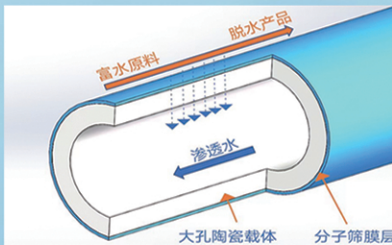
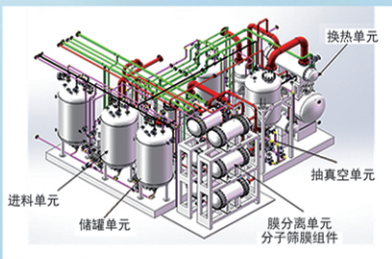




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



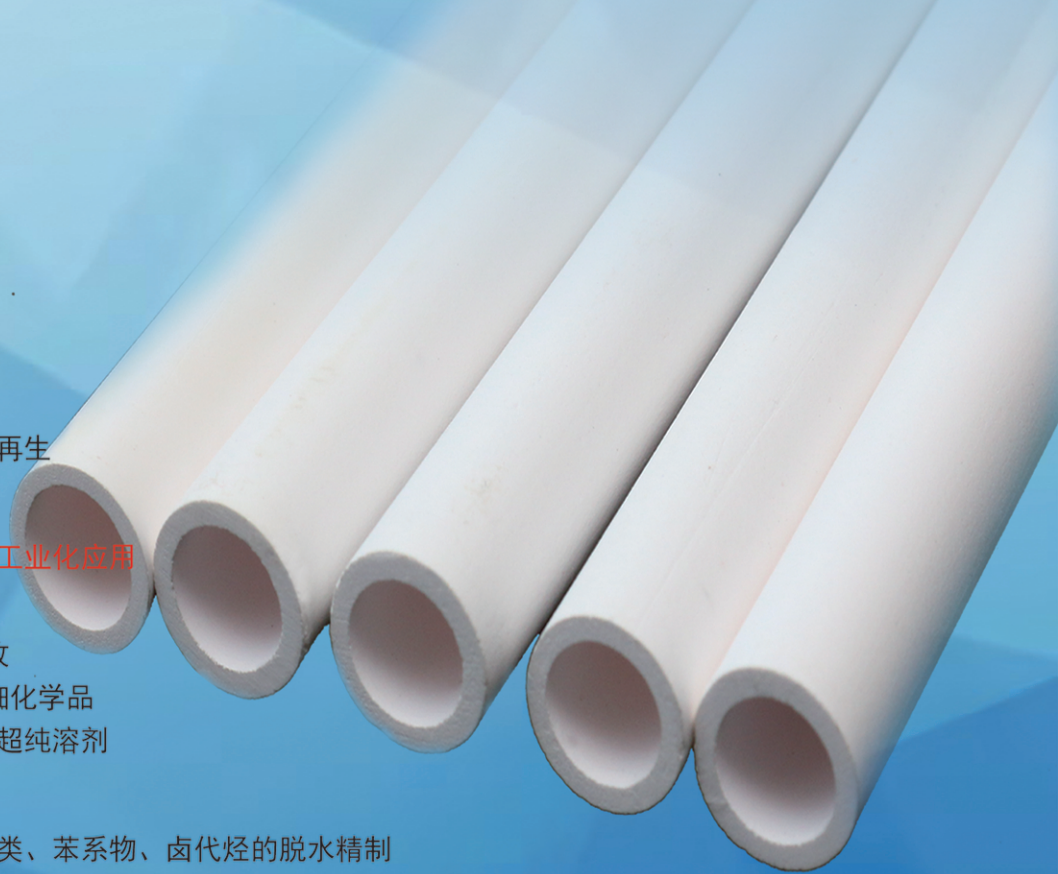
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



基于不同储能机制水系锌离子电池 正极材料的改性与展望

燕静璇^{1,2}, 张宁霜^{1,2*}, 李世友^{1,2}, 王梦雅^{1,2}, 李小华^{1,2}

(1. 甘肃省低碳能源化工实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 目前, 水系锌离子电池 (AZIBs) 的正极材料已取得了许多引人注目的突破, 但普遍存在结构稳定性差、易溶解、材料骨架间存在严重的静电相互作用和导电性差等亟待解决的问题, 需要进一步地研究和取得关键性技术的支持。MnO₂ 作为 AZIBs 正极材料的储能机制较其他材料复杂且一直存在争议, 是限制 Zn/MnO₂ 电池应用的主要因素。该文总结了最新 MnO₂ 基正极材料的特征和储能机制, 回顾了 MnO₂ 基正极材料的基本问题和对应原因, 探讨了最近研究中的优化策略。最后, 基于 MnO₂ 在不同储能机制中存在的问题, 结合最新研究进展, 提出了一系列推动 Zn/MnO₂ 电池商业化的关键性挑战, 对 AZIBs 未来的研究趋势进行了展望。

关键词: 水系锌离子电池; 二氧化锰; 正极材料; 储能机制; 优化策略

中图分类号: TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0048-14

Modification and prospects of cathode materials for aqueous zinc-ion batteries based on different energy storage mechanisms

YAN Jingxuan^{1,2}, ZHANG Ningshuang^{1,2*}, LI Shiyu^{1,2}, WANG Mengya^{1,2}, LI Xiaohua^{1,2}

(1. Gansu Province Low Carbon Energy Chemical Laboratory, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: To date, many remarkable breakthroughs have been achieved for the cathode materials of aqueous zinc-ion batteries (AZIBs), but many problems, such as poor structural stability, easy dissolution, serious electrostatic interaction between the material skeleton and poor electrical conductivity, still need to be solved. Therefore, further research and key technical support are in urgent need. The energy storage mechanism of MnO₂ as cathode material for AZIBs is more complicated than other materials and has been controversial, which is the main factor limiting the application prospect of Zn/MnO₂ batteries. Herein, the characteristics and energy storage mechanisms of the latest MnO₂-based cathode materials were summarized. The basic problems and corresponding deep-rooted causes of MnO₂-based cathode materials were reviewed, with the optimization strategies in recent research discussed. Finally, based on the existing problems in different energy storage mechanisms of MnO₂ as well as the latest research progress, a series of key challenges in promoting the commercialization of Zn/MnO₂ batteries were put forward, and the future research trends of AZIBs were prospected.

Key words: aqueous zinc ion batteries; manganese dioxide; cathode materials; energy storage mechanisms; optimization strategies

跨时代的技术发展使能源危机愈演愈烈, 环境污染问题时刻威胁着人类与生态之间的平衡。风能、太阳能、潮汐能和生物质能等新能源受地域、天气

等条件的限制往往存在间歇性和波动性, 于是具有灵活、响应速度快、投资成本低等优势的可充电电池备受关注。可充电电池通过化学能与电能的相互

收稿日期: 2023-12-26; 定用日期: 2024-02-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231118

基金项目: 甘肃省教育厅高校产业支撑计划项目 (2021CYZC-18)

作者简介: 燕静璇 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 1044562909@qq.com。联系人: 张宁霜 (1989—), 女, 副教授, E-mail: zhangns@lut.edu.cn。

转换实现能量的储存和利用, 不仅被认为是缓解化石能源依赖性和温室效应的关键技术, 还是间歇性可再生能源大规模并网利用的有效解决方案^[1]。作为最具有代表性的储能系统之一, 锂离子电池 (LIBs) 具有较高的理论容量和能量密度, 但其使用的可燃有机电解液具有潜在的安全风险。和 LIBs 一样, 钠、钾离子电池虽资源更丰富、廉价, 但大多数仍使用有机电解液, 缺乏安全保障^[2]。另外, 其他多价金属离子电池 (如 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等) 易在电极/电解液界面发生腐蚀, 形成表面钝化层, 最终表现出较差的电化学性能。因此, 低成本、高性能、高安全的水系锌离子电池 (AZIBs) 成为下一代电网级储能的有力竞争者。得益于金属锌的高密度和双电子转移反应, AZIBs 的体积能量密度 ($5851 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$) 远超 LIBs ($2061 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$)^[3]。此外, 水电解液的离子电导率比有机电解液^[4]高出 2 个数量级, 界面处的电极转移电阻远低于有机电解液。

AZIBs 常用的正极材料包括锰氧化物、钒氧化物、普鲁士蓝类似物等材料。其中, MnO_2 合成技术成熟、成本低、晶型多样且电化学性能优良、安全环保, 是当前的研究热点之一。尽管 MnO_2 具有众多优点, 但仍有 3 个至关重要的问题阻碍其进一步发展和商业化。首先, 在 Zn^{2+} 的反复嵌入/脱出过程中, 正极材料将经历不可逆的相变、体积变化和结构崩塌; 其次, 在充放电过程中, 正极材料易以 Mn^{2+} 的形式持续溶解; 另外, MnO_2 本身导电性差, 严重影响了电子的传导, 不利于 Zn^{2+} 的嵌入/脱出。为了应对这些挑战, 可通过改性来改善 MnO_2 的电化学性能, 但 MnO_2 在充放电期间结构转变过程复杂, 只有深入探讨并全面地掌握其在 AZIBs 中的储能机制, 才能更有针对性、高效地设计 AZIBs 正极材料。

基于现已报道的文献, MnO_2 在 AZIBs 中主要有以下 4 种储能机制^[5]: (1) Zn^{2+} 嵌入/脱出机制; (2) H^+/Zn^{2+} 共嵌入/脱出机制; (3) 化学转化反应机制; (4) 溶解/沉积机制。随着近年来研究工作的不断推进, MnO_2 电化学反应机制逐渐明晰^[5-10], 然而, 现有综述中缺乏对 MnO_2 储能机制深入、总结性的探讨。

本文基于 MnO_2 的储能机制, 结合国内外的相关最新成果, 重点围绕 MnO_2 的 (1)、(2) 机制进行综述, 针对性地提出 MnO_2 正极材料的优化策略, 并对其未来研究方向进行展望。

1 MnO_2 在 AZIBs 中的储能机制及其改性

自然界中, MnO_2 以各种晶体形式存在。已报道

的 MnO_2 晶型包括 α -、 β -、 ε -、 γ -、 δ -、 λ -及 Birnessite- MnO_2 等, 在充放电循环过程中均会发生影响电极晶体结构、体积和形态的不可逆相变, 直接导致 Zn^{2+} 在嵌入/脱出时产生过大的结构应力, 在随后的循环过程中容量大幅衰减^[11]。不同晶体结构的 MnO_2 在 AZIBs 中均表现出独特的充放电特性和电化学性能, 难以得出规律性结论。图 1 为 AZIBs 中 MnO_2 正极材料存在的问题及优化。

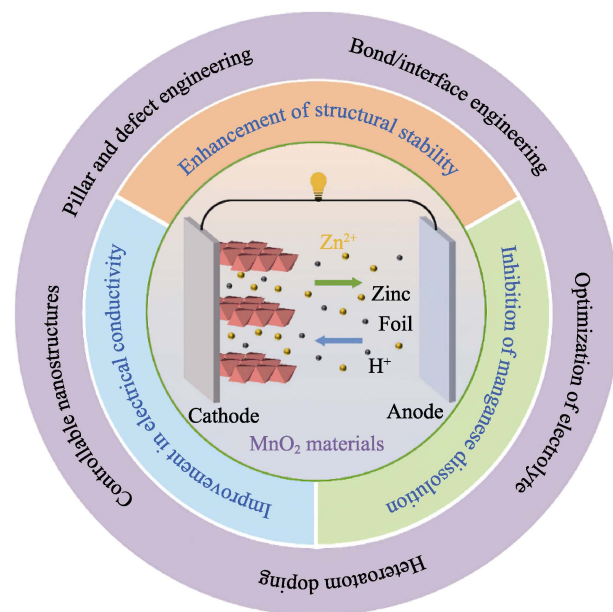
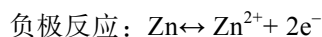
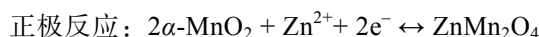


