



## 面向锌离子电池的二氧化锰柔性电极制备及电化学性能

习爽 程溪明 高兴伟 刘辉龙

### Preparation and electrochemical properties of manganese dioxide flexible electrodes for zinc-ion batteries

XI Shuang, CHENG Ximing, GAO Xingwei, LIU Huilong

引用本文:

习爽, 程溪明, 高兴伟, 刘辉龙. 面向锌离子电池的二氧化锰柔性电极制备及电化学性能[J]. 北科大: 工程科学学报, 2024, 46(11): 2036–2045. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.22.003

XI Shuang, CHENG Ximing, GAO Xingwei, LIU Huilong. Preparation and electrochemical properties of manganese dioxide flexible electrodes for zinc-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(11): 2036–2045. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.22.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.22.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 磷酸钒盐在水系锌离子电池中的应用

Application of vanadium phosphate in aqueous zinc-ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(7): 1175 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.03.19.002>

#### ZnIn LDHs在ZnNi二次电池中的电化学性能

Electrochemical properties of ZnIn LDHs in ZnNi secondary batteries

工程科学学报. 2020, 42(12): 1624 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.12.25.002>

#### 锂离子电池隔膜物理及电化学性能评价及对比

Evaluation and comparison of the physical and electrochemical properties of lithium-ion battery separators

工程科学学报. 2024, 46(1): 73 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.01.16.004>

#### 片层纤维 $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 干凝胶提升水系锌离子电池循环性能

Lamellar fiber  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  for improving the cyclic performance of aqueous Zn-ion batteries

工程科学学报. 2024, 46(3): 438 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.02.12.001>

#### 锂离子电池负极材料 $ZnSnO_3/C$ 复合物的制备与性能

Synthesis and performance of  $ZnSnO_3/C$  composites as anode for lithium-ion battery

工程科学学报. 2024, 46(1): 81 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.12.16.001>

#### 钾离子电池合金负极与电解液界面作用的研究进展

Research progress on the interface interaction between alloys and electrolytes in potassium-ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(7): 1101 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.01.24.003>

# 面向锌离子电池的二氧化锰柔性电极制备及电化学性能

习爽<sup>1)✉</sup>, 程溪明<sup>1)</sup>, 高兴伟<sup>1)</sup>, 刘辉龙<sup>2)</sup>

1) 南京林业大学机械电子工程学院, 南京 210037 2) 广东工业大学机电工程学院, 广州 510006

✉通信作者, E-mail: [shuangxi@njfu.edu.cn](mailto:shuangxi@njfu.edu.cn)

**摘要** 二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )作为锌离子电池常用的正极材料,在自然界中储量丰富、安全性好、理论容量高,受到研究学者的广泛关注.制备高性能锌离子电池的关键问题之一是构造具有稳定微观结构的阴极.本文选用具有优良导电性的柔性碳布(CC)作为基底,分别使用还原沉积法和电化学沉积法制备了碳布@二氧化锰( $\text{CC@MnO}_2$ )阴极,使用SEM、TEM、XRD、XPS等测试手段对两种工艺条件下得到的电极结构和形貌进行表征分析,探明了电极的微观结构组成.进一步将其组装成扣式锌离子电池,对比研究了不同工艺参数下电池的电化学性能.结果表明,还原沉积法中,使用 $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4 + 0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液制备的电极具备最优的储锌性能(电流密度在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时能提供最大为 $291 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量)、能量密度( $293.3 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ )和循环稳定性( $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下进行1000次循环后,容量保持率为90.48%,库伦效率为99.87%).此外,通过对电极进行不同充放电状态下的非原位XRD和SEM检测,进一步探索了充放电过程的储能机制.本文深入探讨了基于还原沉积法的 $\text{CC@MnO}_2$ 电极优化制备工艺,为高性能锌离子电池的开发提供了重要的参考依据.

**关键词** 锌离子电池; 二氧化锰; 电化学沉积; 还原沉积; 储锌性能

**分类号** O646

## Preparation and electrochemical properties of manganese dioxide flexible electrodes for zinc-ion batteries

*Xi Shuang*<sup>1)✉</sup>, *Cheng Ximing*<sup>1)</sup>, *Gao Xingwei*<sup>1)</sup>, *Liu Huilong*<sup>2)</sup>

1) School of Mechanical and Electronic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

2) School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

✉Corresponding author, E-mail: [shuangxi@njfu.edu.cn](mailto:shuangxi@njfu.edu.cn)

**ABSTRACT** Manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ), a commonly used cathode material for zinc-ion batteries (ZIBs), has attracted considerable attention owing to its abundant reserves in nature, safety, and high theoretical capacity. One of the key challenges in the preparation of high-performance zinc-ion batteries is the construction of a cathode with a stable microstructure. In this study, a flexible and conductive carbon cloth (CC) was chosen as the substrate onto which manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) was deposited through either reductive deposition or electrochemical deposition methods to form a carbon cloth@ manganese dioxide ( $\text{CC@MnO}_2$ ) cathode. For the reductive deposition method, a precursor solution of  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was used, and various concentrations were adopted to synthesize the  $\text{CC@MnO}_2$  cathode. The synthesized electrode is referred to as the  $\text{CC@MnO}_2$ -reductive deposition cathode. Specifically,  $\text{KMnO}_4$  solutions with concentrations of 0.25, 0.40, and 0.55  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  were mixed with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at concentrations of 0.20  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and 0.50  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . For the electrochemical deposition method,  $\text{MnO}_2$  nanoparticles were decorated on CC using a three-electrode system under the potentiostatic mode at a potential of 1.1 V for 1500 s. A depositing electrolyte consisting of 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  was used. The

收稿日期: 2024-01-22

基金项目: 南京林业大学青年科技创新基金资助项目(CX2017008); 省部共建精密电子制造技术与装备国家重点实验室开放课题资助项目(JMDZ202303)

synthesized electrode is referred to as the CC@MnO<sub>2</sub>-electrochemical deposition cathode. The cathodes synthesized under different parameters were comparatively analyzed *via* scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron microscopy to explore their morphology and microstructure. Furthermore, the prepared CC@MnO<sub>2</sub> cathodes were assembled into button-type zinc-ion batteries, and their electrochemical properties, charging/discharging performance, and cycling stability were evaluated. The test results showed that the Zn//CC@MnO<sub>2</sub> cells based on the reductive deposition method with a 0.40 mol·L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> + 0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed solution delivered optimal zinc storage performance (providing a discharge-specific capacity of up to 291 mA·h·g<sup>-1</sup> at a current density of 0.1 A·g<sup>-1</sup>), energy density of 293.3 W·h·kg<sup>-1</sup>), and cycling stability with a capacity retention of 90.48% after 1000 cycles at a current density of 1 A·g<sup>-1</sup> and Coulomb efficiency of 99.87%. The superior electrochemical performance of the CC@MnO<sub>2</sub>-RD cathode compared with that of the CC@MnO<sub>2</sub>-ED cathode is attributable to the improved structural stability and uniformity of the former. In addition, a reversible two-step insertion storage mechanism involving H<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in the CC@MnO<sub>2</sub> cathode for ZIBs was verified through ex-situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements at different charging/discharging states. This paper highlights the optimized preparation process of CC@MnO<sub>2</sub> electrodes based on the reductive deposition method, demonstrating advantages such as low cost and ease of fabrication. These findings can serve as a reference for developing high-performance zinc-ion batteries.

