

分类号：O61

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2210220125

MnO₂ 改性用于水系镁离子混合超级电容器正极及其性能研究

Manganese oxide modification for aqueous magnesium ion
hybrid supercapacitor cathode and its performance study

学 生 姓 名 : 陈雪理

校 内 导 师 : 朱光 教授

校 外 导 师 : 马国磊

专 业 学 位 类 别 : 材料与化工

研究方向（领域）: 电化学储能

论文答辩日期：2024 年 月 日

二、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：

日期： 年

月 日

三、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：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

MnO₂ 改性用于水系镁离子混合超级电容器正极及其性能研究

摘 要

水系镁离子混合超级电容器(MHS),作为一种新型的电化学储能器件,由于其具有低成本、高安全性、高能量密度和环境友好等优势,引起了研究者的广泛关注。在水系镁离子混合超级电容器的各种正极材料中,MnO₂因其具有种类丰富、毒性小、成本低、容量高(616 mAh g⁻¹)、放电平台高等诸多优势,已被作为正极材料广泛地应用。然而,在充放电过程中其较差的结构稳定性和锰溶解现象会导致容量衰减和循环性能不理想等问题。本文以MnO₂为研究对象,采用掺杂工程、复合工程和晶相工程三种策略,对MnO₂的形貌和结构进行了设计和构建,旨在解决其电化学动力学缓慢、能量密度低和循环稳定性差等科学问题,并探究其内部的镁离子存储机制。具体的工作内容以及研究成果如下:

(1) 采用掺杂工程,通过简单的水热合成法通过Fe元素掺杂策略对MnO₂的形貌和结构进行调控,设计出具有多联互通纳米结构的MnFe-6正极材料。研究发现,经Fe掺杂的样品由棒状结构转变为均匀纳米颗粒状,晶相由 α 相转变为 ε 相。MnFe-6具有拓宽的层间距、丰富的氧空位和缺陷,大大提升了Mg²⁺的扩散和电子的转移速率。因此,基于MnFe-6为正极材料的MHS具有良好的比电容(1 A g⁻¹下,

具有 171.2 F g^{-1} 的高比电容), 极高的能量密度(在 1299.8 W kg^{-1} 的功率密度条件下, 具有 160.7 Wh kg^{-1} 的高能量密度)和卓越的循环稳定性(在 10 A g^{-1} 下循环 60000 圈后电容保留率高达 96.5%)。此外, 通过准原位 XRD 和 XPS 分析可知, 基于 MnFe-6 的 MHS 具有优异的性能来自于 Mg^{2+} 嵌入/脱出过程中引起的 Mn^{2+} 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应贡献的赝电容。

(2) 采用复合工程; 通过静电纺丝工艺和简单的原位生长技术制备空心桑葚状碳(HMC)和 MnO_2 复合物(K- MnO_2/HMC)作为 MHS 正极材料。得益于 HMC 的三维导电网络基底和 K- MnO_2 的三维结构, 原位制备的 K- MnO_2/HMC 显示出更多的活性位点, 增大了电极材料和电解液之间的界面接触面积。这种改进有利于快速的电子转移和离子的扩散, 以及氧化还原反应的发生。因此, 基于 K- MnO_2/HMC 正极的 MHS 具有优异的比电容(1 A g^{-1} 下, 具有 124.0 F g^{-1} 的高比电容), 出色的能量密度(在功率密度为 505 W kg^{-1} 的条件下, 具有 111.1 Wh kg^{-1} 的高能量密度)和卓越的循环稳定性(在 10 A g^{-1} 下, 循环 5000 圈后具有 97.3% 的电容保留率)。

(3) 采用晶相工程; 通过简单的水热法和高温处理制备了 $\text{MnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 异质结构材料。 MnO_2 和 Mn_3O_4 之间的界面协同效应可以促进电子的快速转移, 有助于氧化还原反应的发生。提供额外的赝电容贡献, 从而使 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 具有优异的比电容。在三电极体系中, $\text{MnO}_2\text{-800}$ 在 1 A g^{-1} 时的比电容达到 313.5 F g^{-1} , 远远高于单相的 MnO_2 (108.8 F g^{-1}) 和 Mn_3O_4 (123.5 F g^{-1})。因此, 基于 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 为正极的 MHS 具

有优异的比电容(在 1 A g^{-1} 下, 具有 197.7 F g^{-1} 的高比电容), 良好的能量密度(在 1299.9 W kg^{-1} 下, 能量密度高达 185.6 Wh kg^{-1})和卓越的循环稳定性(在 10 A g^{-1} 下, 5000 圈后电容保留率为 98.5%)。此外, 通过准原位 XRD 和 XPS 分析可知, 基于 MnO_2 -800 的 MHS 具有优异的性能来自于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的氧化还原反应贡献的赝电容, 以及 Mn^{4+} 贡献的双电层电容。

关键词: Fe 掺杂, 氧空位, 静电纺丝, 原位生长, 异质结构, 镁离子混合超级电容器

MANGANESE OXIDE MODIFICATION FOR AQUEOUS MAGNESIUM ION HYBRID SUPERCAPACITOR CATHODE AND ITS PERFORMANCE STUDY

ABSTRACT

The aqueous magnesium ion hybrid supercapacitor (MHS) is a novel electrochemical energy storage device that has garnered significant attention from researchers due to its low cost, high safety, high energy density, and environmental friendliness. MnO_2 is a commonly used cathode material for aqueous magnesium ion hybrid supercapacitors due to its abundance, low toxicity, low cost, high capacity (616 mAh g^{-1}), and high discharge platform. However, its poor structural stability and manganese dissolution during charging and discharging can lead to capacity degradation and unsatisfactory cycling performance. This paper explores the morphology and structure of MnO_2 and proposes three strategies to address scientific problems such as slow electrochemical kinetics, low energy density, and poor cycling stability. These strategies include doping engineering, composite engineering, and crystal phase engineering. The

paper also investigates the internal magnesium ion storage mechanism. The details of the work and the research results are as follows:

(1) MnFe-6 cathode materials with multiple interconnected nanostructures were designed using doping engineering. This was achieved by modulating the morphology and structure of MnO_2 through a simple hydrothermal synthesis method via Fe elemental doping strategy. The study revealed that the Fe-doped samples underwent a transformation from a rod-like structure to homogeneous nanoparticles. Additionally, the crystalline phase changed from α -phase to ϵ -phase. The MnFe-6 sample exhibited broadened layer spacing, abundant oxygen vacancies, and defects, which significantly enhanced the diffusion of Mg^{2+} and the transfer rate of electrons. The MHS, which uses MnFe-6 as a cathode material, exhibits a high specific capacitance of 171.2 F g^{-1} at 1 A g^{-1} , a high energy density of 160.7 Wh kg^{-1} at a power density of 1299.8 W kg^{-1} , and excellent cycling stability with a capacitance retention of 96.0% after 60,000 cycles at 10 A g^{-1} . It is worth noting that the capacitance retention remains as high as 96.5%. Furthermore, quasi-in situ XRD and XPS analyses demonstrate that the MnFe-6 based MHS exhibits exceptional performance due to the pseudo-capacitance resulting from the redox reactions of Mn^{2+} and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ induced during Mg^{2+} embedding/de-embedding.

(2) Composite engineering was used to prepare cathode materials for MHS. The materials included hollow mulberry-like carbon (HMC) and

MnO₂ complexes (K-MnO₂/HMC), which were prepared using an electrostatic spinning process and a simple in situ growth technique. The three-dimensional conductive network substrate of HMC and the three-dimensional structure of K-MnO₂ provide more active sites and increase the interfacial contact area between the electrode material and the electrolyte. This improvement enables rapid electron transfer and ion diffusion, as well as facilitating redox reactions. Consequently, the MHS based on K-MnO₂/HMC cathode exhibits excellent specific capacitance (with a high specific capacitance of 124.0 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹), outstanding energy density (with a high energy density of 111.1 Wh kg⁻¹ at a power density of 505 W kg⁻¹), and excellent cycling stability (with 97.3% capacitance retention after 5000 cycles at 10 A g⁻¹).

(3) MnO₂-Mn₃O₄ heterostructure materials were prepared through simple hydrothermal and high temperature treatments, utilizing crystal phase engineering. The interfacial synergistic effect between MnO₂ and Mn₃O₄ facilitates the rapid transfer of electrons, contributing to the redox reaction. The materials also exhibit excellent specific capacitance, owing to an additional pseudo-capacitance contribution. In the three-electrode system, MnO₂-800 exhibits a specific capacitance of 313.5 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹, which is significantly higher than that of single-phase MnO₂ (108.8 F g⁻¹) and Mn₃O₄ (123.5 F g⁻¹). Therefore, the MHS that employs MnO₂-800 as the cathode demonstrates excellent specific capacitance

(197.7 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹), good energy density (185.6 Wh kg⁻¹ at 1299.9 W kg⁻¹), and excellent cycling stability (98.5% capacitance retention after 5000 cycles at 10 A g⁻¹). Furthermore, quasi-in situ XRD and XPS analyses demonstrated that the MHS based on MnO₂-800 exhibits exceptional performance due to the pseudo-capacitance resulting from the redox reactions of Mn²⁺ and Mn³⁺, as well as the double layer capacitance resulting from Mn⁴⁺.

Xueli Chen (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Guang Zhu and Lu Han

KEY WORDS: Fe-doping, Oxygen vacancies, Electrostatic spinning, In-situ growth, Heterostructure, Magnesium ion hybrid supercapacitor

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 超级电容器概述.....	2
1.3 超级电容器的储能机理.....	2
1.3.1 电荷双电层机理.....	2
1.3.2 赝电容机理.....	3
1.3.3 嵌入/脱嵌机理	4
1.4 水系镁离子混合超级电容器(MHS)概述	4
1.5 二氧化锰简介.....	5
1.5.1 二氧化锰的分类及结构特征.....	5
1.5.2 二氧化锰的改性.....	7
1.6 二氧化锰作为 MHS 正极的应用	9
1.7 本论文的研究意义、目的和研究内容.....	9
第 2 章 基于 Fe 掺杂 MnO_2 正极的水系镁离子混合超级电容器性能研究	11
2.1 引言.....	11
2.2 实验部分.....	12
2.2.1 实验试剂.....	12
2.2.2 MnO_2 的制备	13
2.2.3 Fe 掺杂 MnO_2 的制备	13
2.2.4 材料表征.....	13
2.2.5 电化学测试.....	13
2.3 结果与讨论.....	15
2.3.1 形貌表征.....	15
2.3.2 结构表征.....	17

2.3.3 三电极电化学性能测试与分析.....	20
2.3.4 MHS 的电化学性能测试与分析.....	23
2.3.5 Mg^{2+} 在 MnFe-6 中的存储机制分析	24
2.4 本章小结.....	26
第 3 章 基于 K^+ 嵌入 birnessite 型 MnO_2 和空心桑葚状碳复合物正极的水系镁离子混合超级电容器性能研究.....	27
3.1 引言.....	27
3.2 实验部分.....	28
3.2.1 实验试剂.....	28
3.2.2 空心桑葚状碳(HMC)的制备.....	29
3.2.3 K^+ 嵌入 MnO_2 /空心桑葚状碳复合物(K- MnO_2 /HMC)的制备	29
3.2.4 材料表征.....	29
3.2.5 电化学测试.....	29
3.3 结果与讨论.....	29
3.3.1 形貌表征.....	29
3.3.2 结构表征.....	31
3.3.3 三电极电化学性能测试与分析.....	34
3.3.4 MHS 的电化学性能测试与分析	36
3.4 本章小结.....	37
第 4 章 基于 MnO_2 - Mn_3O_4 异质结构正极的水系镁离子混合超级电容器性能研究	39
4.1 引言.....	39
4.2 实验部分.....	40
4.2.1 实验试剂.....	40
4.2.2 MnO_2 样品的制备	40
4.2.3 不同温度 MnO_2 样品的制备	40
4.2.4 材料表征.....	40
4.2.5 电化学测试.....	40
4.3 结果与讨论.....	40

4.3.1 形貌表征.....	40
4.3.2 结构表征.....	42
4.3.3 三电极电化学性能测试与分析.....	45
4.3.4 MHS 的电化学性能测试与分析.....	48
4.3.5 Mg^{2+} 在 MnO_2 -800 中的存储机制分析.....	49
4.4 本章小结.....	51
第 5 章 总结与展望.....	52
5.1 总结.....	52
5.2 展望.....	54
参考文献.....	55
附录.....	69
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	72
致谢.....	73

第 1 章 绪论

1.1 引言

当今社会正面临着日益严重的能源短缺和环境问题，与此同时，智能设备和电动汽车的蓬勃发展进一步加剧了对可再生能源的需求，使得开发可持续能源变得愈发重要^[1-5]。随着环保理念和技术的发展，太阳能、风能、水能以及潮汐能等自然资源正日渐凸显其作为理想、可持续能源的地位。但是，这类能源在生产、运输和存储过程中受到时间和空间的严重限制^[6-8]。因此，开发高性能的新型储能器件来打破这种约束，成为目前面临的首要问题。

蓄电池和超级电容器是目前最成熟的两种储能技术。蓄电池中的锂离子电池成为目前应用最普遍的储能器件，但是其低的功率密度和安全问题仍然限制着其进一步的发展^[9]。集合了电池和双电层电容器双重优势的超级电容器以其成本低廉、循环寿命长和安全可靠等优点，已被广泛研究^[10-11]。相比于传统电容器和电池，其有更高的能量密度、功率密度和循环寿命。近年来，在特定应用领域中，其储能能力已经发展到了足以媲美传统电池的程度^[12]。如图 1-1 所示，为各类电化学储能装置的性能对比图。

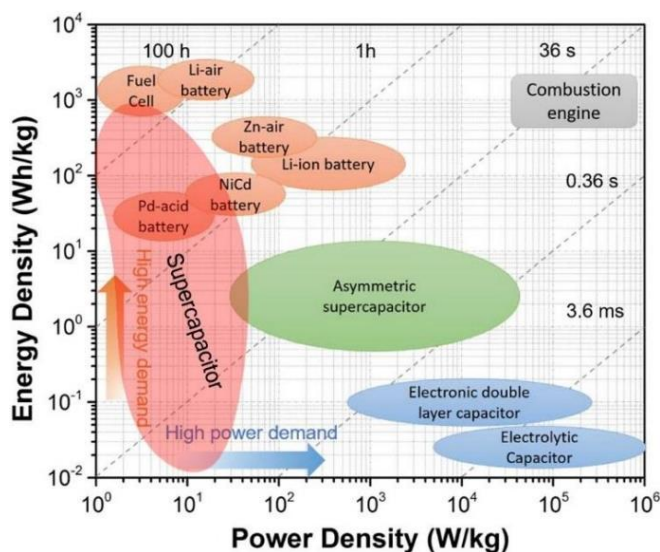


图 1-1 不同电化学储能器件的能量密度和功率密度 Ragone 图^[13]。

1.2 超级电容器概述

1879 年, Helmholtz 提出的双电层概念为现代超级电容器技术的研究开辟了道路。而在 1957 年, Becker 创新性地选用具有高比表面积活性炭作为电极组成部分, 成功申请了关于电化学电容器的首项专利。五年之后, 标准石油企业 (SOHIO) 采用了活性炭作为电极主体, 并搭配硫酸溶液作为电解质, 成功研制出一款工作电压为 6 伏特的实用型超级电容器。20 世纪 90 年代, Econd 公司和 Elit 公司携手研发出了具备强大启动功率性能的电化学电容器技术^[14]。目前, 超级电容器广泛应用于军工装备、航空航天、轨道交通、新能源汽车、发电系统和智能电子设备等领域^[15-16]。

1.3 超级电容器的储能机理

1.3.1 电荷双电层机理

双电层模型最早在 19 世纪由德国化学家 Hermann Von Helmholtz 提出, 主要是指在电极和电解液界面会形成两种带相反电荷的电荷层。对于固体和液体之间的这种界面, 有几种理论或模型^[17]。图 1-2 的模型依次为 Helmholtz、Gouy-Chapman 和 Stern。其具体的存储机制如下, 在充电阶段, 电子会经由外电路从正极向负极移动, 这一过程伴随着正负两极之间电位差的逐步增大。此时, 电解质中的阴离子会在正极表面聚集, 负极表面则会吸附着来自电解质的阳离子, 这样一来, 就实现了电荷的有效存储。在放电过程中发生的变化与充电相反。因此, 可以得知符合这种机制的双电层电容器属于吸附和解吸的物理储能, 不存在电极和电解液之间的 Faraday 反应, 可以进行快速的充放电, 从而具有很高的功率密度和长寿命。

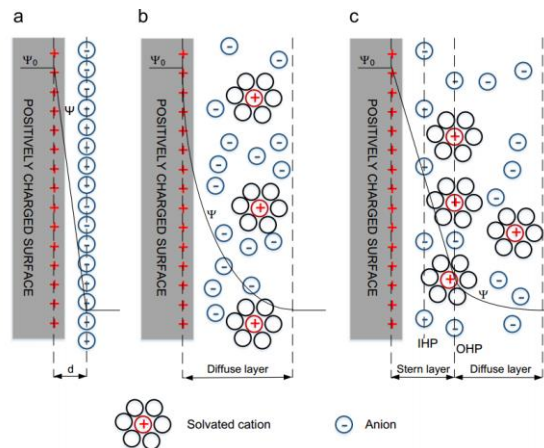


图 1-2 EDL 模型, (a) Helmholtz 模型, (b) Gouy-Chapman 模型, (c) Stern 模型^[18]。

1.3.2 赝电容机理

在 20 世纪末，电化学家 Brian E. Conway 首先提出赝电容储能机理。不同于电荷双电层物理储能的是，赝电容机制结合了法拉第效应，在电极表面上不仅发生吸附和脱附，而且还伴随着氧化还原反应的发生。因此，相比于电荷双电层具有较高的比电容和能量密度。从电化学的角度，这种电荷转移过程可以分为以下三种机制^[19]，如图 1-3 所示依次为：欠电位沉积，氧化还原赝电容和插层赝电容。

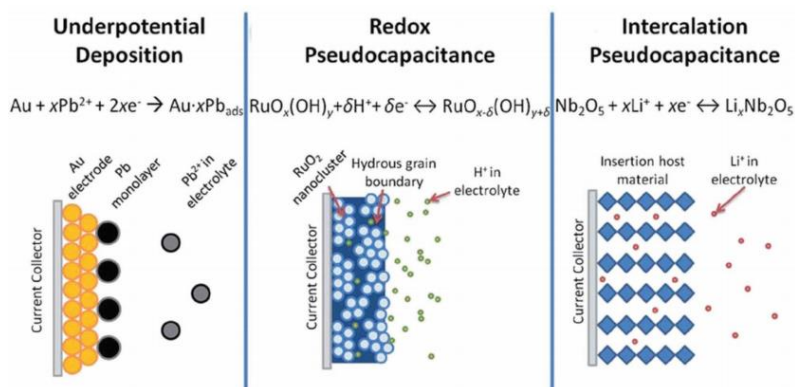


图 1-3 产生赝电容的不同类型的可逆氧化还原机制^[20]。

(1) 欠电位沉积这一现象涉及到金属离子或氢离子在诸如金(Au)、铂(Pt)、铑(Rh)、钌(Ru)等活性金属表面上发生法拉第吸附及脱附作用，进而能够在这些金属表面构建起一层吸附单层，其形成时的电位高于常规氧化还原状态下的电位。由此，欠电位沉积也被视为一种二维吸附型赝电容现象。

(2) 在电化学吸附溶液离子的过程中，氧化还原赝电容效应会发生在电极材料的表面或接近表面，并伴随有电荷转移的现象。近年来，科研界广泛关注并深入探究了一系列活性物质作为可能展现氧化还原赝电容特性的候选材料，其中包括过渡金属氧化物(如 RuO_2 、 MnO_2)以及导电聚合物(如聚苯胺，聚吡咯)等。这些活性物质在充放电过程中，价态会发生快速变化，并且伴有法拉第电荷的转移。

(3) 插层赝电容，即电解质离子可嵌入到宿主材料内部的孔隙结构或层间，与周围环境中的电子及原子共同参与氧化还原反应，同时具有法拉第电荷的转移，但不会引起晶相的转变。需要注意的是，这种行为需要具有最小结构畸变的离子运输二维途径。以及材料类型应具有刚性层状晶体结构，例如 Nb_2O_5 、 V_2O_5 以及 MoO_3 等。这几种机制尽管在各自的物理过程有所差异，但它们在电化学属性上却展现出一定的相似性。

1.3.3 嵌入/脱嵌机理

混合超级电容器(HSC)是指以电池型材料为负极,以电容型材料为正极的一类储能器件,结合了电容器型电极和电池型电极的优点,其结构如图 1-4 所示。其中,电容器型电极通过快速离子吸附/解吸提供高功率密度,电池型电极通过离子的嵌入/脱嵌发生可逆氧化还原反应和可逆的晶相转变提供高能量密度,从而相比于传统的对称性超级电容器显示了较高的能量密度,相比于传统电池具有更高的功率密度。因此,HSC 在储能系统中具有巨大的潜力^[21]。

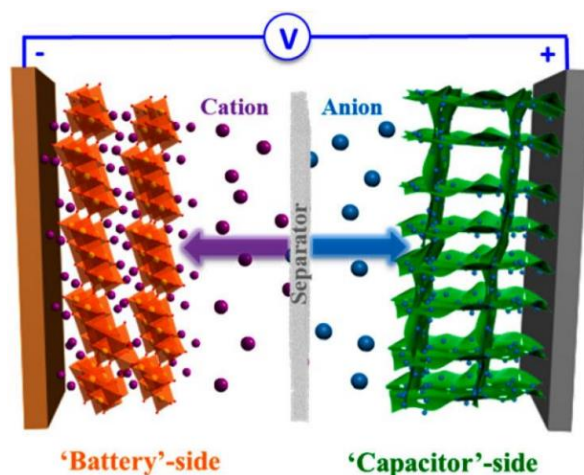


图 1-4 HSC 的储能机制示意图^[22]。

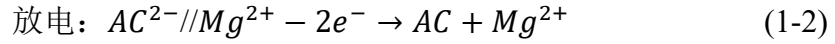
1.4 水系镁离子混合超级电容器(MHS)概述

如图 1-5 所示,水镁离子混合超级电容器(MHS)作为一种新型的储能器件,因其二价 Mg^{2+} 可在嵌入/脱出过程中为电极材料提供两个电子的显著优势而受到研究者的广泛关注。考虑到 MHS 的结构,具有可逆离子吸附/解吸特性且结构稳定的活性炭(AC)作为负极材料,理论上具有较长的循环寿命和出色的稳定性。因此,设计与 AC 负极相匹配的合理正极材料对于实现理想的 Mg^{2+} 储存至关重要。在 MHS 中,基于 Mg^{2+} 的嵌入/脱出机制,过渡金属氧化物通常被用作正极。

近年来,锰氧化物因其理论容量高、循环寿命长和成本低而成为镁离子存储的研究重点^[23]。因此基于嵌入/脱出型电极材料,可以以电容型材料 AC 为负极,电池型材料 MnO_2 为正极,组装 AC// MnO_2 型 MHS。其电化学充放电过程如下所示:

在电容型材料 AC 负极的反应为:





在电池型材料 MnO_2 正极的反应为:

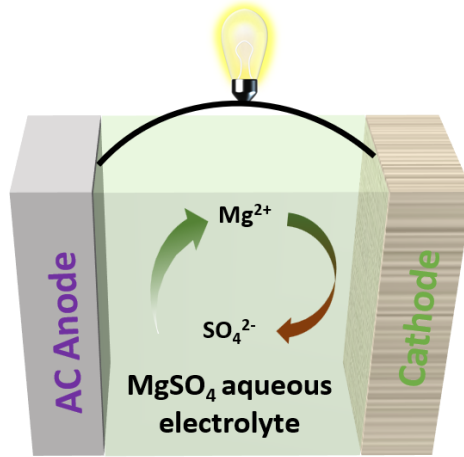
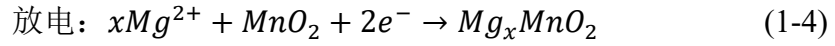
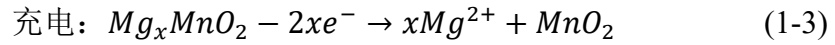


图 1-5 水系 MHS 的储能机制示意图^[24]。

1.5 二氧化锰简介

1.5.1 二氧化锰的分类及结构特征

二氧化锰(MnO_2)由于其成本低、毒性低、耐酸性强、具有很高的电化学活性和理论容量高等独特的性能，被认为是一种很有前景的储能材料^[25]。 MnO_2 有多种晶型，其是由 MnO_6 八面体的基本单元构建而成，这些单元通过彼此共享棱角或边来共同构造出多种形态的隧道状和层状结构。在自然界中， MnO_2 主要存在如图 1-6 所示的几种相^[26-28]。

(1) α - MnO_2 ，为 1×1 和 2×2 的隧道结构，属于体心四方晶系。基于 MnO_6 八面体的基本构成单元，通过沿着 C 轴方向共享边缘的方式形成了双链结构体系。在这类双链内部， $[MnO_6]$ 单元进一步通过共用一角与其他双链相互连接。在 α - MnO_2 晶体结构中，存在着 (2×2) 的大孔道结构，其尺寸约为 $4.6 \text{ \AA}$ ，这一宽敞的空间允许大多数一价或二价金属阳离子，例如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} ，以及水分子进入并占据其中。这些特征有利于电解液离子的嵌入和脱出，可以有效提高电化学储能装置的性能。

(2) β - MnO_2 ，为 1×1 的隧道结构，又称软锰矿型 MnO_2 ，属于四方晶系。由 MnO_6 八面体基本单元共享边缘形成单链结构。在其晶胞中，氧原子呈六边形密

(4) $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ，为 1×1 的一维隧道结构，又被称为 Akhtenskite 型 MnO_2 ，其有与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相似的结构。具有高度无序的锰晶格点，不规则隧道形状，性质也呈现不稳定性。

(5) $\delta\text{-MnO}_2$ ，为二维层状结构，又被称为层状 MnO_2 ，属于典型的单斜晶系。是由位于(001)面上的 MnO_6 八面体基本单元通过共享边缘形成片状结构。其在垂直于平面的方向上，具有填充层与空层交替出现的现象。其最主要的特征是(001)平面具有 0.7 nm 的宽层间距，可以容纳大量的水分子、金属阳离子和其他物质。