图 1 AZIBs 中 MnO_2 正极材料存在的问题及优化^[12]
Fig. 1 Problems and optimization strategies of MnO_2 cathode materials in AZIBs^[12]

1.1 嵌入/脱出机制及其改性

1.1.1 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制

单离子嵌入与脱出机制与传统可充电“摇椅”式 LIBs 的储能机制类似, Zn^{2+} 的离子半径较小 (与 Li^+ 的离子半径相近), 在充放电过程中很容易实现嵌入/脱出, 主要存在于层状或隧道结构的主体材料中。离子的嵌入/脱出机制, 尤其是 Zn^{2+} 的嵌入/脱出, 是 AZIBs 中最基本的机制。放电过程中, Zn 负极溶解成 Zn^{2+} 进入电解液, 随后 Zn^{2+} 在电解液中沿浓度梯度扩散并嵌入到正极中, 正极活性材料接受电子被还原; 充电过程中, 嵌入的 Zn^{2+} 脱出, 活性材料被氧化, 而迁移至负极的 Zn^{2+} 接受电子被还原成 Zn。2012 年, XU 等^[13]提出了 Zn^{2+} 的嵌入/脱出机制 (图 2a), 通过观察 α - MnO_2 在 AZIBs 中的充放电行为发现, Zn^{2+} 在放电时嵌入正极并生成了 $ZnMn_2O_4$, 在充电时脱出正极, 同时 Zn 负极存在 Zn^{2+} 的溶解/沉积, 以平衡溶剂中的电荷和 Zn^{2+} 数量。反应式如下:

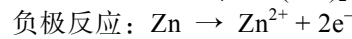
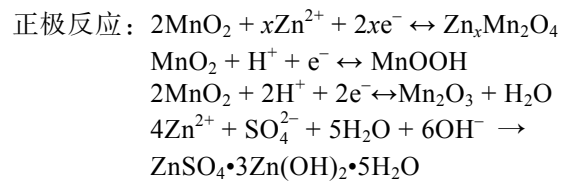


MnO₂ 多样的晶型使得 MnO₂ 在 AZIBs 中的充放电行为为复杂。最近, ZHANG 等^[14] 分别研究了以 β-MnO₂ 和 γ-MnO₂ 作为正极时的电化学反应行为(图 2b)。在第 1 次放电过程中, β-MnO₂ 会经历从隧道结构到层状结构的不可逆相变, 而 γ-MnO₂ 在 Zn²⁺ 嵌入过程中会发生 3 次相变, 在转变为尖晶石状 ZnMn₂O₄、隧道状 γ-Zn_xMnO₂ 和层状 L-Zn_xMnO₂ 时, Mn⁴⁺ 分别被还原为 +3 价和 +2 价。Zn²⁺ 完全嵌入后, ZnMn₂O₄、γ-Zn_xMnO₂ 和 L-Zn_xMnO₂ 共存。Zn²⁺ 嵌入/脱出的可逆性取决于电极结构和间隙离子或分子; 另外, 正极材料的结构稳定才能保证 Zn²⁺ 的嵌入。如客体预嵌、复合材料改性等常作为提高 Zn²⁺ 嵌入量和正极材料稳定性的手段。

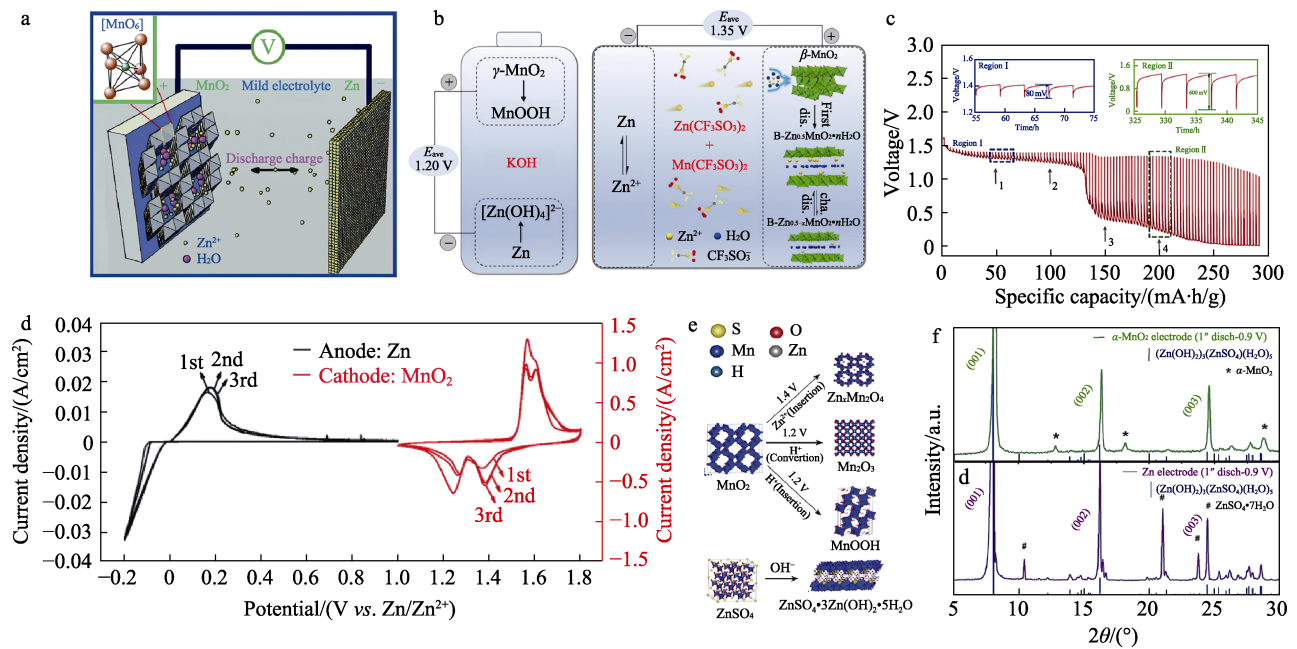
1.1.2 H⁺/Zn²⁺ 共嵌入/脱出机制

水系电解液中含有大量的 H⁺, H⁺ 离子半径较小, 可以嵌入到适当的正极材料中参与电化学反应。但 H⁺ 和 Zn²⁺ 在离子半径、热力学和反应动力学上存在差异, 因此, H⁺ 会先于 Zn²⁺ 嵌入。SUN 等^[15] 提出了 H⁺/Zn²⁺ 共嵌入/脱出行为, 采用恒电流间歇滴定技术

(GITT) 和循环伏安法 (CV) 表征电池的电化学行为(图 2c、d), 结果表明, H⁺ 和 Zn²⁺ 嵌入时分别对应于 2 个放电平台。H⁺ 嵌入所需的反应能垒低, 优先嵌入 MnO₂, 对应高压平台, 而 Zn²⁺ 的嵌入对应低压平台。H⁺ 优先嵌入在一定程度上可以促进 Zn²⁺ 转移。随后, HUANG 等^[16] 在 ZnSO₄ 电解液中加入了 MnSO₄ 添加剂, 通过 Mn-Zn-O 相图、E-pH 图等对 Zn//MnO₂ 中的储能机制进行了深入的研究和综合分析, 在初始放电状态下, H⁺ 和 Zn²⁺ 的嵌入形成了 Zn_xMn₂O₄、MnOOH 和 Mn₂O₃。在 1.4 V 左右, Zn²⁺ 嵌入 α-MnO₂ 中形成 Zn_xMn₂O₄, 而副产物碱式硫酸锌 Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O (ZSH) 则是由于 pH 的增加而形成的。反应式如下:



第 1 次放电期间正极的结构演变如图 2e 所示。



disch 是 discharge 的缩写; B 代表 Birnessite

图 2 锌离子电池的原理图^[13](a);使用 KOH 电解液的一次碱性 Zn//MnO₂ 电池(左)和使用 Zn(CF₃SO₃)₂ 和 Mn(CF₃SO₃)₂ 电解液的可充电 Zn//MnO₂ 电池(右)的示意图^[14](b); Zn//MnO₂@CFP 电池放电的 GITT 曲线^[15](c) 和使用 2 mol/L ZnSO₄ + 0.2 mol/L MnSO₄ 电解液的三电极中 Zn 负极和 MnO₂@CFP(碳纤维纸)正极的 CV 曲线(0.5 mV/s)(d); 正极材料第 1 次放电过程中正极的相演变^[16](e); 完全放电状态下 α-MnO₂ 正极和 Zn 负极的 XRD 谱图^[17](f)

Fig. 2 Schematic diagram of zinc ion battery^[13](a); Schematic diagram of primary alkaline Zn//MnO₂ battery using KOH electrolyte (left) and rechargeable Zn//MnO₂ cell using Zn(CF₃SO₃)₂ and Mn(CF₃SO₃)₂ electrolyte (right)^[14](b); Discharge GITT profiles of Zn//MnO₂@CFP cell^[15](c) and CV curves of Zn anode and MnO₂@CFP (carbon fiber paper) cathode in a three-electrode cell using 2 mol/L ZnSO₄ + 0.2 mol/L MnSO₄ aqueous electrolyte at 0.5 mV/s (d); Phase evolution of cathode electrode during the first discharge of cathode electrode material^[16](e); XRD patterns of α-MnO₂ electrode and Zn electrode in fully discharged state^[17](f)

在初始充电状态下, $Zn_xMn_2O_4$ 、 $MnOOH$ 和 Mn_2O_3 被氧化为 $\alpha-MnO_2$, 同时释放 Zn^{2+} 和 H^+ , 在随后的充放电循环中, ZSH 与 Mn^{2+} 反应生成 $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, 并伴随着 Zn^{2+} 嵌入的主体, 在 MnO_2 表面上进一步生成 $ZnMn_2O_4$ 和 $ZnMn_3O_8$ 。

结果表明, H^+ 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 在充放电过程中都参与了一系列复杂的电化学反应, 储能机制较为复杂。这一发现为进一步的研究提供了指导和帮助。最近, GAO 等^[17]利用原位 XRD、TEM 和电化学测试分析证实了 $\alpha-MnO_2$ 在水溶液中存在 H^+/Zn^{2+} 共嵌入/脱出机制。如图 2f 所示, 在放电过程中, H^+ 比 Zn^{2+} 更早地插入 $\alpha-MnO_2$ 中, 导致 OH^- 富集并形成碱式硫酸锌 ZSH, 而 Zn^{2+} 嵌入后形成 $ZnMn_2O_4$ 。由此可知, H^+ 的嵌入/脱出过程比 Zn^{2+} 的过程更可逆。简而言之, H^+/Zn^{2+} 共嵌入/脱出机制揭示了 H^+ 优先嵌入到主体材料中生成 $MnOOH$, Zn^{2+} 后嵌入生成 $ZnMn_2O_4$ 的储能过程。然而, 随着对 H^+/Zn^{2+} 共嵌入/脱出机制的深入研究发现, Zn^{2+} 和 H^+ 共嵌入/脱出过程中可能伴随其他离子的嵌入, 增加了该储能过程的不确定性。对于离子的嵌入/脱出储能机制来说, 影响电池容量的主要因素是循环过程中发生的活性材料溶解、本征电导率低、不可逆相变和结构崩塌等^[18]。解决策略主要有材料复合改性、纳米结构优化、客体预嵌和缺陷工程等。目前, 对离子嵌入/脱出时正极材料微观结构或宏观结构的变化仍缺乏系统研究, 所以以上研究结果对于理解正极的储能机制和降解机制具有指导意义^[19]。