**KEY WORDS** zinc-ion batteries; manganese dioxide; electrochemical deposition; reduced deposition; zinc storage performance

随着社会环境问题和能源危机的加剧,碳排放峰值和碳中和的目标已逐渐成为全球共识,能源的储存和转换则是在未来碳中和政策下实现可持续发展的一个重要步骤<sup>[1]</sup>.在二次电池领域,具有高能量/功率密度的电化学电池更契合便携式电子设备、电动汽车和其他电化学储能系统的实际使用需求<sup>[2-6]</sup>,因此吸引了大量的关注.到目前为止,商业化的锂离子电池(LIBs)已经发展了近30年;然而,频繁的安全事故和昂贵且有限的锂资源制约了其进一步发展<sup>[7-8]</sup>.考虑到安全和成本问题,可充电的水系金属离子电池(Li、Na、K、Zn、Mg和Al)可能成为LIBs的替代品;前者具有高风险的易燃性特点,而后者具有很高的安全性<sup>[9-10]</sup>.在金属阳极材料方面,一价离子(Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>)的半径和多价离子(Mg<sup>2+</sup>)的半径比Li<sup>+</sup>大得多;这意味着上述电池的动力学性能和循环稳定性不够理想.虽然Al电极材料拥有较大的比容量,但Al<sup>3+</sup>/Al的标准电极电位非常低.与上述的金属相比,Zn的离子半径小(0.75 Å),拥有适合的标准电极电位(-0.763 V vs SHE)和较高的循环稳定性,因此锌离子电池(ZIBs)是LIBs的最具潜力的替代者之一<sup>[11-12]</sup>.

最近,ZIBs由于其突出的优点而引起了广泛的关注.到目前为止,有许多关于ZIBs阴极材料的报道,如锰基、钒基材料及普鲁士蓝类似物<sup>[6,13-14]</sup>.1988年,Shoji等<sup>[15]</sup>首次报道了使用中性或弱酸性电解液(ZnSO<sub>4</sub>水溶液)的可充电水系Zn-MnO<sub>2</sub>电池,打开了水系ZIBs的大门.在那之后,大量的工作都集中在多晶态的锰基化合物上,因为它们无毒、成本低且晶体结构丰富(α-、β-、γ-、λ-、R-、δ-

ε-和T-MnO<sub>2</sub>)<sup>[11-16]</sup>.然而,MnO<sub>2</sub>的导电性很差,这可能导致离子/电子传输动力学缓慢,电化学性能不佳.为了提高二氧化锰的导电性和电荷转移动力学,一些高导电性材料被用作其导电基体(如碳布、泡沫镍等)<sup>[17-21]</sup>.碳布(CC)集流体具有良好的热稳定性、化学稳定性和出色的电子传输能力,其三维碳纤维骨架交织形成的导电碳网能为电极活性材料提供大量的负载表面<sup>[18-19]</sup>,在有效提高电极材料利用率的同时还可以缓冲充放电过程中电极材料的体积变化,适用于用作ZIBs和超级电容器等储能设备的集流体<sup>[22-24]</sup>.因此,使用CC作为生长基底是提高MnO<sub>2</sub>的导电性和制备无粘结剂ZIBs阴极的有效策略.

在简单的制备方法和廉价的原材料的基础上,我们使用柔性CC作为集流体,分别利用电化学沉积和高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)还原沉积法在CC表面沉积MnO<sub>2</sub>,制备得到CC@MnO<sub>2</sub>电极,随后结合SEM、XRD、XPS分析了CC@MnO<sub>2</sub>电极的形貌和结构,并组装成扣式ZIBs详细研究了其电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和试剂

主要试剂包括硫酸锰(MnSO<sub>4</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硫酸钠(NaSO<sub>4</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、七水合硫酸锌(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,深圳市博林达科技有限公

司)和碳布(CC, 碳能科技股份有限公司)。

## 1.2 CC@MnO<sub>2</sub> 的制备

CC上负载MnO<sub>2</sub>纳米粒的制备方法主要为KMnO<sub>4</sub>还原沉积法和电化学沉积法。首先进行CC的亲水处理:将CC浸入乙醇和水的混合溶液(体积比3:1)中超声处理2 h,静置过夜后用去离子水洗涤3~4次,置于70℃烘箱内干燥处理24 h后取出待用。

基于KMnO<sub>4</sub>还原沉积法的制备工艺过程如下:首先配置0.25、0.40、0.55 mol·L<sup>-1</sup>的KMnO<sub>4</sub>溶液,标号A、B、C;分别滴加5 mL浓度为0.20、0.50 mol·L<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液于A、B、C烧杯中,超声处理10 min形成混合溶液。将亲水处理后的碳布分别放入烧杯A、B、C,磁力搅拌8 h后静置12 h;CC@MnO<sub>2</sub>制备成功后用去离子水洗涤数次后置于70℃烘箱内干燥处理24 h,将0.25、0.40、0.55 mol·L<sup>-1</sup>的KMnO<sub>4</sub>溶液混合0.20 mol·L<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>制备的CC@MnO<sub>2</sub>-RD电极依次记为CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>1</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>2</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>3</sub>,将0.25、0.40、0.55 mol·L<sup>-1</sup>的KMnO<sub>4</sub>溶液混合0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>制备的CC@MnO<sub>2</sub>电极依次记为CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>4</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>6</sub>。

基于电化学沉积法的制备工艺过程如下(图1):使用三电极体系进行电化学沉积,经亲水处理的碳布(1.5 cm×2 cm)作为工作电极(WE),铂片电极作为对电极(CE),Ag/AgCl电极作为参比电极(RE),用0.1 mol·L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>和0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的混合水溶液作为电解液。电化学沉积是在1.1 V恒定电压下进行的,沉积1500 s后得到CC@MnO<sub>2</sub>-ED-1500s。电化学沉积得到CC@MnO<sub>2</sub>-ED后,用去离子水清洗数次并在70℃下干燥24 h。利用电子天

平称量负载前后的样品质量,计算出活性物质承载量为1.5~2.5 mg·cm<sup>-2</sup>。

## 1.3 材料的表征和电化学性能测试

利用X射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 日本)和X射线光电子能谱仪(XPS, AXIS UltraDLD, 英国)来分析CC@MnO<sub>2</sub>阴极的化学结构和元素组成。通过扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200, FEI, 美国)、透射电子显微镜(TEM, JEM-1400, 日本)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100 UHR, 日本)对其形貌和微观结构进行了探索。

用2 mol·L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>+0.2 mol·L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>水溶液作为电解液组装标准CR2032纽扣电池,并进行电化学测试。用准备好的电极片、隔膜、电解液和裁剪好的锌片(纯度>99.99%)从下到上完成电池组装,每个纽扣电池的电解液是400 μL。使用CHI 660E电化学工作站测试循环伏安法(CV)曲线,扫描速率为1、3、5、7和10 mV·s<sup>-1</sup>,电压范围为0.9~1.9 V。使用CT2001电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司)进行电池充电/放电(GCD)测试和循环稳定性测试。电池的电化学阻抗谱(EIS)是在5 mV振幅的交流频率下测量的,频率范围为0.01~100 kHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