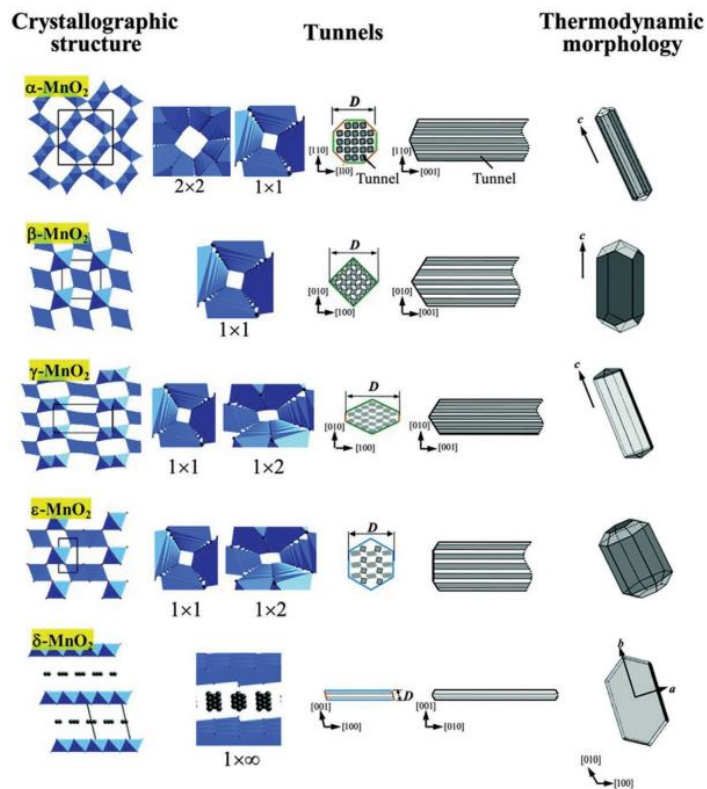
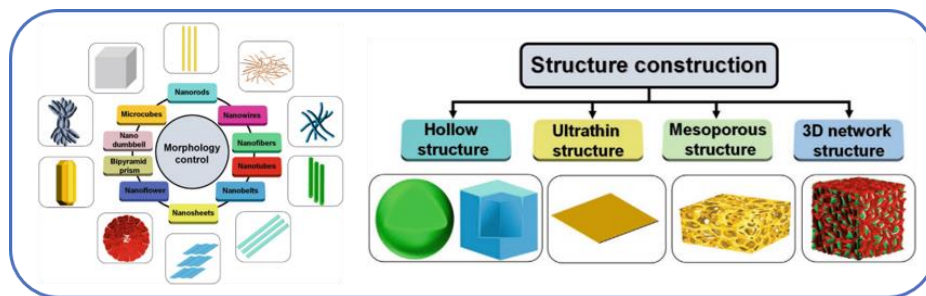


图 1-6 不同相 MnO_2 的结构示意图^[29]。

(1) 形貌工程



目前, 根据文献报道, 已经开发了 MnO_2 晶体的各种形貌, 并研究了他们的相关性能。例如, Shi 等人采用水热法和水浴法在不同条件下制备了棒状四边形的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、花状六边形的 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 和哑铃状四边形的 $\beta\text{-MnO}_2$ 作为甲苯燃烧的高活性催化剂^[30]。

(2) 晶面工程

面的应用优势也不尽相同。 λ - MnO_2 在超级电容器领域具有显著优势的为 111 晶面。不同晶面 MnO_2 在超级电容器中的应用已经有所提及,但仍有一些研究空白仍然需要进一步研究。

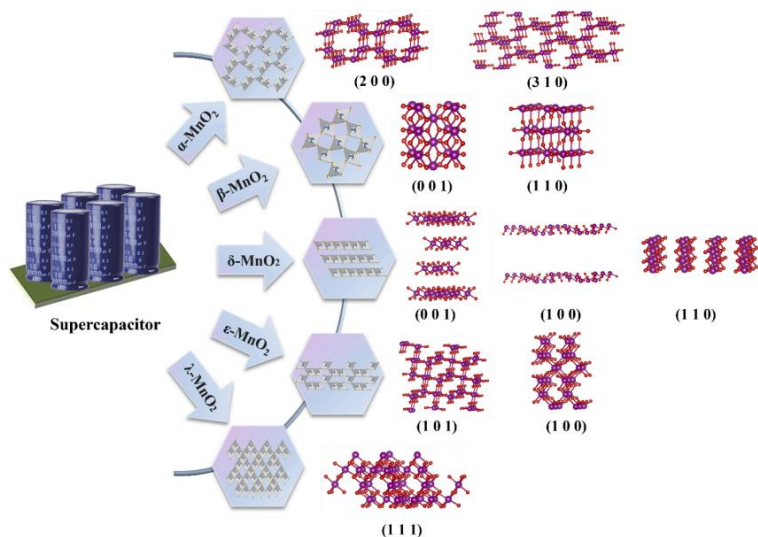


图 1-8 二氧化锰晶面工程在电容器中的典型应用^[32]。

(3) 掺杂工程

元素掺杂(B, N, S, Fe, Co 和 Ni 等)可以通过调制晶体结构或物理相互作用增强 MnO_2 的本征电导率,调节 MnO_2 的形貌、比表面积、晶体结构、氧锰键强度、表面物质等特性而不受界面限制。掺杂的杂原子可以作为电子供体来调节 MnO_2 的电子结构,从而使其获得更好的电化学性能。例如, Yao 等人通过 Ni 掺杂诱导 MnO_2 结构畸变以实现高效 Na^+ 存储,使所得的 Ni- MnO_2 在 1 A g^{-1} 时具有 379 F g^{-1} 的高比电容^[33]。

(4) 与其他材料复合

碳基材料是当今能源和环境领域应用最广泛的材料。 MnO_2 与碳材料(如碳纳米管、碳空心纳米球、碳纤维、活性炭、碳布好石墨烯等)的结合已得到广泛发展,以提高 MnO_2 的性能。将 Au、Ag、和 Pt 等贵金属负载在 MnO_2 表面也可以显著提高其活性。此外,二氧化锰与导电聚合物的复合也被认为是一种很有前途的电极材料,引起了研究者的极大兴趣。当二氧化锰与导电聚合物复合时,它可以被赋予新的或增强的化学性质,从而提高催化和吸附性能。例如, Yao 等人在碳布上生长 δ - MnO_2 纳米片并将其应用于锂离子电池中,所获得的 AMO 正极具有高的可逆容量以及良好的倍率性能,在 10000 次循环后仍然具有卓越的循环稳定性^[34]。

1.6 二氧化锰作为 MHS 正极的应用

二氧化锰(MnO_2)价格低廉、物理和化学性质稳定、可以进行多种价态之间的转换、具有高理论容量和高电化学活性,已经被广泛应用于 MHS 正极材料。例如,Shaikh 等人采用水热法合成了 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极,分别作为正极和负极,并以 1 M MgSO_4 为电解质组装了 Mg-HSC,表现出了优良的比电容、高能量密度和优异的循环稳定性^[35]。Xu 等人开发了 K^+ 嵌入 MnO_2 作为 MHS 的正极材料,以保持循环过程中的可逆相变。通过这种策略在 MnO_2 层间引入 K^+ 离子,扩大了 MnO_2 的层间距,缩短了离子扩散路径,暴露了更多的离子反应/储存位点。因此,基于 K-MnO_2 -2 正极和 AC 负极的水性 MHS 获得了优异的能量密度和惊人的循环寿命,这种为水系 MHS 设计高性能正极的策略为开发实际应用的高效储能装置提供了新的思路^[36]。基于 MnO_2 的可调控特性,目前在 MHS 中的应用虽然广泛,但是都依然面临能量密度低、结构稳定性差和循环稳定性差等问题。针对这些问题,在本文中进行进一步的研究和改进。

1.7 本论文的研究意义、目的和研究内容

随着可穿戴电子设备、智能装置和电动汽车的出现与发展,以及煤、石油和天然气等不可再生能源的日益消耗,迫切需要开发安全、可靠、长续航时间、高能量密度和功率密度的储能器件。超级电容器(Supercapacitors, SC)具备多种显著优势,诸如卓越的稳定性、较高的功率输出能力、优异的循环寿命以及对环境友好的特性,成为智能电子器件理想的电化学能源存储装置。然而,其领域中的水系 SC 低的能量密度难以满足日益发展的社会的需求。为了解决这一难题,将具有高功率的电容型电极材料和具有高能量密度的电池型电极材料组合起来,采用 MgSO_4 水溶液作为电解质,设计了水系镁离子混合超级电容器(MHS)。从目前的研究来看, MHS 的发展依然受限于提供高能量密度的正极材料。在充放电过程中,正极材料的溶解和结构的塌陷导致 MHS 的循环稳定性和耐用性大大降低。因此,探索安全、无污染、结构稳定、高导电性和高能量密度的正极材料来组装具有优异电化学性能的水系 MHS 变的日益迫切。

为了开发具有优异电化学性能的 MHS 正极材料,本文通过掺杂工程、复合工程和晶相工程三种策略对 MnO_2 进行改性,构建了三种 MHS 正极材料,且都具有较大程度的性能提升。为 MnO_2 改性方法制备高性能电极材料提供了新的思

路,为高能量密度水系 MHS 的开发及应用提供了新的见解,具体研究内容如下:

1. 采用掺杂工程,通过简单的水热反应制备 Fe 掺杂 MnO_2 材料(MnFe-6)作为水系 MHS 的正极材料。在这项工作中,我们系统的评价了不同 Fe 掺杂量对 MnO_2 形貌和结构的影响,深入分析了 MnFe-6 材料中具有的宽层间距、丰富的氧空位和缺陷对 MHS 电化学性能的提升作用,并通过准原位 XRD 和 XPS 进一步揭示了 Mg^{2+} 在 MnFe-6 中的存储机制。

2. 采用复合工程,通过静电纺丝和原位生长技术制备了空心桑葚状碳(HMC)和 MnO_2 复合物(K- MnO_2 /HMC)作为水系 MHS 的正极材料。在这项工作中,我们系统的对比了复合前后电化学性能的变化。深入分析了产生这种变化的原因,得益于复合材料的三维导电碳网络基底和表面 MnO_2 的均匀分布,原位制备的 K- MnO_2 /HMC 显示出更多的活性位点,并在电极材料和电解液之间提供了更多的界面接触面积。这种改进有利于电子的快速转移、离子的扩散和氧化还原反应的发生。

3. 采用晶相工程,通过简单的水热处理得到 MnO_2 前驱体,再经不同温度的热处理工艺制备了 MnO_2 - Mn_3O_4 异质结构材料(MnO_2 -800)。在这项工作中,我们系统的评价了不同热处理温度对异质结构形成的影响,并进一步分析了不同温度下制备的材料电化学性能。此外,还通过准原位 XRD 和 XPS 进一步分析了 MnO_2 -800 中的 Mg^{2+} 存储机制。

第 2 章 基于 Fe 掺杂 MnO_2 正极的水系镁离子混合超级电容器性能研究

2.1 引言

当今社会面临的能源和环境问题,迫切需要开发高性能的新型储能设备^[37-39]。超级电容器因其单一的电荷存储方式和有限的能量密度在实际应用领域的发展受到限制^[40]。然而,水系镁离子混合超级电容器(MHS)由于具有电容型和电池型双储能机制,以及高功率密度走进研究者的视野。众所周知,决定 MHS 是否具有优异电化学性能的关键在于形貌可控和结构稳定的电极材料的制备^[41]。因此,开发高电化学性能的正极材料,是推动高性能水系 MHS 发展的一个核心要素。

在最近几年的研究中,用于 MHS 的电极材料大多集中于形貌可控和结构多样的锰氧化物。其中, MnO_2 因其种类丰富、容量高和放电平台高等诸多优势,已被作为正极材料广泛地应用^[42-44]。然而,由于结构稳定性差和电导率低,以及反应过程中严重的锰溶解等问题阻碍了其进一步的发展。为了解决上述问题,广大研究者通过形貌控制,结构构建、以及与导电物复合等策略,开发了具有不同形貌(纳米棒、纳米花和纳米薄片等)和不同晶型(α 、 β 、 γ 、 δ 、 λ 、R 和 ε 等)的 MnO_2 ^[45]。上述策略和手段对 MnO_2 的电化学性能已经有很大提升,但是由于制备手段复杂和条件不可控等因素,使其仍然存在局限性。在此,掺杂工程因其独特的优势被提及,其有利于材料电化学性能的提升。因此,广大研究者致力于开发金属元素掺杂的 MnO_2 材料,尤其过渡金属元素最受关注(Fe、Co、Ni 等)^[46-48]。重要的是,过渡金属元素掺杂策略在提高离子扩散速率、电子迁移率和结构稳定性方面是一种有效的手段。所以,采用元素掺杂策略开发电极材料用于 MHS 正极理论上应具有出色的电化学性能^[49]。

在此,本章采用掺杂工程对 MnO_2 进行形态调控和结构优化,以提高对 Mg^{2+} 的储存能力。优化后的 MnFe-6 具有均匀的尺寸和宽的层间距,有利于电解质离子的快速传输。丰富的氧空位增加了活性位点,促进了 Mg^{2+} 的高效存储。此外,

还研究了不同程度的 Fe 掺杂对 MnO_2 晶型的影响。随着 Fe 的掺入, 所得产物呈现出明显的相变, 包括 α 相和 ε 相。此外, ε 相的 MnFe-6 在三电极系统中表现出了出色的电化学性能(在 1 A g^{-1} 下, 具有 199.4 F g^{-1} 的高比电容)。此外, 准原位 XRD 和 XPS 分析表明, 优异的电化学性能归因于 Mn^{2+} 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子的氧化还原反应以及材料体系内氧空位的电荷平衡所产生的赝电容。最后, 以 MnFe-6 为正极、AC 为负极组装了 MHS。组装后的 MHS 表现出了优异的特性, 包括在 1 A g^{-1} 条件下具有 171.2 F g^{-1} 的高比电容, 在功率密度为 1299.8 W kg^{-1} 时具有 160.7 Wh kg^{-1} 的卓越能量密度, 以及出色的循环稳定性(在 10 A g^{-1} 条件下循环 60,000 次后电容保持率为 96.5%)。这项研究为调节 MnO_2 的各种晶型、合成过渡金属掺杂材料以及开发 MHS 的电极材料提供了启示。其 MnO_2 和 MnFe-x ($x=2, 4, 6$ 和 8) 的合成过程如图 2-1 所示。



图 2-1 MnO_2 和 MnFe-x 的制备流程图。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

表 2-1 实验试剂名称及生产厂家。

试剂名称		生产厂家
一水硫酸锰	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	国药化学试剂有限公司
六水三氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	国药化学试剂有限公司
高锰酸钾	KMnO_4	国药化学试剂有限公司
聚偏二氟乙烯	polyvinylidene fluoride (PVDF)	阿拉丁化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	阿拉丁化学试剂有限公司
去离子水	Deionized water (DI)	自制

2.2.2 MnO₂ 的制备

将 4 mmol KMnO₄ (0.63 g)和 6 mmol MnSO₄·H₂O (1.01g)分别溶解在有 40 mL 的去离子水(DI)中。随后,将上述 KMnO₄ 溶液缓慢的加入到 MnSO₄·H₂O 溶液中,在室温下磁力搅拌 30 分钟,将混合溶液转移至容积为 100 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜内,并维持在 140 °C恒温环境下进行反应,持续时间为 6 h。待反应完成后,自然冷却至室温状态,随后收集得到的沉淀物,并通过多次去离子水洗涤,直到有多余的试剂被去除。过滤后的样品在 60 °C的干燥箱中干燥过夜,即得 MnO₂ 样品。

2.2.3 Fe 掺杂 MnO₂ 的制备

将 4 mmol KMnO₄ (0.63 g)和 6 mmol MnSO₄·H₂O (1.01g)分别溶解在有 40 mL 的去离子水(DI)中。随后,向 MnSO₄·H₂O 溶液中加入 2 mmol FeCl₃·6H₂O (0.54 g)。然后,将上述 KMnO₄ 溶液缓慢的加入到 MnSO₄·H₂O 溶液中,在室温下磁力搅拌 30 分钟,将装有混合溶液的聚四氟乙烯高压釜转移至 140 °C的恒温水热箱中维持 6 h,待反应结束后,体系自然冷却至室温,将产物用去离子水洗涤数次,直到有多余的试剂被去除。过滤后的二氧化锰在 60 °C的干燥箱中干燥过夜。为了获得不同 Fe 掺杂量的样品,上述中分别加入了 2, 4, 6 和 8 mmol 不同量的 FeCl₃·6H₂O, 获得材料分别记作 MnFe-2,4,6,8。

2.2.4 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, SU-8100),能量色散光谱仪(EDS, Bruker Quantax-400)和透射电子显微镜(TEM, JEM- 2100F, JEOL)观察了样品的形貌和微观结构。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Smart Lab, TM 9kW, Cu-K α , λ =1.5418Å, 30 kV, 25 mA, 扫描范围为 5-90°),拉曼光谱仪(Raman, Horiba-H800, 532 nm 激发光下测试)和物理吸附仪(Micrometric, ASAP2020)测量了样品的微观结构、比表面积和孔隙分布。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Esca lab 250Xi)分析材料的元素组成和价态。为了适应 XPS 测试结果,使用 XPS Peak 4.1 软件进行拟合。此外,所有峰位都用 C 1s (284.8 eV)进行了校正。

2.2.5 电化学测试

制备的样品和 MHS 的电化学性能均使用电化学工作站(AUTOLAB PGSTA302N)进行测试。采用三电极装置,选取涂有制备材料的碳纸为工作电极,

配合使用参比电极(饱和甘汞)和对电极(Pt 片), 以 1 M MgSO_4 为水系电解质。所制备的工作电极, 在每 1 cm^2 的有效面积下存在略多于 1 mg 的制备材料。电化学采用 CV、GCD 和 EIS 来测试。其电压范围为 -0.5 至 1.2 V (或 1.3 V)(相对于 Hg/HgO), 其扫描速率和电流密度范围分别为 2-10 mV s^{-1} 和 0.5-10 A g^{-1} 。用于电化学阻抗谱的频率范围为 1 MHz 至 0.1 Hz, 采用 ZView 软件拟合 EIS 测试结果。工作电极由 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)与 80wt%的制备材料、10wt%的乙炔黑和 10wt%的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合制成。使用上述相同的方法来制备了 AC 电极, 将两个带有目标材料涂层的碳纸电极组合在一起, 以 1 M 硫酸镁(MgSO_4)水溶液为电解质, 即组成水系镁离子混合超级电容器(MHS)。使用电化学工作站(AUTOLAB PGSTA302N)测量 MHS 的 CV、GCD 和 EIS。活性物质的质量用于计算所有工作电流密度。GCD 测试主要是利用恒电流对电化学器件进行充放电, 记录电压随时间的变化, 是表征电化学器件容量的重要测试手段, 可以根据如下公式计算出容量^[50-52]:

$$C_F = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2-1)$$

其中, C_F : 放电容量, 单位为 F g^{-1} ;

I : GCD 测试中的设定电流, 单位为 A (安培);

Δt : GCD 的放电时间, 单位为 s (秒);

m : 电极材料质量, 单位 g。

ΔV : GCD 的测试电压, 单位为 v (伏特)。

由 MHS 的放电曲线图, 可以计算得到比电容, 能量密度($\text{E}/\text{Wh kg}^{-1}$)以及功率密度($\text{P}/\text{W kg}^{-1}$), 计算如下^[53-54]:

$$E = \frac{C_F \times \Delta V^2}{2 \times 3.6} \quad (2-2)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (2-3)$$

其中, C_F : 放电容量, 单位为 F g^{-1} ;

ΔV : GCD 的测试电压, 单位为 v (伏特);

Δt : GCD 的放电时间, 单位为 s (秒)。

为了探究 MHS 电化学反应的控制机理, 其电化学动力学分析基于如下公式^[55-56]:

$$i = av^b \quad (2-4)$$

其中, v 为扫速(单位: mV s^{-1}), i 为电流(单位: A), a , b 均为常数, 当 $b=0.5$ 时, 电化学反应表现为扩散控制; 当 $b=1$ 时, 电化学反应表现为电容控制; 当 $0.5 < b < 1$ 时, 电化学反应表现为扩散和电容共同控制。容量贡献中的扩散和电容贡献比例根据扩散控制和电容控制电流的比例来计算如下^[57-58]:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (2-5)$$

k_1 和 k_2 为拟合常数, 随着扫速 v (mV s^{-1}) 的变化, $k_1 v$ 反应电容控制行为, $k_2 v^{1/2}$ 反应扩散控制行为。

2.3 结果与讨论

2.3.1 形貌表征

用扫描电子显微镜(SEM)观察了不同含量 Fe 掺杂 MnO_2 样品的形貌和微观结构。如图 2-2a 所示, MnO_2 样品具有分散堆叠的纳米棒状结构。这些一维纳米棒具有 50-100 nm 的均匀直径和不同长度。如图 2-3a, b 所示, 引入少量 Fe 后, 样品形貌发生了明显变化。这种变化的特征是不均匀颗粒结构的分散堆叠, 这归因于掺杂 Fe 元素诱导的定向成核效应^[59]。进一步引入 Fe 后, 如图 2-3c, d 所示, 不同大小的颗粒和纳米棒共同堆积在一起。这一观察结果表明, Fe 的引入在材料中诱导产生了一种过渡状态, 介于 MnO_2 的不同相之间。当 Fe 的掺杂摩尔比达到 3/5(Fe/Mn)时, 棒状结构完全消失。如图 2-2e 所示, 样品 MnFe-6 显示出平均直径为 0.5 μm 的纳米微球的均匀堆积。SEM 分析表明, MnFe-6 具有由相互连接的纳米薄片组成的分层纳米结构, 从而形成了相邻薄片之间具有多个空腔的多孔结构。这种结构理论上具有较大的比表面积, 因此与其他样品相比具有更优异的电化学性能^[60]。随着 Fe 含量的增加, 样品(MnFe-8)出现了不规则的团聚(图 2-3e, f)。这种现象归因于过量引入 Fe 导致的结构坍塌。

为了进一步分析其微观结构, 我们使用透射电子显微镜(TEM)观察了 MnO_2 和 MnFe-6 样品。图 2-2b 中分散的纳米棒状结构与 SEM 观察结果一致。有趣的是, 单个纳米棒表面具有清晰可见的晶格条纹, 与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF#44-0141)的(211)晶面对应^[61], 晶格间距为 0.24 nm (图 2-2c, d)。图 2-2f, g 说明纳米球形 MnFe-6 是由三维不规则纳米片组成。图中的明暗区域形成鲜明对比, 表明该结构中存在不同大小的孔隙。这为离子扩散和电子转移提供了有利途径。表面纳米结构的均匀覆盖, 促进了电解质的渗透, 提高了离子的可及性, 从而实现了出色的电化

学性能。图 2-2h 中的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像显示了与 ϵ -MnO₂ (PDF#30-0820)的(100)晶面对应的晶格条纹^[62]。值得注意的是,在 MnFe-6 中观察到的 0.28 nm 的(100)晶面间距值超过了标准卡值(0.242 nm)。这一观察结果表明,适度的 Fe 掺杂可以增加 ϵ -MnO₂ 的层间距,从而促进 Mg^{2+} 在充放电过程中的快速转移。此外,图 2-2i 所示的选区电子衍射(SAED)图显示了 MnFe-6 的高质量单晶性质^[63],衍射环从内到外分别对应于 ϵ -MnO₂ 的(100)、(102)和(110)晶面。能量色散光谱(EDS)图显示, MnFe-6 中的主要元素 Mn 和 O 以及掺杂的 Fe 元素的均匀分布,证实了 Fe 元素的成功掺杂。

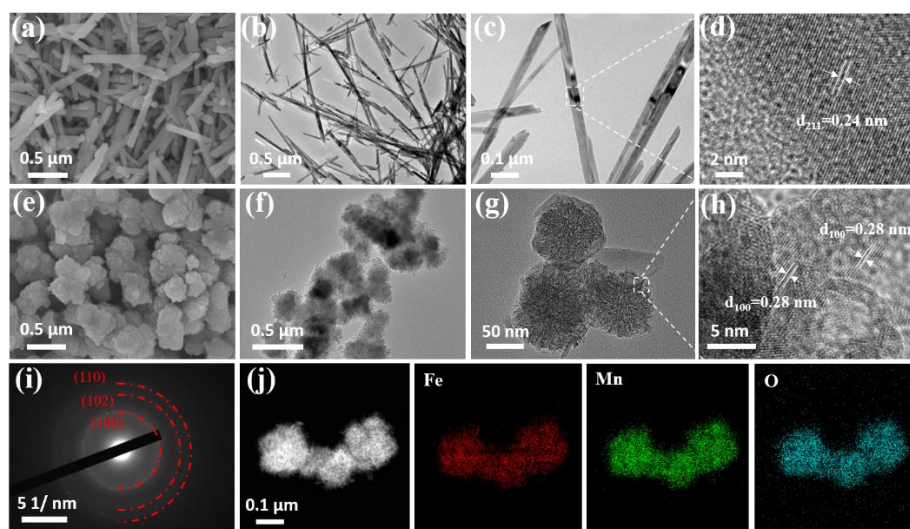


图 2-2 MnO₂ (a-d)和 MnFe-6 (e-o)的形貌分析: (a, e) SEM 电镜照片, (b, f) TEM 照片, (c, g) HRTEM, (d, h)晶格条纹。MnFe-6 的(i) SAED 和(j)元素分布图。

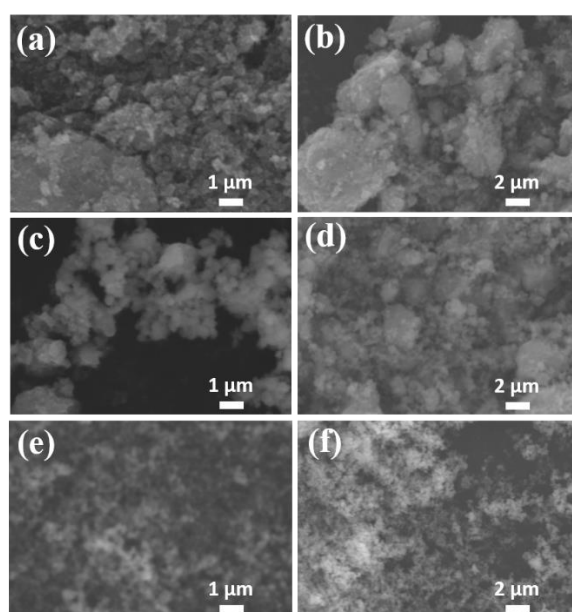


图 2-3 MnFe-2, MnFe-4 and MnFe-8 的电镜照片。

2.3.2 结构表征

如图 2-4a 所示, 通过 X 射线衍射(XRD)分析了 MnO_2 和 MnFe-x ($x=2, 4, 6$ 和 8)的物相结构。经分析, MnO_2 的衍射峰完全对应于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的标准卡片 (PDF#44-0141)。随着 Fe 的掺入, $\alpha\text{-MnO}_2$ 的衍射峰逐渐减弱, 同时出现了 $\epsilon\text{-MnO}_2$ (PDF#30-0820)的衍射峰。 MnFe-2 和 MnFe-4 的 XRD 图谱显示出一种混合相状态, 所有衍射峰分别对应于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\epsilon\text{-MnO}_2$ [64]。在 Fe/Mn 掺杂摩尔比为 3/5 时, MnFe-6 的物相结构从 $\alpha\text{-MnO}_2$ 完全转变为单一的 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 相。这表明 Fe 掺杂导致了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 向 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的转变。此外, 位于 37.1° 的(100)峰有明显的向左偏移, 这说明 Fe 掺杂可拓宽晶格间距。这与 TEM 观察到的结果一致。随着掺杂量的进一步增加, MnFe-8 的衍射峰减弱, 峰宽增加。这表明过量的 Fe 掺杂造成了晶格紊乱或缺陷, 导致结晶度降低和结构坍塌[65]。对 MnO_2 和 MnFe-x 的 XRD 图谱进行比较后发现, Fe 的引入会导致 MnO_2 发生物相转变, 随着 Fe 含量的增加, MnO_2 会从 $\alpha\text{-MnO}_2$ 过渡到 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 。此外, 它还能改变晶格间距, 促进离子的快速扩散。