1.1.3 材料复合改性

电导率是反应动力学快慢的直接证据, 而 MnO_2 自身导电性并不理想 ($1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ S/cm), 与高导电性的碳材料复合是改善 MnO_2 导电性的首选策略, 碳材料不仅提供了更大的比表面积和更活跃的位点, 还起到了缓解体积变化, 从而稳定主体材料结构的作用^[20]。炭黑是一种传统的导电添加剂, 其粒子通过点对点的取向方式与电极材料接触, 但这种接触方式不能形成连续的导电网络, 导电性会受到 MnO_2 体积变化的干扰。然而, LI 等^[21]在 85 °C 下利用超声波辅助合成了一种具有双电子反应途径的纳米花状 Birnessite- MnO_2 /超级炭黑 (Super P) 复合材料, 以其为 AZIBs 的正极材料 (图 3a)。在 Mn^{4+}/Mn^{2+} 双电子途径的深度快速反应下, 电池可保持 279.7 mA·h/g 的高比容量, Mn^{3+}/Mn^{2+} 的第 2 电子反应过程也可在 2000 mA/g 的大电流密度下实现大于 200 mA·h/g 的高初始放电比容量。相对于炭黑, 碳纳米管 (CNT) 的电导率和长径比更有优势, 利用真空过滤和喷雾干燥等方法, 可以合成具有多孔、交联网络的导电碳纳米管薄膜。BI 等^[22]采用原位沉

积法制备了非晶相 $\alpha-MnO_2$ 和 CNT 的独立复合薄膜 (图 3b)。CNT 的三维交联网络和 $\alpha-MnO_2$ 纳米片的超薄尺寸提高了材料整体的离子/电子传输速率及导电性能, 使其在 97.4 C 的高倍率下仍能提供 69.5 mA·h/g 的放电比容量。此外, 该复合薄膜在不同弯曲状态下可以保持稳定的电化学性能, 在柔性设备中具有很大的应用潜力。除此之外, REN 等^[23]利用 3D 打印技术在 MnO_2 上包覆 CNT (CNT@ MnO_2) 用作柔性 AZIBs 的正极。CV 和恒电流充放电测试表明, 在不同扫速和电流密度下, Zn//CNT@ MnO_2 电池性能保持稳定。在 1.6 mA/cm² 的电流密度下, 不同弯曲条件下比容量的最大变化仅为 2.72%, 表现出优异的柔韧性 (图 3c~e)。二维的石墨烯比表面积足够大到与活性材料进行面对面的接触, 确保了电子和离子的快速传输。WU 等^[24]提出了一种高度可逆的石墨烯卷旋包覆 $\alpha-MnO_2$ (MGS), 其形成示意图见图 3f, 以其为正极材料, 其电荷转移阻抗为 175.6 Ω , 低于包覆前 $\alpha-MnO_2$ 的阻抗 (355.5 Ω), 在 0.3 A/g 下能量密度达到 406.6 W·h/kg (382.2 mA·h/g), 在 3 A/g 下循环 3000 次后容量保持率高达 94%。GUO 等^[25]设计了锚定石墨烯量子点 (GQDs) 的 MnO_2 纳米线 (MnO_2 -xGQDs, x 代表石墨烯量子点的锚定量), 解决了 MnO_2 导电性差和 Mn 的溶解问题, MnO_2 -xGQDs 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM 图) 如图 3g 所示。在 0.1 A/g 下, MnO_2 -40GQDs 电极的可逆比容量达到了 295.7 mA·h/g, 容量保持率为 88.99%, 循环 100 次后, 库仑效率几乎零衰减 (图 3h), 是原始 MnO_2 (容量保持率 22.90%) 的 4 倍多。为了改善材料的导电性能, 还经常选用金属氧化物与 MnO_2 进行复合, 如 GOU 等^[26]将 In_2O_3 均匀地涂覆在 $\alpha-MnO_2$ 纳米管上, 不但增强了材料的导电性, 还提高其循环稳定性和倍率性能。导电聚合物的一些特殊配位对 Mn^{4+} 的 Jahn-Teller 效应有抑制作用, 如与聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI)、双氰胺 (DCDA) 等导电高分子复合, 如 LI 等^[27]通过进一步有机/无机界面氧化还原反应, 逐层组装了混合价 MnO_x /PPy 交联网络的复合材料, 其中 MnO_x /PPy 的合成过程示意图及 HRTEM 图见图 4a、b, 其中含有 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的 MnO_x 重排成 Mn—O 结构, 使主体材料骨架更坚固。异位表征分析表明, 在放电/充电过程中, MnO_x /PPy 中均发生 H^+/Zn^{2+} 的共嵌入/脱出, 而 PPy 电极中仅发生 Zn^{2+} 嵌入/脱出。该研究开发了一种可用于大规模生产的锰基材料/导电聚合物正极材料, 并深入阐释了其储能机制, 推动了 AZIBs 商业化。此外, MAO 等^[28]通过原位聚合制备了 PANI 包覆 MnO_2 /还原氧化石墨烯 (rGO) 的 MnO_2 /rGO/PANI 气凝胶 (图 4c、d)。

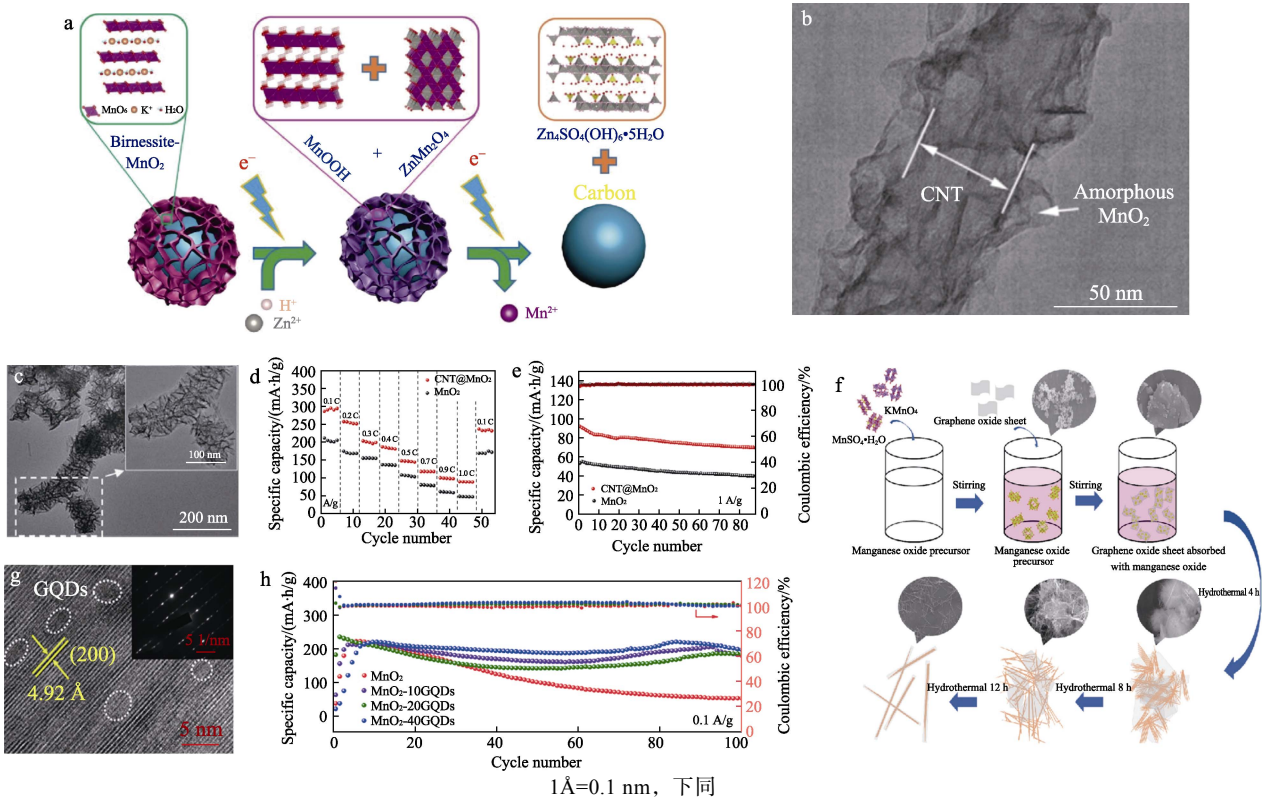


图 3 MnO₂/Super P 放电反应过程示意图^[21] (a); α -MnO₂@CNT 的 TEM 图^[22] (b); CNT@MnO₂ 的 TEM 图 (c)、倍率性能曲线 (d)、在 1 A/g 电流密度下的循环曲线 (e)^[23]; MGS 的形成示意图^[24] (f); MnO₂-xGQDs 的 HRTEM 图 (g)、比容量和库仑效率的稳定性 (h)^[25]

Fig. 3 Schematic illustration of discharge reaction process of MnO₂/Super P^[21] (a); TEM image of α -MnO₂@CNT^[22] (b); TEM image (c), rate capability curves (d), cyclic curves (e) of CNT@MnO₂ at 1 A/g current density^[23]; Schematic illustration of formation of MGS^[24] (f); HRTEM image (g) and stability of specific capacity and coulomb efficiency of MnO₂-xGQDs^[25] (h)

PANI 增强了电子电导率，同时有效地抑制了 Mn 溶解，电池表现出良好的电化学性能。在 0.1 A/g 下比容量为 241.1 mA·h/g，600 次充放电循环后容量保持率 82.7%。HEO 等^[29]提出用 DCDA 涂覆 MnO₂ 以通过诱导 Mn⁴⁺ 的 Jahn-Teller 畸变协同效应 (CJTD) 来抑制 Mn 溶解。XRD、拉曼光谱、不间断电源 (UPS) 和 TEM 表征结果显示，复合材料的晶格均匀性较高，极大地改善了电极的性能。此外，表面包覆确能引起 Mn⁴⁺ 的 Jahn-Teller 畸变协同效应，缓解了晶格畸变，阻碍了电荷交换反应。因此，在 1 C 倍率下，该复合物表现出比原始 MnO₂ 高 170% 的容量和 99.9% 的库仑效率。

总之，复合材料的构建在赋予材料新特征的同时结合了各个材料组分的优点。然而，大比表面积的非活性炭可能会降低总体积能量密度。因此，探索复合材料中碳含量与扩散动力学之间的关系，将有利于复合材料向高能量密度和高倍率性能方向发展。还应注意的是，复合结构的设计旨在增强 Mn 基正极的导电性能，并不一定都会达到有效抑制正极溶解的目的。

1.1.4 纳米结构优化

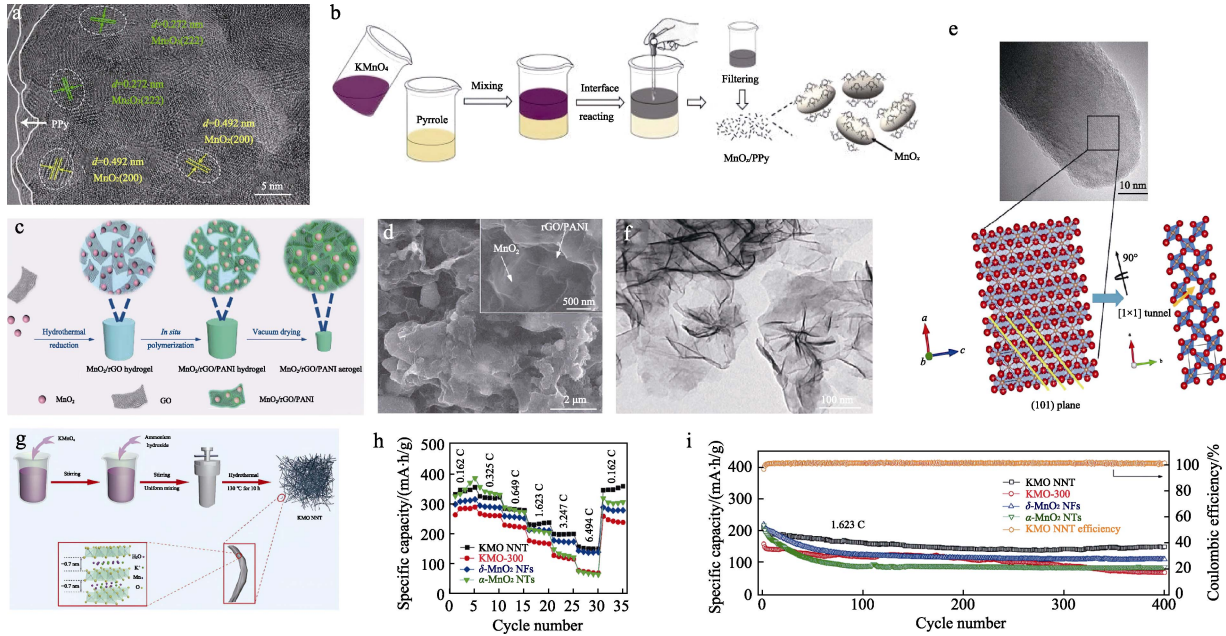
纳米材料的介孔结构、尺寸效应和大比表面积极大地改善了材料的离子扩散动力学，有利于能量的储存。由 $\tau=L^2/2D$ (τ 为扩散时间, L 为材料尺寸, D 为扩散系数) 可知，正极材料的尺寸与离子扩散时间成正比，材料的尺寸越小，离子扩散时间越短。此外，纳米材料具有大比表面积，可以与电解液充分接触，提供了额外的反应活性位点，促进了离子在材料表面的扩散。

