测试，研究了刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的电化学反应过程。图 5-8(a)显示了刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 在 0.1 mV s^{-1} 下五圈的 CV 曲线，可以观察到 5 次扫描的曲线几乎重叠，说明材料具有较好的可逆

性。图 5-8(b)显示了刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 在 0.1 mV s^{-1} 至 2.0 mV s^{-1} 内 5 种不同扫描速率下的 CV 曲线。

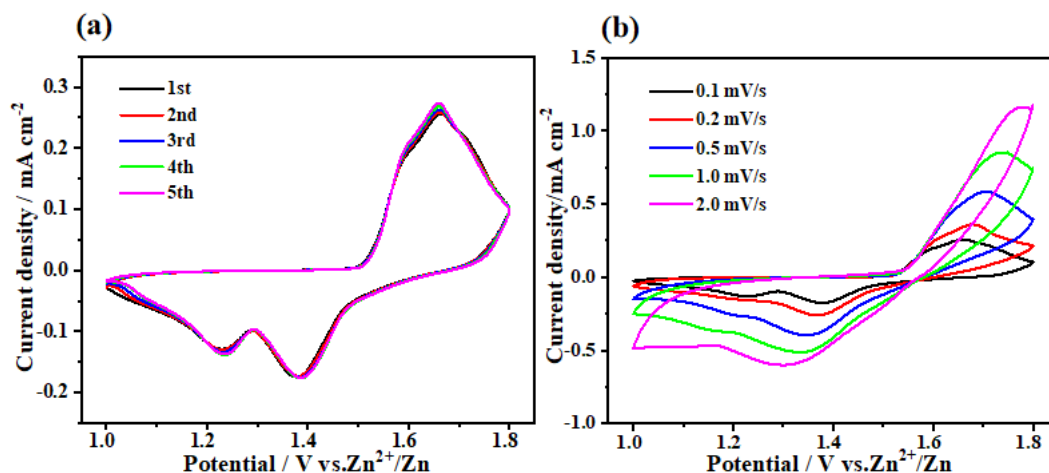


图 5-8 刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ (a) 在 0.1 mV s^{-1} 和 (b) 不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 5-8 CV curves at 0.1 mV s^{-1} (a) and different scan rates (b) of spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$

刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 在五种扫描速率对应的 CV 曲线中，其 $\log i$ 和 $\log v$ 对应的关系曲线如图 5-9 所示。 i 和 v 之间的关系对应如下公式：

$$i = a v^b \quad (5-1)$$

方程还可以写成如下形式：

$$\log i = \log a + b \log v \quad (5-2)$$

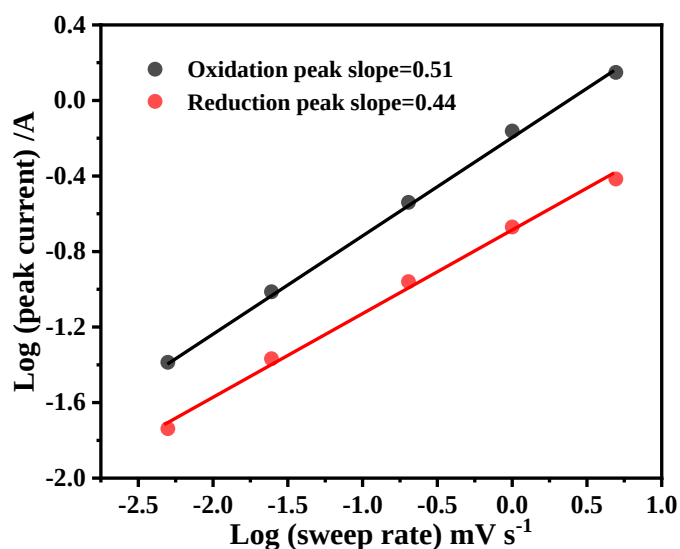


图 5-9 刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的 $\log i$ - $\log v$ 图

Fig. 5-9 $\log i$ - $\log v$ plots of spiny spherical $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$

其中参数 b 的值与电化学过程相关，通常在 0.5 和 1.0 之间，可表示不同的

扫描速率和峰值电流之间的对应关系。图中计算得到的还原峰和氧化峰的 b 值分别为 0.44 和 0.51, 近似等于 $0.5^{[108]}$ 。在该方程中, 当 $b=0.5$ 时, 表示电极反应主要受扩散过程控制, 而 $b=1.0$ 对应于电容响应过程。因此刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的容量和 Zn^{2+} 、 H^+ 的嵌入/脱嵌, 主要受扩散过程的控制。

