

# 磷掺杂 $\text{MnO}_2$ 电极材料的制备及电容性能

邓成鸣, 郭石璇, 何锶威, 张惠玉, 伍建华\*

(吉首大学 物理与机电工程学院, 湖南 吉首 416000)

**摘要:** 为提升  $\text{MnO}_2$  基材料的结构稳定性, 解决  $\text{Mn}^{2+}$  易溶解和导电性差等问题, 以  $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  为磷源, 通过一步水热法在泡沫镍(NF)基底上成功制备了自支撑磷掺杂  $\text{MnO}_2$  电极材料( $\text{P}_x\text{-MnO}_2$ ,  $x=0.017, 0.051$  和  $0.085$  g, 为  $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  投加量), 采用 SEM、TEM、XRD 和 XPS 对其形貌结构和组成成分进行了表征, 并以  $\text{P}_x\text{-MnO}_2$  为工作电极, 通过三电极体系测试了其电化学性能。结果表明, 成功制备了  $\text{P}_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  和  $\text{P}_{0.085}\text{-MnO}_2$  电极材料, 当扫描速率从  $5\text{ mV/s}$  增至  $50\text{ mV/s}$  时, 3 种电极均具有较好的电化学可逆性。 $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极放电时间最长(约  $230\text{ s}$ ), 其电容性能最佳, 这可能与  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  具有较大的比表面积( $236.6864\text{ m}^2/\text{g}$ )和纳米颗粒状的结构有关。在  $1\text{ A/g}$  的质量电流密度下,  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极的质量比电容为  $353.8\text{ F/g}$ , 优于  $\text{MnO}_2$  电极( $93.5\text{ F/g}$ )、 $\text{P}_{0.017}\text{-MnO}_2$  电极( $217.7\text{ F/g}$ )和  $\text{P}_{0.085}\text{-MnO}_2$  电极( $169.8\text{ F/g}$ )。当质量电流密度为  $10\text{ A/g}$  时,  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极的比电容为  $267.7\text{ F/g}$ , 容量保持率为  $75.7\%$ , 该电极在循环  $2000$  圈后, 容量保持率仍可达  $94.3\%$ 。在电化学阻抗测试中,  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极具有更小的体系欧姆电阻(约  $0.90\ \Omega$ )和扩散电阻(约  $0.20\ \Omega$ )。当扫描速率为  $50\text{ mV/s}$  时,  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极的电容贡献率为  $87\%$ , 高于  $\text{MnO}_2$  电极的  $71\%$ 。磷掺杂有效增强了  $\text{MnO}_2$  的电荷迁移能力, 产生了更多的活性位点, 提升了其电容性能。

**关键词:**  $\text{MnO}_2$ ; 磷掺杂; 超级电容器; 电化学性能; 水热法; 功能材料

中图分类号: TM52; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)09-1941-10

## Preparation and capacitive properties of phosphorus-doped $\text{MnO}_2$ electrode materials

DENG Chengming, GUO Shixuan, HE Siwei, ZHANG Huiyu, WU Jianhua\*

(College of Physics and Electromechanical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

**Abstract:** In order to improve the structural stability of  $\text{MnO}_2$ -based materials and solve the problems of easy dissolution of  $\text{Mn}^{2+}$  as well as the poor conductivity of  $\text{MnO}_2$ , the self-supporting phosphate-doped  $\text{MnO}_2$  electrode materials ( $\text{P}_x\text{-MnO}_2$ ,  $x=0.017, 0.051$  and  $0.085$  g, representing the dosage of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) were successfully prepared on nickel foam (NF) substrate by one-step hydrothermal method using  $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  as phosphorus source, the morphology, structure and composition were characterized by SEM, TEM, XRD and XPS, and the electrochemical performances were evaluated in a three-electrode system using  $\text{P}_x\text{-MnO}_2$  as working electrode. The results indicated that  $\text{P}_{0.017}\text{-MnO}_2$ ,  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$ , and  $\text{P}_{0.085}\text{-MnO}_2$ , were successfully prepared. When the scan rate increased from  $5\text{ mV/s}$  to  $50\text{ mV/s}$ , all three electrodes exhibited good electrochemical reversibility. The  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  electrode possessed the longest discharge time (about  $230\text{ s}$ ) and optimal capacitance performance because of its larger specific surface area ( $236.6864\text{ m}^2/\text{g}$ ) and nanoparticle structure. At a mass current density of  $1\text{ A/g}$ , the mass specific capacitance of  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  electrode was  $353.8\text{ F/g}$ , better than those of  $\text{MnO}_2$  electrode ( $93.5\text{ F/g}$ ),  $\text{P}_{0.017}\text{-MnO}_2$  electrode ( $217.7\text{ F/g}$ ) and  $\text{P}_{0.085}\text{-MnO}_2$  electrode ( $169.8\text{ F/g}$ ). When the mass current density increased to  $10\text{ A/g}$ , the specific capacitance of  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  electrode reached  $267.7\text{ F/g}$ , while the capacity