为了研究 MnO_2 和 MnFe-x 的比表面积和孔径分布, 进行了 N_2 等温吸脱附实验。如图 2-4b 所示, 对 MnO_2 的吸附/解吸曲线进行分析, 发现吸附曲线和解吸曲线之间的积分面积非常小, 属于 IV 型曲线。这表明 MnO_2 存在有限的介孔特征。相比之下, 掺杂 Fe 的样品(MnFe-x)其吸附/解吸曲线都呈现出典型的 II 型和 IV 型曲线, 在 $0.6 < P/P_0 < 1.0$ 之间存在明显的滞后环, 这表明存在少量的大孔和大量的介孔结构[66-67]。图 2-4c 为所有样品的孔径分布曲线, 发现 MnO_2 具有少量的中孔和大孔特征。随着 Fe 的引入, 在 MnFe-2 , 4 和 6 中发现, 除了之前的中孔之外, 还出现了少量微孔。这表明微孔、中孔和大孔结构共存。此外, 随着 Fe 掺杂量的增加, 分层孔隙结构的数量也逐渐增加, 在 MnFe-6 中达到顶峰, 表现出最大的比表面积和中孔比例。然而, 随着掺杂量的进一步增加, 三种类型的孔隙结构都出现了急剧下降。表 2-2 为所有样品的比表面积、孔体积和平均孔径。这些结果表明, Fe 掺杂会导致晶体结构发生变化, 从而在材料内部形成多连互通的分层孔隙结构。这有利于电解质离子的快速扩散, 并提供了更多的离子吸附和反应位点[68]。然而, 过度掺杂可能会导致结构坍塌, 从而失去有利的结构和孔径分布。

使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 MnO_2 和 MnFe-6 样品中的元素组成和价态。通过 XPS 光谱分析,证实了样品中含有 Mn、O 和 C 元素(图 2-4d)。检测到了掺杂元素 Fe 的存在,进一步证实了 Fe 的成功掺杂^[69]。然而,由于掺杂浓度较低,该光谱的峰值相对较弱。图 2-4e 显示了卫星峰以及 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 的两个自旋轨道峰,结合能分别为 718.1 eV、710.3 eV 和 724.1 eV。Fe $2p_{3/2}$ 可拟合为以下两个峰: $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ (710.2 eV)和 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ (712.5 eV)。同样, Fe $2p_{1/2}$ 也可拟合为 $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ (724.1 eV)和 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ (727.5 eV)^[70]。这些结果表明, MnFe-6 中同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。Fe 的价态由+3 价变为+2 价,表明其电子结构发生了重大变化,进一步证实了 Fe 成功地掺入了 MnO_2 晶格中。 Fe^{2+} 的存在是由于 Fe 和 O 之间的键,它可以在体系中产生氧空位,改变元素分布。

图 2-4f 和 2-4g 分别显示了 MnO_2 和 MnFe-6 样品的 Mn 2p 光谱。 MnO_2 的 Mn $2p_{3/2}$ 峰(Mn^{2+} 位于 641.0 eV, Mn^{3+} 位于 642.2 eV, Mn^{4+} 位于 643.5 eV)和 Mn $2p_{1/2}$ 峰(Mn^{2+} 位于 651.8 eV, Mn^{3+} 位于 652.7 eV, Mn^{4+} 位于 654.0 eV)分别位于 641.2 eV 和 652.9 eV。 MnFe-6 的 Mn $2p_{3/2}$ 峰(Mn^{2+} 位于 641.2 eV, Mn^{3+} 位于 642.5 eV, Mn^{4+} 位于 644.1 eV)和 Mn $2p_{1/2}$ (Mn^{2+} 位于 652.1 eV, Mn^{3+} 位于 653.2 eV, Mn^{4+} 位于 654.3 eV)分别位于 641.8 eV 和 653.3 eV^[71-72]。通过拟合发现,掺杂 Fe 会导致 Mn^{2+} 的占比下降(表 2-2)。相反, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的含量分别从 27.1%和 23.8% 增加到 29.9%和 30.5%。Mn 价态的变化是由于 Fe 掺杂引起的。此外, Fe 价态的降低导致出现了新的+2 价态来平衡电荷,这一现象是由于 O 从 Fe-O 晶格中溢出产生了氧空位所致^[73]。图 2-4h 和 2-4i 分别显示了 MnO_2 和 MnFe-6 的 O 1s 光谱。 MnO_2 和 MnFe-6 的 O 1s 光谱显示出相似的组分,包括 Mn-O-Mn(分别位于 528.7 eV 和 529.3 eV)、 O_v (分别位于 530.3 eV 和 530.8 eV)和 H-O-H(位于 532.2 eV)^[74]。为了分析化学键的变化,我们计算了每个拟合峰的占比。如表 2-3 显示,掺杂 Fe 后, Mn-O-Mn 和 H-O-H 的含量有所下降。然而, O_v 的含量从 25.3% 增加到了 31.3%。这证实了 Fe 掺杂诱导的结晶相变导致了大量氧空位的产生。

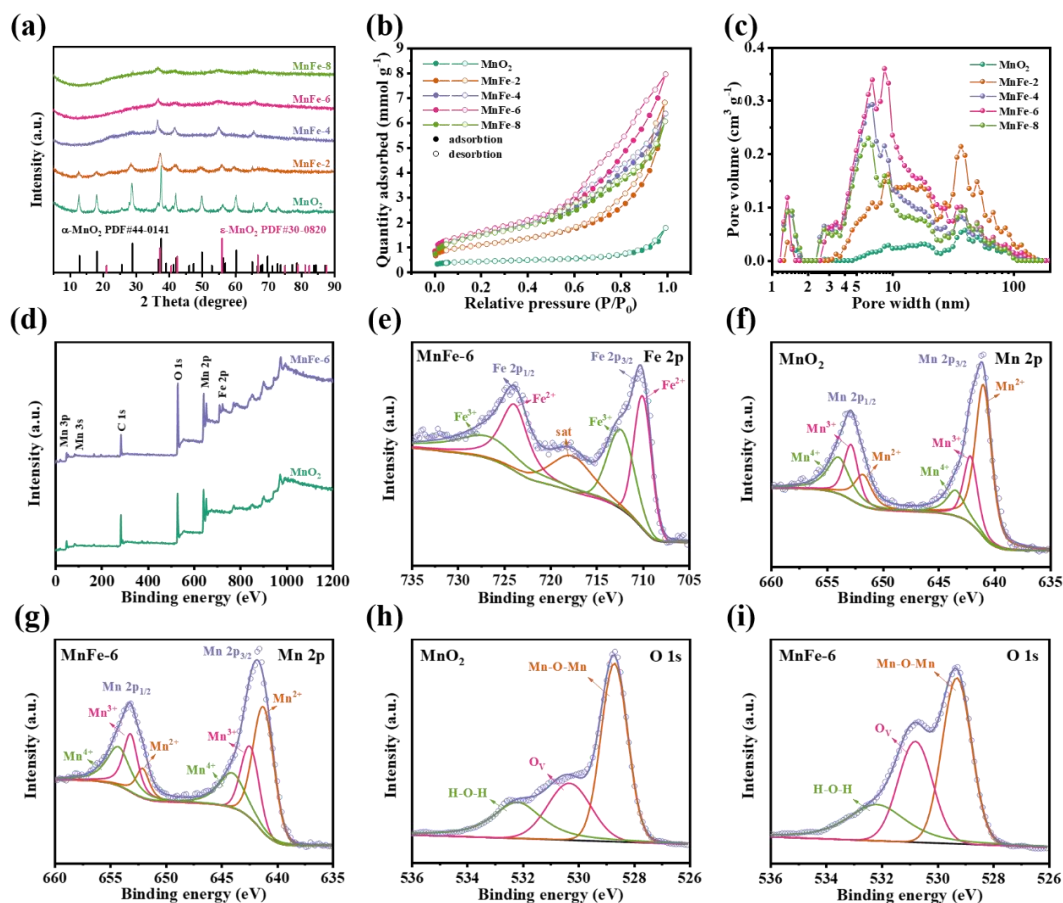


图 2-4 MnO₂ 和 MnFe-x 的(a) XRD 谱图, (b) N₂ 吸附/解吸等温线, (c) 孔径分布图。 (d) MnO₂ 和 MnFe-6 的 XPS 光谱。 (e) MnFe-6 的 Fe 2p XPS 光谱。 MnO₂ 的(f) Mn 2p 和(h) O 1s XPS 光谱。 MnFe-6 的(g) Mn 2p 和(i) O 1s XPS 光谱。

表 2-2 MnO₂ 和 MnFe-x 的比表面积和孔隙参数。

样品	比表面积(m ² g ⁻¹)	孔体积(cm ³ g ⁻¹)	平均孔径(nm)
MnO ₂	32	0.045	5.595
MnFe-2	84	0.205	9.645
MnFe-4	120	0.254	7.836
MnFe-6	130	0.197	6.509
MnFe-8	117	0.176	6.002

表 2-3 基于 XPS 结果的 MnO₂ 和 MnFe-6 的 Mn 和 O 含量(%)。

样品	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn-O-Mn	O _v	H-O-H
MnO ₂	49.1%	27.1%	23.8%	49.6%	25.3%	25.1%
MnFe-6	39.6%	29.9%	30.5%	43.9%	31.3%	24.8%

2.3.3 三电极电化学性能测试与分析

图 2-5a 显示了 MnO_2 和 MnFe-x 在 10 mV s^{-1} 下的 CV 曲线。与 MnO_2 、 MnFe-2 、 MnFe-4 和 MnFe-8 相比， MnFe-6 的 CV 曲线在 -0.2 V 和 0.5 V 处显示出更明显的氧化还原峰。此外，在相同的扫描速率下，与 MnO_2 相比， MnFe-2 、 MnFe-4 和 MnFe-6 的 CV 曲线的积分面积逐渐增大，其中 MnFe-6 的积分面积最大。这种增强可归因于 Fe 掺杂生成的 $\epsilon\text{-MnO}_2$ (MnFe-6)。这种材料具有丰富的氧空位、隧道状结构和较宽的层间距，有利于 Mn^{2+} 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 之间的氧化还原反应的发生，从而产生额外的伪电容贡献。这些特性为离子扩散提供了快速通道，并增加了电极材料与电解质之间的接触面积，从而使 MnFe-6 的比电容显著提高^[75]。在相同的扫描速率和电压下， MnFe-6 显示出更大的电流值，也说明其具有较高的比电容。相反， MnFe-8 的性能降低可归因于 Fe 过量掺杂造成的结构坍塌。

图 2-5b 显示了 MnO_2 和 MnFe-x 在 1 A g^{-1} 的 GCD 曲线。与 MnO_2 、 MnFe-2 、 MnFe-4 和 MnFe-8 相比， MnFe-6 的 GCD 曲线显示出更明显的放电平台和更长的放电时间。这进一步表明，Fe 的引入增强了 MnFe-6 的伪电容贡献和比电容。为了更全面地比较它们的比电容，我们利用 GCD 中的放电时间和比电容方程(2.2.5 中的公式 2-1)计算了 MnO_2 和 MnFe-x 在不同电流密度下的比电容(图 2-5d)。很明显，随着电流密度的增加，由于离子反应缓慢和氧化还原反应不完全，曲线呈现逐渐下降的趋势^[53]。值得注意的是， MnFe-6 的曲线下降速度最慢，优于 MnO_2 、 MnFe-2 、 MnFe-4 和 MnFe-8 ，这表明 MnFe-6 具有优越的速率性能(MnFe-6 : 36.7%，而 MnO_2 : 24.5%、 MnFe-2 : 30.3%、 MnFe-4 : 30.5%和 MnFe-8 : 28.9%)和最高的比电容(在 1 A g^{-1} 时， MnFe-6 : 199.4 F g^{-1} ，而 MnO_2 : 108.8 F g^{-1} 、 MnFe-2 : 164.1 F g^{-1} 、 MnFe-4 : 177.1 F g^{-1} 、 MnFe-8 : 128.8 F g^{-1})。

为了进一步研究这些样品的反应动力学，我们收集了 MnO_2 和 MnFe-x 的奈奎斯特图，如图 2-5c 所示。在图中的高频区域， MnFe-6 的曲线与水平坐标轴的截距最小，表明其接触电阻最低。 MnFe-6 的这一特性可归因于其片状堆叠和具有多重互连的纳米结构，使其与电解质有更好的接触。在低频区域，倾斜的直线代表扩散电阻^[76]。由于 MnFe-6 具有合适的层间距和孔径结构，有利于离子的扩散，因此该直线较陡。高频区域的半圆对应于电荷转移电阻(R_{ct})^[77]。利用图 2-5c 中嵌入的等效电路图对 MnO_2 和 MnFe-x 的奈奎斯特曲线进行了拟合。结果表明，

MnFe-6 因其独特的优势而具有最低的接触电阻($R_s=4.09\ \Omega$, 相对于 MnO_2 : $4.33\ \Omega$, MnFe-2: $5.39\ \Omega$, MnFe-4: $5.05\ \Omega$, MnFe-8: $4.97\ \Omega$)和电荷转移电阻($R_{ct}=4.52\ \Omega$, 相对于 MnO_2 : $8.93\ \Omega$, MnFe-2: $7.86\ \Omega$, MnFe-4: $7.67\ \Omega$, MnFe-8: $4.98\ \Omega$)。总之, MnFe-6 优异的电化学性能和快速的电荷转移动力学主要归功于其多重互连的纳米结构带来的比表面积增加, 宽的层间距和丰富的氧空位, 增加了活性位点, 促进了离子扩散, 从而提高了伪电容贡献。

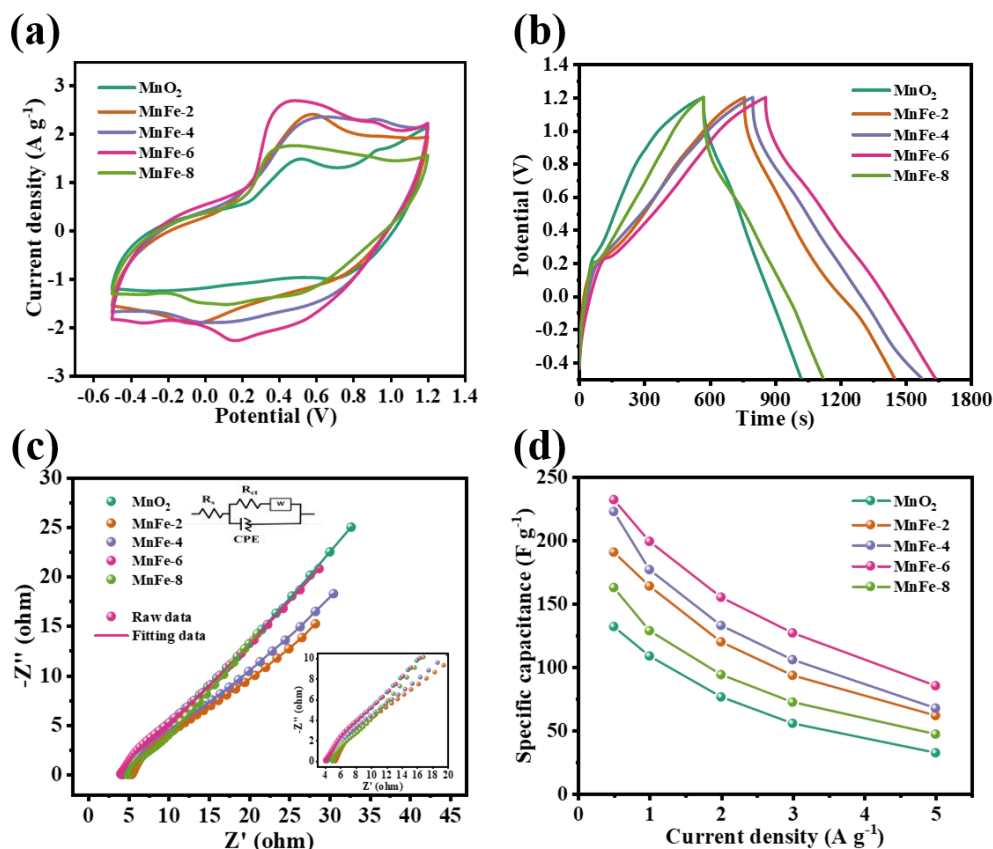


图 2-5 三电极测试下 MnO_2 和 MnFe-x 的对比: (a) $10\ \text{mV s}^{-1}$ 下的 CV 曲线, (b) $1\ \text{A g}^{-1}$ 下的 GCD 曲线, (c) Nyquist 谱图, (d) 比电容。

表 2-4 MnO_2 和 MnFe-x 在不同电流密度下的比电容(单位: F g^{-1})。

Sample	MnO_2	MnFe-2	MnFe-4	MnFe-6	MnFe-8
$0.5\ \text{A g}^{-1}$	132.1	190.9	223.0	232.4	162.9
$1\ \text{A g}^{-1}$	108.8	164.1	177.1	199.4	128.8
$2\ \text{A g}^{-1}$	76.5	120.0	132.9	155.3	94.1
$3\ \text{A g}^{-1}$	55.6	93.5	105.9	127.1	72.3
$5\ \text{A g}^{-1}$	32.4	61.8	67.6	85.3	47.1

图 2-6a 和 2-6b 分别为 MnFe-6 的 CV 和 GCD 曲线。CV 中明显的氧化还原峰和 GCD 中明显的放电平台, 表明了典型的伪电容行为^[78]。将 MnFe-6 与 MnO₂、MnFe-2、MnFe-4 和 MnFe-8 相比较, 我们发现随着 Fe 掺杂量的增加, 它们的 CV 曲线中氧化峰和还原峰的强度都有所提高(附录 1, 图 1)。这进一步证实了元素掺杂在增强材料电化学性能方面的有效性。

为了分析 MnFe-6 在充电和放电过程中的反应动力学, 我们利用 2.2.5 中的公式(2-5)对 $i/v^{1/2}$ 和 $v^{1/2}$ 进行了线性拟合分析^[79]。拟合结果如图 2-6c 和图 2-6d 所示, 发现随着扫描速率的增加, 由电容控制的行为占主导地位。然而, MnO₂ 的拟合结果表明它主要受扩散控制影响。在 10 mV s^{-1} 下, MnFe-6 具有高达 79.5% 的电容贡献(然而 MnO₂: 40.1%), 这表明相对于 MnO₂, MnFe-6 表现出更快的反应动力学。分析表 2-5 可以发现, 随着 Fe 的掺杂, 电容的贡献率也在增加。但是, 结构塌陷阻碍了电化学性能的提升。为了进一步证实电容和扩散行为, 我们应用 2.2.5 中的公式(2-4)进行了拟合分析。图 2-6e 中的数据拟合出的 b 值见图 2-6f。其中 $b_1=0.84$ 和 $b_2=0.86$ 都在 0.5-1.0 的范围内, 且都接近于 1.0, 表明电容控制行为占主导地位。这一结果与前面提到的拟合结果一致。从 MnO₂ 主导的扩散控制行为到 MnFe-6 主导的电容控制行为的转变, 归因于 Fe 掺杂优化了材料的纳米结构。这种优化产生了较大的比表面积, 有利于离子嵌入/脱嵌的层间距以及丰富的氧空位和缺陷, 从而使 MnFe-6 具有卓越的赝电容贡献。

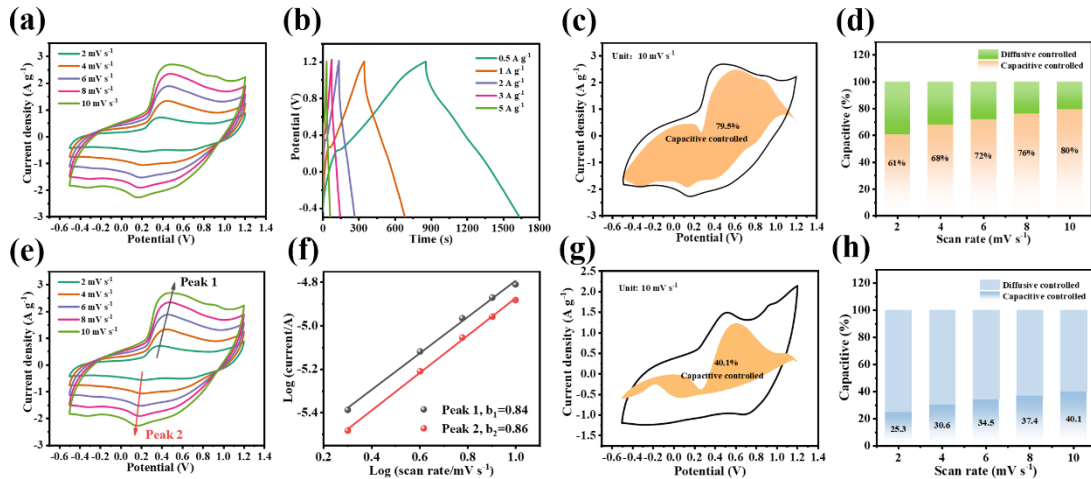


图 2-6 MnFe-6 样品的(a) CV 曲线, (b) GCD 曲线, (c) 在 10 mV s^{-1} 下的 CV 曲线和电容贡献占比, (d) 电容和扩散贡献百分比, (e) CV 曲线, (f) $\log(i)$ 对 $\log(v)$ 曲线。MnO₂ 的(g) 在 10 mV s^{-1} 下的 CV 曲线和电容贡献占比, (h) 电容和扩散贡献百分比。

表 2-5 不同扫描速率下 MnO_2 和 MnFe-x 的电容贡献百分比。(单位: %)

样品	MnO_2	MnFe-2	MnFe-4	MnFe-6	MnFe-8
2 mV s^{-1}	25.3	41.5	46.8	60.7	61.8
4 mV s^{-1}	30.6	48.6	54.3	67.9	69.5
6 mV s^{-1}	34.5	54.7	59.5	71.9	72.3
8 mV s^{-1}	37.4	59.7	64.1	76.1	76.8
10 mV s^{-1}	40.1	64.4	67.7	79.5	80.9

2.3.4 MHS 的电化学性能测试与分析

在 1 M MgSO_4 水系电解液中, 我们构建并评估了具有 AC 负极和 MnFe-6 正极的镁离子混合超级电容器(MHS)的实际应用。如图 2-7a 所示, 我们对工作电压范围进行了研究, 并将其扩大到 2.6 V 。正如公式 $E=1/2CV^2$ 所解释的那样, 这种宽工作电压范围有利于提高能量密度。图 2-7b 和 2-7c 分别显示了不同电压窗口下的 GCD 曲线和比电容。随着电压窗口的扩大, 比电容逐渐增加, 在 1 A g^{-1} 和 2.6 V 工作电压下, 电容达到 165.1 F g^{-1} 。如附录 1 中的图 2 所示, 根据电荷平衡得到, AC 与 MnFe-6 的质量比为 $2.6:1$ 。AC 的 CV 曲线接近矩形, GCD 曲线在 $-1-0 \text{ V}$ 时呈等腰三角形, 表明了典型的双电层电容特性^[80]。此外, EIS 证实了 AC 对离子的快速吸附/解吸, 进一步证明了其作为负极材料的适用性。

图 2-7d 和 2-7e 显示了 AC// MnFe-6 的 CV 和 GCD 曲线, CV 中的氧化还原峰和 GCD 中的高放电平台表明双电层和赝电容机制并存。如图 2-7f 所示, 为不同电流密度下的比电容。很明显, AC// MnFe-6 在 1 A g^{-1} 时具有 171.2 F g^{-1} 的高比电容。为了进一步评估 MHS 的应用潜力, 我们计算了其能量密度和功率密度。AC// MnFe-6 显示出 160.7 Wh kg^{-1} 的超高能量密度和 1299.8 W kg^{-1} 的功率密度。此外, AC// MnFe-6 还表现出卓越的循环稳定性, 在 10 A g^{-1} 下循环 60,000 次后, 其仍然具有高达 96.5% 的电容保留率。该材料的高比电容、能量密度和循环稳定性可归因于掺杂 Fe 后物相结构和电子结构的变化, 导致形成了具有宽层间距和大量氧空位的 MnFe-6 。因此, 不同价态的锰离子之间更容易发生氧化还原反应, 从而增加了赝电容。此外, Fe 的引入所产生的隧道状结构也有利于材料在充放电过程中的结构稳定。

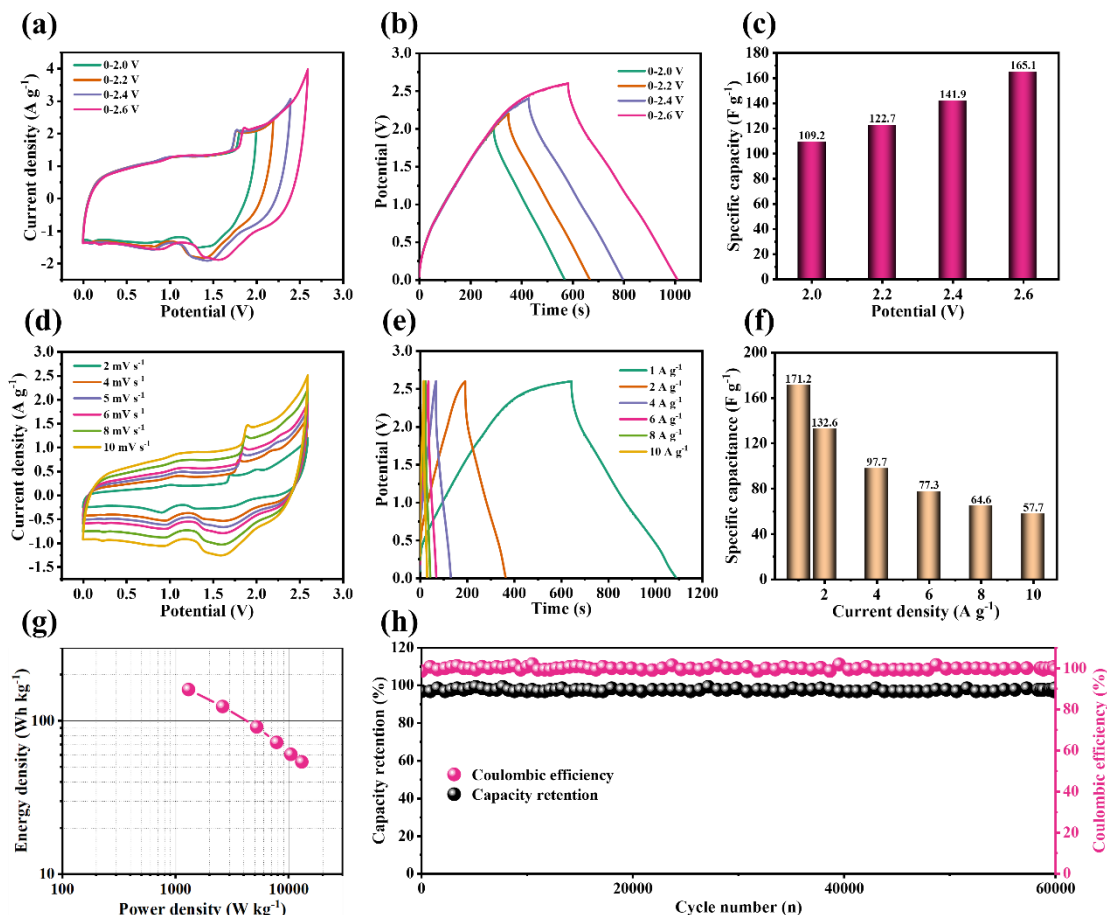


图 2-7 基于 MnFe-6//AC 的 MHS 电化学性能分析: 不同电压窗口下的(a) CV 曲线, (b) GCD 曲线, (c)比电容。(d) 在 2-10 mV s^{-1} 下的 CV 曲线, (e) 在 1.0-10 A g^{-1} 下的 GCD 曲线, (f) 不同电流密度下的比电容, (g) 拉贡图, (h) 在 10 A g^{-1} 下的循环。