5.4 本章小结

综上所述, 本章采用液相沉淀法通过 KMnO_4 与其自制球形 MnCO_3 表层反应, 生长出均匀的 $\delta\text{-MnO}_2$ 层, 再通过 HCl 蚀刻成功制备出刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 复合材料。球形 MnCO_3 表面与 KMnO_4 发生原位氧化还原反应, 在表面生成了纳米 MnO_2 壳层, 同时保持着原有的球状形态, 这缓解了本身材料结构易坍塌的问题。而盐酸浸渍可以通过浸渍材料表面、蚀刻产生锰空位的方式, 增加电极材料的比表面积, 提供更多的电化学反应位点。刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 复合材料作为水系锌离子电池正极材料, 在 2.0 M ZnSO_4 电解液中表现出较高的放电比容量和良好的循环稳定性。在电流密度为 0.2 A g^{-1} 时刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的放电比容量高达 598.2 mAh g^{-1} , 远远高于球形 MnCO_3 和球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 正极材料。这种刺球形结构可以为充电过程中 Mn^{2+} 的电沉积提供位置, 提高活性物质的利用效率, 保证其具有较好的电化学稳定性, 有利于改善反应的电化学活性, 提高电池的容量和充放电速度。

第 6 章 结论和展望

6.1 结论

本论文旨在对 MnO_2 基 AZIBs 正极材料的优化制备进行探究。通过材料形貌优化、材料负载优化等处理手段对 MnO_2 微结构进行了优化制备，并系统研究了各种电极材料的电化学性能。以不同晶型的 MnO_2 为研究对象，提出了制备成复合纳米球结构、搭建导电基底网络、提高活性物质利用率、溶液浸泡重塑结构、增加反应比表面积、增大电化学反应位点等策略，来缓解充放电导致的结构坍塌及容量衰减等问题，有效改善了 AZIBs 正极材料的电化学性能。论文研究主要结论如下：

（1）首先采用原位水热法合成纳米双晶型 Bicrystalline- MnO_2 与导电碳（SP）相结合的复合球形结构，并研究了其形貌特征和电化学性能。研究表明，高结晶度、纳米尺寸以及与导电介质的充分接触是提高电池材料性能的关键。双重纳米结构 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 作为活性材料，提供了较大的接触面积，从而促进 Zn^{2+} 的嵌入/脱出，增强了 Zn^{2+} 的扩散动力学。作为水系锌离子电池正极材料，SP@Bicrystalline- MnO_2 的初始放电比容量为 300 mAh g^{-1} ，在 1.0 A g^{-1} 的电流密度下进行 500 圈循环，整个过程中库伦效率接近 100%。这种优异的电化学性能主要是得益于 MnO_2 中 Zn^{2+} 的扩散路径较短，以及导电碳作为材料沉积核心，可以有效减少副反应的发生，缓解 Mn^{2+} 的溶解，有效提高了材料的电导率。

（2）其次采用模板合成法以自制球形聚多巴胺（PDA）为模板，与 KMnO_4 反应，设计出球形 PDA@ MnO_2 复合材料，来缓解材料溶解、结构坍塌导致的有效活性物质利用率低等问题。同时制备出不规则结构的 PDA@ MnO_2 ，来与其进行形貌、结构及性能对比。不规则 PDA 呈珊瑚状结构，不规则 PDA@ MnO_2 同样呈大型纳米颗粒堆叠在一起，而球形 PDA 与球形 PDA@ MnO_2 形貌、尺寸和组分分布相对均匀。在一定程度上可以解决结构堆积、内部 MnO_2 不参与反应等问题。在电流密度为 0.2 A g^{-1} 时，球形 PDA@ MnO_2 实现了高初始放电比容量为 378.4 mAh g^{-1} ，500 次循环后仍保持在 235.6 mAh g^{-1} ，性能优于不规则 PDA@ MnO_2 ，改善了电极在循环中比容量快速衰减的问题，表明球状结构

有利于提高扩散控制过程的电化学性能，达到提高正极材料的利用率和充放电比容量的目的。

(3) 最后采用液相沉淀法设计并制备了一种刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。利用 KMnO_4 与 MnCO_3 微球进行氧化还原反应，在球形 MnCO_3 表层制备 MnO_2 ，再用 HCl 浸泡溶解 MnO_2 ，使复合材料 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 重构，表面出现大量点状空位，制备得到刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。电化学测试结果表明，当电流密度为 0.2 A g^{-1} 时，刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 的初始放电容量为 598.2 mAh g^{-1} 。随着电流密度增大后再次减小到 0.2 A g^{-1} ，比容量保持在 541.5 mAh g^{-1} ，性能优于初始球形 MnCO_3 以及球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 。该研究表明，刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 具有独特的结构特征，具有大量的空位，重塑的表面刺球状结构为电极反应提供了更大的比表面积，电化学活性强，可以较容易地嵌入 Zn^{2+} ，为 Mn^{2+} 的溶解、沉积和扩散提供了通道，显著提高了正极的电化学性能，表现出优异的循环稳定性和离子传输能力。