ISLAM 等^[30]采用微波辅助水热法制备出 β -MnO₂，提出了隧道型 β -MnO₂ 纳米棒与(101)暴露晶面。将 β -MnO₂ 纳米棒沿 a 轴约 90° 旋转，纳米棒内存在开放的隧道 (图 4e)。一维棒状形貌增加了电极与电解液之间的接触面积，促进了 β -MnO₂ 中 Zn²⁺ 的嵌入/脱出。GUO 等^[31]以氧化石墨烯 (GO) 为还原剂和自牺牲模板原位还原 KMnO₄，制备了超薄 δ -MnO₂ 纳米片 (图 4f)。2~4 nm 超薄的纳米片具有 GO 的二维层状形貌，为电荷快速转移和丰富的活性反应提供了更多通道，在 100 mA/g 下循环 100 次，可逆比容量仍有 133 mA·h/g，在 500 mA/g 放电

条件下, 可逆比容量达到 $86 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

LIU 等^[32]开发和探索了 1D-3D $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线混合交联网络 (KMO NNT), 以其为 AZIBs 的正极材料 (图 4g)。在高能量密度 (139 W/kg) 下, 其独特的 3D 网络结构有利于材料充分浸润电解液, 精细的纳米线结构和适中的层间距使离子更容

易在活性材料中自由嵌入/脱出。基于这一点, KMO NNT 电极的可逆比容量在 0.162 C 下达到 $342 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 6.494 C 下达到 $150 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并且在 1.623 C 下循环 400 次后仍能保持 $148 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 显示出较高的可逆比容量、倍率性能和良好的循环寿命 (图 4h、i)。



KMO-300 为 KMO NNT 继续在 300°C 下退火得到的材料; NFs 为纳米花; NTs 为纳米管

图 4 MnO_x/PPy 复合材料的 HRTEM 图 (a) 和合成示意图 (b)^[27]; $\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{PANI}$ 的制备工艺示意图 (c) 以及 SEM 图 (d)^[28]; $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒样品的晶体结构示意图^[30] (e); $\delta\text{-MnO}_2$ 的 TEM 图^[31] (f); KMO NNT 的合成示意图 (g)、倍率性能 (h) 和在 1.623 C 下的长循环性能 (i)^[32]

Fig. 4 HRTEM image (a) and schematic illustration of the MnO_x/PPy composite (b)^[27]; Schematic illustration of preparation process (c) and SEM image of $\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{PANI}$ (d)^[28]; Schematic illustration of crystallographic structure of $\beta\text{-MnO}_2$ nanorod sample^[30] (e); TEM image of $\delta\text{-MnO}_2$ ^[31] (f); Schematic illustration of synthesis (g), rate capability (h) and long cycle performance (i) at 1.623 C of KMO NNT^[32]

TANG 等^[33]合成了层状 MnO_2 纳米量子点 ($\delta\text{-MnO}_2$ NDs), 层状纳米结构和超小粒径为 $\delta\text{-MnO}_2$ NDs 带来了丰富的活性位点、快速的离子扩散速率和微小的体积变化, 从而获得大比容量 (在 0.1 A/g 下比容量为 $335 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、优异的倍率性能 (在 2.0 A/g 电流密度下比容量为 $125 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 或 $466.7 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$) 和令人惊讶的循环性能 (在 1.0 A/g 电流密度下 1000 次循环后 86.2% 的容量保持率)。此外, 通过电化学动力学分析和原位表征, 验证了存在 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出储能机制 (图 5a~c)。

结构设计和粒子纳米化赋予了材料更多的特性, 如较大的电化学活性表面积、增加的介孔/微孔及抑制结构崩溃的能力。但该策略面临着以下潜在的问题: 纳米结构的正极倾向于发生电化学团聚, 造成材料热稳定性差、表面副反应加剧、库仑效率降低等; 其次, 大多数 3D 纳米材料堆叠松散、振实密度较低, 从而导致主体材料体积能量密度低;

最重要的是, 大多数正极材料在水系电解液中存在溶解问题, 纳米材料的大比表面积无疑会使该问题恶化。在这种情况下, 纳米工程并不像其他改性那样适合电池材料。

1.1.5 客体预嵌

为了避免 MnO_2 在充放电过程中发生严重的相变和结构坍塌, 影响电池的循环性能, 在材料隧道中或层间预先嵌入某种离子或分子作为支柱的改性策略称为客体预嵌。这种策略能有效扩大层间距、提高基体材料结构稳定性, 缓解 Zn^{2+} 与 MnO_2 骨架之间的静电相互作用, 为 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 共嵌入/脱出提供无干扰的内部环境, 并增强离子电导率。

不同的嵌层离子呈现出的效果也不同, CHOMKHUNTOD 等^[34]探讨了预嵌层阳离子 (Li^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+}) 的电荷密度对层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 结构和电化学性能的影响, 结果表明, 少量高密度电荷的嵌层离子可有效地稳定 MnO_2 , 促进 Zn^{2+} 的嵌入/脱出。

电流密度从 0.10 A/g 增至 2.00 A/g 时, Al-MnO₂ 显示出优异的容量和倍率性能, 比容量为 210 mA·h/g, 容量保持率为 21%, 而在 2.00 A/g 时, Ca-MnO₂ 和 Li-MnO₂ 的容量保持率分别为 17%和 11% (图 5d)。与 Li-MnO₂ 和 Ca-MnO₂ 相比, Al-MnO₂ 具有更多的空位结构, 有利于 Zn²⁺ 扩散。此外, 原位 XRD 和理论计算表明, 高密度电荷的嵌层离子可使 Zn²⁺ 与 MnO₂ 主体之间的结合能最小化, 从而缓解了二者之间的强静电相互作用 (图 5e)。层状 δ -MnO₂ 在充放电循环期间结构退化严重, WANG 等^[35] 在层状 δ -MnO₂

中嵌入 Na⁺ 和水分子作为支柱的材料 (NMOH), 并通过进一步的原位/非原位表征证实了材料中 Zn²⁺ 的超速扩散 (图 5f)。最终电池表现出优异的倍率性能, 在 1 C 和 20 C 时, 比容量分别为 278 和 106 mA·h/g, 在循环 10000 次后, 容量保持率高达 98% (图 5g)。PENG 等^[36] 通过水热法制备了嵌入 Na⁺ 的均匀排列三维 δ -MnO₂ 纳米网络, 其密度泛函理论 (DFT) 计算如图 5h 所示。Na⁺ 在层状 δ -MnO₂ 中的“支撑效应”扩大了材料晶体结构的层间距离, 在保持结构稳定性的同时, 有助于 Zn²⁺ 的可逆嵌入/脱出。