由图2可见CC由多根碳纤维编制形成,单根活性碳纤维的直径约为10 μm,表面布满沟槽。图2显示的是还原沉积法得到的典型CC@MnO<sub>2</sub>-RD结构的SEM图像,其中CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>1</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>2</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>3</sub>为混合0.20 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>制备的,CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>4</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>6</sub>为混合0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>制备的。从图2可

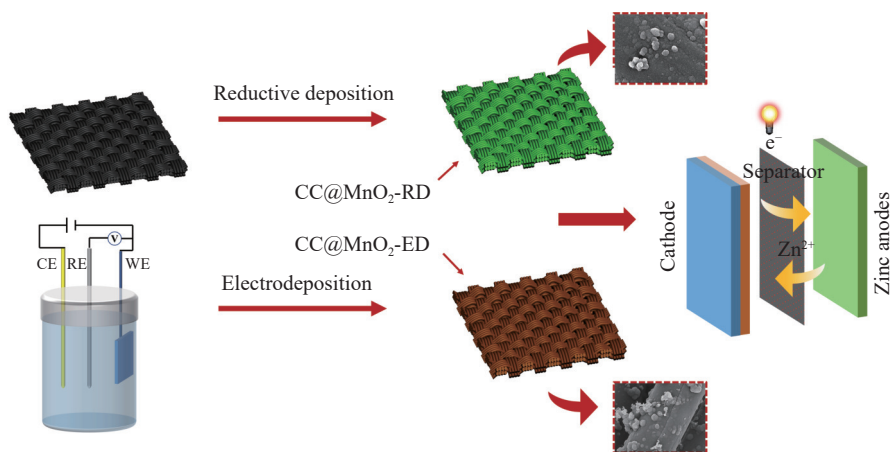


图1 实验程序示意图

Fig.1 Schematic of the experimental procedure

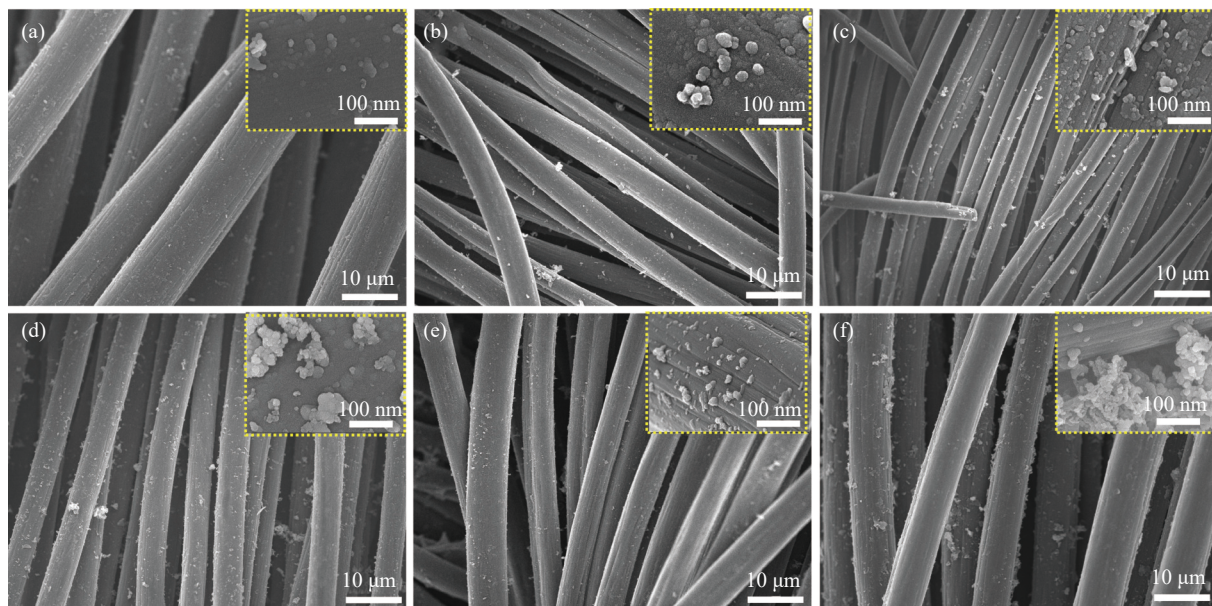


图2 电极的SEM图. (a) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>1</sub>; (b) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>2</sub>; (c) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>3</sub>; (d) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>4</sub>; (e) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>; (f) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>6</sub>  
**Fig.2** SEM images of prepared electrodes: (a) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>1</sub>; (b) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>2</sub>; (c) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>3</sub>; (d) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>4</sub>; (e) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>; (f) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>6</sub>

以看出,随着H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的增加,CC表面沉积的MnO<sub>2</sub>纳米粒径变大且增厚,这可能与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对CC表面的剥离程度有关:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度越大导致对CC剥离程度越大,CC表面出现剥离的碳层,加剧了KMnO<sub>4</sub>还原生成MnO<sub>2</sub>.从图2(e)可看出CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>的MnO<sub>2</sub>纳米颗粒较为均匀的分布在CC表层,粒径大概在20 nm左右,因此后续实验将选用CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>对还原沉积法得到的CC@MnO<sub>2</sub>-RD电极进行测试表征.

随后利用XRD和XPS手段对两种方法制备的CC@MnO<sub>2</sub>材料的组分结构和价态分布进行了表征.对照PDF卡片可知,CC@MnO<sub>2</sub>-RD在 $2\theta=36.883^\circ$ 、 $43.582^\circ$ 、 $65.426^\circ$ 处的特征峰分别对应 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>的(210)、(401)和(020)晶面(图3(a)PDF#440142), $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>为隧道结构,可容纳溶液中的阳离子(如Zn<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>)<sup>[21]</sup>.CC@MnO<sub>2</sub>-ED-1500s的XRD测试结果显示在 $36.805^\circ$ 、 $65.701^\circ$ 处出现的特征峰对应 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>的(006)、(119)晶面(PDF#18-0802). $25.52^\circ$ 和 $25.46^\circ$ 处的峰为碳布中C的特征衍射峰.为了确定不同方法制备的CC@MnO<sub>2</sub>电极材料上存在的元素种类(O、Mn和C),我们进行了元素能谱分析.图3(b)~3(d)展示了XPS全谱图和Mn和O元素的详细能谱图.Mn 2p能谱(图3(c))在642.4和654.7 eV左右有两个明显的拟合峰,分别对应于Mn 2p<sub>3/2</sub>和Mn 2p<sub>1/2</sub>,自旋能分离为12.3 eV,对应于MnO<sub>2</sub>的Mn<sup>4+</sup>氧化态<sup>[25-26]</sup>.高分辨率的O 1s谱(图3(d))可以分解为三个峰,在530

和531.5 eV处的拟合峰可以归因于Mn—O—Mn键和Mn—O—H键,533.4 eV处的峰则来源于CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>结构中的H—O—H键<sup>[27-29]</sup>.所有的能谱信息和峰值能量都与之前报道的关于MnO<sub>2</sub>的结果非常吻合<sup>[8, 17-18, 25-26]</sup>.