6.2 展望

水系锌离子电池被认为是一种低成本、长寿命、高安全性、高能量密度的新型储能装置，研发高性能正极材料是促进水系锌离子电池向前发展的重要环节。合适的正极材料可以在锌离子存储过程中提供高容量和良好的结构稳定性。本文主要围绕水系锌离子电池正极材料的结构优化，通过对材料的组成、结构和形貌的调控，设计出多种兼具高比容量、高倍率和循环稳定性的球形 MnO_2 复合正极材料。 $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 络合的网络结构、模板法制备的球形 PDA@MnO_2 和表层充满点状位点的刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 电极，均显著提升了原本未复合二氧化锰材料的电化学性能。然而对球形 MnO_2 复合材料仅为初步研究探索阶段，针对电极的改性设计和储锌机理仍存在一些认识上的不足。

(1) 球形 $\text{SP@Bicrystalline-MnO}_2$ 复合材料在水系锌离子电池具有良好的电化学性能，水热法制备方法操作起来也简便，但是在控制负载物尺寸厚度的时候，仅通过初始物料的添加进行调节，使得材料表层负载量较为有限，对于活性物质负载量变化的探究，还有待继续深入。

(2) 球形 PDA@MnO_2 复合材料由自制模板法制备而得，使得材料结构不易坍塌，但是如何有效地将 MnO_2 和 PDA 复合后更加的规整美观，深入了解离

子嵌入与插层之间的相互作用，以及嵌入的离子是否影响结构的稳定性等过程仍是不确定的，有待进一步的系统化探索。

(3) 刺球形 $\text{MnCO}_3@\text{MnO}_2$ 复合材料相比常规球形结构，具有大量的空位，得以实现通过动力学控制的合成方法调节正极材料的结晶度。但是表面重塑的刺球状结构通过盐酸浸泡后，仅通过基本表征手段进行鉴定，未能通过原位表征技术和理论计算相结合的方式增进对反应机理的透彻理解，应加强对可控表面化学的反应机理更加扎实的基础研究。

总的来说，水系锌离子电池 MnO_2 复合正极材料的制备及性能研究，在未来需要进一步加强对基本问题的探索，并对电池材料进行多变量优化，探索更适合 Zn^{2+} 储存的结构。随着人们对新型储能器件的研究，相信在未来，新型正极材料体系的开发会得到人们更多关注，AZIBs 也将迎来更广阔的发展和应用。

参考文献

- [1] Zhao J, Dong K, Dong X, et al. How renewable energy alleviate energy poverty? A global analysis [J]. *Renewable Energy*, 2022, 186: 299-311.
- [2] Lee J, Callaway D. The cost of reliability in decentralized solar power systems in sub-Saharan Africa [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(11): 960-968.
- [3] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [4] Zhu K, Wu T, Sun S, et al. Electrode Materials for Practical Rechargeable Aqueous Zn-Ion Batteries: Challenges and Opportunities [J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(13): 2714-2734.
- [5] Alamin M, Islam S, Shibly S, et al. Comparative Review on the Aqueous Zinc-Ion Batteries (AZIBs) and Flexible Zinc-Ion Batteries (FZIBs) [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(22): 3997.
- [6] He P, Quan Y, Xu X, et al. High-performance aqueous zinc-ion battery based on layered $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowire cathode [J]. *Small*, 2017, 13(47): 1702551.
- [7] Jiao C, Wang Z, Zhao X, et al. Triple-Shelled Manganese-Cobalt Oxide Hollow Dodecahedra with Highly Enhanced Performance for Rechargeable Alkaline Batteries [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(4): 996-1001.
- [8] Kundu D, Adams B, Duffort V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(10): 1-8.
- [9] Yang Y, Tang Y, Fang G, et al. Li^+ intercalated V_2O_5 center dot $n\text{H}_2\text{O}$ with enlarged layer spacing and fast ion diffusion as an aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3157-3162.
- [10] Wu F, Gao X, Xu X, et al. MnO_2 Nanosheet-Assembled Hollow Polyhedron Grown on Carbon Cloth for Flexible Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *ChemSusChem*, 2019, 13(6): 1537-1545.