2.3.5 Mg^{2+} 在 MnFe-6 中的存储机制分析

此外,通过准原位 XRD 和准原位 XPS 的测试来研究不同电位下充放电过程中 MnFe-6 电极的结构和价态演变。如图 2-8b 所示,准原位 XRD 分析得知,在充电和放电过程中, $\epsilon\text{-MnO}_2$ (JCPDS#24-0734) 的特征衍射峰分别对应于(100)、(101)、(102)和(110)晶面,峰位没有发生任何变化。这表明,在 Mg^{2+} 的嵌入和脱出过程中, MnFe-6 的结构稳定性以及赝电容存储过程(其中,衍射峰的小角度偏移归因于制备样品的宽层间距)^[81]。如图 2-8c 所示,通过对 Fe 2p 的准原位 XPS 进行分析,发现其峰占比在充放电过程中没有明显变化(表 2-6)。这表明 Fe 的掺杂只影响了形貌和晶体结构,并没有参与氧化还原反应以提供容量。Mn 2p 的准原位 XPS (图 2-8d)显示,在充电过程中, Mn^{2+} 的拟合峰面积占比逐渐减小。在初始、0.5 和 1.2 V 电压下的拟合峰面积比分别为 39.6%、31.2%和 11.3%。而 Mn^{3+}

的峰面积比则从 29.9%(初始电位)增加到 51.6%(1.2 V), Mn^{4+} 的峰面积比也出现了相应的增加。结果表明, Mn^{2+} 在充电过程中发生氧化反应, 转化为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 。在放电过程中, Mn^{2+} 的拟合峰占比从 11.3% 增加到了 33.4%, 而 Mn^{3+} 则从 51.6% 减少到 34.5%。此外, 随着电极电位的降低, Mn^{4+} 的拟合峰面积也在减小。这表明 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 还原成了 Mn^{2+} , 进一步表明在 Mg^{2+} 的电化学储存过程中发生了高度可逆的充放电反应(如图 2-8 中的公式 1)。在分析 O 1s 的准原位 XPS 时发现, 在充电和放电过程中, Ov 的峰面积也出现相应地减小和增大。这表明氧空位的变化平衡了材料体系内的电荷(参见图 2-8 中的公式 2)。总的来说, 在充电和放电过程中, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例都恢复到了初始值, 这表明 MnFe-6 具有很高的可逆性和结构稳定性^[82]。

如图 2-8f 所示, 根据电化学动力学和准原位 XRD 与 XPS 分析, 阐述了 Mg^{2+} 在 MnFe-6 中的电化学存储机制。MnFe-6 的电化学反应过程涉及 Mg^{2+} 在其隧道结构中的嵌入和脱出。此外, 在充电和放电过程中, Mn^{2+} 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 之间存在表面赝电容反应。值得注意的是, 没有发生相变。MnFe-6 卓越的循环寿命和电容保留率可归因于其良好的结构稳定性。

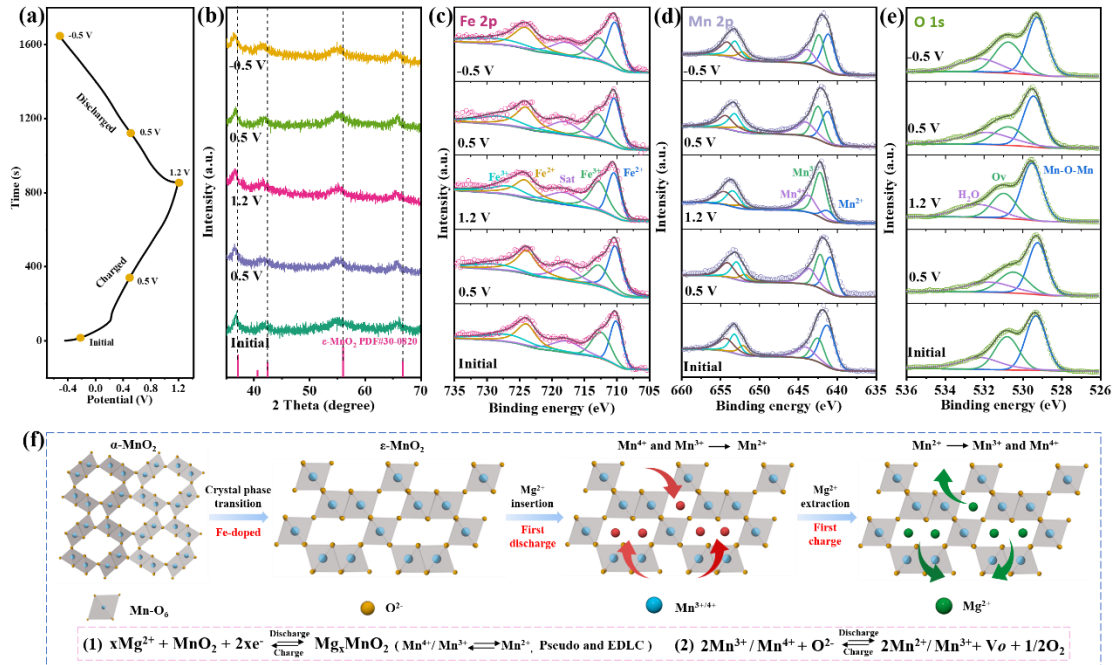


图 2-8 MnFe-6 正极的电化学储能机制: (a) GCD 曲线, (b) 准原位 XRD, (c, d 和 e) Fe 2p, Mn 2p 和 O 1s 的准原位 XPS, (f) Mg^{2+} 在 MnFe-6 中的存储机制示意图。

表 2-6 基于准原位 XPS 得到 Fe, Mn 和 O 元素的占比(单位: %).

样品	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Sat	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn-O-Mn	O _v	H-O-H
-0.5 V	47.8	35.3	16.9	33.4	34.5	32.1	46.5	31.5	22.0
0.5 V	45.7	38.2	16.1	28.1	36.9	35.0	48.1	27.0	24.9
1.2 V	41.1	41.4	17.5	11.3	51.6	37.1	51.6	25.4	23.0
0.5 V	52.4	30.8	16.8	31.2	35.4	33.4	48.0	27.8	24.2
Initial	44	39.8	16.2	39.6	29.9	30.5	43.9	31.3	24.8

2.4 本章小结

综上所述,本章采用掺杂工程对 MnO₂ 的形貌和结构进行调控,从而提高了其存储容量。优化后的 MnFe-6 具有隧道状结构、较宽的层间距和丰富的氧空位,有利于电解质离子的快速扩散和氧化还原反应的发生,可实现 Mg²⁺ 的高效存储。因此,ε 相的 MnFe-6 在三电极体系中表现出了优异的电化学性能(在 1 A g⁻¹ 下,具有 199.4 F g⁻¹ 高比电容)。此外,准原位 XRD 和 XPS 分析表明,出色的电化学性能归因于 Mn²⁺ 和 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 之间的氧化还原反应,以及材料体系内氧空位的电荷平衡所产生的赝电容贡献。更重要的是,基于 MnFe-6 正极的 MHS,在 1 A g⁻¹ 下可具有 171.2 F g⁻¹ 的高比电容,在 1299.8 W kg⁻¹ 的功率密度下具有 160.7 Wh kg⁻¹ 的高能量密度,以及出色的循环稳定性,在 10 A g⁻¹ 下循环 60,000 次后仍具有 96.5% 的电容保留率。因此,本章提出的这一策略为开发安全和高性能的 MHS 正极材料提供了一种启发性的方法。

第3章 基于 K^+ 嵌入 birnessite 型 MnO_2 和空心桑葚状碳复合物正极的水系镁离子混合超级电容器性能研究

3.1 引言

随着现代技术和智能设备对能源需求的不断增加,可再生能源的存储和传输已成为迫切需要解决的问题^[83-86]。目前,可充电电池(锂/钠离子电池等)和超级电容器是最有应用前景的储能设备^[87-88]。其中,水系混合超级电容器(AHSCs)结合了基于快速离子吸附/解吸的电容型电极和基于可逆氧化还原反应的电池型电极的优点,在储能领域中显示出更高的能量密度和应用潜力^[89]。特别是在水系镁离子混合超级电容器(MHS)中,由于二价 Mg^{2+} 可以在插入和脱出过程中为电极材料提供两个电子,使 MHS 具有显著优势。考虑到 MHS 的结构,稳定的 AC 负极材料的可逆离子吸附/解吸理论上具有优良的循环寿命。因此,为了实现理想的 Mg^{2+} 存储,设计合理的正极材料以匹配 AC 负极是至关重要的^[90]。

近年来,锰氧化物因其理论容量大,循环寿命长和成本低等优点而成为镁离子存储领域的研究热点。然而,它们的固有性质和低电导率导致结构不稳定和反应动力学缓慢,阻碍了电化学性能的进一步提高^[91]。据文献报道,为了提高锰氧化物的电化学性能,已经开发了各种策略,包括离子预嵌入和异质结构的构建等。例如, Han 等人以制备的掺 K^+ 的 akhtenskite 型 $K-MnO_2$ 为正极,构建的 MHS 在功率密度为 1956.8 W kg^{-1} 时达到了 262.3 W kg^{-1} 的高能量密度和 91.5% 的容量保持率^[23]。Xu 等人设计了 K^+ 嵌入型 MnO_2 作为水系 MHS 正极,在功率密度为 360 W kg^{-1} 时具有 85.2 Wh kg^{-1} 的最大能量密度,在循环 20,000 次后具有 96.7% 的电容保留率^[36]。上述研究表明,在锰氧化物中插入 K^+ 策略可以在反应过程中保持其可逆的晶体相变,并实现层间距的扩大,以增强 Mg^{2+} 的存储。然而,由于反应过程中的结构不稳定,导致反应动力学缓慢和结构崩塌,使得速率性能的提高受到限制。因此, Lu 等人通过构建异质结构来制备 $Mn_2O_3@K-MnO_2$ 复合纳米纤维,以提高其导电性和循环稳定性。因此,阳离子插入和重组策略在提高锰氧化物的循环稳定性和电化学储能方面是有效的^[92-94]。K-birnessite- MnO_2 ($\delta-MnO_2$ 中的一

种)具有层状结构, 由于层间具有丰富的晶格水和 K^+ , 具有良好的层间空间。因此, 其理论上应具有优异的镁离子储能性能。

本章节构建了 K^+ 嵌入 birnessite 型 MnO_2 和静电纺丝桑葚状碳(HMC)复合物作为 MHS 正极, 其具有良好的电化学性能。HMC 为电化学吸附/解吸反应提供了三维导电网络和更多的活性位点, 提高了复合材料的比电容和快速电子转移。此外, 在 HMC 表面覆盖的 K-brinssite- MnO_2 , 扩大了活性材料与电解质之间的界面接触面积, 可以缓解反应过程中的体积变化, 缩短离子扩散路径, 提高速率性能。基于 K- MnO_2 /HMC 正极的 MHS 在 $1 A g^{-1}$ 下具有 $124 F g^{-1}$ 的优异比电容, 在 $505 W kg^{-1}$ 功率密度下具有 $111.1 Wh kg^{-1}$ 的卓越能量密度。此外, 基于 K- MnO_2 /HMC 的 MHS 还具有 22.1% 的出色倍率性能(HMC 和 K- MnO_2 仅分别为 20.5% 和 9.1)和优异的循环稳定性(在 $10 A g^{-1}$ 下循环 5000 次后的电容保留率高达 97.3%)。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

表 3-1 实验试剂名称及生产厂家。

试剂名称		生产厂家
聚丙烯腈	The polyacrylonitrile (PAN, Mw = 150000)	西格玛-奥尔德里奇(上海)贸易有限公司
二氧化硅	SiO_2	瑞江纳米材料科技有限公司
浓盐酸	Concentrated hydrochloric acid (HCl)	上海振奇化学试剂有限公司
氟化锂	Lithium fluoride (LiF)	阿拉丁上海有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	N, N-dimethylformamide (DMF, AR)	阿拉丁化学试剂有限公司
高锰酸钾	$KMnO_4$	国药化学试剂有限公司
聚偏二氟乙烯	polyvinylidene fluoride (PVDF)	阿拉丁化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	麦克林化学试剂有限公司
去离子水	Deionized water (DI)	自制

3.2.2 空心桑葚状碳(HMC)的制备

以聚丙烯腈(PAN)和二氧化硅(SiO_2)纳米球为前驱体,采用静电纺丝法制备了均匀度高、粒径可控的桑葚状碳纳米纤维(HMC)。通常,将 0.8 g 的 PAN 加入到 3 mL 的 DMF 中,在 75 °C 下搅拌过夜,得到均匀的溶液。然后将 0.8 g SiO_2 纳米球超声分散在溶液中,形成纺丝溶液前驱体。在 10 kV 电压下,以 1 mL h⁻¹ 的速率连续注入溶液,同时在集流器和不锈钢针之间保持 15 cm 的固定距离,通过静电纺丝制备 SiO_2 @PAN 纤维。得到的 SiO_2 @PAN 纤维在 60 °C 下干燥过夜以去除挥发性溶剂。然后,在氮气气氛下 900 °C (升温速度为 5 °C min⁻¹)碳化 2 h。随后,将样品浸入氟化锂(LiF)和盐酸(HCl)的混合物中保持 12 小时,以蚀刻二氧化硅,蚀刻结束用去离子水洗涤,然后在真空下干燥。所得产品即为 HMC。

3.2.3 K^+ 嵌入 MnO_2 /空心桑葚状碳复合物(K- MnO_2 /HMC)的制备

通过还原 KMnO_4 在 HMC 上原位生长 K- MnO_2 片层。通常,在去离子水中加入 10 mL KMnO_4 溶液(80mM)和 10 mg 分散的 HMC。然后再加入 0.5 mL H_2SO_4 ,在 80 °C 下搅拌 1h,开始还原 KMnO_4 的反应。反应结束后,洗涤后的沉淀物在 60 °C 的烘箱中干燥,得到产物即为 K- MnO_2 /HMC。最终,通过水热法合成了 K- MnO_2 /HMC,从而使 K- MnO_2 在碳材料表面均匀生长。用相同的方法制备了 K- MnO_2 ,但不加 HMC。

3.2.4 材料表征

样品的表征测试详见 2.2.4。

3.2.5 电化学测试

测试电极的制作、性能测试和动力学分析等,详见 2.2.5。

3.3 结果与讨论

3.3.1 形貌表征

通过碳化和硬模板去除制备了分层中空多孔 HMC(图 3-2a、b)。透射电子显微镜(TEM)图像也证实了 HMC 的中空结构,如图 3-2e、f 所示。通过还原 KMnO_4 原位生长合成 K- MnO_2 /HMC。用扫描电镜(SEM)观察了 K- MnO_2 /HMC 的形貌和结构特征。如图 3-1b、c 所示,HMC 表面均匀覆盖着 K- MnO_2 纳米片,这表明两种组分通过化学反应有效结合。由于 K- MnO_2 的尺寸较小,因此可以通过 TEM 观察和分析其形貌、结构和孔径结构(图 3-1d、e)。此外,通过相同的方法制备的

单个 K-MnO_2 在没有 HMC 的情况下表现出团聚现象(图 3-2c, d 和 g, h)。K- MnO_2 /HMC 的 HRTEM 图像显示出明显的晶格条纹, 如图 3-1f 所示, 晶面间距为 0.35 nm、0.24 nm 和 0.22 nm, 分别对应于 K- MnO_2 (JCPDS42-1317)的(002)、(110)和(201)晶面^[95]。

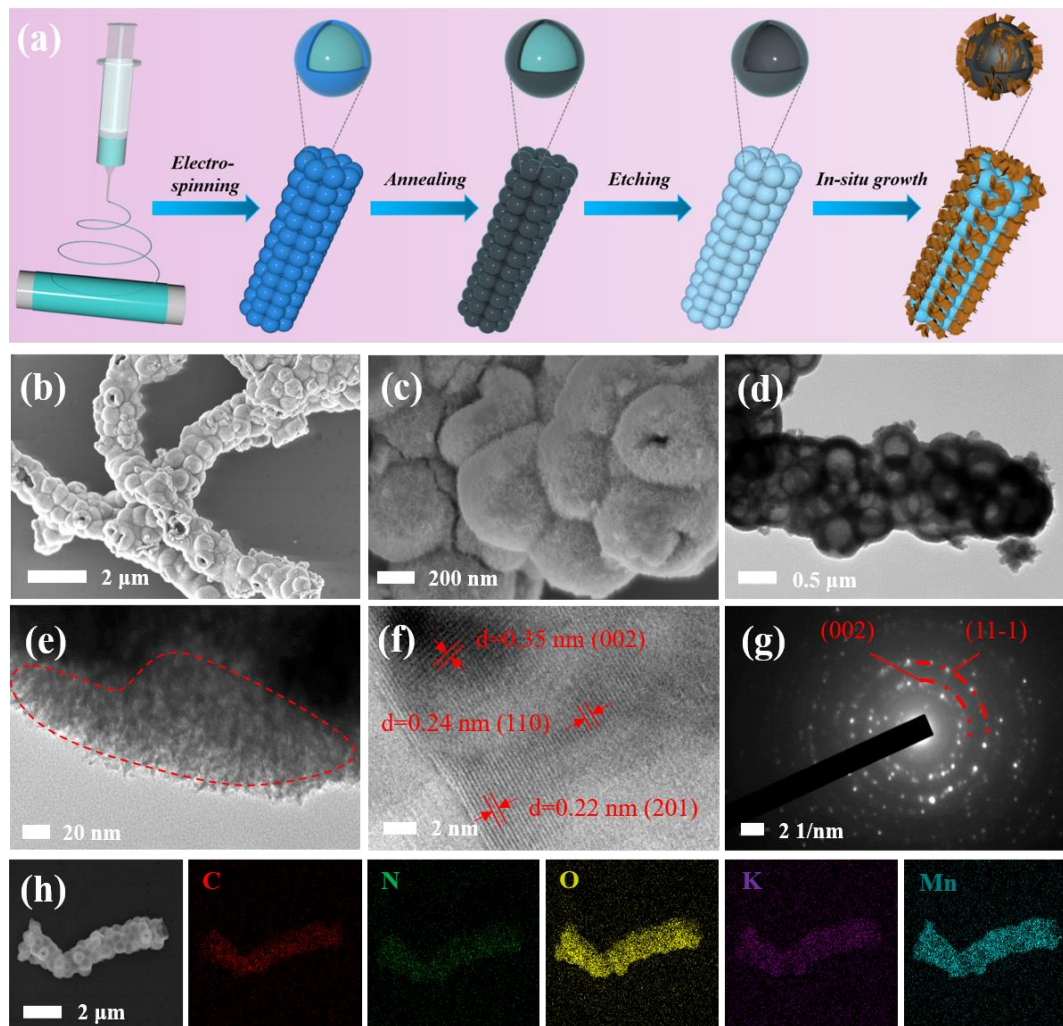


图 3-1 K- MnO_2 /HMC 的(a)合成过程示意图, (b、c) SEM 图像, (d、e) TEM 图像, (f) HRTEM 图像, (g)相应的 SAED 图像, (h) C、N、O、K、Mn 元素的 SEM-EDS 图谱。

此外, HRTEM 清楚地表明, 其纳米薄片是具有 δ 相层状结构的 k-birnessite- MnO_2 , 这种结构有利于 Mg^{2+} 的插入/脱出。此外, K- MnO_2 /HMC 界面的选择区域电子衍射(SAED)图显示出典型的(002)和(111)面衍射环, 表明存在多晶 K-birnessite- MnO_2 , 如图 3-1g 所示。图 3-1h 中 K- MnO_2 /HMC 的 EDS 元素映射图显示, HMC 中的 C、N 元素主要集中在内核区域, 而 K- MnO_2 中的 Mn、O 和 K 元素均匀分布在壳体内, 为明显的核-壳结构。特别是 K^+ 嵌入到 K- MnO_2 的晶格中, 稳定了多晶结构, 提高了其结构稳定性^[96]。此外, K- MnO_2 /HMC 的电

导率为 $2.22 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ (HMC 为 2.58 S m^{-1} , K-MnO₂ 为 $8.56 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$), 这说明 HMC 提高了复合材料电导率, 为离子扩散和电荷输运创造了有利条件。因此, K-MnO₂/HMC 理论上具有出色的比电容和良好的循环稳定性。

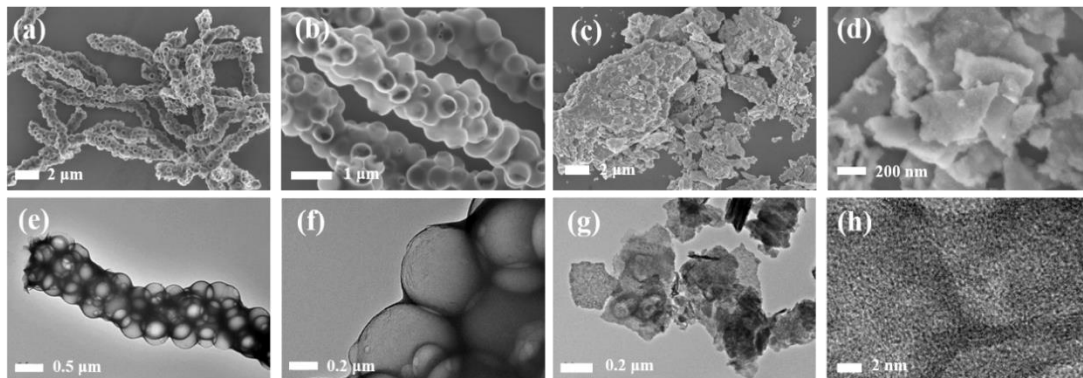


图 3-2 (a, b) HMC 和(c, d) K-MnO₂ 的 SEM 图, (e, f) HMC 和(g, h) K-MnO₂ 的 TEM 图。

3.3.2 结构表征

通过 XRD 分析了 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 样品的晶体结构(图 3-3a)。HMC 样品的 XRD 谱图在 26° 和 43° 附近有两个特征峰, 对应于石墨碳的 (002) 和 (101) 晶面。对于 K-MnO₂/HMC 复合物, 特征峰分别位于 12.6° , 25.3° , 37.3° 和 65.5° , 分别对应于 K-birnessite-MnO₂ (JCPDS 42-1317) 的 (001), (002), (11-1) 和 (31-2) 晶面^[95]。这一观察结果与 TEM 表征一致。K-birnessite-MnO₂ 的出现, 是由于合成过程中 K^+ 浓度高于 H^+ 。其中过量的 K^+ 会破坏 α -K-MnO₂ 和 β -K-MnO₂ 的结构^[97], 从而使 K-MnO₂ 纳米片通过静电力和 K^+ 连接在一起, 形成层状结构, 即得到 K-birnessite-MnO₂。图 3-3b 为 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 的拉曼光谱。对于 HMC 而言, 与无序碳和石墨碳相对应的两个拉曼光谱分别出现在 1363 cm^{-1} (D 带) 和 1600 cm^{-1} (G 带) 处^[98]。理论上, 在 K-MnO₂/HMC 中, D 带和 G 带也应该出现在同一位置, 但由于 HMC 表面过多的 K-MnO₂ 包裹掩盖了 HMC 峰的出现。约 640 cm^{-1} 处出现的波段对应于 Ag 模式。该模式是由 MnO₆ 八面体的呼吸振动引起的, 表明 K-MnO₂/HMC 的核壳结构^[99]。

进一步研究发现, 样品的氮气吸附/脱附曲线呈现典型的 I 型和 IV 型曲线(图 3-3c), 表明其为微孔和介孔共存结构^[100]。相对压力范围在 0.4~1.0 之间的滞后回线反映了断裂孔隙的介孔特征。表面 K-MnO₂ 纳米片的生长导致了一些孔隙结构的阻塞。因此, 大多数介孔和大孔转变成更小的介孔结构。 K^+ 的插入和 HMC 的

复合增加了 K-MnO₂/HMC 的比表面积。从而加速了 K-MnO₂/HMC 中电解质离子的转移, 提供了更多的活性位点以提高比电容。图 3-3d 为 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 的孔径分布曲线。HMC 和 K-MnO₂ 在结合前均表现出由中孔和大孔组成的分层孔隙结构。然而, 结合后由于 K-MnO₂ 纳米片的覆盖, K-MnO₂/HMC 表现出特殊的微介孔结构, 这是由于介孔和大孔隙的堵塞所致。这一观察结果与前面的 N₂ 吸附/解吸曲线一致。此外, 负载 K-MnO₂ 纳米片后, 材料的孔隙体积和平均孔径的减小也说明了同样的问题(表 3-2)。重要的是, 介孔的存在为离子的转移提供了可行的途径, 缓解了化学反应中的体积膨胀, 有助于提高循环过程中的速率性能和稳定性。

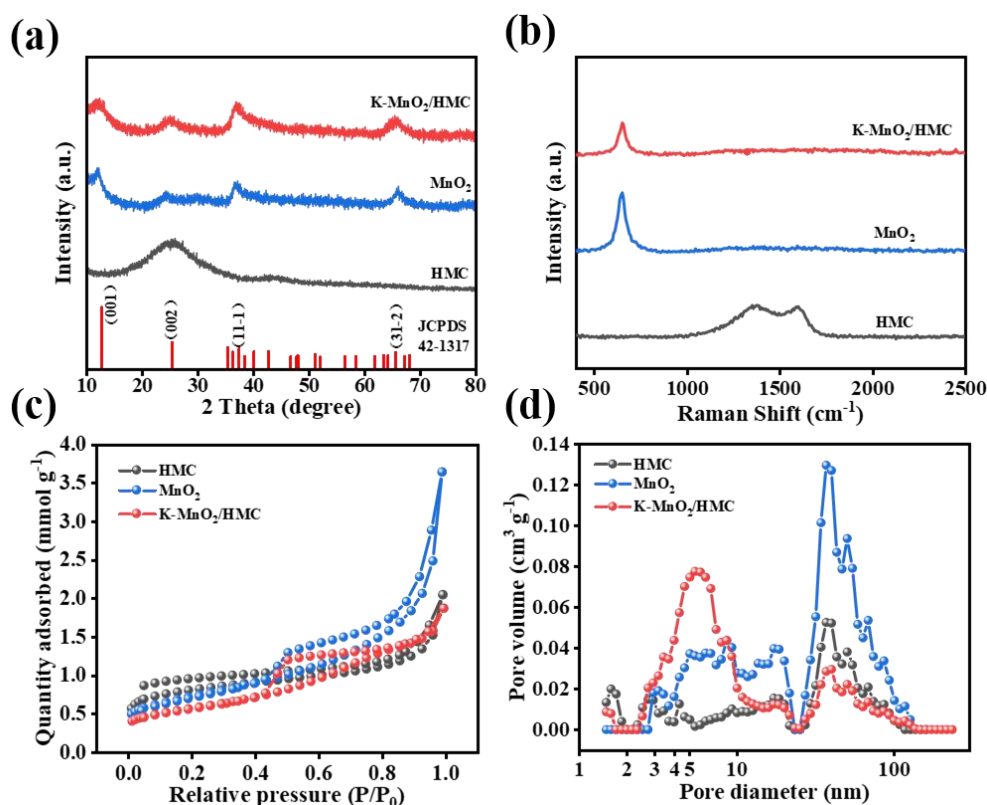


图 3-3 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 的(a) XRD 谱图, (b)拉曼谱图, (c) N₂ 等温吸脱附曲线, (d)孔径分布曲线。

表 3-2 制备的 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 的 BET 参数。

样品	比表面积(cm ³ g ⁻¹)	孔体积(cm ³ g ⁻¹)	平均孔径(nm)
HMC	43.3	0.055	5.073
K-MnO ₂	56.1	0.095	6.811
K-MnO ₂ /HMC	57.8	0.057	3.967