通过TEM测试对还原沉积法制备的MnO<sub>2</sub>纳米结构做了进一步探索,从图4(a)和4(b)可以看出还原沉积生长的MnO<sub>2</sub>纳米颗粒成球花状,从球花外环上超薄纳米片的不规则堆积可以更加明显的看出小晶体域的分布.然后结合HRTEM图像进一步研究了MnO<sub>2</sub>的微观纳米结构(图4(c)和4(d)),从图4(c)可以看出超薄纳米片交错形成三维针状结构,这增加了反应的活性位点,促进了电解液的渗透.由图4(d)可以计算出MnO<sub>2</sub>的层间间距为0.25 nm,对应于MnO<sub>2</sub>的(210)晶面,这与利用布拉格公式根据XRD图像计算得出来晶格间距一致(PDF#440142),进一步揭示了该工艺技术制备得到的MnO<sub>2</sub>具有良好的结构稳定性.

## 2.2 电化学性能分析

通过组装Zn//CC@MnO<sub>2</sub>纽扣电池,研究了CC@MnO<sub>2</sub>作为ZIBs阴极的电化学性能.图5为CC@MnO<sub>2</sub>-RD和CC@MnO<sub>2</sub>-ED-1500s在0.9~1.9V的电位范围内以1 mV·s<sup>-1</sup>的扫描速率测试得到的CV曲线.如图5(a)和5(b)所示,CC@MnO<sub>2</sub>-RD的CV曲线都出现了两对典型的氧化还原峰,通过对比发现CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>的CV曲线具有更高的峰值,也即组装的扣式电池具有更高的容量.其中还

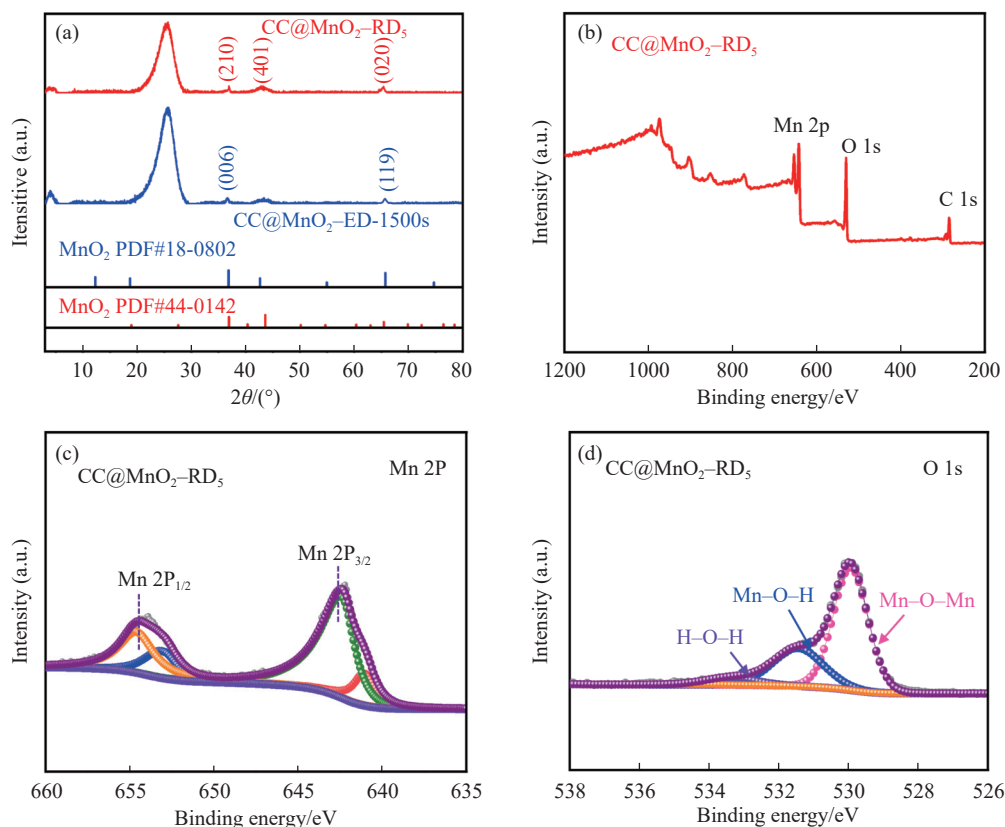


图 3 (a) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> 的 XRD 图; (b) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> 材料的 XPS 全谱图; (c) Mn 2p 和 (d) O 1s 的高分辨率 XPS 谱图

Fig.3 (a) XRD map of CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>; (b) XPS full spectrum of CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> material; high-resolution XPS spectra of (c) Mn 2p and (d) O 1s

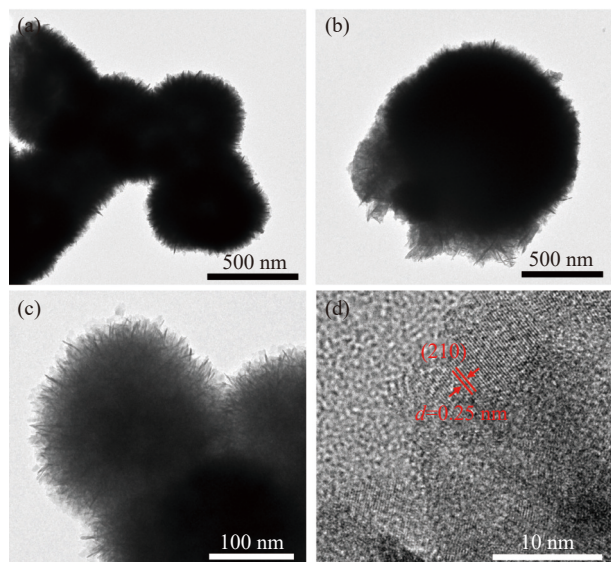


图 4 (a, b) 还原沉积法制备的 MnO<sub>2</sub> 的 TEM 图和 (c, d) HRTEM 图

Fig.4 (a, b) TEM images and (c, d) HRTEM images of MnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by reductive deposition

原过程在 1.32 V 左右均出现了一个明显的还原峰, 这是由于放电过程中发生了 H<sup>+</sup> 嵌入; 而在 1.2 V 处的峰则与 Zn<sup>2+</sup> 嵌入到 MnO<sub>2</sub> 晶体导致 Mn<sup>4+</sup> 还原为 Mn<sup>3+</sup> 有关<sup>[5,30]</sup>. 同时充电过程中在 1.64 V 和 1.67 V 左右的氧化峰则对应 H<sup>+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的可逆脱出. 分析

结果表明, Zn<sup>2+</sup> 和 H<sup>+</sup> 从 CC@MnO<sub>2</sub> 电极嵌入/脱出具有良好的可逆性. 图 5(b) 显示 CC@MnO<sub>2</sub>-ED-1500s 氧化峰峰值强度明显低于 CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>, 可能是由于经 KMnO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理的 CC 活性和导电性更高, 复合 MnO<sub>2</sub> 层后结构稳定进一步提高. 综合对比分析, 相对于电化学沉积法, KMnO<sub>4</sub> 还原沉积法制备的 CC@MnO<sub>2</sub> 性能更为优异.