-
- [11] Soundharrajan V, Sambandam B, Kim S, et al. The dominant role of Mn^{2+} additive on the electrochemical reaction in ZnMn_2O_4 cathode for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 28: 407-417.
- [12] Zhu A, Wilkinson D, Zhang X, et al. Zinc regeneration in rechargeable zinc- air fuel cells-a review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 8: 35-50.
- [13] Yamamoto T, Shoji T. Rechargeable $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{MnO}_2$ -type cells [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1986, 117(2): L27-L28.
- [14] Tang B, Shan L, Liang S, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3288-3304.
- [15] Chao D, Zhou W, Xie F, et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications [J]. *Science Advances*, 2020, 6(21): eaba4098.
- [16] Zhang N, Chen X, Yu M, et al. Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4203-4219.
- [17] Sun W, Wang F, Hou S, et al. Zn/MnO_2 battery chemistry with H^+ and Zn^{2+} coininsertion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9775-9778.
- [18] Li Y, Wang S, Salvador J, et al. Reaction mechanisms for long-life rechargeable Zn/MnO_2 batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(6): 2036-2047.
- [19] Xu C, Li B, Du H, et al. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(4): 933-935.
- [20] Chao D, Zhou W, Ye C, et al. An electrolytic $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ battery for high-voltage and scalable energy storage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(23): 7823-7828.
- [21] Shan L, Yang Y, Zhang W, et al. Observation of combination displacement/intercalation reaction in aqueous zinc-ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 10-14.
- [22] Jia X, Liu C, Neale Z, et al. Active materials for aqueous zinc ion batteries: Synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7795-7866.

- [23] 李雪渊. 锂离子电池碳复合正极材料的制备与电化学性能研究 [D]. 太原理工大学, 2020.
- [24] Xu D, Li B, Wei C, et al. Preparation and Characterization of MnO_2 /acid-treated CNT Nanocomposites for Energy Storage with Zinc Ions[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 254-261.
- [25] Wang X, Li M, Wang Y, et al. A Zn – NiO rechargeable battery with long lifespan and high energy density [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8280-8283.
- [26] Wang F, Borodin O, Gao T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature materials*, 2018, 17(6): 543-549.
- [27] Tafur J, Abad J, Roman E, et al. Charge storage mechanism of MnO_2 cathodes in Zn/ MnO_2 batteries using ionic liquid-based gel polymer electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60: 190-194.
- [28] Lee B, Lee H, Kim H, et al. Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α - MnO_2 for rechargeable zinc batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(45): 9265-9268.
- [29] Fang G, Zhou J, Pan A, et al. Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [30] 王志超. 水系锂离子电池正极材料 MnO_2 的制备及电化学性能研究 [D]. 大连海事大学, 2020.
- [31] Chen L, Yan M, Mei Z, et al. Research Progress and Prospect of Aqueous Zinc Ion Battery [J]. *J Inorganic Materials*, 2017, 32(3): 225-234.
- [32] Zhang N, Cheng F, Liu J, et al. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities [J]. *Nature Communications*, 2017, 8.
- [33] Laska C, Auinger M, Biedermann P, et al. Effect of hydrogen carbonate and chloride on zinc corrosion investigated by a scanning flow cell system [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 159: 198-209.
- [34] Hong Z, Ahmad Z, Viswanathan V. Design principles for dendrite suppression

- with porous polymer/aqueous solution hybrid electrolyte for Zn metal anodes [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(8): 2466-2474.
- [35] Yang H, Cao Y, Ai X, et al. Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives [J]. Journal of Power Sources, 2004, 128(1): 97-101.
- [36] Bayaguud A, Fu Y, Zhu C. Interfacial parasitic reactions of zinc anodes in zinc ion batteries: Underestimated corrosion and hydrogen evolution reactions and their suppression strategies [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 246-262.
- [37] Ma L, Li Q, Ying Y, et al. Toward practical high-area-capacity aqueous zinc-metal batteries: Quantifying hydrogen evolution and a solid-ion conductor for stable zinc anodes [J]. Advanced Materials, 2021, 33(12): 2007406.
- [38] Chen P, Wu Y, Zhang Y, et al. A deeply rechargeable zinc anode with pomegranate-inspired nanostructure for high-energy aqueous batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(44): 21933-21940.
- [39] Yang J, Yin B, Sun Y, et al. Zinc anode for mild aqueous zinc-ion batteries: Challenges, strategies, and perspectives [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 42.
- [40] Jia H, Wang Z, Tawiah B, et al. Recent advances in zinc anodes for high performance aqueous Zn-ion batteries [J]. Nano Energy, 2020, 70: 104523.
- [41] Zheng J, Huang Z, Ming F, et al. Surface and interface engineering of Zn anodes in aqueous rechargeable Zn-ion batteries [J]. Small, 2022, 18(21): 2200006.
- [42] Sun M, Li D, Wang Y, et al. Mn_3O_4 @NC Composite Nanorods as a Cathode for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Batteries [J]. ChemElectroChem, 2019, 6(9): 2510-2516.
- [43] Liu Y, Zhou X, Liu R, et al. Tailoring Three-Dimensional Composite Architecture for Advanced Zinc-Ion Batteries [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(21): 19191-19199.
- [44] Hao J, Mou J, Zhang J, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn_3O_4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery [J]. Electrochimica Acta, 2018, 259: 170-178.