收稿日期: 2024-08-01; 定用日期: 2024-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240603

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2020JJ4505)

作者简介: 邓成鸣(1997—), 男, 硕士生, E-mail: jwc@mail.jsu.edu.cn。联系人: 伍建华(1987—), 男, 副教授, E-mail: jianhuawu@jsu.edu.cn。

retention rate was 75.7%, and the capacity retention rate was 94.3% after 2000 cycles. The  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  electrode displayed smaller system ohm resistance (about 0.90  $\Omega$ ) and diffusion resistance (about 0.20  $\Omega$ ) in electrochemical impedance testing. When the scanning rate was 50 mV/s, the capacitance contribution rate of  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  electrode was 87%, higher than that of  $\text{MnO}_2$  electrode (71%). Phosphorus doping effectively enhanced the charge transfer ability of  $\text{MnO}_2$ , generated more active sites, and improved its capacitive performance.

**Key words:**  $\text{MnO}_2$ ; phosphorus doping; supercapacitors; electrochemical performances; hydrothermal method; functional materials

超级电容器 (SCs) 具有高的功率密度和相对较低的能量密度, 其性能较大程度上是由电极材料的性质决定。 $\text{MnO}_2$  来源丰富, 具有较高的理论质量比电容 (1370 F/g), 可用作 SCs 的电极材料, 但低电导率 ( $1 \times 10^{-4}$  S/m) 限制了其实际比电容<sup>[1]</sup>。构建纳米结构<sup>[2]</sup>、与导电材料复合<sup>[3]</sup>和掺杂<sup>[4]</sup>等是提高电极材料的电导率和能量密度的常用方法, 虽然前两者能在一定程度上提高  $\text{MnO}_2$  基材料的电化学性能, 但不能从实质上解决其电导率低的问题。而掺杂可调整  $\text{MnO}_2$  基电极材料的电子结构, 减小带隙, 改善其电导率低和晶格畸变的问题, 提升其电化学性能<sup>[5]</sup>。ZHANG 等<sup>[6]</sup>制备的氮掺杂  $\text{MnO}_2$  电极材料在 5 A/g 的质量电流密度下, 经过 1000 次循环后, 比容量保持率为 83%, 远高于  $\text{MnO}_2$  电极的 27%。HUANG 等<sup>[7]</sup>制备的氮掺杂  $\text{MnO}_2$  电极材料的导电性有所提升, 表现出 154.3 W·h/kg 的质量能量密度和 6914.7 W/kg 的质量功率密度。以上研究还需进一步探究氮原子的掺杂位点和掺杂量<sup>[8]</sup>。ZHAO 等<sup>[9]</sup>制备的硫掺杂  $\text{MnO}_2$  纳米片在 2 A/g 的质量电流密度下质量比电容为 738 F/g, 3 A/g 的质量电流密度下 1000 圈循环后仍保有 540 F/g 的质量比电容; ZHANG 等<sup>[10]</sup>制备的硫掺杂  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒, 在 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的面积比电容为 181 mF/cm<sup>2</sup>。该类掺杂非金属 (N、S) 容易从表面向晶格的空间扩散, 形成表面缺陷, 促进电荷再分配, 但可能存在电极中锰元素的溶解。ZHAO 等<sup>[11]</sup>制备的磷掺杂棒状  $\text{P-MnO}_x$  在 1 A/g 质量电流密度下的质量比电容为 126.3 F/g, 是  $\text{MnO}_2$  的 4 倍。与其他非金属元素掺杂相比, 磷掺杂主要表现为表面功能化, 易形成难溶物附着在电极材料表面, 减少  $\text{Mn}^{2+}$  流失, 增强电荷转移, 增加活性位点, 诱导缺陷, 增强本征反应动力学, 但电容值还有待提升<sup>[12-13]</sup>。

本文以  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为磷源、泡沫镍 (NF) 为集流体, 通过一步水热法制备自支撑磷掺杂  $\text{MnO}_2$  电极材料。利用 UV-Vis 表征分析磷掺杂前后  $\text{MnO}_2$  的带隙能量, 揭示材料导电性变化的原因。通过测试磷掺杂前后  $\text{MnO}_2$  的电化学性能, 从电极动力学

储能机制的角度, 分析磷掺杂的优势, 为提升  $\text{MnO}_2$  导电性提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{KMnO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 安耐吉化学有限公司; 无水乙醇, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; NF, 苏州科盛和金属材料有限公司。