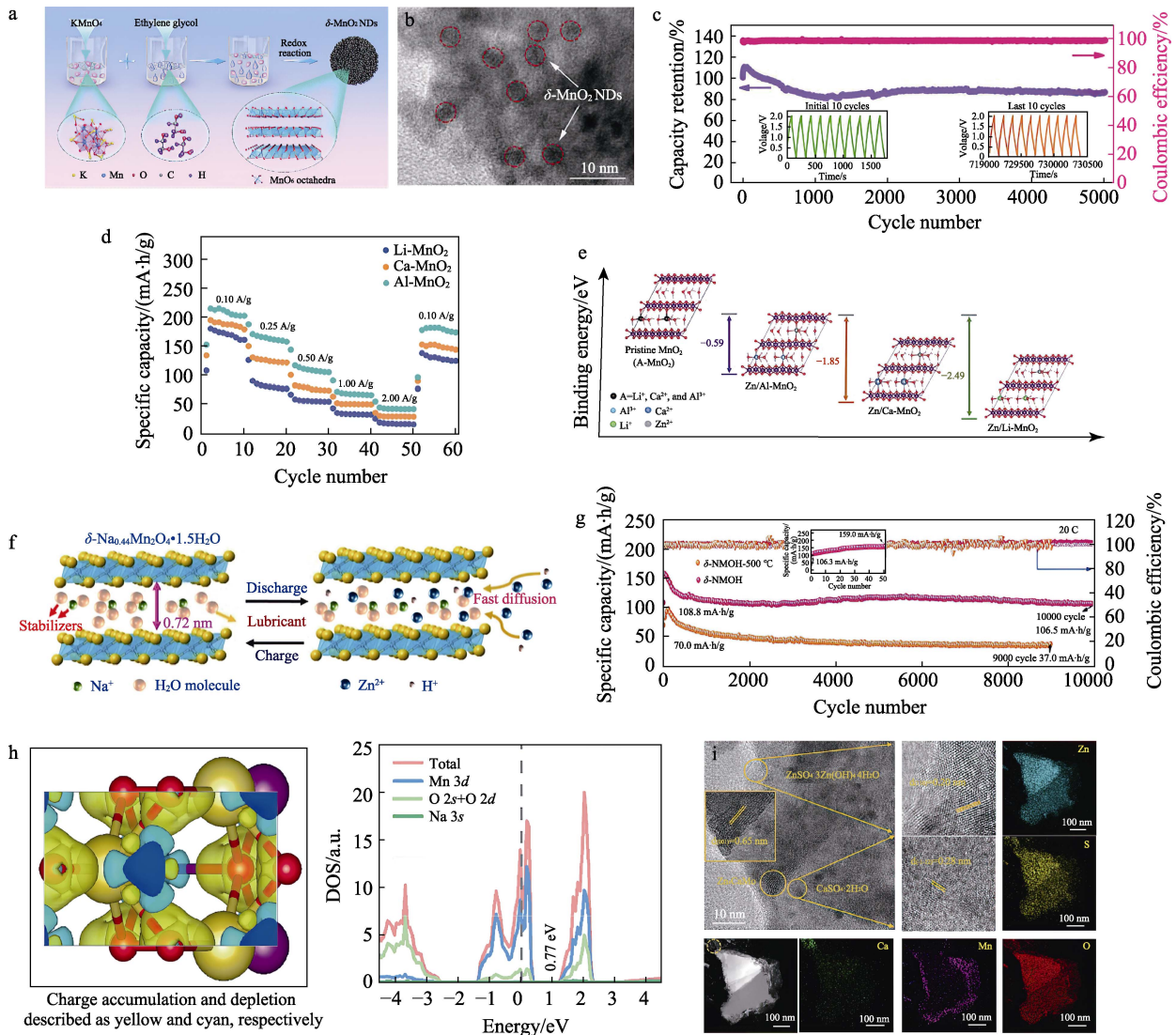


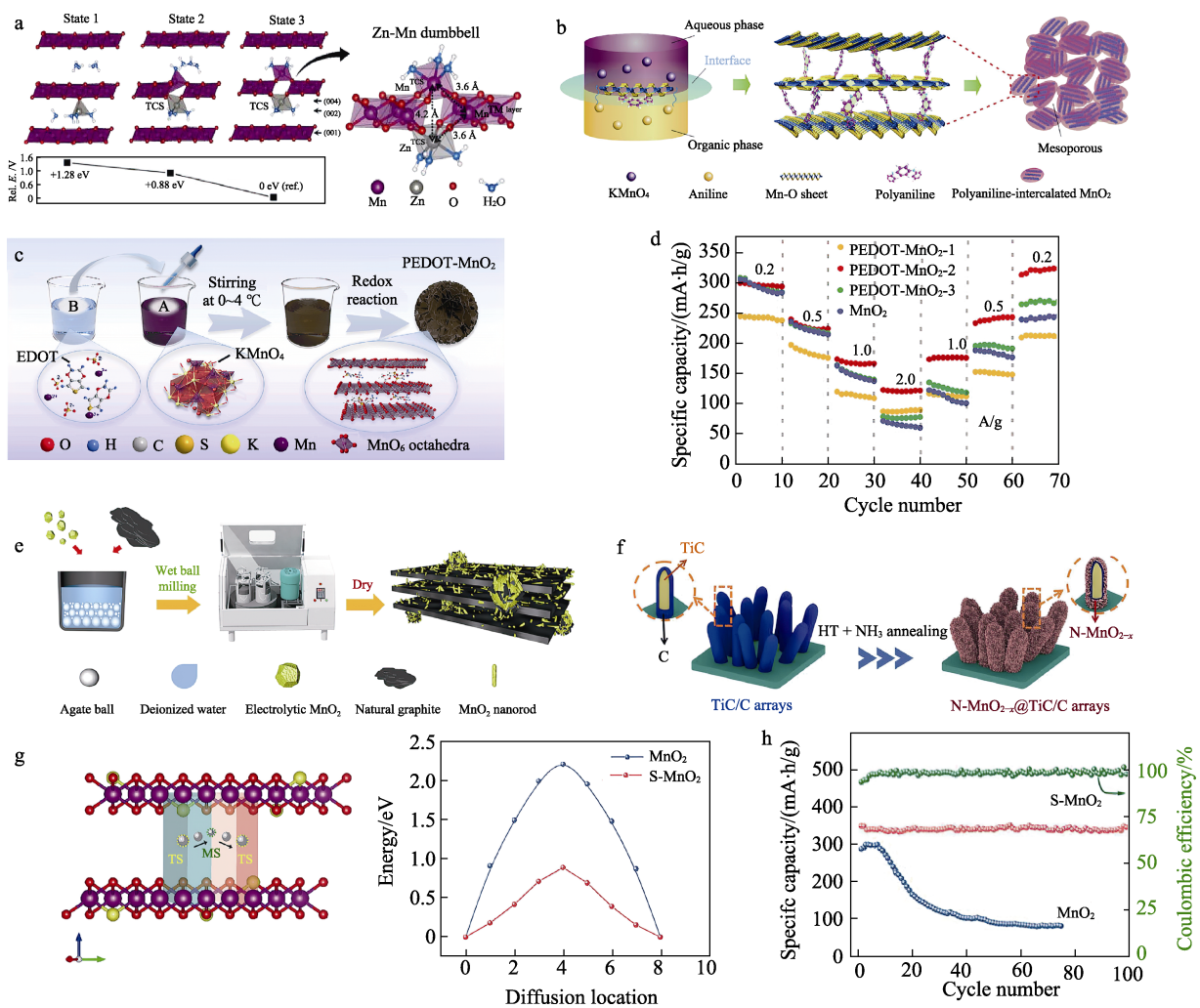
图 5 δ -MnO₂ NDs 形成示意图 (a)、TEM 图 (b)、在 1.0 A/g 下的循环寿命和库仑效率、初始和最后 10 个充放电曲线 (c)^[33]; Al-MnO₂、Ca-MnO₂、Li-MnO₂ 的倍率性能 (d) 及其(001)平面上的 Zn²⁺ 的结合能 (e)^[34]; NMOH 的示意图 (f) 和长循环性能 (g)^[35]; Na⁺ 嵌层的 δ -MnO₂ 的 DFT 计算^[36] (h); Ca_{0.28}MnO₂·0.5H₂O 的 HRTEM 图 (放电至 0.4 V) 和 STEM-EDS 元素映射图像 (i)^[37]

Fig. 5 Schematic diagram of formation (a), TEM image (b) and cycle life and coulombic efficiency at 1.0 A/g, and initial and last 10 charge/discharge curves of δ -MnO₂ NDs (c)^[33]; Rate capacity (d) and binding energy of Zn²⁺ on (001) plane (e) of Al-MnO₂, Ca-MnO₂, Li-MnO₂^[34]; Schematic diagram (f) and long-term cycling stability (g) of NMOH^[35]; DFT calculation of δ -MnO₂ with Na⁺ intercalation^[36] (h); HRTEM image and STEM-EDS elemental mapping images of Ca_{0.28}MnO₂·0.5H₂O at discharged state (discharge to 0.4 V) (i)^[37]

此外, Na^+ 的嵌入增强了离子电导率和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的倍率性能, 电池表现出高达 $335 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量, 且在循环 10000 次后仍能达到初始容量的 98%。SUN 等^[37]设计了自组装 $\text{Ca}_{0.28}\text{MnO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 纳米材料 (图 5i)。该材料在 175 mA/g 电流密度下的可逆比容量为 $298 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 长期循环超过 5000 次后没有明显的容量衰减, 说明 Ca^{2+} 和水分子的预嵌入有效地避免了由 Zn^{2+} 反复嵌入/脱出引起的相变和结构坍塌。

水分子对层状结构的材料性能影响不容忽视。水分子作为一种“润滑剂”, 可以减弱 Zn^{2+} 电荷屏蔽效应带来的有害静电斥力, 显著降低 Zn^{2+} 的扩散能垒, 加速了 Zn^{2+} 的嵌入/脱出。

同时水分子作为稳定层状结构的支柱, 可以有效防止框架在充放电过程中坍塌。NAM 等^[38]通过电化学方法在水溶液中将 Mn_3O_4 转化成结晶水质量分数约为 10% 的层状 Birnessite- MnO_2 。DFT 计算和 X 射线吸收精细结构谱分析表明, Zn^{2+} 先与结晶水配位形成球形结构, 后又与 Mn 形成了稳定的 Zn-Mn 哑铃结构 (图 6a)。该材料在 100 mA/g 下表现出 $350 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高可逆比容量, 为了验证晶体水对材料电化学性能的影响, 通过改变热处理温度制备了不同水质量分数的 cw- MnO_2 样品: cw- MnO_2 -100 (水质量分数 5.65%, 在 100°C 下制备) 和 cw- MnO_2 -300 (水质量分数 0.63%, 在 300°C 下制备)。



Rel. E.代表相对能量; ref.代表参考源因子; TM 代表过渡金属; TCS 代表三角共享; 添加 0、53.1 和 132.7 mg MnSO_4 制备的 PEDOT- MnO_2 样品分别为 PEDOT- MnO_2 -1、PEDOT- MnO_2 -2 和 PEDOT- MnO_2 -3; TS 代表三角态; MS 代表亚稳态位点

图 6 Zn^{2+} 嵌入时的结构变化示意图和相对能量^[38] (a); PANI- MnO_2 结构示意图^[39] (b); PEDOT- MnO_2 的制备过程示意图 (c) 和在 0.2 A/g 下的循环性能 (d)^[40]; WBEC 的制备示意图^[43] (e); Schematic illustration of fabrication process of N- MnO_{2-x} @TiC/C^[44] (f); Side view of schematic illustration of Zn migration and Zn ion diffusion barrier profiles in S- MnO_2 (g) 和在 200 mA/g 下的循环性能^[45] (h)

Fig. 6 Zn-intercalated structures and relative energies^[38] (a); Schematic diagram of PANI- MnO_2 structure^[39] (b); Schematic diagram of preparation process (c) and cycle performance at 0.2 A/g of PEDOT- MnO_2 (d)^[40]; Schematic illustration of WBEC preparation^[43] (e); Schematic illustration of fabrication process of N- MnO_{2-x} @TiC/C^[44] (f); Side view of schematic illustration of Zn migration and Zn ion diffusion barrier profiles in S- MnO_2 (g) and cycling performance at a current density of 200 mA/g ^[45] (h)

在电化学测试中, cw-MnO₂-100 表现出较低的容量, 在 100 mA/g 下容量为 300 mA·h/g; cw-MnO₂-300 的循环能力更差, 在 100 mA/g 时仅为 135 mA·h/g, 200 次循环后仅保留了边际容量 (8 mA·h/g)。一系列结果揭示了晶体水赋予了层状材料稳健的动力学, 使该材料在 AZIBs 正极中具有竞争性。

有机分子可以削弱 Zn²⁺和氧化物之间的静电相互作用, 增强离子脱嵌的可逆性和正极材料的导电性。HUANG 等^[39]通过界面反应制备了嵌入 PANI 的 MnO₂ (PANI-MnO₂) (图 6b), 经聚合物稳定后的层状结构和 MnO₂ 的纳米尺寸 (10 nm) 有助于消除相变和促进电荷储存。因此, 在循环 200 次仍保持理论比容量 (308 mA·h/g) 的 91%, 即 280 mA·h/g, 在循环 5000 次后为理论比容量的 40%, 即 123 mA·h/g, 实现了长期循环稳定性。此外, H⁺/Zn²⁺ 在层状 MnO₂ 中共嵌入/脱出的过程也被详细地研究, 阐述了层状 ZSH 与电解液“形成/溶解”的自调节机制。CHEN 等^[40]通过 KMnO₄、MnSO₄ 和 3,4-乙烯二氧噻吩单体 (EDOT) 之间的氧化还原沉淀反应, 将聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 嵌入到 MnO₂ 层间, 形成 PEDOT-MnO₂。导电聚合物 PEDOT 作为支柱起到了扩大层间距、稳定晶体结构和改善材料扩散动力学的作用, 从而确保了材料的高度循环稳定性。因此, PEDOT-MnO₂ 在 0.2 A/g 电流密度下的比容量可达 344 mA·h/g, 在 2.0 A/g 时可达 121 mA·h/g (图 6c、d)。

虽然客体预嵌可通过与主体骨架形成共价键, 从而有效提高保持主体材料结构与形态, 但引入的客体如果不能被轻易去除, 可能会堵塞 Zn²⁺ 的传输路径或起到静电排斥作用, 反而起到负面效果。因此, 应考虑主体材料、预嵌客体的种类及二者之间的结合能, 并深入研究预嵌客体的种类及嵌入量对材料电化学性能的影响。对该体系的电化学反应机制和构效关系进行系统研究, 是合理设计和制备具有高电化学活性 MnO₂ 基材料的首要条件。

1.1.6 缺陷工程

缺陷引入是指阴离子、阳离子等通过还原/真空条件下的退火处理或外部对表面原子的冲击, 改变原材料的表面化学活性、电子结构、配位方式, 从而在材料表面/体相中形成空位。Zn²⁺ 在正极表面吸附所需的吉布斯自由能较低, 一旦被吸附, Zn²⁺ 难以逸出正极表面。被吸附的 Zn²⁺ 降低了正极表面积电化学活性的空间位阻。引入适当的阳离子空位缺陷, 可改变 Zn²⁺ 的吉布斯自由能, 削弱 Zn²⁺ 与正极之间的静电相互作用, 激发正极氧化还原反应, 提供额外的容量^[41]。