- [45] Jiang B, Xu C, Wu C, et al. Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery with High Capacity and Long Cycle Life [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 422-428.
- [46] 马能燕. 水性锌离子电池中二氧化锰正极材料的制备及改性研究 [D]. 湘潭大学, 2019.
- [47] Cai K, Luo S H, Feng J, et al. Recent Advances on Spinel Zinc Manganate Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries [J]. *Chemical Record*, 2022, 22(1): e202100169.
- [48] Liu B, Sun Y, Liu L, et al. Advances in manganese-based oxides cathodic electrocatalysts for Li-air batteries [J]. 2018, 28(15): 1704973.
- [49] Zhang Y, Deng S, Pan G, et al. Introducing Oxygen Defects into Phosphate Ions Intercalated Manganese Dioxide/Vertical Multilayer Graphene Arrays to Boost Flexible Zinc Ion Storage [J]. *Small Methods*, 2020, 4(6): 1900828.
- [50] Peng H, Fan H, Yang C, et al. Ultrathin δ - MnO_2 nanoflakes with Na^+ intercalation as a high-capacity cathode for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Rsc Advances*, 2020, 10(30): 17702-17712.
- [51] Qian Y, Meng C, Cheng Q, et al. Electrochemical synthesis of $\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_2@\text{ACC}$ cathode and $\text{Zn}@\text{K-ACC}$ anode for flexible quasi-solidstate zinc-ion battery with superior performance [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(18): 15943-15953.
- [52] 周世昊, 吴贤文, 向延鸿, 等. 水系锌离子电池锰基正极材料 [J]. *化学进展*, 2021, 33: 649-669.
- [53] Wu B, Zhang G, Yan M, et al. Graphene Scroll-Coated α - MnO_2 Nanowires as High Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery [J]. *Small*, 2018, 14(13): 1703850.
- [54] Xu C, Chen Y, Shi S, et al. Secondary batteries with multivalent ions for energy storage [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 14120.
- [55] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(11): 4406-4417.

- [56] Islam S, Alfuruqi M, Mathew V, et al. Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β -MnO₂ nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(44): 23299-23309.
- [57] Park S, Shim H, Lee C, et al. Tailoring uniform γ -MnO₂ nanosheets on highly conductive three-dimensional current collectors for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Nano Research, 2015, 8: 990-1004.
- [58] Alfuruqi M, Mathew V, Gim J, et al. Electrochemically Induced Structural Transformation in a γ -MnO₂ Cathode of a High Capacity Zinc-Ion Battery System [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(10): 3609-3620.
- [59] Ji J, Yao J, Xu Y, et al. Promoting Proton Migration Kinetics by Ni²⁺ Regulating Enables Improved Aqueous Zn-MnO₂ Batteries [J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(2): e12340.
- [60] Huang L, Luo X, Chen C, et al. A high specific capacity aqueous zinc-manganese battery with a epsilon-MnO₂ cathode [J]. Ionics, 2021, 27(9): 3933-3941.
- [61] Qiu N, Chen H, Yang Z, et al. Low-cost birnessite as a promising cathode for high-performance aqueous rechargeable batteries [J]. Electrochimica Acta, 2018, 272: 154-160.
- [62] Guo C, Liu H, Li J, et al. Ultrathin δ -MnO₂ nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2019, 304: 370-377.
- [63] Alfuruqi M, Gim J, Kim S, et al. A layered δ -MnO₂ nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications [J]. Electrochemistry Communications, 2015, 60: 121-125.
- [64] Lee S, Nam G, Sun J, et al. Enhanced intrinsic catalytic activity of λ -MnO₂ by electrochemical tuning and oxygen vacancy generation [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2016, 55(30): 8599-8604.
- [65] Yuan C, Zhang Y, Pan Y, et al. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg²⁺, Zn²⁺) into λ -MnO₂ for rechargeable aqueous battery [J]. Electrochimica Acta, 2014, 116: 404-412.