CHI760E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; D/Max-2550VB/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Quanta 400 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM)、Titan G2 60-300 型像差校正透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 3Flex 型三站全功能型多用吸附仪 (BET), 美国麦克仪器公司; UV-3600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 磷掺杂 $\text{MnO}_2$ 的制备

将 0.085 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 0.051 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  加入到 20 mL 去离子水中, 搅拌至溶解, 记为溶液 A; 将 0.158 g  $\text{KMnO}_4$  加入到 40 mL 去离子水中, 搅拌至溶解, 记为溶液 B。在持续搅拌下, 将溶液 A 缓慢倒入溶液 B 中至完全溶解, 然后将此混合液转移至 100 mL 的水热反应釜中。将 1 片大小为 3 cm×4 cm 的 NF 用自制的聚四氟乙烯底座固定, 并放入上述装有混合液的反应釜中, 于 130 °C 反应 10 h。自然冷却至室温后, 取出样品, 用无水乙醇和去离子水反复洗涤, 70 °C 下真空干燥 12 h, 得到  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  投加量 0.051 g 的网面结构的磷掺杂  $\text{MnO}_2$ , 记为  $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$ 。

采用上述方法和步骤, 固定其他条件不变, 调整  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  投加量 ( $x$ ), 将  $x$  分别为 0、0.017 和 0.085 g 得到的磷掺杂  $\text{MnO}_2$  ( $\text{P}_x\text{-MnO}_2$ ) 分别记为  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{P}_{0.017}\text{-MnO}_2$  和  $\text{P}_{0.085}\text{-MnO}_2$ 。 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{P}_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $\text{P}_{0.051}\text{-MnO}_2$  和  $\text{P}_{0.085}\text{-MnO}_2$  在 NF 上的负载量均约为 1.5 mg/cm<sup>2</sup>。NF 负载前后的实物如

图 1 所示。

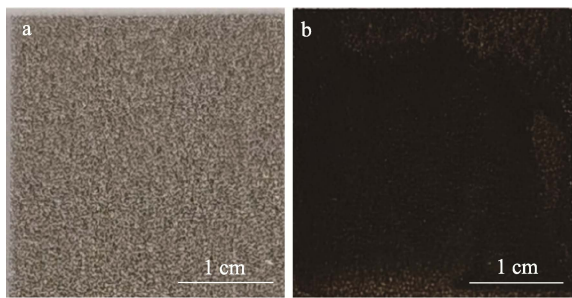


图 1 NF (a) 和负载 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 后的 NF (b) 的实物图  
Fig. 1 Physical images of NF (a) and P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>-loaded NF (b)

### 1.3 表征方法和性能测试

**XRD 测试:** 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, K<sub>α</sub> 射线波长为 0.1541 nm, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 2θ=10°~80°。**SEM 测试:** 喷金处理, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。**TEM 测试:** 喷金处理, 工作电压 100 kV。**XPS 测试:** Al K<sub>α</sub> 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。**BET 测试:** 在 N<sub>2</sub> 氛围下, 真空环境中对测试样品进行 300 °C 恒温脱气 6 h。利用 UV-Vis 测试样品吸光度, 分析其带隙能量。

**电化学测试:** 将上述合成的样品裁剪成 1 cm×1 cm 的薄片, 固定在工作电极的卡槽中。以饱和甘汞为参比电极、铂片为对电极, 2 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, 制备样品为工作电极, 在三电极体系下进行循环伏安 (CV, 电压 0~0.65 V, 扫描速率 5~50 mV/s)、恒流充放电 (GCD, 电压 0~0.65 V, 质量电流密度 1~10 A/g) 和电化学阻抗 (EIS, 测试电压 1.7~4.3 V, 扫描速率 5 mV/s, 采集频率 0.01~100 kHz) 等电化学性能测试。

### 1.4 电极动力学测试

在三电极体系下对 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的电化学过程进行动力学测试。以不同扫描速率 (5~50 mV/s) 记录 CV 曲线, 并根据 CV 曲线对电极反应控制过程进行定性和定量分析。采用电极动力学对控制过程产生的作用进行分析, 根据公式  $\lg i = b \lg v + \lg a$  ( $i$  为峰值电流, A;  $v$  为扫描速率, mV/s;  $a$  和  $b$  为计算拟合出的常数, 其中  $b$  表示材料储能贡献率, %) 通过 CV 扫描速率和对应的峰值电流, 绘制  $\lg v$  与  $\lg i$  的函数关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相及形貌分析