通过循环伏安法对 ZIBs 中 CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> 阴极的 Zn<sup>2+</sup> 储存机制进行了探究, 测试的扫描速率分别为 1、3、5、7 和 10 mV·s<sup>-1</sup>. 图 6(a) 为不同扫速下的 CV 曲线图, 可以看出不同扫速下的 CV 曲线的形状大体相似, 随着扫速的增加 CV 曲线的峰值逐渐变强, 显示出反应具有良好的可逆性和动力学效应. 电池的容量来自于扩散作用和电容控制的贡献; 电化学反应动力学可以通过峰值电流 ( $i$ ) 和扫描速率 ( $v$ ) 来计算, 具体公式如下<sup>[30-32]</sup>:

$$i = av^b$$

其中,  $i$  和  $v$  代表峰值电流和相应的扫描速率,  $a$  和  $b$  均为可调的参数.  $b$  值由  $\log i$  和  $\log v$  的线性关系确定. 当  $b=0.5$  时, 表示离子的插入过程由扩散作用控制, 而  $b=1.0$  则代表电容效应控制为主要的容量贡献. 如图 6(b) 所示, 峰 1、2、3、4 拟合计算的

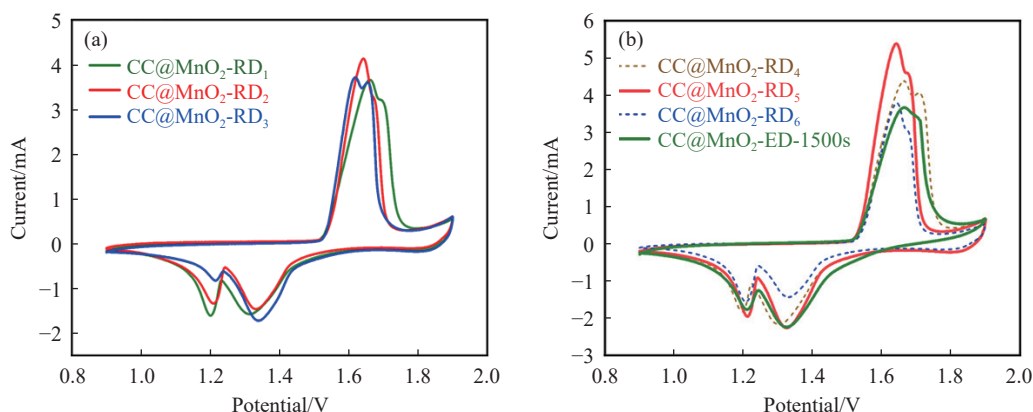


图5 CC@MnO<sub>2</sub> 组装成扣式电池的 CV 曲线图。(a) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>1</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>2</sub> 和 CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>3</sub>; (b) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>4</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>、CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>6</sub> 和 CC@MnO<sub>2</sub>-ED-1500s

Fig.5 CV profiles of CC@MnO<sub>2</sub> assembled into button cells: (a) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>1</sub>, CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>2</sub> and CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>3</sub>; (b) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>4</sub>, CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub>, CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>6</sub> and CC@MnO<sub>2</sub>-ED-1500s

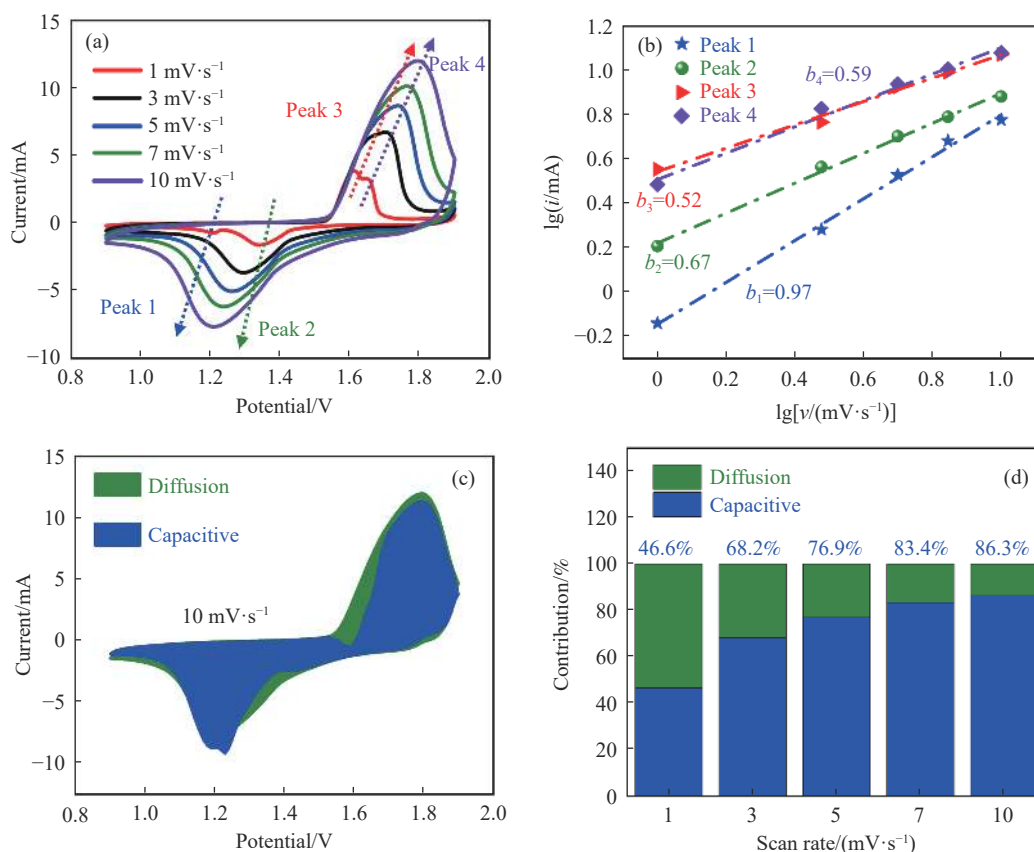


图6 CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> 电极动力学分析。(a) CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> 电极在不同扫速下的 CV 曲线; (b) 峰值电流和扫描速率之间的关系; (c) 10 mV·s<sup>-1</sup> 和 (d) 不同扫描速率下全电池的扩散作用和电容贡献的比率

Fig.6 Kinetic analysis of CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> electrode: (a) CV curves of the CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> electrode at different sweep rates; (b) relationship between peak current and sweep rate; (c) ratio between diffusive and capacitive contributions to the full cell at 10 mV s<sup>-1</sup> and (d) at different sweep rates

$b$  值分别为 0.97、0.67、0.52、0.59, 结果表明电化学反应动力学由扩散作用和电容效应共同控制. 此外, 扩散作用和电容效应控制的具体贡献可以通过以下公式计算:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

其中,  $k_1$  和  $k_2$  是拟合常数,  $k_1 v$  和  $k_2 v^{1/2}$  分别代表电

容贡献和扩散作用. 图 6(c) 显示了在扫描速率为 10 mV·s<sup>-1</sup> 时电容贡献的比例. 通过改变扫描速率, 电容控制的贡献逐渐提高 (图 6(d)), 从 1 mV·s<sup>-1</sup> 的 46.6% 增加到 10 mV·s<sup>-1</sup> 的 86.3%, 这意味着电容效应在高扫描速率下趋于主导地位. 这一结果证明了 CC@MnO<sub>2</sub>-RD<sub>5</sub> 阴极可以通过加速离子传输提

高导电性.