-
- [66] Wan F, Niu Z. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2019, 58(46): 16358-16367.
- [67] Du M, Liu C, Zhang F, et al. Tunable layered (Na, Mn) $V_8O_{20} \cdot nH_2O$ cathode material for high-performance aqueous zinc ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(13): 2000083.
- [68] Galy J. Vanadium pentoxide and vanadium oxide bronzes—structural chemistry of single (S) and double (D) layer $M_xV_2O_5$ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 100(2): 229-245.
- [69] Zhang N, Dong Y, Jia M, et al. Rechargeable aqueous Zn– V_2O_5 battery with high energy density and long cycle life [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(6): 1366-1372.
- [70] Ding J, Du Z, Gu L, et al. Ultrafast Zn^{2+} intercalation and deintercalation in vanadium dioxide [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800762.
- [71] Liu Y, Li C, Xu J, et al. Electroactivation-Induced Spinel ZnV_2O_4 as a High-Performance Cathode Material for Aqueous Zinc-Ion Battery [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104211.
- [72] Xiao L, Zhao Y, Yin J, et al. Clewlike ZnV_2O_4 Hollow Spheres: Nonaqueous Sol-Gel Synthesis, Formation Mechanism, and Lithium Storage Properties [J]. *Chemistry*, 2009, 15(37): 9442-50.
- [73] Zhou J, Shan L, Wu Z, et al. Investigation of V_2O_5 as a low-cost rechargeable aqueous zinc ion battery cathode [J]. *Chemical communications*, 2018, 54(35): 4457-4460.
- [74] Hu P, Zhu T, Wang X, et al. Highly durable $Na_2V_6O_{16} \cdot 1.63H_2O$ nanowire cathode for aqueous zinc-ion battery [J]. *Nano letters*, 2018, 18(3): 1758-1763.
- [75] Alfuruqi M, Mathew V, Song J, et al. Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: a high-capacity zinc-ion battery cathode [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1684-1694.
- [76] Blanc L, Kundu D, Nazar L. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries [J]. *Joule*, 2020, 4(4): 771-799.

-
- [77] Ma F, Li Q, Wang T, et al. Energy storage materials derived from Prussian blue analogues [J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(5): 358-368.
- [78] Xu Y, Zheng S, Tang H, et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 9: 11-30.
- [79] Ma L, Chen S, Long C, et al. Achieving high-voltage and high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery by incorporating two-species redox reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(45): 1902446.
- [80] Zeng Y, Lu X, Zhang S, et al. Construction of Co-Mn prussian blue analog hollow spheres for efficient aqueous Zn-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(41): 22189-22194.
- [81] Lu K, Song B, Zhang Y, et al. Encapsulation of zinc hexacyanoferrate nanocubes with manganese oxide nanosheets for high-performance rechargeable zinc ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45): 23628-23633.
- [82] Trocoli R, La M. An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 481-485.
- [83] Yang Q, Mo F, Liu Z, et al. Activating C-coordinated iron of iron hexacyanoferrate for Zn hybrid-ion batteries with 10000-cycle lifespan and superior rate capability [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(32): 1901521.
- [84] Yong B, Ma D, Wang Y, et al. Understanding the design principles of advanced aqueous zinc-ion battery cathodes: from transport kinetics to structural engineering, and future perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(45): 2002354.
- [85] Chen K, Pan W, Xue D. Phase Transformation of Ce^{3+} -Doped MnO_2 for Pseudocapacitive Electrode Materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(36): 20077-20081.
- [86] Li D, Wu S, Wang Y, et al. Manganese oxides/N-doped carbon particles with high capacity retention for aqueous rechargeable zinc battery [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21(3): 52-61.

- [87] Palaniyandy N, Kebede M, Raju K, et al. α -MnO₂ nanorod/onion-like carbon composite cathode material for aqueous zinc-ion battery [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 230: 258-266.
- [88] Wang C, Zeng Y, Xiao X, et al. γ -MnO₂ nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 43: 182-187.
- [89] Rong Z, Pei L, Hao Y, et al. Manipulating intercalation-extraction mechanisms in structurally modulated δ -MnO₂ nanowires for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 433(3): 133687.
- [90] Yadav G, Wei X, Huang J, et al. A conversion-based highly energy dense Cu²⁺ intercalated Bi-birnessite/Zn alkaline battery [J]. J Mater Chem A, 2017, 5(30): 15845-15854.
- [91] Guo S, Qin L, Zhang T, et al. Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zincion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 545-562.
- [92] Xu M, Kong L, Zhou W, et al. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of α -MnO₂ Hollow Spheres and Hollow Urchins [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(51): 19141-19147.
- [93] Cheng F, Chen J, Gou X, et al. High-Power Alkaline Zn-MnO₂ Batteries Using γ -MnO₂ Nanowires/Nanotubes and Electrolytic Zinc Powder [J]. Advanced Materials, 2005, 17(22): 2753-2756.
- [94] Li Z, Liu T, Meng R, et al. Insights into the structure stability of prussian blue for aqueous zinc ion batteries [J]. Energy & Environmental Materials, 2021, 4(1): 111-116.
- [95] Gao S, Ju P, Liu Z, et al. Electrochemically induced phase transition in a nanoflower vanadium tetrasulfide cathode for high-performance zinc-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 69: 356-362.
- [96] Bi S, Wang S, Yue F, et al. A rechargeable aqueous manganese-ion battery based on intercalation chemistry [J]. Nature communications, 2021, 12(1): 6991.