ANG 等^[42]通过构建氧缺陷来增强 MnO₂

(Od-MnO₂) 表面电化学活性。氧缺陷的引入使 Zn²⁺ 在材料表面吸附/脱附的吉布斯自由能接近热中性且高度可逆, 增加了表面电容的贡献, 改善了材料的电化学性能。Zn//Od-MnO₂ 电池在 0.2 A/g 电流密度下的放电比容量高达 378 mA·h/g, 在 1.0 A/g 下的放电比容量可达 202 mA·h/g, 并在 200 次循环中展现出非凡的稳定循环性, 库仑效率维持在 100%, 容量保持率 135%。此外, 能量密度和功率密度分别为 520 W·h/kg 和 2580 W/kg。ZHANG 等^[43]通过简单的球磨法将结晶水和氧空位引入到 MnO₂/石墨纳米复合材料 (WBEC) 中, 如图 6e 所示。结晶水和氧空位的引入增强了离子扩散, 并且 MnO₂ 纳米棒均匀分布在石墨中, 二者共同形成导电网络, 不仅提高了材料的导电性, 还抑制了 MnO₂ 的体积变化。WBEC 在 0.1 A/g 下放电比容量为 312 mA·h/g, 远超过电解 MnO₂ 的理论比容量 (130 mA·h/g), 在 1.0 A/g 下循环 1000 次后, 容量保持率为 80.1%, 表明氧缺陷的引入可降低离子嵌入能垒, 促进离子传输。另外, 掺杂非金属元素也是一种常用于构建氧缺陷的手段。ZHANG 等^[44]利用低温 (200 °C) 处理 (HT) 并在 NH₃ 氛围下合成了具有富氧空位的 N 掺杂 MnO_{2-x} (N-MnO_{2-x}), 为了进一步提高 MnO₂ 的倍率性能, 以高导电性的 TiC/C 纳米棒为 N-MnO_{2-x} 内芯, 形成高质量的 N-MnO_{2-x}@TiC/C 壳/芯结构, 其制备流程如图 6f 所示。凭借 TiC/C 导电框架, 氧缺陷增强的电子密度和表面电容贡献, 设计的 N-MnO_{2-x}@TiC/C 被赋予更快的反应动力学, 具体表现为: 在 0.2 A/g 电流密度下可达 285 mA·h/g 的高比容量, 在 1 A/g 电流密度下可循环 1000 次并仍有 85.7% 的容量保持率。而 ZHAO 等^[45]通过硫掺杂制备了具有放电容量大、倍率性能好、循环寿命长等优点的 MnO₂ 纳米片 (S-MnO₂)。如图 6g 所示, 作者利用电化学分析和 DFT 理论研究证明, 在电负性较低的氧位掺杂硫原子可以弥补 MnO₂ 本征电导率低的缺陷, 减弱与多价 Zn²⁺ 的静电相互作用, 从而加速反应动力学。如 S-MnO₂ 在 200 和 2000 mA/g 的电流密度下, 其放电比容量分别为 324 和 205 mA·h/g, 是未改性 MnO₂ 的 1.1 和 5.8 倍 (图 6h)。此外, 硫掺杂诱导的非晶表面富氧缺陷有助于额外的锌存储位行为。

Mn 缺陷或其他阳离子缺陷的引入也可极大地提高正极材料的结构稳定性和导电性。Mn 缺陷是锰基氧化物中最常见的阳离子缺陷。CHAO 等^[10]采用 DFT 计算来研究 Mn 空位对 Zn//MnO₂ 电池的影响。模拟结果表明, Mn 空位处的电子云密度增加, 使 MnO₂ 表面具有较低的能垒, 有利于电子/离子扩散。具体而言, H⁺ 首先吸附到 MnO₂ 的 O 位点上产生了 OH⁻, 该过程发生在附近的 Mn 位点上。之后, H⁺

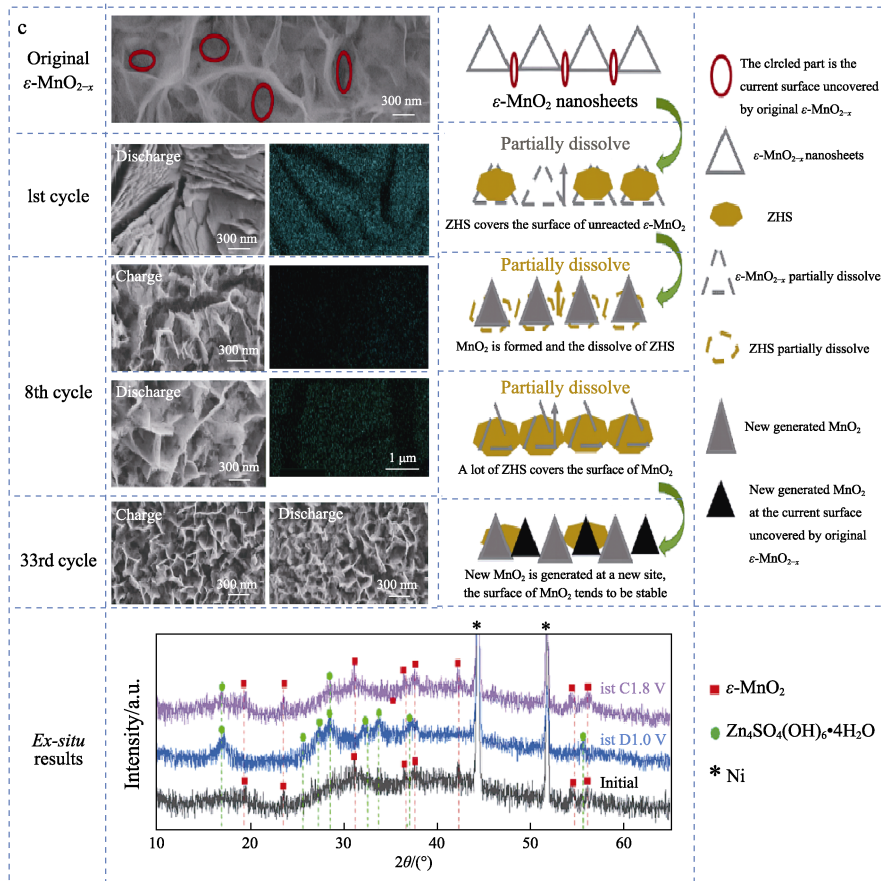
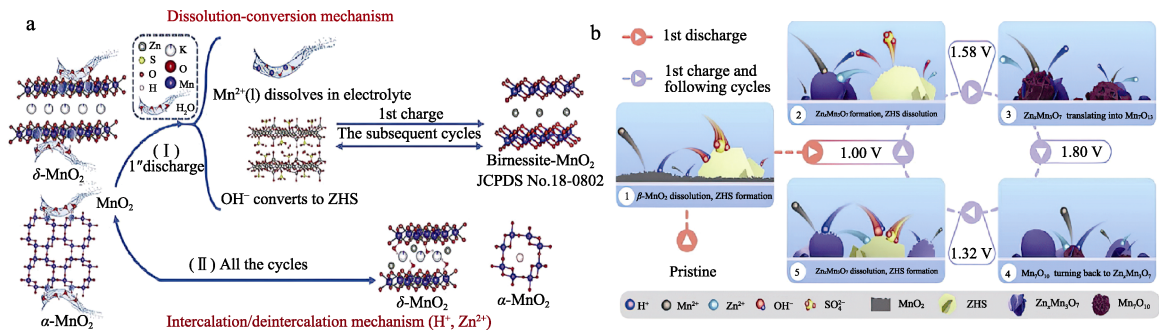
又与 OH^- 结合为可自发分解的水分子。此外, 部分态密度分析表明, 含 Mn 缺陷的 MnO_2 与纯 MnO_2 相比, p 带的 O 中心更接近费米能级。该结果表明, Mn 缺陷可助力 MnO_2 中的电子转移速率, 促进了电化学反应过程。

缺陷工程的目的是改变以表面电容为主的电化学行为, 从根本上提高正极的电导率, 并改善 MnO_2 正极材料的储锌性能, 但对 MnO_2 循环稳定性的优化有限, 难以实现深度的长循环。目前, 研究主要集中在构建单一缺陷, 而对缺陷构建的位置与稳定性优化程度之间的关系缺乏理论支撑, 是否可以引入多个缺陷协同诱导, 仍是未知数。因此, 控制缺陷位点和含量将是未来主要面临的挑战。

1.2 溶解/沉积机制及其改性措施

MnO_2 在充放电循环中存在的固/液转化反应称

为溶解/沉积反应机制^[46-47]。溶解/沉积机制克服了晶体结构的限制, 通过 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的氧化还原反应, 在电化学反应过程中贡献出较高的比容量。与传统的嵌入/脱出机制相比, 电解液 pH 对 MnO_2 的溶解/沉积储能机制有直接影响。电化学过程中, MnO_2 或其中间化合物在一定的 pH 下溶于水是 Zn// MnO_2 电池容量衰减的主要原因。一方面, MnO_2 与 Mn^{2+} 之间的转化会随着 pH 的降低而逐渐增强, 酸性电解液可充分实现溶解/沉积反应; 另一方面, 电解液 pH 过低会加速 Zn 负极的腐蚀和析氢反应 (HER), 降低电池库仑效率。2020 年, GUO 等^[8] 阐述了 B- MnO_2 溶解/沉积的反应机制。如图 7a 所示, 在初始放电过程中, 主体材料与 H_2O 反应生成 Mn^{2+} 和 OH^- , OH^- 会与 ZnSO_4 反应生成新相 ZSH, 消耗了大量围绕 MnO_2 的 H_2O 。



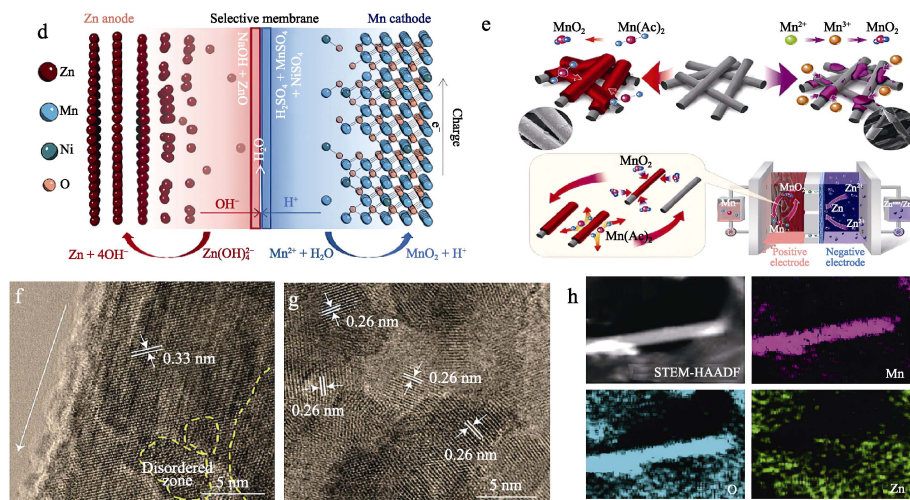
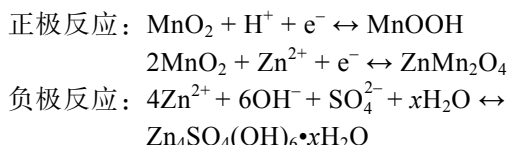


图 7 Zn/MnO₂ 电池中储锌机制示意图^[8] (a); β -MnO₂ 的储能机制示意图^[48] (b); Zn/ ϵ -MnO_{2-x} 的溶解/沉积机制^[49] (c); 电池结构示意图^[51] (d); 液流电池电化学机制^[52] (e); 短纳米棒 (f) 和纳米粒子 (g) 的 HRTEM 图, 短纳米棒的 STEM-HAADF 图及在第 1 圈放电至 1 V 时 Mn、O 和 Zn 的元素分布的 STEM-EDS 图 (h)^[55]

Fig. 7 Schematic diagram of zinc storage mechanism in Zn/MnO₂ battery^[8] (a); Schematic diagram of energy storage mechanism of β -MnO₂ cathode^[48] (b); Dissolution/deposition mechanism for Zn/ ϵ -MnO_{2-x} battery^[49] (c); Schematic diagram of battery^[51] (d); Electrochemical mechanism of flow battery^[52] (e); HRTEM images of short nanorods (f) and nanoparticles (g), STEM-HAADF image and STEM-EDS mappings of elemental distribution of Mn, O and Zn in the discharge to 1 V during the first cycle of short nanorods (h)^[55]

这种反应机制贯穿整个储能过程并起主导作用, 其容量贡献占比较大, 而伴随的嵌入/脱出反应过程, 容量贡献占比较小且不是关键问题。但主体材料随着循环次数的增加逐渐从原始的 MnO₂ 变为 Birnessite-MnO₂。化学反应式如下:



LI 等^[48]进一步诠释了 Mn 的溶解/沉积机制。如图 7b 所示, 在充电过程中, Zn²⁺和 Mn²⁺共沉积生成了富 Zn 的水钠锰矿 Zn_xMn₃O₇, 随之 ZSH 溶解。新相 Zn_xMn₃O₇通过 Zn²⁺脱出和 Mn²⁺沉积进一步转化为 Mn₇O₁₃, 而此时 H⁺嵌入导致 Zn_xMn₃O₇溶解、ZSH 重新出现。综上所述, H⁺/Zn²⁺共嵌入/脱出机制与溶解/沉积机制会导致材料向相反的方向发生相变。ZHANG 等^[49]提出了等离子体诱导法制备的富氧空位 ϵ -MnO₂ 纳米片 (ϵ -MnO_{2-x}) 中, 存在溶解/沉积机制 (图 7c)。

随着充放电过程的进行, ϵ -MnO_{2-x} 表面被较厚的 ZSH 覆盖, 致使 Mn²⁺的溶解/沉积越来越困难, 在比容量达到最低值 (大约循环 8 次) 后, 电解液中的 Mn²⁺在 ϵ -MnO_{2-x} 表面成核生长新的 MnO₂, 此时比容量开始上升, 在第 33 个循环达到最大值 (从第 8 个循环到第 33 个循环), 说明 Mn²⁺的浓度和 ZSH 的厚度对溶解/沉积机制有协同作用, 具体表现为在初始循环过程中比容量发生波动。此外, 利用

三电极对 ϵ -MnO_{2-x} 在含 Mn²⁺/无 Mn²⁺添加剂的电解液中观测其电化学行为发现, ϵ -MnO_{2-x} 在 2 种电解液中的第 1 次放电过程表现出几乎相同的放电比容量, 然而第 2 次放电后, 无 Mn²⁺电解液中 ϵ -MnO_{2-x} 的比容量降低了一半, 而含 Mn²⁺电解液中的比容量几乎保持不变, 表明充电过程中新沉积的 MnO₂ 中的 Mn 来自电解液中的 Mn²⁺。离子扩散系数、XPS、电极表面形貌表征均表明, ϵ -MnO_{2-x} 在充放电过程中的溶解/再生。针对溶解/沉积机制, 目前报道的优化措施主要有设计电解液体系、制备解耦体系及液流体系电池等^[18]。现已基于溶解/沉积机制, 成功地制备出接近理论比容量的高容量电池。

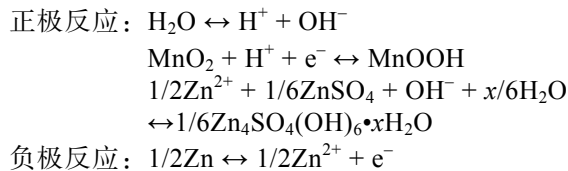
设计电解液体系可调控 MnO₂ 溶解/沉积行为、抑制 Zn 负极腐蚀和析氢等问题。Zn²⁺的溶剂化结构和游离水活性是从优化电解液角度出发, 改善 AZIBs 电化学性能的关键因素。因此, 将高溶解度的 ZnCl₂ 或其他高溶解度的金属盐 [如双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiTFSI)] 引入到电解液体系中, 是一种行之有效的策略。另外, 正极材料在中性和弱酸性电解液中会发生不可避免的溶解, 导致 Zn/MnO₂ 循环性能急剧下降。根据“阴离子效应”, 在电解液中加入与正极相同的阳离子盐有抑制正极溶解的作用^[50]。例如: 在 ZnSO₄ 溶液中加入 MnSO₄, 可缓解 MnO₂ 溶解的问题。MnSO₄ 中的 Mn²⁺抑制了溶出 Mn³⁺的歧化反应, 调节了 Mn²⁺在电解液中的平衡。ZENG 等^[9]报道了一种可抑制 Zn 负极析氢和腐蚀的近中性电解液体系, 溶质为 Zn(CH₃COO)₂ 和 Mn(CH₃COO)₂。

CH₃COO⁻基团会抢先于结晶水占据 MnO₂ 表面的 Mn 位点, 从而提高 Mn 溶解的能量势垒和电池的反应动力学。解耦电池体系的特点之一是它具有能隔绝正/负极电解液的离子交换膜, 可避免正负极电解液的相互影响。在正极呈酸性的同时负极呈碱性, 有效抑制了析氧反应 (OER) 和 HER 的发生, 从而扩大电化学窗口。金属离子具有催化作用, CHAO 等^[51]选择 Ni²⁺作为解耦电池电解液添加剂, 活化了主体材料的电子态, 并促进电子离域, 使反应体系的能量势垒降低, 进一步提高电池性能, 电池结构示意图见图 7d。液流电池的优势在于能完全释放发生结构崩塌时所产生的压力, 且电池安全性高、循环稳定性好。XIE 等^[52]利用 CH₃COO⁻与 Mn²⁺的配位效应, 设计了一种氧化还原反应高度可逆的中性液流电池 (图 7e)。配位基团 Mn(CH₃COO)₂ [Mn(Ac)₂] 以 MnO₂ 的形式直接沉积于正极而不产生 Mn³⁺, 完全控制了 Mn³⁺的歧化反应。与 AZIBs 常用的嵌入/脱出机制相比, 溶解/沉积机制可避免正极结构坍塌, 显著提高电池的稳定性。且电解液在液流电池装置中持续流动, 即 CH₃COO⁻浓度稳定在一定范围内, 保证了 CH₃COO⁻与 Mn²⁺配位效应的实现。

1.3 化学转化反应机制及其改性措施

H⁺通过参与可逆电化学反应实现充放电储能机制称为转换反应机制, 其本质是 H⁺与 MnO₂ 的转换反应以及其在电极上由单相和两相反应序列引起的隧道状与层状 MnO₂ 等多晶型物之间的可逆相转化^[53-54]。化学转换反应不涉及离子的脱嵌, 电池内的电荷直接转移, 因而具有更高的容量。但转换反应机制一直是研究的难点, 目前与之相关的报道较少。2020 年, YANG 等^[54]研究放电后正极材料的形态和结构发现, Zn²⁺以化合物 ZSH 的形式在 MnO₂ 表面沉积, 并可通过酸洗去除, 说明 Zn²⁺并未嵌入到 α-MnO₂ 隧道中, 猜测化学转化反应机制的储能过程不需要 Zn²⁺嵌入隧道中生成 ZnMn₂O₄ 或 Zn_xMnO₂, 仅通过 α-MnO₂ 和 MnOOH 之间的转化即可实现。为了进一步验证 MnO₂ 与 MnOOH 之间的化学转化反应以及 ZSH 的形成机制, PAN 等^[55]研究了 α-MnO₂ 在循环过程中结构和形貌的演变。第 1 次放电至 1 V 时的 HRTEM 图 (图 7f、g) 显示, 短纳米棒和纳米粒子的晶格间距为 0.33 和 0.26 nm, 与放电产物 MnOOH 的 (210) 和 (020) 晶面一致, 说明 MnOOH 相的形成。如图 7h 所示, Mn 和 O 元素分布均匀, 而 Zn 主要分布在片状固体上, 即在放电过程中产生的 ZSH。充电过程中, 纳米棒和纳米粒子保持形貌不变, 但晶格间距和结晶度恢复到原始状态, 即 MnOOH 与 ZSH 分解。这些现象充分说明了

MnO₂ 和 MnOOH 之间的可逆化学转化反应。与前面提到的离子嵌入/脱出储能机制不同, 充放电过程中只有 H⁺参与嵌入/脱出, 而 Zn²⁺不参与该过程, 且化学转化反应涉及新材料 ZSH 的生成。反应可以描述为:



尽管关于 MnO₂ 转化反应机制的改性措施目前还未被广泛研究, 但 JIN 等^[56]通过研究层状 δ-MnO₂ 中的非扩散过程和 H⁺的转化反应途径发现, 深入了解转化反应机制, 有助于提高层状 MnO₂ 正极材料的倍率性能。大量的研究推进了 Zn//MnO₂ 的快速发展^[57-58], 并为未来大规模电力储存开辟出全新的发展方向。但现阶段针对 Zn//MnO₂ 电池储能机制的研究还没有统一的定论。最新研究发现, 在不同的充电/放电步骤中, 可能同时存在以上几种储能机制^[11]。因此, 在未来的研究中, 需要借助更多原位表征技术, 结合模拟计算去揭示真实的反应过程, 并基于反应机制, 为 AZIBs 改性研究提供新思路。

2 结束语及展望

尽管 MnO₂ 正极材料的研究时间很长, 并取得众多的成果, 但要作为 AZIBs 正极实现商业化应用仍困难重重。设计合理的正极材料并不能着眼于一种材料, 要寻找其他材料的共性, 并借鉴已取得成果的改性策略来进一步推动 MnO₂ 基材料的发展, 如钒基化合物同样存在导电性差、易溶解、结构不稳定等问题。结合上文所述, 从以下几个方面展望 MnO₂ 正极材料未来的研究方向:

(1) 明晰储能机制, 对设计高性能 Zn//MnO₂ 电池和推动其未来商业化具有重要意义。由于 MnO₂ 晶型多样以及缺乏可靠的理论基础和先进的表征技术, MnO₂ 的储能机制难以阐明。因此, 使用更准确的原位表征技术, 如电化学石英晶体微天平、原位 X 射线吸收光谱、原位拉曼、原位 XRD 等, 结合 DFT 计算, 可进一步确定电极材料的结构演变, 为电化学反应机制提供更全面、合理的补充。此外, 循环过程中的新产物 ZSH、ZnMn₂O₄ 和 MnOOH 等对电极与电解液界面的影响也值得关注。

(2) 现有的基础储能机制研究为 AZIBs 的发展做出了很大的贡献, 为学术界和工业界提供了理论基础, 但大多数讨论和所谓的高性能是基于小规模纽扣电池配置, 其中涉及过量的 Zn、电解液和低负载的正极材料, 核心技术问题并未解决。如水系

电解液会导致集流体和负极的严重腐蚀、寄生副产物的形成等，特别是在低电流密度和高温环境下操作时，问题严重恶化。因此，考虑正极的固有结构，并在保证低成本的同时降低水的侵蚀，今后应更深入地研究，未来也更应关注负极、集流体和隔膜等组分的改性策略。

(3) 针对嵌入/脱出机制：①AZIBs 的电化学反应涉及正极和负极之间的电子转移，正极的电导率是影响反应快速动力学的重要因素。将 MnO_2 与金属氧化物、碳材料或导电聚合物组成二元复合材料，可以提高材料的电化学性能，但通常是单一性能的提高。因此，组合多元复合材料，从各个方面提高材料的电化学性能将是未来的研究方向；②客体预嵌策略可以极大地提升 MnO_2 的电化学性能，但预嵌客体的种类及嵌入量对材料电化学性能的影响规律并不清晰。未来应关注仅使用单一客体，同时在 MnO_2 中引入掺杂、客体预嵌和缺陷的方法来进一步探究该客体对 MnO_2 电化学性能的影响；③缺陷工程可以调节 MnO_2 的局部电子结构，诱导更多的活性位点，在保持 MnO_2 结构完整性的同时促进离子输运。但目前缺陷工程只集中在构建一种缺陷上，未来可以构建几种类型的缺陷，例如：晶格畸变、空位缺陷和晶界，以协同促进电化学反应过程。此外，金属离子或杂原子掺杂会诱导大量的缺陷，是抑制 Jahn-Taylor 效应和提高电导率的有效方法。选择合适的掺杂剂可以达到一石二鸟的作用，既可在 MnO_2 晶格中产生丰富的缺陷，还保留了掺杂的本征作用，进一步改善材料的导电性和扩散动力学，提高离子的嵌入/脱出效率。