如图 3-4 所示,利用 X 射线光电子能谱(XPS)进一步研究了 K-MnO₂/HMC 的化学性质和价态。通过分析图 3-4a 中的 C 1s, N 1s, O 1s, K 2p 和 Mn 2p 峰,可以确定 K-MnO₂/HMC 的表面化学性质。Mn、O 和 K 元素来自 K-MnO₂,而 C 和 N 元素来自 HMC。虽然 K-MnO₂/HMC 中含有 K,但由于 K 含量较低,其峰值并不明显。这证实了制备的 K-MnO₂/HMC 中存在 K⁺,从而进一步确定了制备的 MnO₂ 为 K-birnessite-MnO₂,这与上述 TEM 和 XRD 分析相一致。对 Mn 2p 光谱的分析旨在了解 Mn 的不同价态(图 3-4b)。Mn 2p 光谱在 642.1 eV 和 653.8 eV 处显示出两个明显的峰,分别对应于 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 自旋轨道^[101-102]。这两个峰之间的分离度为 11.7 eV,对应于标准的 MnO₂ 相,表明同时存在 Mn⁴⁺和 Mn³⁺氧化态。这些可根据其结合能区分为 Mn⁴⁺(2p_{1/2} 654.5 eV, 2p_{3/2} 643.7 eV)和 Mn³⁺(2p_{1/2} 653.3 eV, 2p_{3/2} 642.1 eV)。通过拟合 K 2p 光谱,进一步分析了 K 的元素分布(图 3-4c)。K 2p 光谱显示在结合能 292.6 eV 和 295.5 eV 处有两个峰,分别对应于 K 2p_{3/2} 和 K 2p_{1/2}^[103]。这一观察结果与上述 XRD、TEM 和 XPS 的观测结果相吻合,证实了制备的样品为 K-birnessite-MnO₂。

在 284.7 eV、285.4 eV 和 287.2 eV 处出现的 C 1s 光谱分别对应于 C-C, C-N 和 C-O(图 3-4e)^[104]。在 N 1s 光谱中(图 3-4f),N 峰出现在结合能为 397.7 eV, 399.6 eV 和 403.8 eV 处,依次对应为吡啶氮、吡咯氮和石墨氮^[105]。在 O 1s 光谱中,529.1 eV, 529.8 eV, 531.0 eV 和 532.2 eV 处的峰分别对应于 Mn-O、Mn-O-C、O-C=O 和 C-O(图 3-4d)。Mn-O-C 键为 K-MnO₂ 和 HMC 之间的化学连接键。此外,C 1s 和 N 1s 元素的出现归因于 HMC,而 Mn 2p, O 1s 和 K 2p 元素的出现则归因于层状结构的 K-birnessite-MnO₂。为了进一步分析化学键的作用,结合图 3-4g, h 计算了各 Mn 2p 和 O 1s 峰的面积百分比(表 3-3)。结果发现,K-MnO₂/HMC 中 Mn³⁺和 Mn⁴⁺的比例接近 1。这种混合价态(Mn³⁺和 Mn⁴⁺)有利于提高导电性,并促进充放电过程中的快速电荷转移。此外,Mn-O-C 键的存在不仅确保了 K-MnO₂ 与 HMC 表面的牢固附着,还提供了大量的活性位点。简而言之,K-MnO₂ 在 HMC 上的高度均匀分布造就了一种具有出色导电性和高比电容的电极材料。

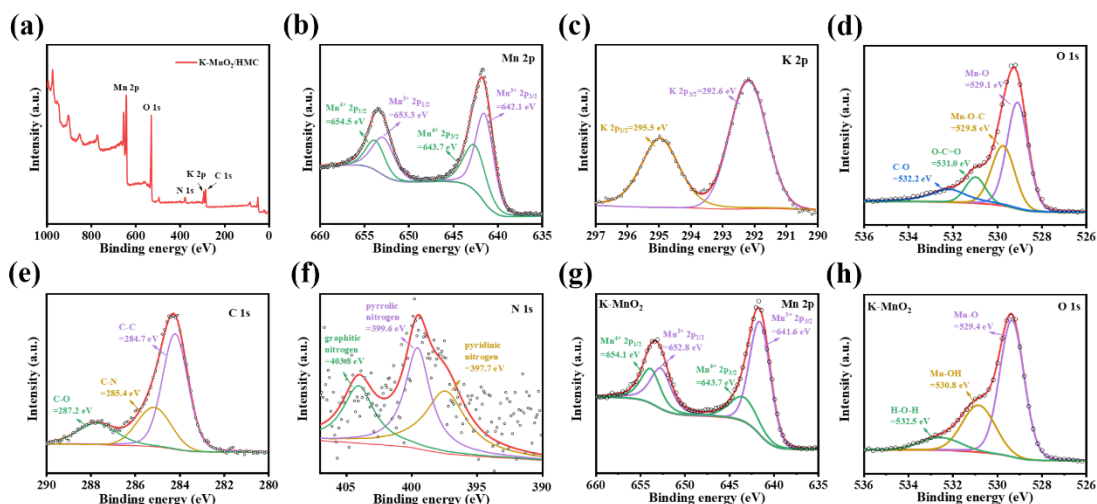


图 3-4 (a) K-MnO₂/HMC 复合材料的(a) XPS 图谱, (b) Mn 2p, (c) K 2p, (d) O 1s, (e) C 1s 和(f) N 1s 高分辨率 XPS 光谱。K-MnO₂ 的(g) Mn 2p, (h) O 1s 高分辨率 XPS 光谱。

表 3-3 基于 XPS 结果的 K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 中 Mn 和 O 的含量(%)。

样品	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn-O	Mn-O-C
K-MnO ₂	68.0%	32.0%	65.1%	-
K-MnO ₂ /HMC	53.4%	46.6%	47.2%	32.6%

3.3.3 三电极电化学性能测试与分析

在 1 M MgSO₄ 水系电解液中, 采用典型的三电极法测试了所有试样的电化学性能。如图 3-5a 所示, 为 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 在 10 mV s⁻¹ 下的 CV 曲线。HMC 的 CV 曲线显示了一种基于离子吸附/解吸的双电层储能机制。与 HMC 和 K-MnO₂ 相比, K-MnO₂/HMC 显示出更强的氧化还原峰, 证实了其典型的法拉第行为^[106]。氧化还原峰主要来自于 Mg²⁺ 插入/脱出过程中不同价态 Mn 离子之间的转换。K-MnO₂/HMC 较强的氧化还原峰反映了其充放电过程中的储存机制, 与 K-MnO₂ 相比, 这种行为保持一致。重要的是, 如 XPS 所述, HMC 的加入改善了电荷转移动力学和活性氧化还原储存位点^[107]。随着扫描速率的增加, CV 曲线的形状保持不变(图 3-5d 和附录 2), 表明 Mg²⁺ 的可逆插入/脱出性能极佳。高电位和低电位的氧化还原峰表明反应过程以表面反应为主, 并非所有的 Mg²⁺ 都能跟随电子转移。

如图 3-5f 所示, 我们进一步研究了 K-MnO₂/HMC 在水系 MgSO₄ 电解质中的储能原理及电容和扩散贡献占比。在不同扫速下, 扩散控制和电容控制的比例用 2.2.5 节中的公式(2-5)计算得出。结果表明, 电容控制贡献占主导地位, 并且

随着扫描速率的增加而增加。与 K-MnO_2 相比, $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 的电容贡献率更高,在 10 mV s^{-1} 时高达 82.5%,而 K-MnO_2 在相同条件下的电容贡献率仅为 72.1%。这表明复合后的比电容更大,动力学过程更快。 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 表面的高比例赝电容贡献率和 HMC 作为基底的导电网络结构增强了表面反应动力学和电子转移速率,使其具有 22.1% 的优异速率性能(然而, K-MnO_2 的速率性能仅有 9.1%)。这种提高也改善了复合材料在高电流密度下的电化学性能。在不同扫描速率下,与 K-MnO_2 (2 mV s^{-1} 、 4 mV s^{-1} 、 6 mV s^{-1} 、 8 mV s^{-1} 、 10 mV s^{-1} ; 53.4%、57.5%、61.8%、66.8%、72.1%)相比, $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ (2 mV s^{-1} 、 4 mV s^{-1} 、 6 mV s^{-1} 、 8 mV s^{-1} 、 10 mV s^{-1} ; 67.7%、68.4%、70.8%、76.7%、82.5%)的电容贡献比更高。

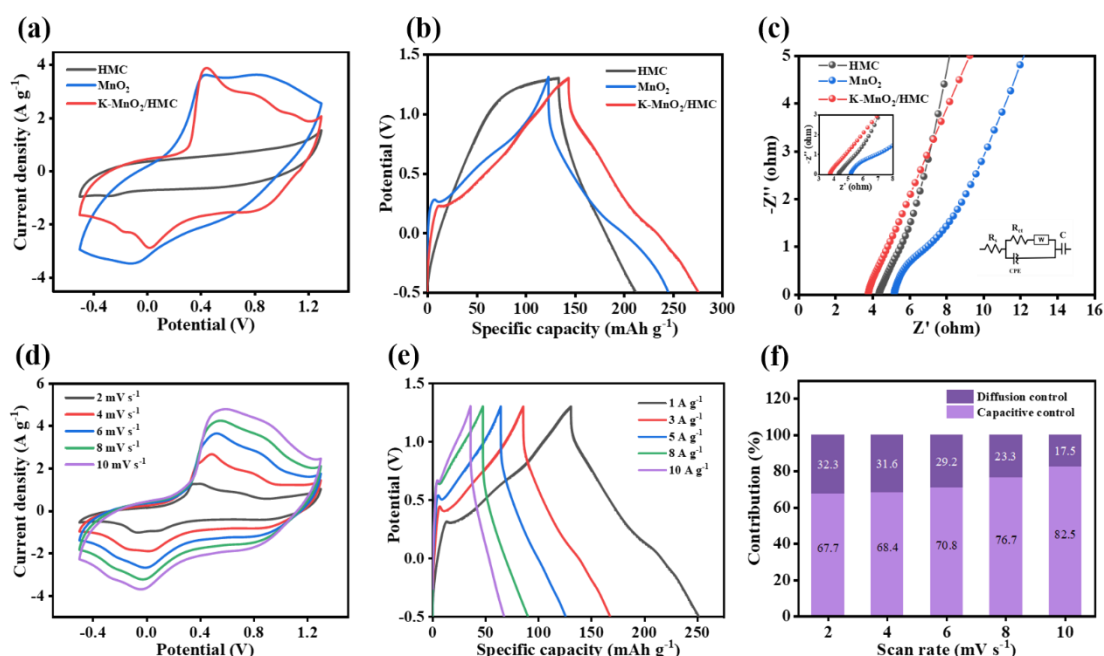


图 3-5 HMC, K-MnO_2 和 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ (a) 在 10 mV s^{-1} 的 CV, (b) 在 1 A g^{-1} 的 GCD, (c)

Nyquist 图。 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 的 (d) CV 曲线, (e) GCD 曲线, (f) 电容和扩散贡献比。

表 3-4 HMC, K-MnO_2 和 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 在不同电流密度下的比电容。单位: mA h g^{-1}

电流密度(A g^{-1})	0.5	1	3	5	8	10
HMC	94.5	78.7	51.4	36.7	25.8	21.1
K-MnO_2	146.4	122.5	70	40.5	25.3	16
$\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$	168	132	89	69	52	45.3

HMC 近似三角形的 GCD 曲线显示了其明显的吸附/解吸机制(图 3-5b)。 K-MnO_2 和 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 的 GCD 曲线的非线性特征显示其明显的法拉第行为,这

是由于高电子传导性和表面的高赝电容贡献,其典型的放电平台与 CV 曲线相对应。随着电流密度的增加(图 3-5e), GCD 曲线的形状保持不变,表明 Mg^{2+} 快速且可逆的插入/脱出反应。表 3-4 为 HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 在不同电流密度下的比电容,其中 K-MnO₂/HMC 优于 HMC 和 K-MnO₂。K-MnO₂/HMC 的比电容在 0.5 A g⁻¹ 时为 168 mAh g⁻¹,在 1 A g⁻¹ 时为 132 mAh g⁻¹,高于 HMC(94.5 mAh g⁻¹ 和 78.7 mAh g⁻¹)和 K-MnO₂(146.4 mAh g⁻¹ 和 122.5 mAh g⁻¹)。K-MnO₂/HMC 的最大比电容得益于 K-MnO₂ 在 HMC 表面的均匀生长,增加了电解质与电极材料之间的接触面积。相应地,电子转移速率加快,离子吸附/解吸反应位点增加。

为了进一步研究 K-MnO₂/HMC 的储能机制和内部反应动力学,记录了图 3-5c 中的奈奎斯特图,并根据图 3-5c 中的等效电路图进行了拟合。高频部分的拟合圆弧半径代表界面电荷转移电阻(R_{ct}),而低频区域的斜直线代表电解质中的离子扩散电阻^[108]。拟合结果显示, HMC、K-MnO₂ 和 K-MnO₂/HMC 的 R_{ct} 值分别为 0.63 Ω、0.71 Ω 和 0.65 Ω。复合后 K-MnO₂/HMC 的 R_{ct} 增大是因为表面 K-MnO₂ 纳米片的生长堵塞了其孔隙结构,导致离子在材料内部难以转移和分离。拟合曲线在低频范围内的斜率变化是由于 K-MnO₂ 在 HMC 表面的均匀堆积,增强了电极材料的润湿性,有利于离子的快速转移和扩散。

3.3.4 MHS 的电化学性能测试与分析

此外,我们分别以 K-MnO₂/HMC 为正极, AC 为负极组装了水系 MHS,并研究了其电化学性能。为了最大限度地提高 K-MnO₂/HMC 电极的容量,我们在组装过程中采用了 AC 负极材料过剩的原则,遵循了水系 MHS 组装中的电荷平衡理论^[109]。在 10 mV s⁻¹ 的不同电压窗口下, MHS 的 CV 显示出优良的稳定性(图 3-6a)。在 1 A g⁻¹ 下, MHS 的 GCD 曲线在 1.6-2.4 V 范围内呈现明显的对称形状(图 3-6b),显示出良好的充放电效率。当电压达到 2.6 V 时, GCD 曲线变得不对称。如图 3-6c 所示,随着电压窗口从 1.6 V 扩展到 2.6 V,比电容从 39 mAh g⁻¹ 显著增加到 95 mAh g⁻¹。如图 3-6d、e 所示,为 AC//K-MnO₂/HMC 的 CV 和 GCD 曲线。从 CV 曲线的氧化还原峰以及 GCD 曲线的轻微弯曲可以看出,双层电容和赝电容并存^[110]。此外,在不同电流密度下, MHS 的比电容如下:在 0.5、1、2、5 和 8 A g⁻¹ 下,比电容分别为 112、89、54、39 和 25 mAh g⁻¹(图 3-6f)。与 K-MnO₂ 相比,它具有显著的优势。为了研究 AC//K-MnO₂/HMC 的实际应用潜

力,我们计算了 MHS 的能量密度和功率密度(根据 2.2.5 节中的公式 2-2 和 2-3)。当功率密度为 505 W kg^{-1} 时,具有 111.1 Wh kg^{-1} 的高能量密度,超过了 K-MnO_2 (当功率密度为 502.4 W kg^{-1} 时,能量密度为 84.7 Wh kg^{-1})(图 3-6g)。此外,即使在 1888.2 W kg^{-1} 的高功率密度下,它也能保持 64.2 Wh kg^{-1} 的高能量密度。此外, MHS 还具有好的循环稳定性,在 10 A g^{-1} 的下循环 5000 次后,电容保留率高达 97.3%。由此可见,基于 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 正极的 MHS 具有优异的储能性能和优异的循环稳定性。

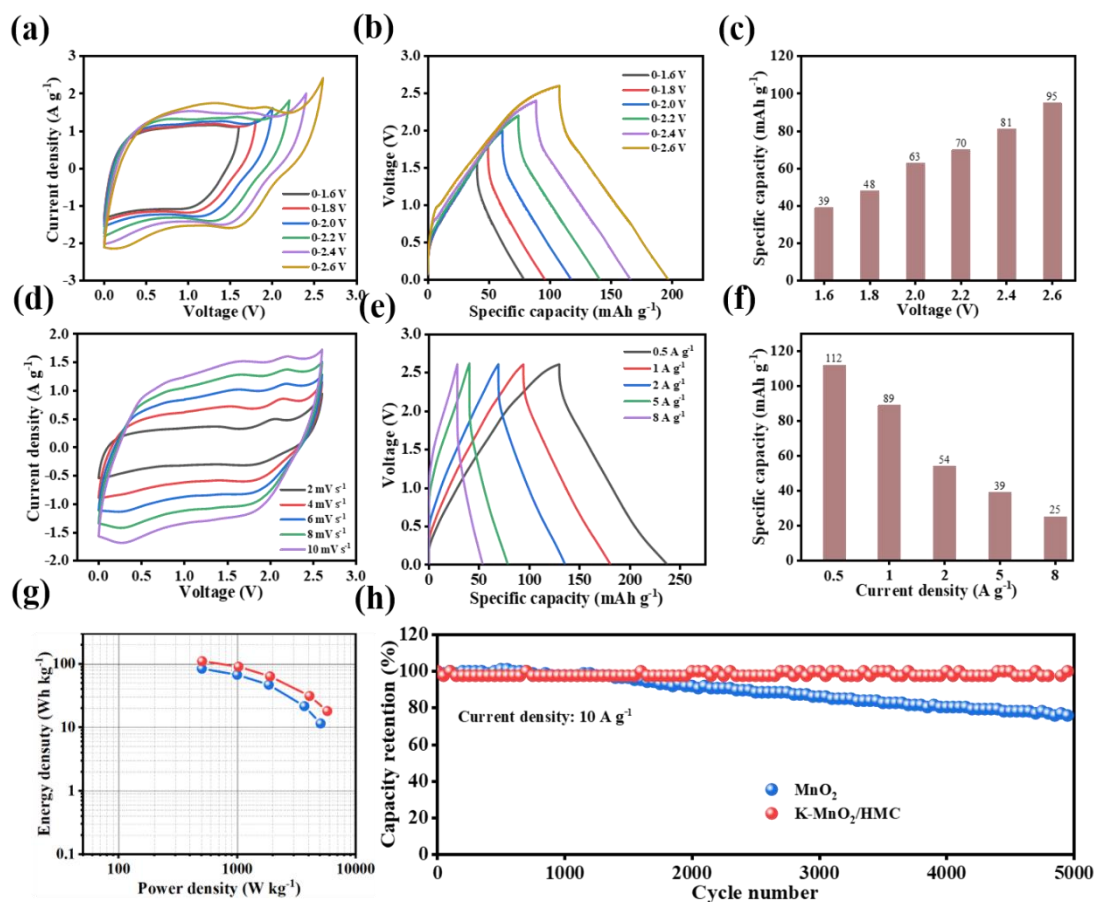


图 3-6 基于 AC//K-MnO₂/HMC 的 MHS 性能研究: 在不同电压下(a) 10 mV s^{-1} 时的 CV, (b) 1 A g^{-1} 时的 GCD 和(c) 比电容。不同条件下的(d) CV, (e) GCD 和(f) 比电容。基于 K-MnO_2 和 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 正极的 MHS 的(g) Ragone 图和(h) 循环性能。

3.4 本章小结

综上所述,本章采用复合工程,通过原位生长所合成的 $\text{K-MnO}_2/\text{HMC}$ 复合物具有均匀覆盖的 $\text{K-birnessite-MnO}_2$ 层,可增强电解质与活性材料之间的接触面积,从而促进表面产生快速法拉第赝电容。得益于这些复合物的核壳结构, K-

MnO₂/HMC 表现出优异的电化学性能。此外, 基于 AC 负极和 K-MnO₂/HMC 正极的 MHS 可在宽电压窗口(0-2.6 V)内有效工作, 在 1 A g⁻¹, 具有 124 F g⁻¹ (89 mAh g⁻¹)的高比电容, 并在功率密度为 505 W kg⁻¹时, 具有 111.1 W h kg⁻¹的卓越能量密度。重要的是, 此 MHS 还具有 22.1%的出色速率性能。在 10 A g⁻¹下循环 5000 次后, 容量保持率仍高达 97.3%。这项工作中的策略为提高 MHS 的速率性能和循环稳定性提供了一条创新途径。

第 4 章 基于 $\text{MnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 异质结构正极的水系镁离子混合超级电容器性能研究

4.1 引言

智能设备和电动汽车的日益发展引起新型储能设备的需求不断上升^[111-115]。水系镁离子混合超级电容器(AMHS)由于具有电容型和电池型的双重储能机制以及超高的功率密度而引起了研究人员的广泛关注^[116-118]。 MnO_2 因其高容量和高放电平台而成为常用的正极材料。然而,其固有的晶体不稳定和体积膨胀等问题,导致组装的 MHS 的能量密度有限、倍率性能低和循环寿命短^[119-120]。为了克服这一瓶颈以实现其高性能,通过引入异质结构来增加其内部电容贡献被认为是高效和简单的策略。

近年来,通过简便的水热法和高温煅烧法对 MnO_2 进行形貌和结构改性的研究引起了广泛关注。这种方法可以得到三维的纳米结构,优越的导电性,大比表面积和丰富的活性位点,以及两种不同结构之间潜在的协同效应^[121]。此外,与单组分氧化物相比,混合价态和活性位点较多的不同氧化物组成的杂化物通常表现出协同效应,可以显著提高电荷和离子的传递效率,有效提高电极材料的利用率。这些特征可以提高单一过渡金属化合物的电化学性能。因此,由具有特殊结构的多种过渡金属化合物组成的纳米复合材料作为超级电容器的电极材料已经得到了很好的研究。例如, Lu 等人通过静电纺丝和水热法制备了用于超级电容器电极的 $\text{Mn}_2\text{O}_3@\text{MnO}_2$ 复合纳米纤维,在 0.2 A g^{-1} 的条件下,比电容提高到了 225 F g^{-1} ,且循环稳定性突出^[122]。Liu 等人通过水热法和煅烧法构建了花状(F- MnO_2)、棒状(R- MnO_2)和管状(T- MnO_2)三种形态的 MnO_2 ,用于催化甲苯氧化^[123]。

在本章中,我们采用棒状 MnO_2 为前驱体通过热处理合成了 $\text{MnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 异质结构材料。通过加热过程中对不同温度的调整得到了最优电化学性能的 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 材料。经分析得知, MnO_2 和 Mn_3O_4 之间的界面协同效应促进了电子的高效传输,有利于氧化还原反应的产生提供赝电容贡献,从而使 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 产生了优异的比电容。在三电极体系中, $\text{MnO}_2\text{-800}$ 在 1 A g^{-1} 时的比电容达到 313.5 F g^{-1} ,

远远高于单相的 MnO_2 (108.8 F g^{-1}) 和 Mn_3O_4 (123.5 F g^{-1})。因此, 基于 MnO_2 -800 为正极的 MHS 具有优异的比电容(在 1 A g^{-1} 下, 具有 197.7 F g^{-1} 的高比电容), 出色的能量密度(在 1299.9 W kg^{-1} 下, 具有 185.6 Wh kg^{-1} 的高能量密度)和卓越的循环稳定性(在 10 A g^{-1} 下循环 6000 圈具有 98.5% 的电容保留率)。此外, 通过准原位 XRD 和 XPS 分析可知, 基于 MnO_2 -800 的 MHS 具有优异的性能来自于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的氧化还原反应贡献的赝电容, 以及 Mn^{4+} 贡献的双电层电容。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

表 4-1 实验试剂名称及生产厂家。

试剂名称		生产厂家
一水硫酸锰	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	国药化学试剂有限公司
高锰酸钾	KMnO_4	国药化学试剂有限公司
聚偏二氟乙烯	polyvinylidene fluoride (PVDF)	麦克林化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	阿拉丁化学试剂有限公司
去离子水	Deionized water (DI)	自制

4.2.2 MnO_2 样品的制备

MnO_2 的制备过程详见 2.2.2。

4.2.3 不同温度 MnO_2 样品的制备

将上述得到的 MnO_2 样品转移到管式炉中, 分别在 400°C , 600°C , 800°C 和 1000°C 的氮气气氛下加热 2 小时(升温速率为 2°C min^{-1})。待反应结束冷却至室温, 制备得到材料分别记作 MnO_2 -400, MnO_2 -600, MnO_2 -800 和 MnO_2 -1000 (下文中记为 MnO_2 -x, x 分别为 400, 600, 800 和 1000)。

4.2.4 材料表征

样品的表征测试详见 2.2.4。

4.2.5 电化学测试

测试电极的制作、性能测试和动力学分析方法, 详见 2.2.5。

4.3 结果与讨论

4.3.1 形貌表征

图 4-1a 为样品的制备过程示意图。 MnO_2 的 SEM 显示分散堆叠的纳米棒状

结构(图 4-1b)。通过 TEM 进一步分析其棒状尺寸, 发现其直径约为 50 nm (图 4-1c, d)。HRTEM (图 4-1e)中清晰的晶格条纹对应于 MnO_2 (PDF#44-0104)的(110)晶面, 其晶格间距为 0.69 nm。这说明制备的 MnO_2 材料呈现单一物相特征。高温处理后, 样品的 SEM 图像显示形貌发生了显著变化。在 400 和 600 度条件下, 目标材料以一种纳米线的堆积状态存在, 而且具有不均匀的团聚现象(图 4-2 a-d)。在温度升到 800 度时, 目标材料呈现出尺寸均匀的颗粒状存在, 而且颗粒以不均匀的方式积聚(图 4-1f)。通过 HRTEM 进一步分析颗粒的大小, 发现尺寸约为 50-200 nm 不等(图 4-1g, h)。HRTEM 中出现明显的双晶格条纹, 分别对应于 MnO_2 (PDF#44-0104)和 Mn_3O_4 (PDF#24-0734)的(211)晶面, 晶格间距分别为 0.24 nm 和 0.25 nm (图 4-1i), 证实了在 MnO_2 -800 材料中 MnO_2 - Mn_3O_4 异质结构的存在^[124-125]。然而, 随着温度的升高, 在较高温度下获得的单相 Mn_3O_4 样品(MnO_2 -1000)的 SEM 图像显示出不均匀的团聚(图 4-2e, f)。这是由于过高的温度使 MnO_2 或 Mn_3O_4 的结构发生了坍塌。