- [97] Chen L, Yang Z, Qin H, et al. Advanced electrochemical performance of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{N}$ -doped graphene hybrid as cathode material for zinc ion battery [J]. Journal of power sources, 2019, 425: 162-169.
- [98] Yan J, Yang L, Lin M F, et al. Polydopamine spheres as active templates for convenient synthesis of various nanostructures [J]. Small, 2013, 9(4): 596-603.
- [99] Shen H, Long Y, Yang X, et al. Facile fabrication of metal oxide hollow spheres using polydopamine nanoparticles as active templates [J]. Polymer International, 2015, 64(8): 986-991.
- [100] Qiu W, Li Y, You A, et al. High-performance flexible quasi-solid-state Zn-MnO_2 battery based on MnO_2 nanorod arrays coated 3D porous nitrogen-doped carbon cloth [J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(28): 14838-14846.
- [101] Zhao S, Han B, Zhang D, et al. Unravelling the reaction chemistry and degradation mechanism in aqueous Zn/MnO_2 rechargeable batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(14): 5733-5739.
- [102] Hou D, Tao H, Zhu X, et al. Polydopamine and MnO_2 core-shell composites for high-performance supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 580-585.
- [103] Ren Y, Yan N, Wen Q, et al. Graphene/ δ - MnO_2 composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 1-7.
- [104] Augustyn V, Come J, Lowe M, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance [J]. Nature materials, 2013, 12(6): 518-522.
- [105] Long B, Zhang Q, Duan T, et al. Few-Atomic-Layered Co-Doped BiOBr Nanosheet: Free-Standing Anode with Ultrahigh Mass Loading for "Rocking Chair" Zinc-Ion Battery [J]. Advanced Science, 2022, 9(32): 2204087.
- [106] Zhang Q, Duan T, Xiao M, et al. BiOI nanopaper as a high-capacity, long-life and insertion-type anode for a flexible quasi-solid-state Zn-ion battery [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(22): 25516-25523.

- [107] Lv Z, Wang B, Ye M, et al. Activating the Stepwise Intercalation-Conversion Reaction of Layered Copper Sulfide toward Extremely High Capacity Zinc-Metal-Free Anodes for Rocking-Chair Zinc-Ion Batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 14(1): 1126-1137.
- [108] Qi Y, Huang J, Yan L, et al. Towards high-performance aqueous zinc-ion battery via cesium ion intercalated vanadium oxide nanorods [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136349.
- [109] Yu G, Hu L, Liu N, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping [J]. Nano letters, 2011, 11(10): 4438-4442.
- [110] Mo F, Cui M, Yang L, et al. Phase-Transformation-Activated MnCO₃ as Cathode Material of Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. Batteries, 2022, 8(11): 239-249.
- [111] Fei J, Cui Y, Yan X, et al. Controlled Preparation of MnO₂ Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment [J]. Advanced Materials, 2008, 20(3): 452-456.
- [112] 李晨琦. 新型锰基材料的制备及其催化氧化甲苯性能研究 [D]. 江南大学, 2021.
- [113] Ghaemi M, Ataherian F, Zolfaghari A, et al. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14): 4607-4614.

攻读学位期间发表的论文

- [1] **Li Siqi**, Wu Qiong, Gui Daxiang, Liu Rongmei, Cao Xin, Yang Chao*. SP@Bicrystalline-MnO₂ as an advanced cathode for aqueous zinc-ion battery [J]. Materials Letters, 2022, 319: 132288.
- [2] **Li Siqi**, Wei Yanan, Wu Qiong, Han Yuan, Qain Guixiang, Liu Jiaming, Yang Chao*. Spherical PDA@MnO₂ cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries [J]. Materials Letters, 2023, 348: 134671.
- [3] **Li Siqi**, Wei Yanan, Wu Qiong, Han Yuan, Liu Rongmei, Qian Guixiang, Yang Chao*. Spiny spherical MnCO₃@MnO₂ cathode material for aqueous zinc ion batteries [J]. Materials Letters, 2023, 352: 135224.
- [4] **Li Siqi**, Wei Yanan, Wu Qiong, Han Yuan, Qian Guixiang, Liu Jiaming, Yang Chao*. Super p/MoS₂ cathode material for aqueous zinc-ion batteries [J]. Ionics, 2024, 30: 229-236.
- [5] Wu Qiong, **Li Siqi**, Han Yuan, Yang Chao*, Gao Jiangang*. Constructing accommodational space in MnO₂ cathode for Mn²⁺ transport and electrodeposition for aqueous zinc-ion batteries [J]. Ionics, 2022, 28: 4295-4301.
- [6] Wei Yanan, **Li Siqi**, Wu Qiong, Han Yuan, Liu Jiaming, Qian Guixiang, Yang Chao*. Coral-like carbon skeleton for aqueous zinc-ion batteries MnO₂ cathode material [J]. Ionics, 2023, 29: 4733-4741.
- [7] Han Yuan, Wu Qiong, **Li Siqi**, Ding Qiangwei, Cao Yong, Gao Yuanyuan, Liu Rongmei, Wang Tao, Tian Zhongliang, Yang Chao*. Consecutive core-shell SP@PDA-d-δ-MnO₂ cathode material for aqueous zinc-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 938: 168555.
- [8] Han Yuan, Wei Yanan, Wu Qiong, **Li Siqi**, Xia Junjie, Lu Caiyou, Han Yanling, Liu Rongmei, Yang Chao*. Electrochemical Zn²⁺-Li⁺ Substitution Method for Li⁺ Extraction from Brine with a High Mg²⁺/Li⁺ Ratio by the LiFePO₄-Zn Cell System [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2023, 170: 030523.