为了进一步证明  $\text{KMnO}_4$  还原沉积法的优越性, 我们测试了不同工艺条件下的恒流充放电循环(GCD)曲线, 如图 7 所示. 图 7(a) 为  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  和  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极在 0.1、0.3、0.5、1、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的不同电流密度下的倍率性能对比图. 实验结果表明, 与  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  相比,  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  能提供更大的容量和更优异的速率性能.  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下能提供最大为  $232.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量和  $258.34 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的充电比容量(图 7(b)), 在不同电流密度下循环 25 次后回到  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度时容量明显提高, 能提供最大放电比容量为  $291 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、能量密度为  $293.3 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 体现了充放电过程具有良好的可逆性;  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下则能提供最大为  $110.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量和  $112.14 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  充电比容量.  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下首次循环放电比容量最大( $317.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 在第 5 次循环时下降到  $221 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下放电比容量迅速降为  $98.9$  和  $80.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极比容量的快速衰减, 可能是电极结构稳定性差及  $\text{Mn}^{2+}$  溶解共同导致. 以上结果证实了电化学沉积法制备的电极具有更优的倍率性能和结构稳定性. 与之

前报道的锌离子电池阴极材料的性能对比, 本研究制备的  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极, 在比容量和循环稳定性方面, 均呈现出一定的优势<sup>[7-8, 11, 16-17, 25, 28, 30-31, 33]</sup>, 如图 7(c) 所示.

$\text{CC@MnO}_2\text{-RD}$  电极和  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能曲线如图 7(d), 对于两种方法制备的  $\text{CC@MnO}_2$  电极, 随着循环次数的增加其放电比容量均呈逐渐增加后下降的趋势; 这种现象可能有两个潜在的原因: (i) 浸润阴极的电解液随着时间的推移逐渐饱和, 然后激活  $\text{MnO}_2$ . (ii) 由于在电解液中加入了  $\text{MnSO}_4$ , 当充电电位达到  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化电位时, 可以形成新的  $\text{MnO}_2$ <sup>[32]</sup>.  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极最大放电比容量为  $205.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过 1000 次循环后其放电比容量由最初的  $139.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  下降为  $126.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率高达 90.48%, 库伦效率高达 99.87%, 综合性能优于其他工艺参数下制备的  $\text{CC@MnO}_2$  电极, 表明  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  的配比为  $\text{KMnO}_4$  还原沉积制备  $\text{CC@MnO}_2$  电极的最佳配比. 反观  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极, 初始放电比容量仅为  $106.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环过程中容量一直处于相对较低的状态, 经活化后最大放电比容量也仅有  $127 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 前者的电化学性能明显优于  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极. 这可能是因为经  $\text{KMnO}_4$

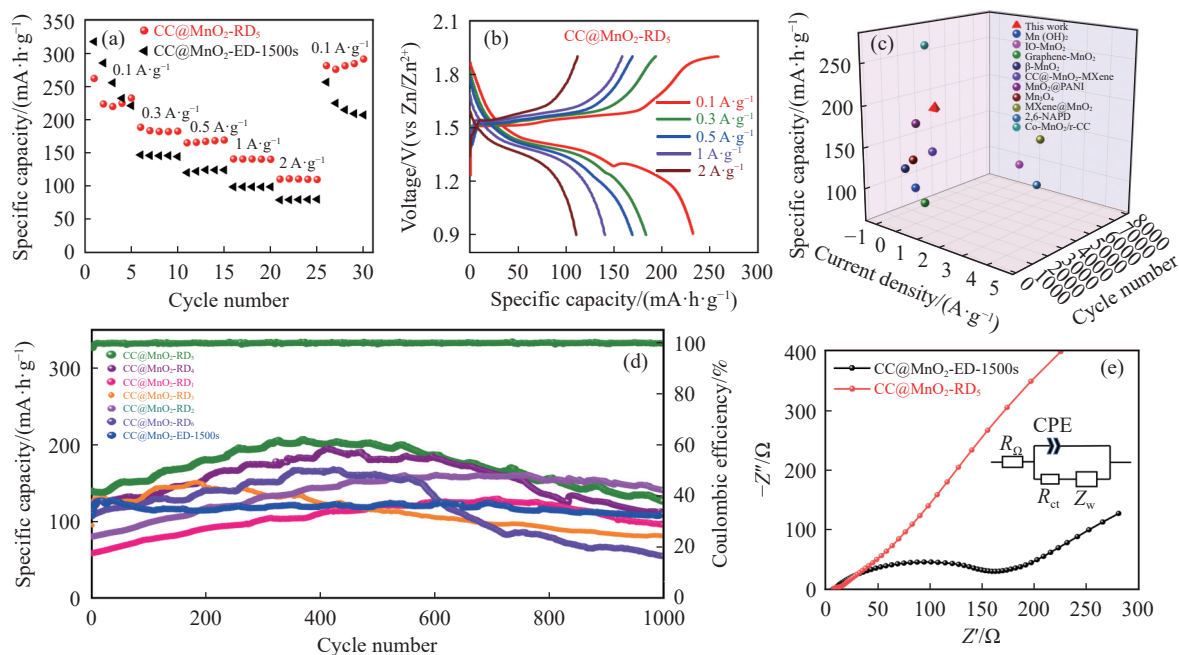


图 7 (a)  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  和  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极的倍率性能对比图; (b) 不同电流密度下  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极的充放电曲线; (c) 锰基阴极的性能对比图; (d)  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}$  和  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极的循环性能图; (e) EIS 对比图

Fig. 7 (a) Rate performance of  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  and  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  electrodes; (b) corresponding discharge-charge profiles of  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  at various current densities; (c) multiplicity performance plots of Mn-based cathode; (d) cycling performance plots for  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}$  and  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  electrodes; (e) EIS comparisons

和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合处理的碳布具有良好的活性和优异的导电性, 使  $\text{CC}$  能与  $\text{MnO}_2$  之间形成良好的键合; 得到的  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}$  能够及时均匀有效的分散电流, 缓解了电极的极化, 同时能够有效的存储电极液, 减少了离子间的传输距离。

为了探究  $\text{CC@MnO}_2$  阴极材料的储锌性能, 对电池进行了电化学阻抗谱(EIS)测试. 图 7(e) 为两种方法制备的  $\text{CC@MnO}_2$  阴极组装成电池后测试的 EIS 图. 很明显, 两个电化学阻抗谱显示出相对相同的形状, 即奈奎斯特图在高频区由一个半圆组成, 在低频区由一个斜线组成. 在高频区, 半圆直径对应于电极材料的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 圆弧的直径与电荷转移电阻成正比; 低频区斜线的斜率代表  $\text{Zn}^{2+}$  在电极材料中的扩散速率, 斜率越大则锌离子越易扩散<sup>[33-35]</sup>. 通过对比 EIS 图发现,  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极 EIS 图半圆直径要小得多, 说明其  $R_{ct}$  值 ( $7.45 \Omega$ ) 明显比  $\text{CC@MnO}_2\text{-ED-1500s}$  电极的  $R_{ct}$  值 ( $145.69 \Omega$ ) 更小, 证实了  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极的导电性更好. 低频区,  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极也表现出更大的斜率, 表明该工艺制备的  $\text{CC@MnO}_2$  电极具备更快的扩散动力学, 这可能是由于  $\text{CC}$  上松散聚集的纳米  $\text{MnO}_2$  更利于  $\text{Zn}^{2+}$  扩散和去溶剂化。