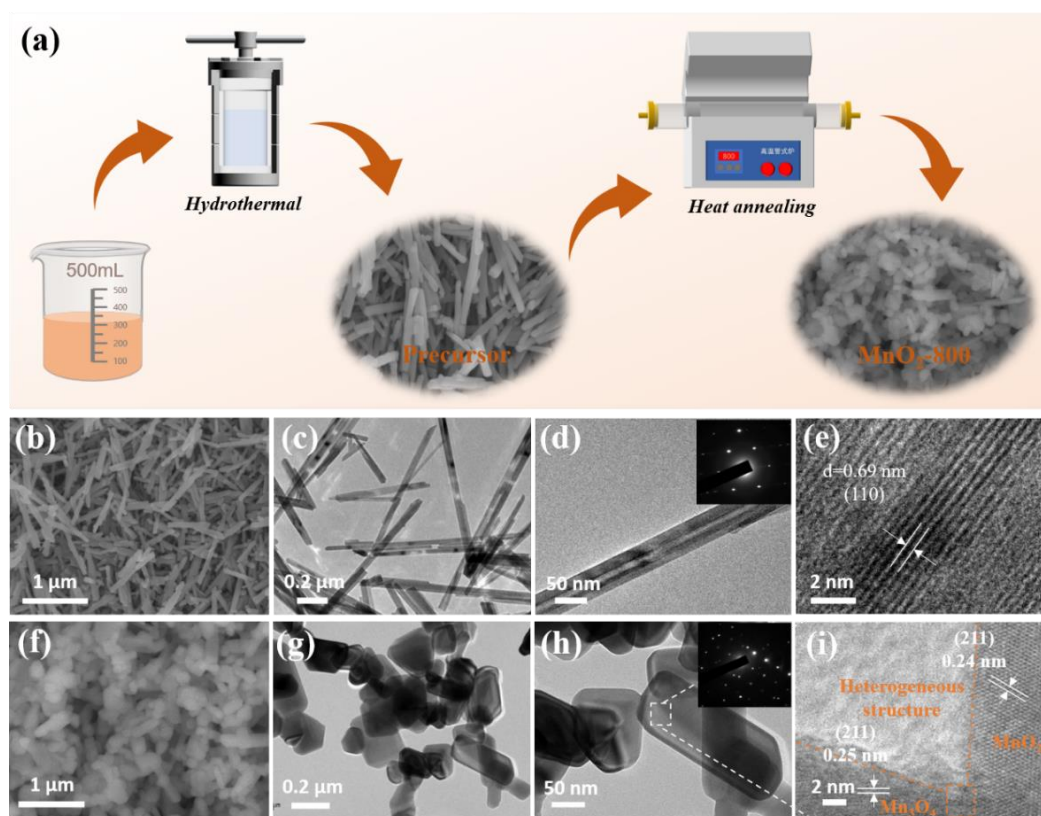


图 4-1 (a) MnO_2 -x 的合成程序示意图, MnO_2 (b-e)和 MnO_2 -800 (f-i)的形貌分析: (b, f) SEM 电镜照片, (c, g) TEM 照片, (d, h) HRTEM 照片和(e, i) 晶格条纹。

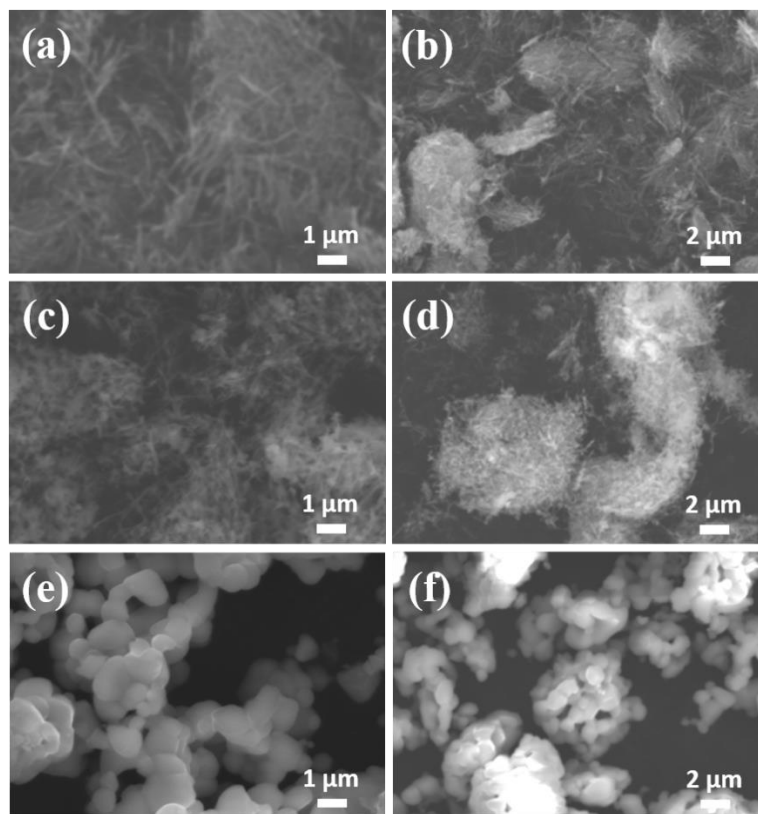


图 4-2 MnO_2 -400, MnO_2 -600 and MnO_2 -1000 的 SEM 照片。

4.3.2 结构表征

为了进一步验证异质结构的成功合成，我们使用 XRD 对所有样品的物相结构进行了表征(图 4-3a)。经分析， MnO_2 的衍射峰对应于 MnO_2 (PDF#44-0141)的标准卡片。随着温度的升高，在 400 °C 时，由于未达到其相变温度或者发生轻微相转变，XRD 衍射峰没有明显变化。在 600 °C 及其往后，逐渐出现了 Mn_3O_4 的晶相，例如， MnO_2 -600 和 MnO_2 -800 的衍射光谱在原有衍射峰的基础上又出现了新的衍射峰。对这些峰进行了分析，发现与 Mn_3O_4 (PDF#24-0734)的标准卡片完全吻合^[126]，进一步证实了 TEM 分析中描述的异质结构的存在。此外，发现制备材料 MnO_2 -800 的衍射峰变得更尖锐，表明其结晶度增强。当温度进一步升高时，产物 MnO_2 -1000 完全转变为 Mn_3O_4 结构，其特征为单相。图 4-3b 显示了所制备几种样品的拉曼光谱，在 300-650 cm^{-1} 范围内可以注意到两个峰，这些峰归因于 Mn-O 的振动模式。在 375 cm^{-1} 的低频拉曼波段归属于 Mn-O 的弯曲振动。在 644 cm^{-1} 的高频区，显示的拉曼波段归属于 Mn-O 的拉伸振动^[127]。

如图 4-3c, d 所示，几种样品的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布曲线分析表明， MnO_2 和 MnO_2 -400 的吸附-解吸曲线符合 IV 型等温线的特征，具有明显的

介孔和大孔特征^[128]。然而，随着温度的升高和异质结构的引入，样品的大孔特性和比表面积都显著下降。几种样品的孔径分布曲线也是同样的变化。表 4-2 中样品的孔体积和平均孔径也都相应的变小。经过这些研究发现， MnO_2 -800 的高电容贡献和高容量几乎很小一部分是由于电解质离子的吸附/解吸提供的双层电容所引起。然而，这是由于 MnO_2 -800 与 Mg^{2+} 发生的快速可逆的氧化还原反应所提供的赝电容所引起的。这种高赝电容贡献使材料具有更多的 Mg^{2+} 反应活性位点，在充放电过程中可以存储更多的 Mg^{2+} ，从而具有优异的容量表现。

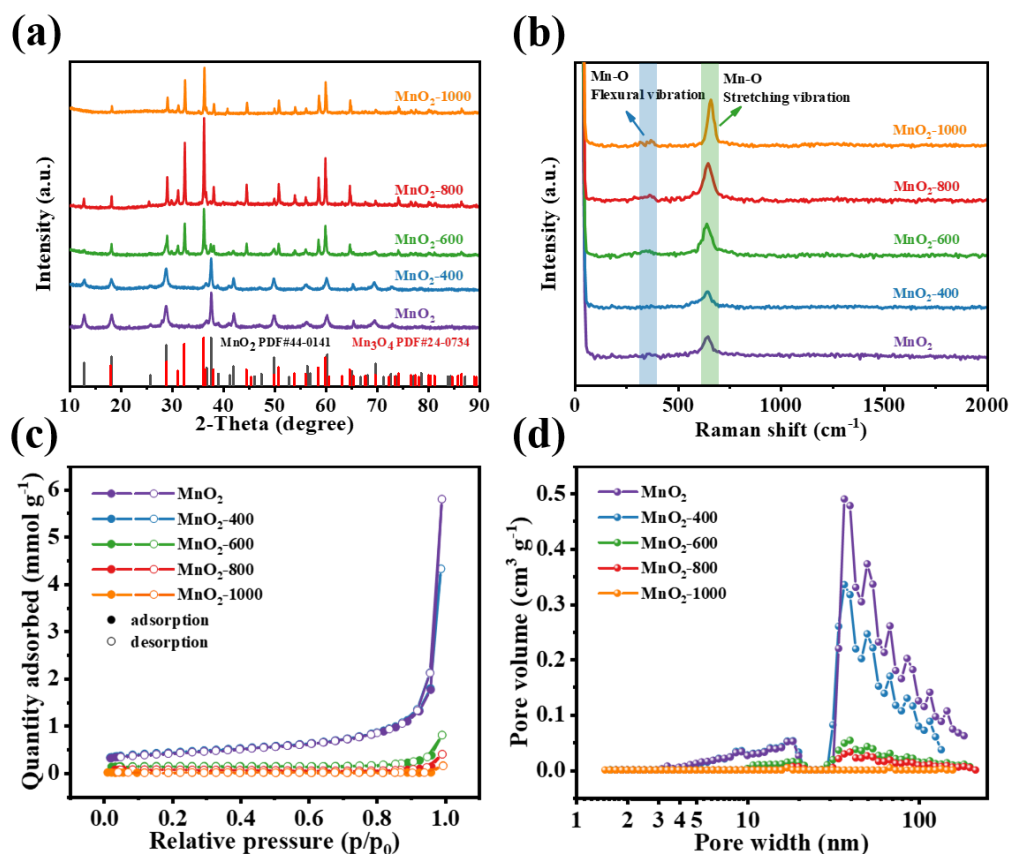


图 4-3 MnO_2 和 MnO_2 -x 的(a) XRD, (b) 拉曼, (c) N_2 吸附/脱附曲线和(d)孔径分布。

表 4-2 制备的 MnO_2 和 MnO_2 -x 电极的比表面积和孔隙参数。

样品	比表面积($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	孔体积($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	平均孔径(nm)
MnO_2	32.5	0.045	5.595
MnO_2 -400	29.8	0.049	6.633
MnO_2 -600	9.8	0.005	2.494
MnO_2 -800	4.2	0.002	0.611
MnO_2 -1000	0.8	0.001	0.431

用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了样品的元素组成和价态。如图 4-4 所示, XPS 光谱证实了 Mn 和 O 元素的存在。此外, 为了进一步的分析, 还计算了各拟合峰的占比(表 4-3)。图 4-4a 为 MnO_2 和 MnO_{2-x} 的 Mn 2p 光谱, 其中 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 分别位于 641.2 eV 和 652.9 eV 处。 MnO_2 -800 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 分别拟合为+2 价态(639.7 eV, 651.2 eV), +3 价态(641.3 eV, 652.7 eV)和+4 价态(642.8 eV, 654.1 eV)^[129]。其中, +2 价态和+3 价态的存在表明 Mn 的氧化态相对于初始样品较低, 证实了 MnO_2 -800 中 Mn_3O_4 的存在。并且, 随着制备温度的升高, Mn^{2+} 的相对含量变低, 也说明 Mn 的氧化态增强。

图 4-4b 为 MnO_2 和 MnO_{2-x} 的 O 1s 光谱。 MnO_2 -800 的 O 1s 光谱可以用 Mn-O-Mn (528.8 eV)、Mn-OH (531.1 eV)和 H-O-H (532.9 eV)进行拟合^[130]。经过几种样品的对比发现, MnO_2 -800 中的 Mn-O-Mn 和 Mn-OH 向更高的结合能移动, 表明 Mn 和 O 原子之间的相互作用增强。经过对几种样品的 Mn 3s 光谱分析发现, 其峰分裂强度逐渐变大, 这也进一步说明 Mn 的氧化态增强^[131]。与前文分析相对应。研究表明, 在 MnO_2 和 Mn_3O_4 的交界处, Mn 和 O 原子之间存在分子相互作用。这些相互作用增加了 Mn-O 之间的电子云密度, 并表现出异质结构的稳定性。这些现象表明 MnO_2 - Mn_3O_4 异质结构间的界面协同效促进了电子的高效转移, 有助于氧化还原反应的发生, 从而增加额外的赅电容贡献。这也进一步揭示了 MnO_2 -800 的超高赅电容表现, 以及出色的电化学性能和结构稳定性。

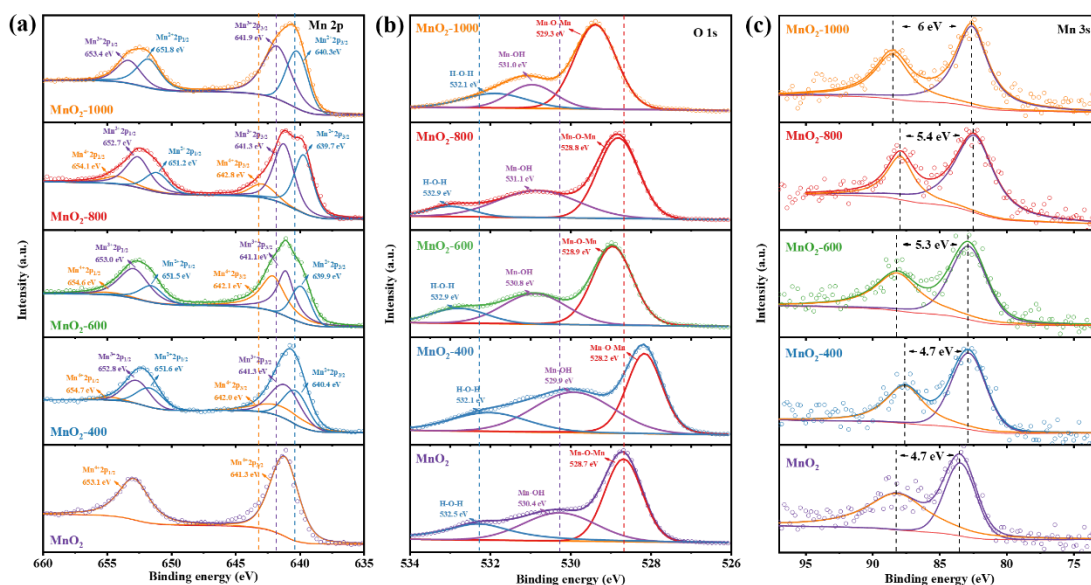


图 4-4 MnO_2 和 MnO_{2-x} 的(a) Mn 2p, (b) O 1s 和 (c) Mn 3s 的高分辨率 XPS 图谱。

表 4-3 基于 XPS 结果的 MnO_2 和 MnO_{2-x} 中 Mn 和 O 的含量(%)。

样品	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	$\text{O}_{\text{Mn-O-Mn}}$	$\text{O}_{\text{Mn-OH}}$	$\text{O}_{\text{H-O-H}}$	峰分离
MnO_2	-	-	100	44.0	35.2	20.8	4.7 eV
$\text{MnO}_2\text{-400}$	37.06	45.82	17.12	39.7	39.3	21.0	4.7 eV
$\text{MnO}_2\text{-600}$	24.46	46.91	28.64	53.9	33.5	12.6	5.3 eV
$\text{MnO}_2\text{-800}$	26.7	36.5	36.8	55.8	36.0	8.2	5.4 eV
$\text{MnO}_2\text{-1000}$	44.86	55.14	-	64.1	19.6	16.3	6.0 eV

4.3.3 三电极电化学性能测试与分析

图 4-5a 显示了所有样品在 10 mV s^{-1} 下的 CV 曲线。与 MnO_2 、 $\text{MnO}_2\text{-400}$ ， $\text{MnO}_2\text{-600}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-1000}$ 相比， $\text{MnO}_2\text{-800}$ 的 CV 曲线在 -0.2 V 和 0.3 V 处呈现出明显的氧化还原峰，分别对应于 Mg^{2+} 在目标材料中的脱出和嵌入过程。除此之外，CV 曲线还具有更大的积分面积。这是由于在 Mg^{2+} 的嵌入和脱出过程中不同价态锰离子产生的氧化还原反应提供了额外的伪电容。此外，在同一电压条件下， $\text{MnO}_2\text{-800}$ 的 CV 曲线具有更大的电流值，说明 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 具有优于其他材料的速率性能^[132]。进一步说明异质结构的引入增加了额外的赝电容，从而增加了比电容。

图 4-5b 显示了所有样品在 1 A g^{-1} 时的 GCD 曲线，与 MnO_2 、 $\text{MnO}_2\text{-400}$ ， $\text{MnO}_2\text{-600}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-1000}$ 相比， $\text{MnO}_2\text{-800}$ 具有更明显的放电平台和更长的放电时间。充电过程中的拐点和放电过程中的平台分别对应于 CV 曲线中的氧化峰和还原峰。这种增强表明异质结构的引入导致更高的赝电容贡献，而且 MnO_2 和 Mn_3O_4 之间的协同作用分别为电子的传输和电解质离子的扩散提供了高速通道，并且提供了丰富的活性位点。为了比较它们的比电容，我们使用 2.2.5 节中的公式(2-1)计算了几种样品的比电容大小(如图 4-5d)。从图中可以明显看出， $\text{MnO}_2\text{-800}$ 比其他样品具有更高的比电容。而且随着电流密度的增大， $\text{MnO}_2\text{-800}$ 的比电容具有更小的下降趋势，这说明其具有更好的倍率性能，即使在大电流密度下也具有优异的比电容表现。表 4-4 给出了几种样品具体的电容数值。

为了进一步分析其反应的动力学过程，测试了几种样品的电化学阻抗谱，如图 4-5c 所示。运用 2.3.3 节图 2-5c 中的嵌入电路图进行拟合发现， $\text{MnO}_2\text{-800}$ 具

有最小的电荷转移电阻($R_{ct} = 6.52 \Omega$)和优良的扩散电阻。图中可以发现, MnO_2 -400 和 MnO_2 -600 具有更大的倾斜直线斜率, 但是其较小的纵轴值说明扩散过程不理想^[133]。 MnO_2 -800 具有优异的电荷转移速率和扩散速率归因于异质结构的引入增加的额外赝电容贡献和反应活性位点。

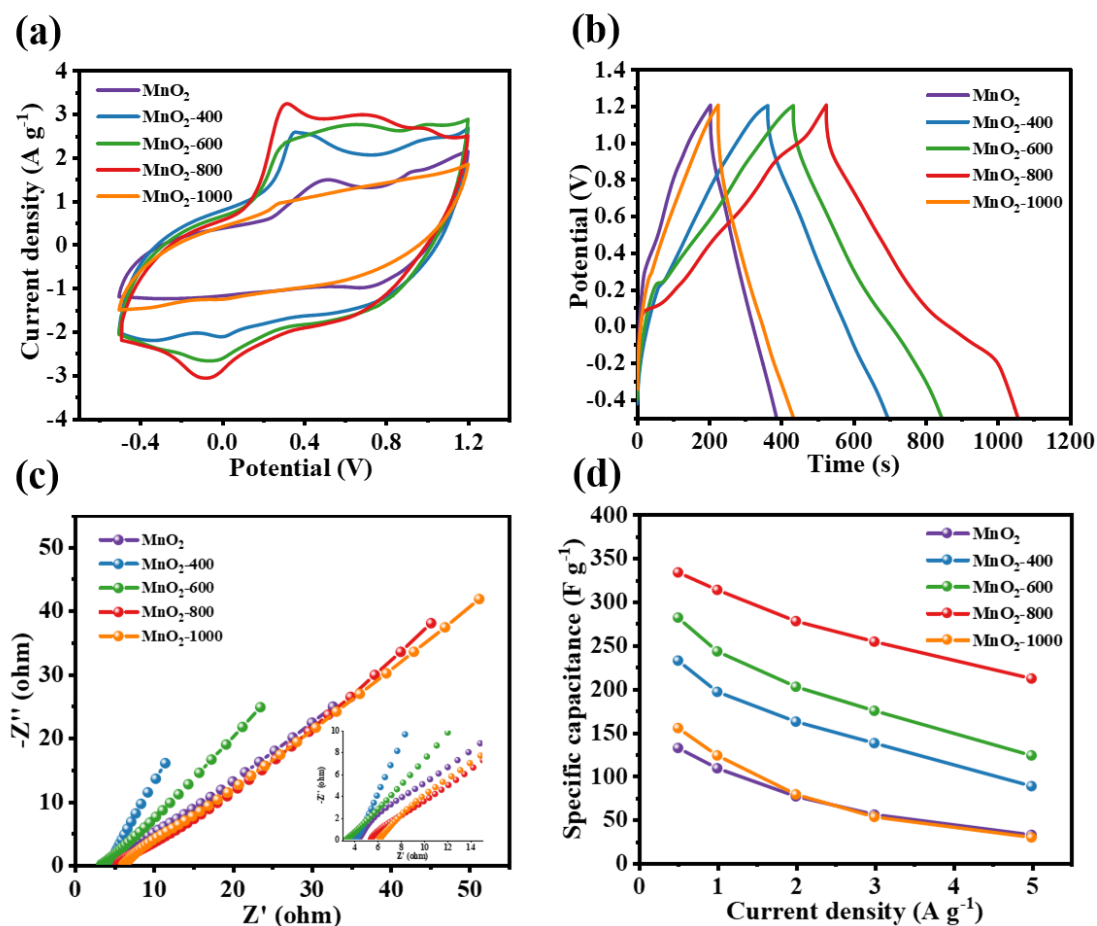


图 4-5 MnO_2 和 MnO_2 -x 的性能对比: (a) 在 10 mV s^{-1} 时的 CV, (b) 在 1 A g^{-1} 时的 GCD, (c) Nyquist 以及(d) 比电容。

表 4-4 MnO_2 and MnFe-x 样品在不同电流密度下的比电容。(单位: F g^{-1})

样品	MnO_2	MnO_2 -400	MnO_2 -600	MnO_2 -800	MnO_2 -1000
0.5 A g^{-1}	132.1	232.6	281.8	333.5	155
1 A g^{-1}	108.8	196.5	242.9	313.5	123.5
2 A g^{-1}	76.4	162.6	202.4	277.6	78.8
3 A g^{-1}	55.6	137.6	174.7	254.1	52.9
5 A g^{-1}	32.4	88.2	123.5	211.8	29.4

图 4-6a, b 分别为 MnO_2 -800 的 CV 和 GCD 曲线。在不同扫速下, MnO_2 -800

的 CV 曲线显示相同的氧化还原峰位置，积分面积逐渐增大，说明其可逆性较好^[134]。相比之下，其他样品没有表现出这种特征。 MnO_2 -800 在不同电流密度下的 GCD 曲线显示出稳定的充放电平台和良好的放电时间，进一步说明其具有优异的比电容。 MnO_2 ， MnO_2 -400， MnO_2 -600 和 MnO_2 -1000 在不同条件下的 CV 和 GCD 如附录 3 所示。为了进一步分析几种样品在充放电过程中的动力学，我们通过 2.2.5 节中的公式(2-4)计算了 MnO_2 -800 在 CV 曲线中的氧化还原峰 b 值(如图 4-6e, f)，其结果为 $b_1=0.84$ ， $b_2=0.98$ 均接近 1。进一步证明反应过程中电容贡献占据主要地位^[135]。除此之外，我们还通过 2.2.5 节中的公式(2-5)计算了各种样品的电容和扩散贡献的百分比(表 4-5)。图 4-6c, d 和图 4-6g, h 分别为 MnO_2 -800 和 MnO_2 的电容贡献图。结果表明， MnO_2 -800 的电容贡献高达 98%，高于 MnO_2 (40%)， MnO_2 -400 (74%)， MnO_2 -600 (95%)和 MnO_2 -1000 (73%)。

这说明异质结构的界面协同作用促进了电荷转移和离子扩散，导致更容易进行表面的氧化还原反应，从而提供了更多的赝电容贡献，产生优异的电化学性能。总之，这是因为在 Mg^{2+} 插入/脱出的过程中，Mn 的各种价态可以发生更多的氧化还原反应。

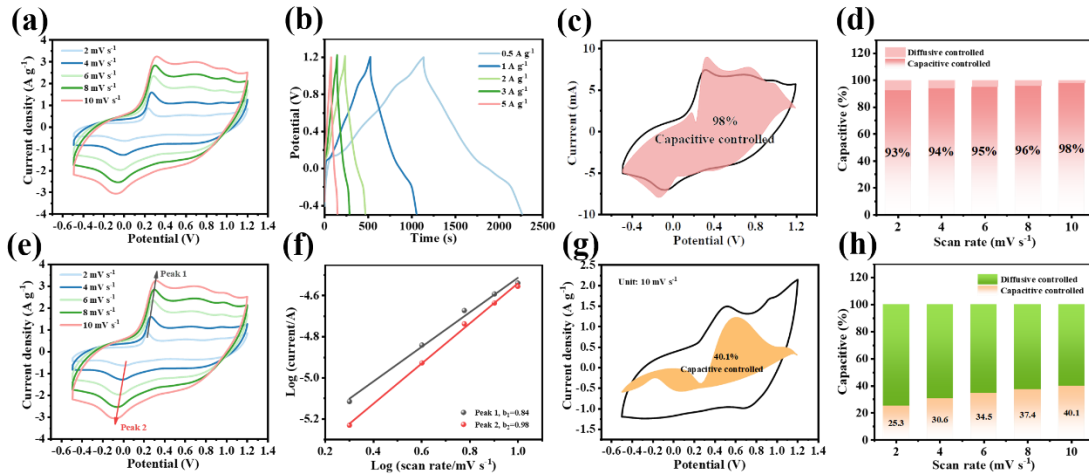


图 4-6 MnO_2 -800 的性能：(a) CV，(b) GCD，(c) 在 10 mV s^{-1} 时的电容贡献和 CV，(d) 不同扫速下的电容贡献和扩散贡献的百分比，(e, f) CV 和相应的 $\log(i)$ vs $\log(v)$ 图。 MnO_2 的性能：(g) 在 10 mV s^{-1} 时的电容贡献和 CV，(h) 电容和扩散贡献百分比。

表 4-5 不同扫描速率下 MnO_2 和 MnFe-x 的电容贡献百分比。(单位: %)

样品	MnO_2	$\text{MnO}_2\text{-400}$	$\text{MnO}_2\text{-600}$	$\text{MnO}_2\text{-800}$	$\text{MnO}_2\text{-1000}$
2 mV s^{-1}	25.6	53.7	85.6	92.5	49.8
4 mV s^{-1}	31.5	60.2	88.3	94.1	55.3
6 mV s^{-1}	34.3	65.6	89.2	95.3	61.4
8 mV s^{-1}	37.2	69.9	92.2	96.2	67.4
10 mV s^{-1}	40.1	74.1	95.2	98.0	73.4

4.3.4 MHS 的电化学性能测试与分析

得益于 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 的优异电化学性能, 我们以 AC 为负极, $\text{MnO}_2\text{-800}$ 为正极, 在 1 M MgSO_4 水系电解质下组装了水系镁离子混合超级电容器(MHS), 如图 4-7 所示。图 4-7a, b 为不同电压窗口的 CV 和 GCD 曲线。随着电压窗口的拓宽, 发现其 MHS 可以在 $2.0\text{-}2.6 \text{ V}$ 的电压窗口下稳定运行, 其对应的 GCD 曲线呈现出明显的对称趋势, 说明可以进行稳定的充放电过程^[136]。图 4-7c 为对应的不同电压窗口下的比电容, 从中可以看出, 随着电压窗口从 2.0 V 扩大到 2.6 V , $\text{MnO}_2\text{-800}$ 基 MHS 的比电容从 106.2 F g^{-1} 显著增加到 209.2 F g^{-1} 。图 4-7d, e 为 MHS 在不同扫描速率和不同电流密度下的 CV 和 GCD 曲线。CV 曲线的氧化还原峰和 GCD 曲线的电压平台表明双电层和赝电容机制共存用于能量储存^[137]。图 4-7f 为 MHS 在不同电流密度下的比电容, 可以看出 MHS 在 1 A g^{-1} 时具有 197.7 F g^{-1} 的高比电容, 即使在 10 A g^{-1} 的高电流密度下也具有 76.9 F g^{-1} 的比电容, 表明具有良好的速率性能^[138]。