(4) 针对溶解/沉积机制：①表面修饰工程隔绝了水与正极的直接接触，从根本上抑制了副反应的发生。 MnO_2 主体参与实际的化学反应，具有良好导电性的碳基材料或导电聚合物壳层可以作为保护膜，抑制 MnO_2 /电解液界面的副反应。壳层厚度对 MnO_2 主体的电化学性能具有显著影响，所以故需优化壳层与材料主体的适配性、比例以及壳层厚度以获得最佳的电化学性能。此外，复合镀层可以综合 2 种材料的优势发挥协同效应，避免单一材料的局限性，该策略也应引起研究人员的关注；②水系电解液具有较窄的电压窗口，因此有必要充分开发具有宽电位窗口的电解液。此外，电解液的 pH、添加剂浓度、 MnO_2 的晶体结构等因素也会影响氧化还原电位，这需对整个电化学电池系统进行更全面、更精确的控制。特别是开发新型电解液时，应充分考虑其与 MnO_2 的相容性；③在电解液中加入 ZnO 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等 pH 缓冲剂，来调控 MnO_2

的溶解/沉积行为，也是可行且具有意义的。

参考文献：

- [1] BORCHERS N, CLARK S, HORSTMANN B, *et al.* Innovative zinc-based batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 484: 229309.
- [2] LI X Y, WANG L, FU Y H, *et al.* Optimization strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries: From facing key issues to viable solutions[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108858.
- [3] KAVEEVIVITCHAIA W, MANTHIRAM A. High-capacity zinc-ion storage in an open-tunnel oxide for aqueous and nonaqueous Zn-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 18737.
- [4] SHEN Y L, ZHANG Q H, WANG Y J, *et al.* A pyrite iron disulfide cathode with a copper current collector for high-energy reversible magnesium-ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2103881.
- [5] ZHANG N, JI Y R, WANG J C, *et al.* Understanding of the charge storage mechanism of MnO_2 -based aqueous zinc-ion batteries: Reaction processes and regulation strategies[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 82: 423-463.
- [6] KUNDU D, VAJARGAH S H, WAN L, *et al.* Aqueous vs. nonaqueous Zn-ion batteries: Consequences of the desolvation penalty at the interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 881-892.
- [7] HAN M M, HUANG J W, LIANG S Q, *et al.* Oxygen defects in $\beta\text{-MnO}_2$ enabling high-performance rechargeable aqueous zinc/manganese dioxide battery[J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100797.
- [8] GUO X, ZHOU J, BAI C L, *et al.* Zn/ MnO_2 battery chemistry with dissolution-deposition mechanism[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16: 100396.
- [9] ZENG X H, LIU J T, MAO J F, *et al.* Toward a reversible $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ redox reaction and dendrite-free Zn anode in near-neutral aqueous Zn/ MnO_2 batteries via salt anion chemistry[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(32): 1904163.
- [10] CHAO D L, ZHOU W H, YE C, *et al.* An electrolytic Zn- MnO_2 battery for high-voltage and scalable energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(23): 7823-7828.
- [11] ZHANG H X (张华旭), HENG R (亨瑞), LIU H (刘昊), *et al.* Research progress in energy storage characteristics and mechanism of manganese dioxide as cathode materials for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 464-473.
- [12] XU Y H, ZHANG G N, LIU J Q, *et al.* Recent advances on challenges and strategies of manganese dioxide cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): e12575.
- [13] XU C J, LI B H, DU H D, *et al.* Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(4): 933-935.
- [14] ZHANG N, CHENG F Y, LIU J X, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. *Nature Communications*, 2017, 4: 405.
- [15] SUN W, WANG F, HOU S Y, *et al.* Zn/ MnO_2 battery chemistry with H^+ and Zn^{2+} coinsertion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9775-9778.
- [16] HUANG Y F, MOU J, LIU W B, *et al.* Novel insights into energy storage mechanism of aqueous rechargeable Zn/ MnO_2 batteries with participation of Mn^{2+} [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 49.
- [17] GAO X, WU H W, LI W J, *et al.* H^+ -insertion boosted $\alpha\text{-MnO}_2$ for an aqueous Zn-ion battery[J]. *Small*, 2020, 16(5): 1905842.
- [18] CHEN X H (陈鲜红), RUAN P C (阮鹏超), WU X W (吴贤文), *et al.* Crystal structures, reaction mechanisms, and optimization strategies of MnO_2 cathode for aqueous rechargeable zinc batteries [J]. *Acta Phys Chim Sin (物理化学学报)*, 2022, 38(11): 2111003.
- [19] LI G J, SUN L, ZHANG S L, *et al.* Developing cathode materials for aqueous zinc ion batteries: Challenges and practical prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2301291.
- [20] LIU N, LI B, HE Z X, *et al.* Recent advances and perspectives on vanadium- and manganese-based cathode materials for aqueous zinc

- ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 134-159.
- [21] LI G Z, HUANG Z X, CHEN J B, *et al.* Rechargeable Zn-ion batteries with high power and energy densities: A two-electron reaction pathway in birnessite MnO₂ cathode materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(4): 1975-1985.
- [22] BI S S, WU Y P, CAO A Y, *et al.* Free-standing three-dimensional carbon nanotubes/amorphous MnO₂ cathodes for aqueous zinc-ion batteries with superior rate performance[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100548.
- [23] REN Y J, MENG F B, ZHANG S W, *et al.* CNT@MnO₂ composite ink toward a flexible 3D printed micro-zinc-ion battery[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(3): 446-457.
- [24] WU B K, ZHANG G B, YAN M Y, *et al.* Graphene scroll-coated α -MnO₂ nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery[J]. *Small*, 2018, 14: 1703850.
- [25] GUO R T, NI L S, ZHANG H, *et al.* MnO₂ nanowires anchored with graphene quantum dots for stable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Materials*, 2021, 4(10): 10940.
- [26] GOU L, XUE D, MOU K L, *et al.* α -MnO₂@In₂O₃ nanotubes as cathode material for aqueous rechargeable Zn-ion battery with high electrochemical performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(14): A3362.
- [27] LI Z X, HUANG Y, ZHANG J Y, *et al.* One-step synthesis of MnO₂/PPy nanocomposite as a high-performance cathode for a rechargeable zinc-ion battery and insight into its energy storage mechanism[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 4150-4158.
- [28] MAO J, WU F F, SHI W H, *et al.* Preparation of polyaniline-coated composite aerogel of MnO₂ and reduced graphene oxide for high-performance zinc-ion battery[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(5): 514-521.
- [29] HEO J, CHONG S, KIM S, *et al.* Suppressing charge disproportionation of MnO₂ cathodes in rechargeable zinc ion batteries via cooperative Jahn-Teller distortion[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(12): 1881-1888.
- [30] ISLAM S, ALFARUQI M H, MATHEW V, *et al.* Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β -MnO₂ nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44): 23299-23309.
- [31] GUO C, LIU H M, LI J F, *et al.* Ultrathin delta-MnO₂ nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery[J]. *Health & Environmental Research Online*, 2019, 304: 370-377.
- [32] LIU D S, MAI Y, CHEN S, *et al.* A 1D-3D interconnected δ -MnO₂ nanowires network as high-performance and high energy efficiency cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 370: 137740.
- [33] TANG H, CHEN W H, LI N, *et al.* Layered MnO₂ nanodots as high-rate and stable cathode materials for aqueous zinc-ion storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 335-343.
- [34] CHOMKHUNTOD P, HANTANASIRISAKUL K, DUANGDANGCHOTE S, *et al.* The charge density of intercalants inside layered birnessite manganese oxide nanosheets determining Zn-ion storage capability towards rechargeable Zn-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(10): 5561-5568.
- [35] WANG D H, WANG L F, LIANG G J, *et al.* A superior δ -MnO₂ cathode and a self-healing Zn- δ -MnO₂ battery[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10643-10652.
- [36] PENG H, FAN H Q, YANG C H, *et al.* Ultrathin δ -MnO₂ nanoflakes with Na⁺ intercalation as a high-capacity cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. *RSC Advanced*, 2020, 10: 17702-17712.
- [37] SUN T J, NIAN Q S, ZHENG S B, *et al.* Layered Ca_{0.28}MnO₂•0.5H₂O as a high performance cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *Small*, 2020, 16(17): 2000597.
- [38] NAM K W, KIM H J, CHOI J H, *et al.* Crystal water for high performance layered manganese oxide cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1999-2009.
- [39] HUANG J H, WANG Z, HOU M Y, *et al.* Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2906.
- [40] CHEN H B, MA W, GUO J D, *et al.* PEDOT-intercalated MnO₂ layers as a high-performance cathode material for aqueous Zn-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 932: 167688.
- [41] LIN D, LI Y. Recent advances of aqueous rechargeable zinc-iodine batteries: Challenges, solutions, and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2108856.
- [42] ANG Z W J, XIONG T, LEE W S V, *et al.* Oxygen-deficient birnessite-MnO₂ for high-performing rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Chemistry of Nanomaterials for Energy*, 2020, 6(9): 1357-1364.
- [43] ZHANG Z N, SHANG H J, ZHANG X L, *et al.* Enhancing the electrochemical performances by wet ball milling to introduce structural water into an electrolytic MnO₂/graphite nanocomposite cathode for zinc-ion batteries[J]. *Energy Materials*, 2021, 4(5): 5113-5122.
- [44] ZHANG Y, DENG S J, LUO M, *et al.* Defect promoted capacity and durability of N-MnO_{2-x} branch arrays via low-temperature NH₃ treatment for advanced aqueous zinc ion batteries[J]. *Small*, 2019, 15(47): 1905452.
- [45] ZHAO Y J, ZHANG P J, LIANG J R, *et al.* Uncovering sulfur doping effect in MnO₂ nanosheets as an efficient cathode for aqueous zinc ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 424-433.
- [46] LIANG G J, MO F N, LI H F, *et al.* A universal principle to design reversible aqueous batteries based on deposition-dissolution mechanism [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(32): 1901838.
- [47] CHEN W, LI G D, PEI A, *et al.* A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 428-435.
- [48] LI H Y, YAO H, SUN X Y, *et al.* Interface regulated MnO₂/Mn²⁺ redox chemistry in aqueous Zn ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 466: 137205.
- [49] ZHANG L, YANG S H, FU W, *et al.* Plasma-induced ϵ -MnO₂ based aqueous zinc-ion batteries and their dissolution-deposition mechanism [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 127: 206-213.
- [50] ZHOU M, CHEN Y, FANG G Z, *et al.* Electrolyte/electrode interfacial electrochemical behaviors and optimization strategies in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 618-646.
- [51] CHAO D L, YE C, XIE F X, *et al.* Atomic engineering catalyzed MnO₂ electrolysis kinetics for a hybrid aqueous battery with high power and energy density[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 2001894.
- [52] XIE C X, LI T Y, DENG C Z, *et al.* A highly reversible neutral zinc/manganese battery for stationary energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13: 135-143.
- [53] LEE B, LEE H R, KIM H, *et al.* Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α -MnO₂ for rechargeable zinc batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 9265-9268.
- [54] YANG J, CAO J Y, PENG Y D, *et al.* Unravelling the mechanism of rechargeable aqueous Zn-MnO₂ batteries: Implementation of charging process by electrodeposition of MnO₂[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(16): 4103-4110.
- [55] PAN H L, SHAO Y Y, YAN P F, *et al.* Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16039.
- [56] JIN Y, ZOU L F, LIU L L, *et al.* Joint charge storage for high-rate aqueous zinc-manganese dioxide batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(29): 1900567.
- [57] ZHANG T (张涛), WU X W (吴贤文), JIANG J B (蒋剑波), *et al.* Energy storage mechanism, issue and modification strategies of vanadium-based cathode materials for aqueous zinc ion batteries[J]. *Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属)*, 2023, 47(3): 399-424.
- [58] LI Z L (黎子龙), LIU T T (刘婷婷), DUAN C Q (段长琦), *et al.* Application and research progress of copper current collector in alkaline batteries[J]. *Copper Engineering (铜业工程)*, 2023, 4: 1-13.