### 2.3 储能机制分析

为了进一步探讨  $\text{Zn}/\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电池的储

能机制, 我们在不同充放电状态下对  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极进行了非原位 XRD 和 SEM 测试, 如图 8 所示. 图 8(a) 展示了电池在首次放电、充电及第二次放电过程的 GCD 曲线, 图 8(b) 给出了三个阶段对应的 XRD 曲线. 其中, 两次放电对应的 XRD 特征峰高度吻合, 均出现了位于  $8.16^\circ$ 、 $16.20^\circ$ 、 $20.22^\circ$ 、 $22.10^\circ$ 、 $32.86^\circ$ 、 $33.80^\circ$ 、 $48.52^\circ$  的衍射峰, 这与惰性产物  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PDF#39-0688) 的特征相对应<sup>[17, 28, 35]</sup>. 图 8(d) 和 8(f) 给出了放电状态下  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 SEM 图, 从图 8(f) 插图可以看出纳米片的光滑表面. 另外还在  $42.36^\circ$ 、 $45.16^\circ$  和  $55.54^\circ$  处检测出了  $\text{MnOOH}$  典型的衍射峰 (PDF#74-1632);  $18.12^\circ$ 、 $37.12^\circ$ 、 $39.42^\circ$  和  $58.42^\circ$  处检测出了  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  相的衍射峰 (PDF#77-0470). 当充电到  $1.9 \text{ V}$  时,  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的特征峰值消失, 取而代之的是  $\text{MnO}_2$  衍射峰, 这一点从图 8(e) 中也可得到验证, 并且在放电过程中产生的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnOOH}$  衍射峰均有减退<sup>[17, 32]</sup>. 综合以上结果, 所以我们认为其储能机制是  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  在  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  中分步的可逆嵌入和脱出, 并伴随着  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  纳米片发生化学转换反应所带来的沉积和溶解. 由于  $\text{H}^+$  具有较小的离子半径和较快的迁移能力, 因此推断放电过程首先发生的是  $\text{H}^+$  的嵌入主体材料 ( $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnOOH}$ ); 随着  $\text{H}^+$  的浓度的下降, 使得阴极材料附近  $\text{OH}^-$  离子的累积, 从而导

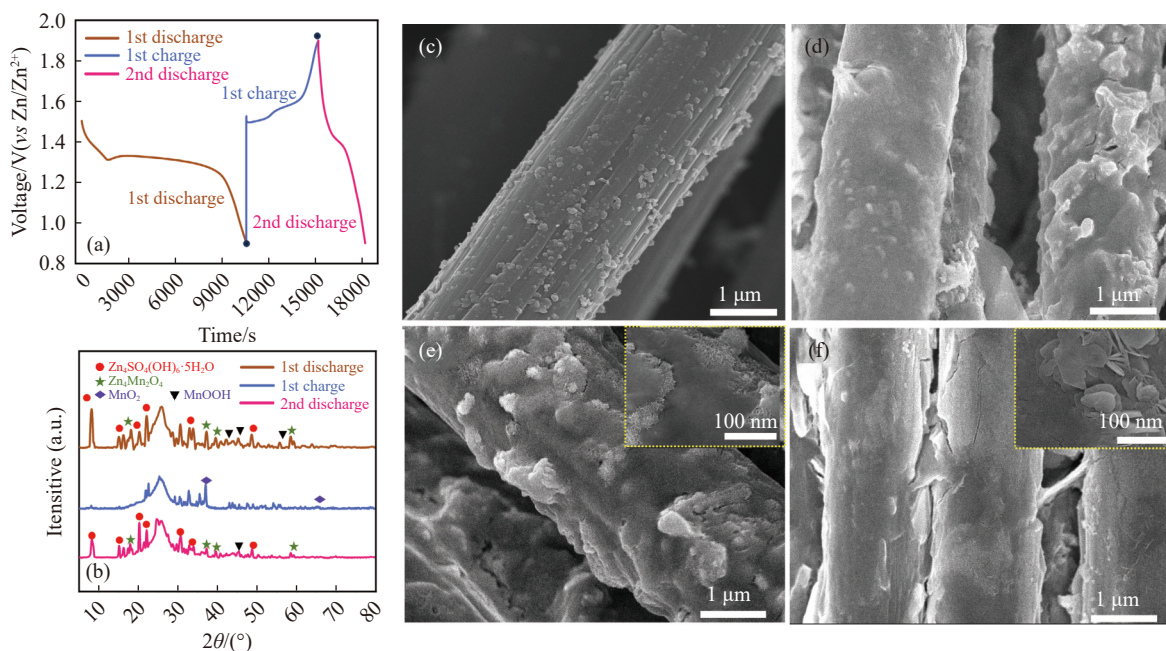


图 8  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  电极实验结果. (a) 前两次恒流充放电曲线; (b) 非原位 XRD 图; (c) 初始状态下的 SEM 图; (d) 首次放电过程的 SEM 图; (e) 首次充电过程的 SEM 图; (f) 第二次放电过程的 SEM 图

Fig.8 Experimental results of  $\text{CC@MnO}_2\text{-RD}_5$  electrode: (a) first two GCD curves; (b) *ex-situ* XRD maps; (c) SEM image in the initial state, (d) SEM image during first discharge process; (e) SEM image during first charging process; (f) SEM image during second discharge process

致  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  纳米片的形成 ( $4\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); 在较低电压下的放电平台则是  $\text{Zn}^{2+}$  取代了  $\text{H}^+$  的嵌入过程 ( $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- + 2\text{MnO}_2 \leftrightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$ )<sup>[36]</sup>. 在充电过程中, 从  $\text{MnO}_2$  晶体中脱出的  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  会导致  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  纳米片的溶解. 以上结果表明  $\text{Zn}/\text{CC}@\text{MnO}_2\text{-RD}_5$  电池内部氧化还原反应高度可逆, 整体容量则来源于  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  的嵌入/脱出及内部化学转换反应.

### 3 结论

本文采用还原沉积和电化学沉积两种方法, 在不同工艺参数下制备了多种形貌和微观结构的  $\text{CC}@\text{MnO}_2$  电极, 通过电化学性能对比分析, 得出优化的工艺参数:  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4 + 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液中进行还原沉积. 将其组装成  $\text{Zn}/\text{CC}@\text{MnO}_2$  扣式电池, 深入研究了  $\text{CC}@\text{MnO}_2\text{-RD}_5$  阴极的比容量、循环稳定性、储锌性能和储能机制. 结果表明  $\text{CC}@\text{MnO}_2\text{-RD}_5$  电极具有最优的比容量和循环稳定性: 在  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下能提供最大为  $291 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量,  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时的放电比容量可达到  $110.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的大电流密度下, 经过 1000 次循环其容量保持率 90.48%.  $\text{CC}@\text{MnO}_2\text{-RD}_5$  阴极电化学性能的改善可能与该微纳结构的均匀性和稳定性相关. 本研究制备的  $\text{CC}@\text{MnO}_2\text{-RD}_5$  柔性电极在柔性储能领域具有广泛的应用前景.