为了进一步分析基于 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 正极 MHS 的应用潜力, 我们根据 2.2.5 节中的公式(2-2)和(2-3)计算了其能量密度和功率密度(图 4-7g), 结果表明在 1299.9 W kg^{-1} 功率密度下, MHS 具有 185.6 Wh kg^{-1} 的高能量密度。这说明基于 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 正极的 MHS 具有优异的电化学性能和应用潜力。此外, 如图 4-7h 所示, 发现 MHS 在 10 A g^{-1} 电流密度下, 仍然表现出优异的循环稳定性, 在循环 6000 次后, 具有 98.5% 的电容保留率。 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 的优异性能归功于 $\text{MnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 异质结构的界面协同效应, 它增加了表面活性位点和额外的赝电容贡献, 这有利于快速的离子扩散和电荷转移。

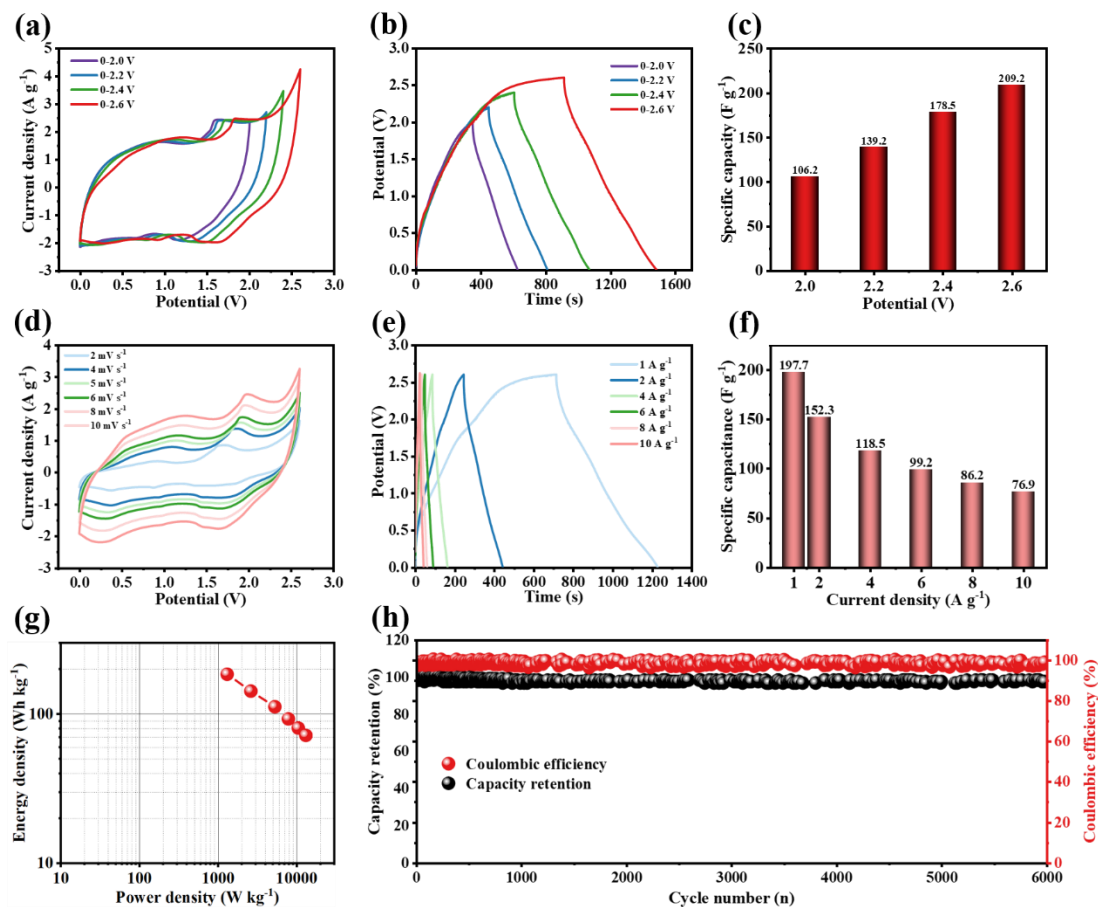


图 4-7 AC//MnO₂-800 的电化学性能：不同电压窗口下的(a) CV，(b) GCD，(c)比电容；(d) 在 2-10 mV s⁻¹ 下的 CV，(e) 在 1.0-10 A g⁻¹ 下的 GCD，(f) 比电容，(g) Ragone 图，(h) 10 A g⁻¹ 下的循环。

4.3.5 Mg²⁺在 MnO₂-800 中的存储机制分析

为了更深入的解释 Mg²⁺在 MnO₂-800 存储机制问题,我们进行了准原位 XRD 和准原位 XPS 测试来进一步了解其反应过程中的物相变化和价态演变。此外,还对不同状态下的 XPS 光谱的分峰进行了相对含量计算,如表 4-6 所示。图 4-8b 为充放电过程中不同电位下的 XRD 光谱,图中发现在 32.3°, 36.1°, 44.4°, 50.7°, 58.5°, 59.8°和 64.6°处的衍射峰分别对应与 Mn₃O₄ (PDF#24-0734)标准卡片中的(103), (211), (220), (105), (321), (224)和(400)晶面,而且随着充放电的进行衍射峰并未发生明显的变化,这说明在 Mg²⁺的嵌入和脱出过程中 MnO₂-800 具有优异的结构稳定性,在电解质离子的嵌入和脱出过程中并不会发生明显的体积变化和结构坍塌^[139]。其中未检测到 MnO₂ 的衍射峰,这是因为 MnO₂-800 中 MnO₂ 所占的比例较小,衍射峰被 Mn₃O₄ 的峰所掩盖,导致其难以观测到。

图 4-8c 为反应过程中 Mn 2p 的 XPS 光谱, 经研究发现在充电过程中, Mn^{2+} 的含量发生了逐渐降低的趋势(在 A, B 到 C 的状态下, 相对含量由 26.7%, 23.4% 降低到 4.1%)。相反, Mn^{3+} 的含量逐渐增大(在 A, B 到 C 的状态下, 相对含量由 36.5%, 40.4 增大到 68.4%)。这种变化说明, 在充电过程中 Mn^{2+} 失去电子发生氧化反应转化为了 Mn^{3+} , 并且伴随着 Mg^{2+} 从 $\text{MnO}_2\cdot 800$ 中的脱出过程。在放电过程中, Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的含量分别发生了相应的增多(由 C 状态下的 4.1% 增大到 E 状态下的 18.2%)和减少(由 C 状态下的 68.4% 增大到 E 状态下的 40.4%), 此变化可归因于放电过程中 Mn^{3+} 与嵌入的 Mg^{2+} 发生还原反应转化为 Mn^{2+} 。 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的这种变化说明, Mn_3O_4 在 Mg^{2+} 嵌入和脱出过程中发生了氧化还原反应, 以及材料表面对电解质离子的吸附/解吸提供了额外的赝电容和双电层电容贡献(具体的反应即图 4-8 中的公式 1)。此外, Mn^{4+} 在充放电过程中也发生了同样的变化, 但是这种变化归因于 Mn^{4+} 在电极材料表面的吸附/解吸, 从而提供了额外的双电层电容(具体的反应即图 4-8 中的公式 2)。图 4-8d 为不同状态下 O 1s 的 XPS 光谱, 在充电和放电过程中, 晶格氧(Mn-O-Mn)的衍射峰位置发生了低结合能-高结合能-低结合能的这种周期变化, 说明 Mn 和 O 之间的相互作用先增强又恢复到初始状态。图 4-8e 为 Mn 3s 在不同状态下的 XPS 光谱, 其峰分离程度与 Mn 的氧化态强弱有关^[140]。研究发现, 在充电过程中峰分离由 5.4 eV 减小到 4.92 eV, 在放电过程中峰分离由 4.92 eV 又增大到 5.02 eV 恢复到初始状态。这种变化说明在充放电过程中 Mn 的氧化态经历了先变强又变弱的这种规律性变化。

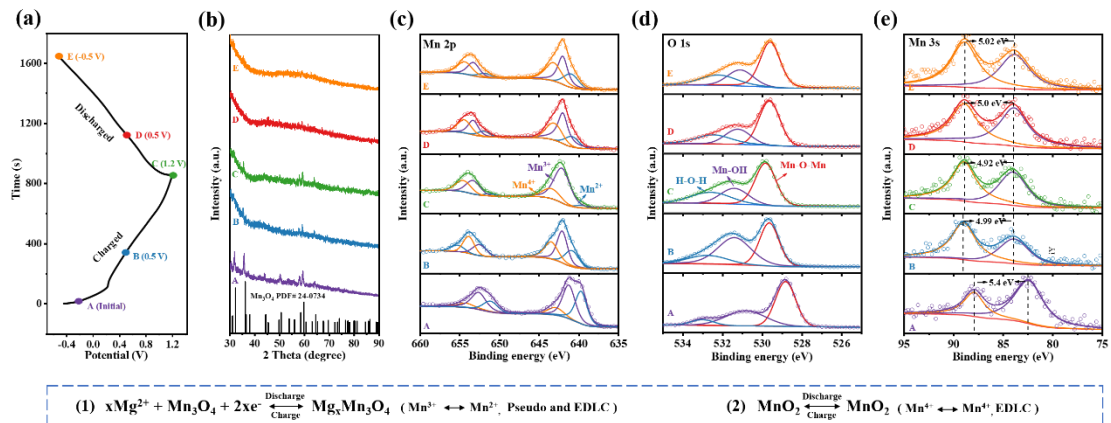


图 4-8 $\text{MnO}_2\cdot 800$ 正极在 1 M MgSO_4 水系电解质中的电化学储能机制: (a) GCD 曲线, (b) 准原位 XRD, (c, d 和 e) Mn 2p, O 1s 和 Mn 3s 的准原位 XPS, (嵌入公式为 Mg^{2+} 在 $\text{MnO}_2\cdot 800$ 中的存储机制)。

准原位 XRD 和 XPS 中的这种周期性的变化,充分的说明了在 Mg^{2+} 的嵌入和脱出过程中 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 发生了可逆且稳定的充放电反应,这也进一步的解释和证实了 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 在前文中提到的优异电化学性能和循环稳定性。

表 4-6 基于准原位 XPS 得到 Mn 和 O 元素的占比。

样品	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	$\text{O}_{\text{Mn-O-Mn}}$	$\text{O}_{\text{Mn-OH}}$	$\text{O}_{\text{H-O-H}}$	峰分离
E	18.2%	40.4%	41.1%	54.1%	23.0%	22.9%	5.02 eV
D	15.7%	49.0%	35.3%	55.2%	22.9%	21.9%	5.00 eV
C	4.1%	68.4%	27.5%	51.1%	24.2%	24.7%	4.92 eV
B	23.4%	40.4%	36.2%	39.2%	45.3%	15.5%	4.99 eV
A	26.7%	36.5%	36.8%	55.8%	36%	8.2%	5.40 eV

4.4 本章小结

本章工作采用晶相工程,以第一章中制备的 MnO_2 为前驱体,经不同温度调节制备得到高电化学性能和结构稳定的异质结构材料($\text{MnO}_2\text{-800}$)。根据相关知识计算得知, $\text{MnO}_2\text{-800}$ 具有超高的电容贡献。这主要是由于 MnO_2 和 Mn_3O_4 之间的界面协同效应促进了电子的快速转移,诱导了不同价态 Mn 离子之间的氧化还原反应,使 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 具有出卓越的性能(在 1 A g^{-1} 下具有 313.5 F g^{-1} 的比电容)。在此基础上,基于 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 正极的 MHS 表现出宽的电压窗口,以及优异的性能(在 1 A g^{-1} 下,具有 197.7 F g^{-1} 的比电容)。在 1299.9 W kg^{-1} 的功率密度下具有 185.6 Wh kg^{-1} 的高能量密度。在 10 A g^{-1} 的高电流密度下,循环 6000 次后电容保持率高达 98.5%,呈现出优异的循环稳定性。此外,还通过准原位 XRD 和 XPS 分析了 Mg^{2+} 在 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 中的存储机制。诠释了 $\text{MnO}_2\text{-800}$ 的优异电化学性能表现归因于充放电过程中, Mn_3O_4 中 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的氧化还原反应提供的高赝电容贡献和双电层电容贡献,以及 MnO_2 中的 Mn^{4+} 吸附/解吸提供的双电层电容。这种策略为水镁离子储能材料的开发提供了新的见解和启发。

第5章 总结与展望

5.1 总结

由于目前新能源行业的迅速发展使得新型储能设备的开发变得日益重要, 锂离子混合超级电容器(MHS)作为新型储能器件引起了人们的广泛研究。现如今, 高安全性, 高能量密度和高循环稳定性的 MHS 正极材料的设计和开发是目前面临的主要问题, 其阻碍了 MHS 进一步的发展和大规模应用。因此, 本文以 MnO_2 为研究对象, 提出了三种策略(掺杂工程、复合工程和晶相工程)来进一步提高其比电容、能量密度和循环稳定性。主要结论如下:

(1) 采用掺杂工程, 通过简单的水热法制备 Fe 掺杂 MnO_2 材料(MnFe-6)。该种材料具有以下优势: i) Fe 掺杂引起了目标材料从 $\alpha\text{-MnO}_2$ 到 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的晶相转变, 使其从纳米棒状结构转变为表面纳米花状结构。这种结构可以增加电极材料与电解质离子的接触面积, 缓解充放电过程中的体积膨胀以增强结构稳定性。ii) 掺杂之后的材料获得了宽的层间距, 这为离子的扩散和电子的传输提供了高速通道, 提高电化学反应动力学。iii) 经 XPS 分析, 制备得到材料具有丰富的氧空位含量, 这提供了更多的表面吸附和反应活性位点, 有利于材料发生更多的快速氧化还原反应以提供额外的赝电容贡献。因此, 基于 MnFe-6 正极的 MHS 表现出高的比电容(171.2 F g^{-1} , 1 A g^{-1}), 优异的能量密度(160.7 Wh kg^{-1} , 1299.8 W kg^{-1})和卓越的循环稳定性(在 10 A g^{-1} 循环 60000 圈后, 电容保留率为 96.5%)。此外, 通过准原位 XRD 和 XPS 分析可知, 基于 MnFe-6 的 MHS 具有优异的性能来自于 Mg^{2+} 嵌入/脱出过程中引起的 Mn^{2+} 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应贡献的赝电容。

(2) 采用复合工程, 利用静电纺丝和简单的原位生长方法制备桑葚状碳和 K 离子嵌入型 MnO_2 复合材料(K- MnO_2 /HMC)。该复合材料在电化学性能上的优异表现, 原因如下: i) 以桑葚状碳(HMC)为基底可以作为导电网络, 增加复合材料导电性和结构稳定性, 还有利于电子的快速传输。ii) 表面纳米片状 K- MnO_2 的原位均匀生长增加了电极材料的浸润面积, 可以增加更多的吸附和反应活性位点, 更有利于电解质离子的高效存储和快速且可逆氧化还原反应的发生, 以贡献额外

的赝电容。iii) K-MnO₂ 和 HMC 之间的协同作用使此复合材料具有良好的性能。因此, 基于 K-MnO₂/HMC 正极的 MHS 表现出良好的比电容(124 F g⁻¹, 1 A g⁻¹), 出色的能量密度(111.1 Wh kg⁻¹, 505.0 W kg⁻¹)和优异的循环稳定性(在 10 A g⁻¹ 循环 5000 圈后, 电容保留率为 97.3%)。

(3) 采用晶相工程, 利用第一章中制备的 MnO₂ 为前驱体进行热处理温度调节, 从而制备出含有异质结构和高赝电容贡献的电极材料(MnO₂-800)。相比于前两章中的掺杂和复合策略, 本策略调控的材料具有明显的优势, 其原因为: i) 经高温处理后, 材料的形貌由棒状转变为均匀的纳米颗粒, 这为电解质离子的转移和扩散提供了丰富的活性位点。ii) 异质结构的引入增强了 Mn 和 O 之间的相互作用, 促进了离子扩散和电子转移, 可以发生更多的氧化还原反应, 从而提供了 98% 的超高电容贡献。iii) MnO₂ 和 Mn₃O₄ 之间的界面协同作用, 增加了 MnO₂-800 的稳定性和循环性能。因此, 基于 MnO₂-800 正极的 MHS 呈现出最优的比电容(197.7 F g⁻¹, 1 A g⁻¹)高的能量密度(185.6 Wh kg⁻¹, 1299.9 W kg⁻¹)和良好的循环稳定性(在 10 A g⁻¹ 循环 6000 圈后, 电容保留率为 98.5%)。此外, 通过准原位 XRD 和 XPS 分析可知, 基于 MnO₂-800 的 MHS 具有优异的性能来自于 Mn²⁺和 Mn³⁺的氧化还原反应贡献的赝电容, 以及 Mn⁴⁺贡献的双电层电容。

综上所述, 本工作中采用不同优化策略得到的不同类型的镁离子混合超级电容器, 其电化学性能如表 5-1 所示。

表 5-1 基于不同策略得到的镁离子混合超级电容器电化学性能对比。

不同类型的镁离子混合超级电容器	正极材料制备策略	比电容(F g ⁻¹)/电流密度(A g ⁻¹)	MHS 比电容(F g ⁻¹)/电流密度(A g ⁻¹)	能量密度(Wh kg ⁻¹)/功率密度(W kg ⁻¹)
基于 MnFe-6 正极的 MHS	掺杂工程	199.4 F g ⁻¹ /1 A g ⁻¹	171.2 F g ⁻¹ /1 A g ⁻¹	160.7 Wh kg ⁻¹ /1299.8 W kg ⁻¹
基于 K-MnO ₂ /HMC 正极的 MHS	复合工程	264.1 F g ⁻¹ /1 A g ⁻¹	124.0 F g ⁻¹ /1 A g ⁻¹	111.1 Wh kg ⁻¹ /505.0 W kg ⁻¹
基于 MnO ₂ -800 正极的 MHS	晶相工程	313.5 F g ⁻¹ /1 A g ⁻¹	197.7 F g ⁻¹ /1 A g ⁻¹	185.6 Wh kg ⁻¹ /1299.9 W kg ⁻¹

5.2 展望

MHS 作为一种新型的混合超级电容器具有非常大的潜力，引起了研究者的广泛关注。本文采用掺杂工程、复合工程和晶相工程策略对电极材料进行了形貌调控和性能优化，虽然在电化学性能上有很大提升，但是对于其实际应用还有一段距离。结合本文的研究结果，其目前还面临的关键性问题如下：

(1) 通过对 MnO_2 电极材料的优化和调整，其结构稳定性有很大程度的提升，但是对于实际应用还远远不够。 MnO_2 在充放电过程中的溶解和结构坍塌仍然是提升其循环稳定性和倍率性能面对的主要问题。所以，如何进一步提高其结构稳定性是后面的研究重点。

(2) 本工作通过准原位揭示了 Mg^{2+} 在 MnO_2 基材料中的存储机制，但是其机制是材料表面存储还是晶格内部存储仍然是一个亟待解决的问题。所以，采用更先进的表征技术和各种原位手段，对其存储机制进行清晰的解释是一个极其重要的问题。

(3) 研究发现，通过对电极材料的开发和优化设计来提升 MHS 的电化学性能仍然是有限的。所以，以后的研究可以从电解液的角度出发，通过引入氧化还原对、溶解度研究和氧化还原电位调整等方面对电解液进行设计和优化，来进一步提升 MHS 的应用潜力。

参考文献

- [1] 章锦, 魏涛, 黄廷立. 混合型超级电容器外特性的研究[J]. 汽车电器, 2024, 01: 53-55.
- [2] 韩永飞, 姜汉兵, 许检红, 等. 电池-超级电容器混合储能系统设计[J]. 电工技术, 2023, 19: 6-8.
- [3] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19-29.
- [4] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [5] Gür T M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(10): 2696-2767.
- [6] Wang Y G, Song Y F, Xia Y Y, et al. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(21): 5925-5950.
- [7] Li Q, Xie W H, Liu D Q, et al. Nitrogen and oxygen co-doped carbon nanofibers with rich sub-nanoscale pores as self-supported electrode material of high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2016, 222: 1445-1454.
- [8] Shi C, Hu L T, Hou J X, et al. Alkali metal boosted atom rearrangement in amorphous carbon towards crystalline graphitic belt skeleton for high performance supercapacitors[J]. Energy Storage Material, 2018, 15: 82-90.
- [9] Lai H W, Wu Q, Zhao J, et al. Mesoporous NiO/Ni composites for high-performance electrochemical energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(6): 2053-2060.
- [10] Ding J, Wang H L, Li Z, et al. Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy-power rivals lithium ion capacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(3): 941-955.

- [11] Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, et al. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(7): 1777-1790.
- [12] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [13] Shao Y L, El-Kady M F, Sun J Y, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18), 9233-9280.
- [14] 李歆. 超级电容器概述[J]. *中国电子商情(基础电子)*, 2009, 11: 52-54.
- [15] Fu C P, Mahadevegowda A, Grant P S. Production of hollow and porous Fe_2O_3 from industrial mill scale and its potential for large-scale electrochemical energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(7): 2597-2604.
- [16] Chen T, Dai L M. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(28): 10756.
- [17] Gonzalez A, Goikolea E, Barrena J A, et al. Review on supercapacitors: technologies and materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206.
- [18] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [19] Wu Z, Li L, Yan J M, et al. Materials design and system construction for conventional and new-concept supercapacitors[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(6): 1600382.
- [20] Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R, et al. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6738-6782.
- [21] Ding J, Hu W B, Peak E, et al. Review of hybrid ion capacitors: From aqueous to lithium to sodium[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(14): 6457-6498.
- [22] Lim E, Jo C, Lee J. A mini review of designed mesoporous materials for energy storage applications: From electric double-layer capacitors to hybrid supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(15): 7827-7833.

- [23] Han L, Li J F, Zhang X L, et al. Low-crystalline Akhtenskite MnO_2 -based aqueous magnesium-ion hybrid supercapacitors with a superior energy density boosted by redox bromide-ion additive electrolytes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(28): 9165-9176.
- [24] Cao X, Wang L L, Chen J T, et al. Low-cost aqueous magnesium-ion battery capacitor with commercial Mn_3O_4 and activated carbon[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(19): 2789–2794.
- [25] Hu Q, Jiang X L, He M, et al. Core-shell nanostructured $\text{MnO}_2@\text{Co}_9\text{S}_8$ arrays for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 338: 135896.
- [26] Post J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96(7): 3447-54.
- [27] Li Y F, Zhu S C, Liu Z P. Reaction network of layer-to-tunnel transition of MnO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 5371.
- [28] Hayashi E, Yamaguchi Y, Kamata K, et al. Effect of MnO_2 crystal structure on aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, 141(2): 890-900.
- [29] Yang R J, Fan Y Y, Ye R Q, et al. MnO_2 -based materials for environmental applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2004862.
- [30] Shi F J, Wang F, Dai H X, et al. Rod-, flower-, and dumbbell-like MnO_2 : Highly active catalysts for the combustion of toluene. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 433-434: 206-213.
- [31] Li F, Zhang Y X, Huang M, et al. Rational Design of Porous MnO_2 tubular arrays via facile and templated method for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154: 329-337.
- [32] Wang F, Zheng Y Y, Chen Q H, et al. A critical review of facets and defects in different MnO_2 crystalline phases and controlled synthesis – Its properties and applications in the energy field[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 500: 215537.

- [33] Yao S Y, Zhao R, Wang S Y, et al. Ni-doping induced structure distortion of MnO₂ for highly efficient Na⁺ storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132521.
- [34] Yao H X, Yu H, Zheng Y Q, et al. Pre-intercalation of ammonium ions in layered δ-MnO₂ nanosheets for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(51): e202315257.
- [35] Shaikh N S, Mali S S, Patia J V, et al. Mg²⁺ ion-powered hybrid supercapacitor with β-MnO₂ as a cathode and α-Fe₂O₃ as an anode[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 50: 104525.
- [36] Xu L M, Pan G D, Wang J C, et al. K⁺ intercalated MnO₂ with ultra-long cycling life for high-performance aqueous magnesium-ion hybrid supercapacitors[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, 6: 5290-5299.
- [37] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-35.
- [38] Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy[J]. Nature Materials, 2016, 16(1): 16-22.
- [39] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19-29.
- [40] Choudhary N, Li C, Moore J L, et al. Supercapacitors: asymmetric supercapacitor electrodes and devices[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21): 201770149.
- [41] Pan G D, Li J F, Han L, et al. MoS₂ nanosheets with expanded interlayer spacing for ultra-stable aqueous Mg-ion hybrid supercapacitor[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9: 1666-1673.
- [42] Wang J G, Kang F Y, Wei B Q. Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. Progress in Materials Science, 2015, 74: 51-124.
- [43] Zhao X, Mao L, Cheng Q H, et al. Two-dimensional spinel structured Co-based materials for high performance supercapacitors: A Critical Review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124081.

- [44] Fang G Z, Zhou J Z, Pan A Q, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [45] Robinson D M, Go Y B, Mui M, et al. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: structural requirements for catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(9): 3494-501.
- [46] Liu S B, Huang H, Yang C G, et al. Electrochemical activation enabling structure reconstruction of Fe-doped MnO₂ for enhancing pseudocapacitive storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 441: 135967.
- [47] Gao Q, Wang J X, Ke B, et al. Fe doped δ -MnO₂ nanoneedles as advanced supercapacitor electrodes[J]. Ceramics International, 2018, 44: 18770-18775.
- [48] Shan X Q, Guo F H, Page K, et al. Framework doping of Ni enhances pseudocapacitive Na-ion storage of (Ni)MnO₂ Layered Birnessite[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(21): 8774-8786.
- [49] Ji X Q, Sun D L, Zou W H. et al. Ni/MnO₂ doping pulping lignin-based porous carbon as supercapacitors electrode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160112.
- [50] Zhang L Y, Chen L, Zhou X F, et al. Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 18263.
- [51] Hou S J, Xu X T, Wang M, et al. Carbon-incorporated janus-type Ni₂P/Ni hollow spheres for high performance hybrid supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(36): 19054-19061.
- [52] Wang Y, Chang Z, Qian M, et al. Enhanced specific capacitance by a new dual redox-active electrolyte in activated carbon-based supercapacitors[J]. Carbon, 2019, 143: 300-308.
- [53] Zhao G Z, Ning K, Wei M Q, et al. Fabrication and enhanced supercapacitive performance of Fe₂N@Cotton-based porous carbon fibers as electrode material[J]. Resources Chemicals and Materials, 2023, 2: 277-287.
- [54] Shao Y L, Fu J H, Cao Z, et al. 3D crumpled ultrathin 1T MoS₂ for inkjet printing of Mg-ion asymmetric micro-supercapacitor[J]. ACS Nano, 2020, 14: 7308-7318.