- [9] 李思琪, 吴琼, 魏雅楠, 杨超*. 水系锌离子电池正极材料 C@MnO_2 的制备及性能研究 [C]. 中国化学会第 33 届学术年会, 中国化学会第 33 届学术年会论文集. 山东青岛, 2023: 06-17.
- [10] 魏雅楠, 李思琪, 吴琼, 杨超*. 用于水系锌离子电池的羟基功能化介孔碳基体 [C]. 中国化学会第 33 届学术年会, 中国化学会第 33 届学术年会论文集. 山东青岛, 2023: 06-17.

致谢

回头看，轻舟已过万重山，向前看，长路漫漫亦灿烂。写到这里，也就证明，我的学生时代，要结束了。没有想象中的轰轰烈烈，反倒顺其自然的飘然而至。三年的读研生活说苦也甜，说甜也苦，经历过太多奋斗拼搏的时刻，品尝过太多失败与成功的滋味，也见证过太多精彩缤纷的瞬间。在每个关键节点，我都会在心中默念，前进的每一步都难走，但是每一步又都不白走，人生就是一个不断去探寻自己真正想要什么的过程。

三年的研究生时光即将落幕，在 408 实验室科研探索的时光令我最为难忘。感谢我的导师杨超老师，在入校之初就为我规划好了科研计划，并时刻督促我高质量、高标准地完成科研任务，让我顺利提前达到毕业条件。老师鼓励我独立探索、勇往直前的同时，又循循善诱、倾尽所能的点拨引导着我，让我养成直面问题并积极解决的处事方式。非常感谢导师杨超老师对我的帮助与关爱。同时感谢师母雷老师，在雷老师的身上我看到了支持的力量与执着的魅力。

感谢我的同门吴琼师姐、魏雅楠师妹、张钱师弟，以及韩源师弟，你们的存在让我体会到肩并肩奋战的快乐。实验室内日常的实验探讨、学习交流，实验室外更是嬉笑打闹、聚会团建，我们学在一起，也玩在一起，一起分享论文接收的喜悦，一起感受实验楼熄灯的深夜。感谢我的好朋友祝子媚、施彩、刘田菊，我们一起上课下课，一起排队买饭，一起开题中期，一起参加比赛，一起投递简历，一起骑车下班，一起深夜五排。一幕幕画面涌上心头，每一帧都是有你们温暖的陪伴。感谢我的饭搭子王玉倩，我们从本科相遇，到研究生阶段依旧互相支持、鼓劲打气，对于友情，你就是最好的答案。感谢我的男朋友何冬，与君初相识，犹如故人归。在浩瀚人海中，相遇已经特别有缘分了，而我们相知相伴、吃喝玩乐、学习成长，有你我真的好幸运，我们一起奔赴更美的未来。感谢我亲爱的妹妹李思钰，我们是世界上最爱对方的人，今年是我们的本命年，祝我们今后热情且烂漫，真诚且快乐。最重要的是要感谢我的父母，你们耐心的鼓励我，坚定的支持我，让我自由自在的成长，做任何事情都有底

气，因为我知道你们永远是我强有力的后盾。也在此愿祖国繁荣富强、国泰民安、山河无恙！

最后对各位论文评阅老师及答辩委员会老师表示衷心的感谢！

在迈出象牙塔的此刻，将面临新的机遇与挑战，我可以做的就是勇往直前，展现自己的光芒。人生是用来体验的，不是用来演绎完美。希望未来的自己，兼顾理性与浪漫，内心温柔且坚定。我爱的人及爱我的人，祝健康，祝美满，祝自由，祝顺意，祝随心。再见了，北京中路8号，我们后会有期！

谨以此文，献给我热烈又勇敢的青春。

李思琪

2024年4月7日