### 参 考 文 献

- [1] Guo C Y, Ma H T, Zhang Q T, et al. Nano  $\text{MnO}_2$  radially grown on lignin-based carbon fiber by one-step solution reaction for supercapacitors with high performance. *Nanomaterials*, 2020, 10(3): 594
- [2] Zeng Y X, Zhang X Y, Meng Y, et al. Achieving ultrahigh energy density and long durability in a flexible rechargeable quasi-solid-state Zn-MnO<sub>2</sub> battery. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1700274
- [3] Ni W B, Wang D C, Huang Z J, et al. Fabrication of nanocomposite electrode with  $\text{MnO}_2$  nanoparticles distributed in polyaniline for electrochemical capacitors. *Mater Chem Phys*, 2010, 124(2-3): 1151
- [4] Huang Y, Liu J W, Huang Q Y, et al. Flexible high energy density zinc-ion batteries enabled by binder-free  $\text{MnO}_2$ /reduced graphene oxide electrode. *NPJ Flex Electron*, 2018, 2: 21
- [5] Zhang Y, Xu M D, Jia X, et al. Application of biomass materials in zinc-ion batteries. *Molecules*, 2023, 28(6): 2436
- [6] Lin S N, Zhang T A. Review on recent developments, challenges, and perspectives of Mn-based oxide cathode materials for aqueous zinc-ion batteries and the status of Mn resources in China. *Energy Fuels*, 2023, 37(6): 4198
- [7] Gong J F, Zhu B X, Zhang Z P, et al. The synthesis of manganese hydroxide nanowire arrays for a high-performance zinc-ion battery. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(15): 2514
- [8] Ren H, Zhao J, Yang L, et al. Inverse opal manganese dioxide constructed by few-layered ultrathin nanosheets as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries. *Nano Res*, 2019, 12(6): 1347
- [9] Wang Y Y, Wang Z J, Yang F H, et al. Electrolyte engineering enables high performance zinc-ion batteries. *Small*, 2022, 18(43): e2107033
- [10] Feng K Y, Wang D X, Yu Y J. Progress and prospect of Zn anode modification in aqueous zinc-ion batteries: Experimental and theoretical aspects. *Molecules*, 2023, 28(6): 2721
- [11] Wang C, Zeng Y X, Xiao X, et al.  $\gamma\text{-MnO}_2$  nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery. *J Energy Chem*, 2020, 43: 182
- [12] Liu Y, Wu X. Strategies for constructing manganese-based oxide electrode materials for aqueous rechargeable zinc-ion batteries. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(3): 1236
- [13] Li X, Chen Z J, Yang Y Q, et al. The phosphate cathodes for aqueous zinc-ion batteries. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(16): 3986
- [14] Ye X L, Han D L, Jiang G Y, et al. Unraveling the deposition/dissolution chemistry of  $\text{MnO}_2$  for high-energy aqueous batteries. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(3): 1016
- [15] Shoji T, Hishinuma M, Yamamoto T. Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. *Rechargeability of the cell. J Appl Electrochem*, 1988, 18(4): 521
- [16] Islam S, Alfaruqi M H, Mathew V, et al. Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2017, 5(44): 23299
- [17] Qi M, Li F, Zhang Z, et al. Three-dimensional interconnected ultrathin manganese dioxide nanosheets grown on carbon cloth combined with  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene for high-capacity zinc-ion batteries. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 615: 151
- [18] Wei Y D, Luo W L, Li X, et al. PANI- $\text{MnO}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) as electrodes for high-performance flexible asymmetric supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2022, 406: 139874
- [19] Shi P P, Wang J J, Ren Z L, et al. Study on free-standing activated carbon fiber cloth/ $\text{MnO}_2$ /CNT/PANI composite electrode for high-performance supercapacitor. *N Chem Mater*, 2020, 48(2): 121 (施萍萍, 王金杰, 任芝龙, 等. 自支撑的活性碳布/ $\text{MnO}_2$ /碳纳米管/聚苯胺复合电极用于高性能超级电容器的研究. 化工新型材料, 2020, 48(2): 121)
- [20] Xu C J, Dong L B. Simultaneous production of high-performance flexible textile electrodes and fiber electrodes for wearable energy storage. *Meet Abstr*, 2016, MA2016-02(7): 1017
- [21] Feng D Y, Guo D, Liu X X. Functionalization of carbon electrode and subsequent electrochemical deposition of nanostructured

- manganese oxide. *Chem J Chin Univ*, 2018, 39(10): 2280  
(冯东阳, 郭迪, 刘晓霞. 碳布功能化处理及纳米二氧化锰的电化学沉积. *高等学校化学学报*, 2018, 39(10): 2280)
- [22] Li X B, Huang H, Zhang P P, et al. Rational preparation of ternary carbon cloth/MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanofibers for high-performance electrochemical supercapacitors. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(4): 1918
- [23] Zeng X H, Liu J T, Mao J F, et al. Toward a reversible Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup> redox reaction and dendrite-free Zn anode in near-neutral aqueous Zn/MnO<sub>2</sub> batteries via salt anion chemistry. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(32): 1904163
- [24] Li X, Wang L, You W B, et al. Enhanced polarization from flexible hierarchical MnO<sub>2</sub> arrays on cotton cloth with excellent microwave absorption. *Nanoscale*, 2019, 11(28): 13269
- [25] Huang J, Tu J Y, Lv Y, et al. Achieving mesoporous MnO<sub>2</sub>@polyaniline nanohybrids via a gas/liquid interfacial reaction between aniline and KMnO<sub>4</sub> aqueous solution towards Zn-MnO<sub>2</sub> battery. *Synth Met*, 2020, 266: 116438
- [26] Yang B B, Du Y Y, Zhang Y L, et al. Electrochemical performance of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/MnO<sub>2</sub> cathode in aqueous zinc ion batteries. *Chin J Inorg Chem*, 2022, 38(4): 578  
(杨贝贝, 杜妍妍, 张宇霖, 等. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/MnO<sub>2</sub> 正极在水系锌电池中的电化学性能. *无机化学学报*, 2022, 38(4): 578)
- [27] Liu S L, Vongsvivut J P, Wang Y Y, et al. Monolithic phosphate interphase for highly reversible and stable Zn metal anode. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(4): e202215600
- [28] Hao J W, Mou J, Zhang J W, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 170
- [29] Feng X M, Yan Z Z, Chen N N, et al. The synthesis of shape-controlled MnO<sub>2</sub>/graphene composites via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2013, 1(41): 12818
- [30] Zhu X D, Cao Z Y, Wang W J, et al. Superior-performance aqueous zinc-ion batteries based on the *In situ* growth of MnO<sub>2</sub> nanosheets on V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> MXene. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2971
- [31] Xie Y S, Su W L, Hu Q, et al. Electropolymerization reaction-driven 2, 6-naphthalenediamine monomers to a multilayered sheet structure for ultralong cycling aqueous zinc-ion batteries. *New J Chem*, 2022, 46(38): 18244
- [32] An Y L, Tian Y, Man Q Y, et al. Highly reversible Zn metal anodes enabled by freestanding, lightweight, and zincophilic MXene/nanoporous oxide heterostructure engineered separator for flexible Zn-MnO<sub>2</sub> batteries. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6755
- [33] Kataoka F, Ishida T, Nagita K, et al. Cobalt-doped layered MnO<sub>2</sub> thin film electrochemically grown on nitrogen-doped carbon cloth for aqueous zinc-ion batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(5): 4720
- [34] Huang Y, Liu J W, Zhang J Y, et al. Flexible quasi-solid-state zinc ion batteries enabled by highly conductive carrageenan bio-polymer electrolyte. *RSC Adv*, 2019, 9(29): 16313
- [35] Shi M J, Wang B, Chen C, et al. 3D high-density MXene@MnO<sub>2</sub> microflowers for advanced aqueous zinc-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2020, 8(46): 24635
- [36] Chen J C, Liao L, Sun B, et al. Manganese hexacyanoferrate anchoring MnO<sub>2</sub> with enhanced stability for aqueous zinc-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2022, 903: 163833