- [55] Zhang L L, Chen Y G, Yu L H, et al. Efficient sulfur atom-doped three-dimensional porous MXene-assisted sodium ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2024, <https://doi.org/10.1039/D3DT04312F>.
- [56] Liu W W, Li J D, Feng K, et al. Advanced Li-ion hybrid supercapacitors based on 3D graphene-foam composites[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8(39): 25941-25953.
- [57] Han L, Zhang X L, Li J F, et al. Enhanced energy storage of aqueous zinc-carbon hybrid supercapacitors via employing alkaline medium and B, N dual doped carbon cathode[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 599: 556-565.
- [58] Wang X G, Li Q C, Zhang L, et al. Caging Nb₂O₅ nanowires in PECVD-derived graphene capsules toward bendable sodium-ion hybrid supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1800963.
- [59] Wang Z Y, Wang F P, Li Y, et al. Interlinked multiphase Fe-doped MnO₂ nanostructures: a novel design for enhanced pseudocapacitive performance[J]. Nanoscale, 2016, 8: 7309-7317.
- [60] Laing Z D, Chen Z Q, Xu Y T, et al. Sustainable production of Fe-doped MnO₂ nanoparticles for accelerated tetracycline antibiotic detoxification[J]. Chemosphere, 2023, 344: 140353.
- [61] Le T, Sadique N, Housel L M, et al. Discharging behavior of hollandite α -MnO₂ in a hydrated zinc-ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(50): 59937-59947.
- [62] Zhang M S, Wu W X, Luo J W, et al. A high-energy-density aqueous zinc-manganese battery with a La-Ca co-doped ϵ -MnO₂ cathode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 11642-11648.
- [63] Yu P, Zhang X, Chen Y, et al. Solution-combustion synthesis of ϵ -MnO₂ for supercapacitors[J]. Materials Letters, 2016, 64: 61-64.
- [64] Zhao W Y, Kong Q Q, Wu X Q, et al. ϵ -MnO₂@C cathode with high stability for aqueous zinc-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2022, 605: 154685.

- [65] Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. Effect of Fe^{3+} on the synthesis and electrochemical performance of nanostructured MnO_2 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133: 437-444.
- [66] Zhang G Q, Li L, Chen M Y, et al. Chitosan cross-linked poly(aminoanthraquinone)/prussian blue ternary nitrogen precursor-derived Fe-N-C oxygen reduction catalysts for microbial fuel cells and zinc-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(18): 9256-9267.
- [67] Wang S Y, Wang G, Wang Y W, et al. In situ formation of Prussian blue analogue nanoparticles decorated with three-dimensional carbon nanosheet networks for superior hybrid capacitive deionization performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(39): 44049-44057.
- [68] Yan L J, Niu L Y, Shen C, et al. Modulating the electronic structure and pseudocapacitance of d- MnO_2 through transitional metal M (M = Fe, Co and Ni) doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 306: 529-540.
- [69] Liang Z D, Chen Z Q, Xu Y T, et al. Sustainable production of Fe-doped MnO_2 nanoparticles for accelerated tetracycline antibiotic detoxification[J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140353.
- [70] Song L L, Duan Y P, Cui Y L, et al. Fe-doped MnO_2 nanostructures for attenuation-Impedance balance-boosted microwave absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 2738-2747.
- [71] Zhang A Q, Zhao R, Hu L Y, et al. Adjusting the coordination environment of Mn enhances supercapacitor performance of MnO_2 [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(32): 2101412.
- [72] Jiang Y Q, Ba D L, Li Y Y, et al. Noninterference revealing of “Layered to Layered” zinc storage mechanism of $\delta\text{-MnO}_2$ toward neutral Zn-Mn batteries with superior performance[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(6): 1902795.
- [73] Hu H M, Zhang Q W, Wang C, et al. Mechanochemically synthesized Fe-Mn binary oxides for efficient As(III) removal: Insight into the origin of synergy action from mutual Fe and Mn doping[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127708.

- [74] Zarshad N, Wu J G, Rahman A U, et al. Fe-MnO₂ core-shell heterostructure for high-performance aqueous asymmetrical supercapacitor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 871: 114266.
- [75] Dubal D P, Kim W B, Lokhande C D. Galvanostatically deposited Fe: MnO₂ electrodes for supercapacitor application[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012, 73: 18-24.
- [76] Li Y J, Liu Y, Wang M, et al. Phosphorus-doped 3D carbon nanofiber aerogels derived from bacterial-cellulose for highly-efficient capacitive deionization[J]. Carbon, 2018, 130: 377-383.
- [77] Li Y J, Yang, W O, Xu X T, et al. Micro-/mesoporous carbon nanofibers embedded with ordered carbon for flexible supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2018, 271: 591-598.
- [78] Yin J, Zhang W L, Wang W X, et al. Electrochemical zinc ion capacitors enhanced by redox reactions of porous carbon cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(37): 2001705.
- [79] He H C, Lian J C, Chen C M, et al. Super hydrophilic carbon fiber film for freestanding and flexible cathodes of zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421(1): 129786.
- [80] Li J, Zhang J H, Yu L, et al. Dual-doped carbon hollow nanospheres achieve boosted pseudocapacitive energy storage for aqueous zinc ion hybrid capacitors[J]. Energy Storage Materials, 2021, 42: 705-714.
- [81] Pan Z Y, Qin T T, Zhang W, et al. Non-layer-transformed Mn₃O₄ cathode unlocks optimal aqueous magnesium-ion storage via synergizing amorphous ion channels and grain refinement[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68: 42-48.
- [82] Peng Z Y, Bannov A G, Li S L, et al. Coupling uniform pore size and multi-chemisorption sites: hierarchically ordered porous carbon for ultra-fast and large zinc ion storage[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(40): 2303205.
- [83] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer M C, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3577-3613.

- [84] Lukatskaya M R, Dunn B, Gogotsi Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12647.
- [85] Fei R X, Wang H W, Wang Q, et al. In situ hard-template synthesis of hollow bowl-like carbon: a potential versatile platform for sodium and zinc ion capacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(47): 2002741.
- [86] Ye W B, Li X, Zhang B W, et al. Superfast mass transport of Na/K via mesochannels for dendrite-free metal batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(15): 2210447.
- [87] Guo X, Sun Z J, Ge H, et al. MnOx bound on oxidized multi-walled carbon nanotubes as anode for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131335.
- [88] Yu L H, Tao X, Sun D N, et al. In situ phase transformation to form MoO₃-MoS₂ heterostructure with enhanced printable sodium ion storage[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 2311471.
- [89] Shaikh N S, Padalkar N S, Lokhande V C, et al. Graphene-based aqueous magnesium ion hybrid supercapacitors with an appealing energy density advanced by a KI additive[J]. Energy Fuels, 2022, 36: 7186-7193.
- [90] Moon S, Lee S M, Lim H K, et al. Relationship between multivalent cation charge carriers and organic solvents on nanoporous carbons in 4 V-window magnesium ion supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(30): 2101054.
- [91] Xu L M, Pan G D, Yu C Y, et al. Co-doped MnO₂ with abundant oxygen vacancies as a cathode for superior aqueous magnesium ion storage[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10: 1748-1757.s
- [92] Zhao R Z, Zhang L Y, Wang C X, et al. Tetramethyl ammonium cation intercalated layered birnessite manganese dioxide for high-performance intercalation pseudocapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2017, 353: 77-84.
- [93] Lin B W, Zhu X H, Fang L Z, et al. Birnessite nanosheet arrays with high K content as a high-capacity and ultra stable cathode for K-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1900060.

- [94] Wang X P, Hu P, Niu C J, et al. New-type $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode with an expanded and stabilized interlayer structure for high-capacity sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 71-78.
- [95] Huang M, Zhang Y X, Li F, et al. Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from interwoven ultrathin birnessite-type MnO_2 nanosheets for asymmetric supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3878.
- [96] Liu Y, Qiao Y, Zhang W X, et al. High-performance aqueous sodium-ion batteries with $K_{0.27}MnO_2$ cathode and their sodium storage mechanism[J]. *Nano Energy*, 2014, 5: 97-104.
- [97] Yin B, Zhang S W, Jiang H, et al. Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO_2 structures for electrochemical energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 5722-5729.
- [98] Yan J, Wang Q, Lin C, et al. Interconnected frameworks with a sandwiched porous carbon layer/graphene hybrid for supercapacitors with high gravimetric and volumetric performances[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4: 1400500.
- [99] Post J E, McKeown D A, Heaney P J. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Layer structures[J]. *American Mineralogist*, 2021, 106(3): 351-366.
- [100] Zhang W, Li W X, Li S. Self-template activated carbons for aqueous supercapacitors[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 36: e00582.
- [101] Tang H, Chen W H, Li N, et al. Layered MnO_2 nanodots as high-rate and stable cathode materials for aqueous zinc-ion storage[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 48: 335-343.
- [102] Yang Y, Li Y Z, Zhang Q, et al. Novel photoactivation and solar-light-driven thermocatalysis on ϵ - MnO_2 nanosheets lead to highly efficient catalytic abatement of ethyl acetate without acetaldehyde as unfavorable by-product[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 14195-14206.
- [103] Liu Y, Qiao Y, Zhang W X, et al. High-performance aqueous sodium-ion batteries with $K_{0.27}MnO_2$ cathode and their sodium storage mechanism[J]. *Nano Energy*, 2014, 5: 97-104.

- [104] Xiao F P, Yang X M, Yao T H, et al. Encapsulation of selenium in MOF-derived N, O-codoped porous flower-like carbon host for Na-Se batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132737.
- [105] Zhao X, Yin L, Zhang T, et al. Heteroatoms dual-doped hierarchical porous carbon-selenium composite for durable Li-Se and Na-Se batteries[J]. Nano Energy, 2018, 49: 137-146.
- [106] Zhang W J, Sun M X, Yan X H, et al. Pseudocapacitive brookite phase vanadium dioxide assembled on carbon fiber felts for flexible supercapacitor with outstanding electrochemical performance[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 47: 103593.
- [107] Lin M X, Shao F Q, Tang Y, et al. Layered Co doped MnO₂ with abundant oxygen defects to boost aqueous zinc-ion storage[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2022, 611: 662-669.
- [108] Zhao Z F, Wang S, Wan F, et al. Scalable 3D self-assembly of MXene films for flexible sandwich and micro-sized supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2101302.
- [109] Hsu C T, Hu C C, Wu T H, et al. How the electrochemical reversibility of a battery-type material affects the charge balance and performances of asymmetric supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2014, 146: 759-768.
- [110] Alagar S, Kumari S, Upreti D, et al. High-performance Mg-ion supercapacitor designed with a N-doped graphene wrapped CoMn₂O₄ and porous carbon spheres[J]. Energy Fuels, 2022, 36: 14442-14452.
- [111] Glenk G, Reichelstein S. Economics of converting renewable power to hydrogen[J]. Nature Energy, 2019, 4: 216-222.
- [112] Rustomji C S, Yang Y Y, Kim T K, et al. Liquefied gas electrolytes for electrochemical energy storage devices[J]. Science, 2017, 356(6345): 1351.
- [113] Shi Q, Liu Q, Ma Y, et al. High-performance trifunctional electrocatalysts based on FeCo/Co₂P hybrid nanoparticles for zinc-air battery and self-powered overall water splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(10): 1903854.

- [114] Chen C, Tao L, Du S Q, et al. Advanced exfoliation strategies for layered double hydroxides and applications in energy conversion and storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(14): 1909832.
- [115] Li Z, Wang W Y, Liao S C, et al. Integrating a redox flow battery into a Z-scheme water splitting system for enhancing the solar energy conversion efficiency[J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12: 631-639.
- [116] Zhang H Y, Cao D X, Bai X, et al. High-cycle-performance aqueous magnesium ions battery capacitor based on a g-OMS-1/Graphene as cathode and a carbon molecular sieve as anode[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2019, 7(6): 6113-6121.
- [117] Zhang H Y, Ye K, Zhu K, et al. Assembly of aqueous rechargeable magnesium ions battery capacitor: The nanowire Mg-OMS-2/Graphene as cathode and activated carbon as anode[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2017, 5(8): 6727-6735.
- [118] Li S, Zhang J G, Yu Y Y, et al. Manganese valence state regulated beta-manganese dioxide porous nanoflowers as high-performance cathodes at large current densities for aqueous magnesium ions battery capacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 59:106456.
- [119] Lei X, Zheng Y P, Zhang F, et al. Highly stable magnesium-ion-based dual-ion batteries based on insoluble small-molecule organic anode material[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 34-41.
- [120] Tang Y C, Li X J, Lv H M, et al. High-energy aqueous magnesium hybrid full batteries enabled by carrier-hosting potential compensation[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(10): 5503-5512.
- [121] Wu P, Dai S Q, Chen G G, et al. Interfacial effects in hierarchically porous α -MnO₂/Mn₃O₄ heterostructures promote photocatalytic oxidation activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118418.
- [122] Lu W, Li Y, Yang M, et al. Construction of hierarchical Mn₂O₃@MnO₂ core-shell nanofibers for enhanced performance supercapacitor electrodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8190-8197.

- [123] Liu S J, Li M Y, Xiong Y L, et al. Effects of the Morphology of MnO₂ Nanostructures on the Catalytic Oxidation of Toluene[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6: 14721-14732.
- [124] Liu S B, Li A, Yang C G, et al. MnO₂/Mn₂O₃ with self-triggered oxygen-defects for superior pseudocapacitive energy storage[J]. Applied Surface Science, 2022, 571: 151306.
- [125] Gong L J, Zhang Y B, Li Z H. Construction of novel hierarchical honeycomb-like Mn₃O₄ MnO₂ core-shell architecture with high voltage for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. The Electrochemical Society, 2022, 169: 040519.
- [126] Kim K J, Park M S, Kin J H, et al. Novel catalytic effects of Mn₃O₄ for all vanadium redox flow batteries[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 5455-5457.
- [127] Wang S T, Dong Y H, Cao F G, et al. Conversion-type MnO nanorods as a surprisingly stable anode framework for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(19): 2001026.
- [128] Ling Z, Wang Z Y, Zhang M D, et al. Sustainable synthesis and assembly of biomass derived B/N co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high performance supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(1): 111-1.
- [129] Kang L, Huang C, Zhang J, et al. A new strategy for synthesis of hierarchical MnO₂-Mn₃O₄ nanocomposite via reduction-induced exfoliation of MnO₂ nanowires and its application in high performance asymmetric supercapacitor[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 178: 107501.
- [130] Zeng F Y, Pan Y, Yang Y, et al. Facile construction of Mn₃O₄-MnO₂ heteronanorods/graphene nanocomposite for highly sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide[J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 587-596.
- [131] Zhang J, Yuan H Y, Huang Y P, et al. Engineering sodium-rich manganese oxide with robust tunnel structure for high-performance sodium-ion battery cathode application[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 128097.

- [132] Ko W Y, Lubis A L, Wang H Y, et al. Facile construction of Zn-doped Mn_3O_4 - MnO_2 vertical nanosheets for aqueous zinc-ion battery cathodes[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9: e202200750.
- [133] Li S L, Zhang J Q, Li Y A, et al. Revisiting N, S co-doped carbon materials with boosted electrochemical performance in sodium-ion capacitors: The manipulation of internal electric field[J]. *Nano Research Energy*, 2023, 2: e9120098.
- [134] Hou S J, Xu X T, Wang M, et al. Carbon-incorporated janus-type $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}$ hollow spheres for high performance hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(36): 19054-19061.
- [135] Chen X L, Han L Zhao G Z, et al. Construction of MnO_2 - Mn_3O_4 heterostructures to facilitate high-performance aqueous magnesium ion energy storage[J]. *Chemical Communications*, 2024, DOI: 10.1039/d3cc06199j.
- [136] Chen X L, Han L, Li Y J, et al. K-birnessite- MnO_2 /hollow mulberry-like carbon complexes with stabilized and superior rate performance for aqueous magnesium ion storage[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53: 1640.
- [137] Jabeen N, Xia Q Y, Savilov S V, et al. Enhanced pseudocapacitive performance of α - MnO_2 by cation preinsertion[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8: 33732-33740.
- [138] Yao S Y, Jiao Y, Sun S F, et al. Vertically Co-oriented Mn-metal-organic framework grown on 2D cation-intercalated manganese oxide via a self-sacrificing template process for a high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2020, 8(8): 3191-3199.
- [139] Tian Z N, Tong X L, Sheng G, et al. Printable magnesium ion quasi-solid-state asymmetric supercapacitors for flexible solar-charging integrated units[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4913.
- [140] Zhao J H, Nan J, Zhao Z W, et al. Energy-efficient fabrication of a novel multivalence Mn_3O_4 - MnO_2 heterojunction for dye degradation under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 509-517.

附录

附录 1: MnO_2 , MnFe-2 、4、8 和 AC 的电化学性能曲线

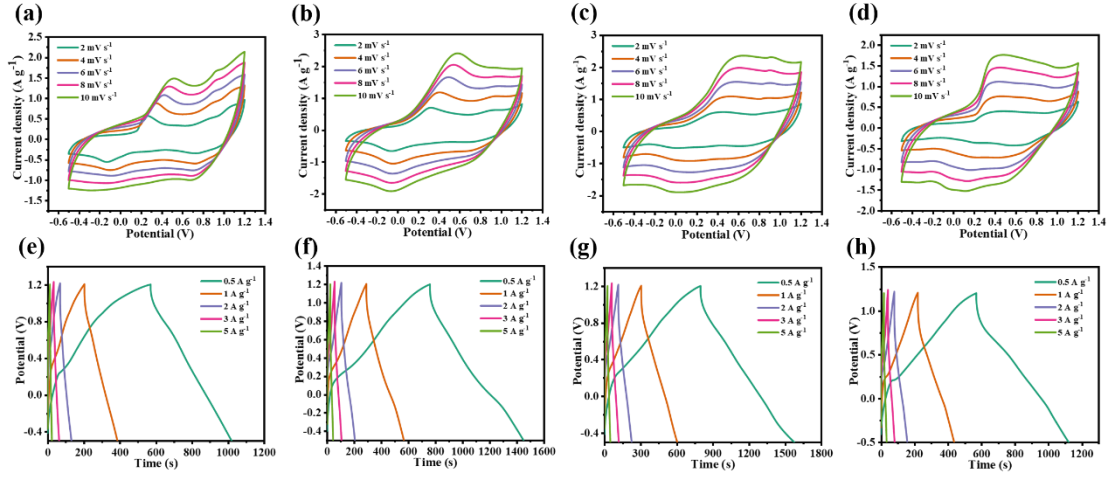


图 1 (a, c) MnO_2 , (b, f) MnFe-2 , (c, g) MnFe-4 和 (d, h) MnFe-8 的 CV 和 GCD 曲线。

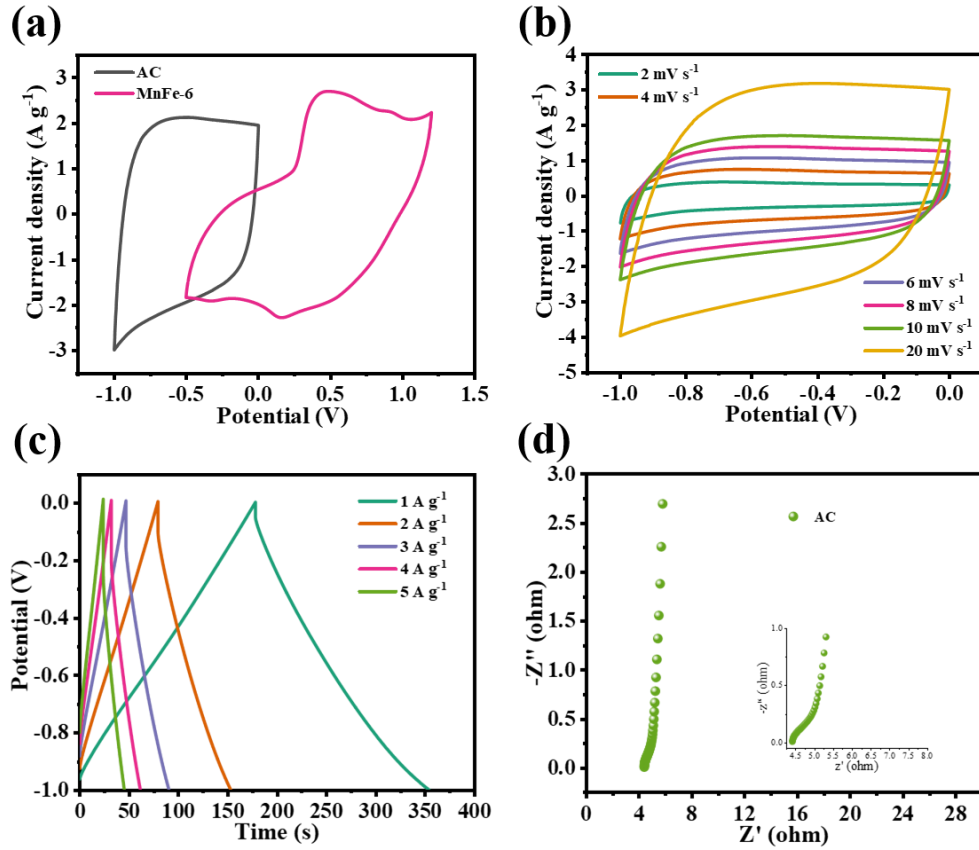


图 2 (a) AC// MnFe-6 的 CV 曲线; (b-d) AC 的 CV, GCD 和 EIS 曲线。

附录 2: HMC 和 K-MnO₂ 的电化学相关曲线

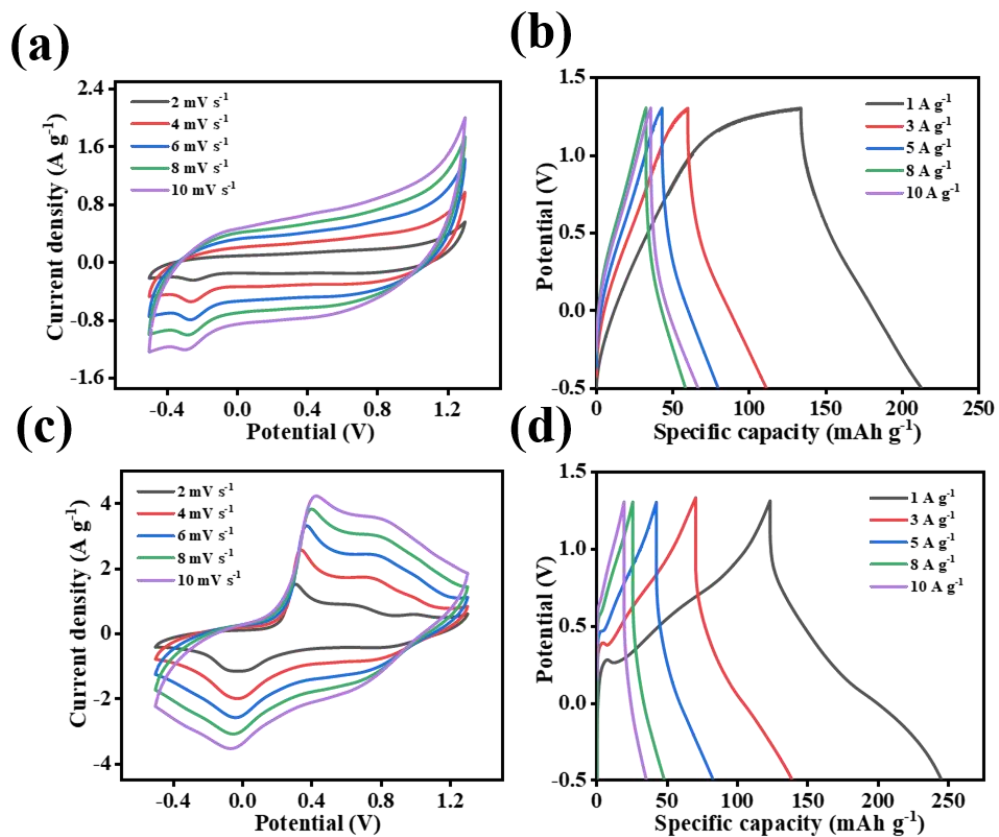


图 1 (a-b) HMC 和(c-d) K-MnO₂ 的 CV 和 GCD 曲线。

附录 3: MnO_2 , MnO_2 -400, MnO_2 -600 和 MnO_2 -1000 在不同条件下的 CV 和 GCD 曲线

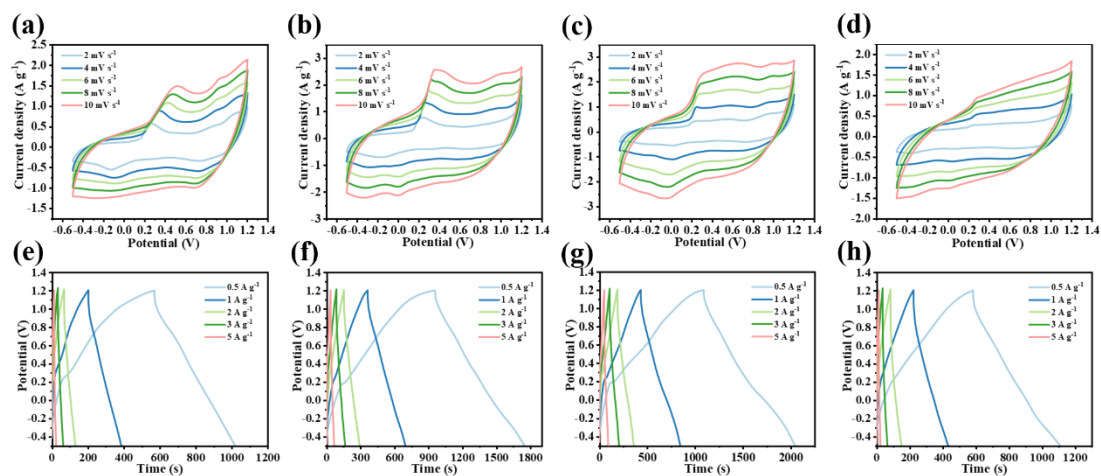


图 1 (a, e) MnO_2 , (b, f) MnO_2 -400, (c, g) MnO_2 -600 和 (d, h) MnO_2 -1000 的 CV 和 GCD 曲线。

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Chen X L**, Han L, Li Y J, et al. K-birnessite-MnO₂/hollow mulberry-like carbon complexes with stabilized and superior rate performance for aqueous magnesium ion storage[J]. Dalton Transactions, 2024, 53: 1640-1647.
- [2] **Chen X L**, Han L, Zhao G Z, et al. Construction of MnO₂-Mn₃O₄ heterostructures to facilitate high-performance aqueous magnesium ion energy storage[J]. Chemical Communications, 2024, 60: 3067-3070.
- [3] **Chen X L**, Han L, Gao G L, et al. Fe-doped MnO₂ with ultra-long cycling life for superior aqueous magnesium ion storage[J]. (在投)
- [4] **Chen X L**, Han L, Zhao L T, et al. Review of design routines of Mn-based materials for magnesium-ion energy storage device[J]. (在投)

致谢

岁月如梭，时光易逝！不知不觉，即将度过硕士的三年时光！在安工程的一年，在纳米所的两年，皆是人生中最快乐的学习生活。

首先，感谢我的导师朱光教授给我们提供了这么好的实验条件，以及在硕士阶段的帮助和支持。

感谢我的指导老师韩卢老师，从我刚接触实验还是个小白的时候，对我实验上的无尽帮助和悉心指导。

感谢我的父母及家人对我一直以来的支持和陪伴，使我有充足的时间和精力，在这个年龄还能无忧无虑的待在校园，进行研究生阶段的学习。

感谢纳米实验室的赵力涛老师，赵广震老师，盛琳老师，贾进老师，朱元元老师，陈王伟老师，李彦江老师和余良浩老师在科研和生活上给予的帮助！

感谢实验室的陶鑫和邵甲灿师兄，魏明启，蒋鑫和张琳琳同门，肖诚志师弟在实验上提供的帮助，以及在生活中带来的无尽欢声笑语！

最后，感谢自己在这三年来的努力和坚持，让自己又有了一点点的进步。希望自己在接下来的生活和学习中继续坚持，继续学习，继续提升自己！加油！