#### 2.1.1 XRD 分析

图 2 为 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。

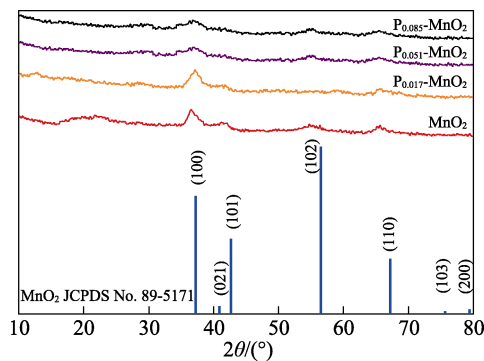


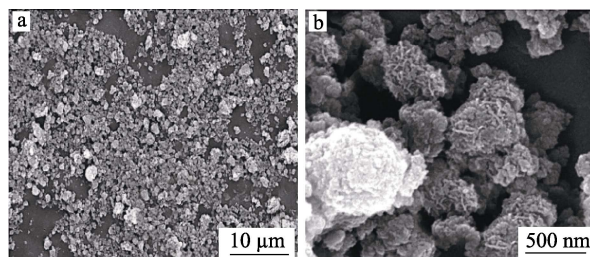
图 2 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub>

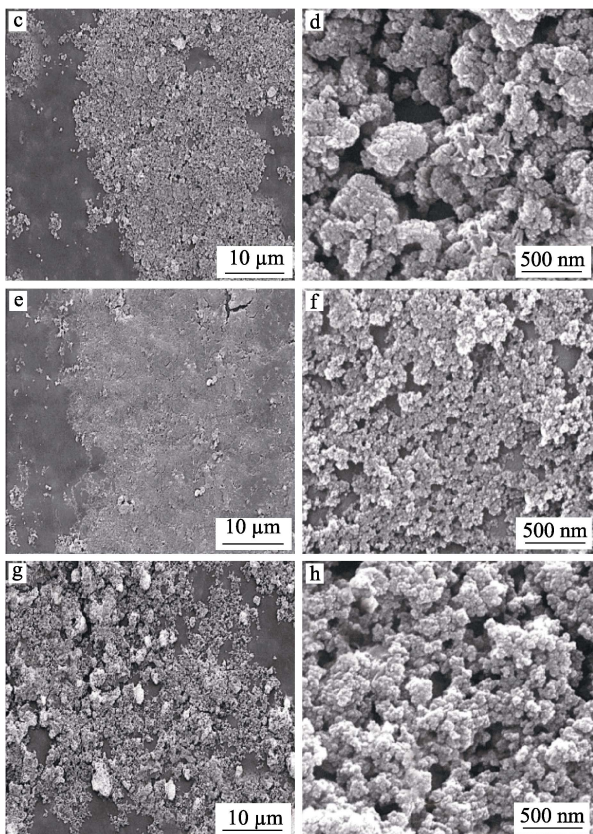
从图 2 可以看出, 2θ=37.24°、40.87°、42.68°、56.48°、67.14°、75.67° 和 79.36° 处的衍射峰对应 MnO<sub>2</sub> 的 (100)、(021)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (200) 晶面, 与 MnO<sub>2</sub> 标准卡 (JCPDS No. 89-5171) 基本吻合。杂质峰的出现是由于制备过程中形成的少量 α-MnO<sub>2</sub> 晶型。与 MnO<sub>2</sub> 相比, P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub>、P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 和 P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图形状没有太大变化, 表明磷掺杂只是进行表面修饰, 并未引起 MnO<sub>2</sub> 晶体相变。随着 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 投加量的增加, P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的衍射峰强度减弱, 且特征峰逐渐变宽, 表明磷掺杂过程中形成的 MnO<sub>2</sub> 结晶性变差。适量降低 MnO<sub>2</sub> 的结晶度, 能够有效增加表面粗糙程度, 同时提供大量的晶界和离子扩散通道, 有利于电解液中离子与电极材料快速反应, 提升电极材料的质量比电容<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.2 SEM 分析

图 3 为 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 SEM 图。

从图 3 可以看出, MnO<sub>2</sub> 为纳米球, 混合少量纳米颗粒状结构, 大小不均匀, 边缘较模糊, 团聚现象较明显 (图 3a、b); P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub> 的纳米球体积整体减小, 大小无特定规律, 以相互堆积的方式分布, 团聚减少 (图 3c、d); P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的纳米球基本转化为分布均匀的纳米颗粒, 形成相互连结的网面结构 (图 3e、f)。结果表明, 磷掺杂可以抑制 MnO<sub>2</sub> 晶体的生长, 改善其表面性能, 获得更小尺寸的粒径, 能在减少团聚的同时, 增加活性物质与电解液的接触面积。





a、b—MnO<sub>2</sub>；c、d—P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub>；e、f—P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>；g、h—P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub>

图 3 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 在不同放大倍数下的 SEM 图

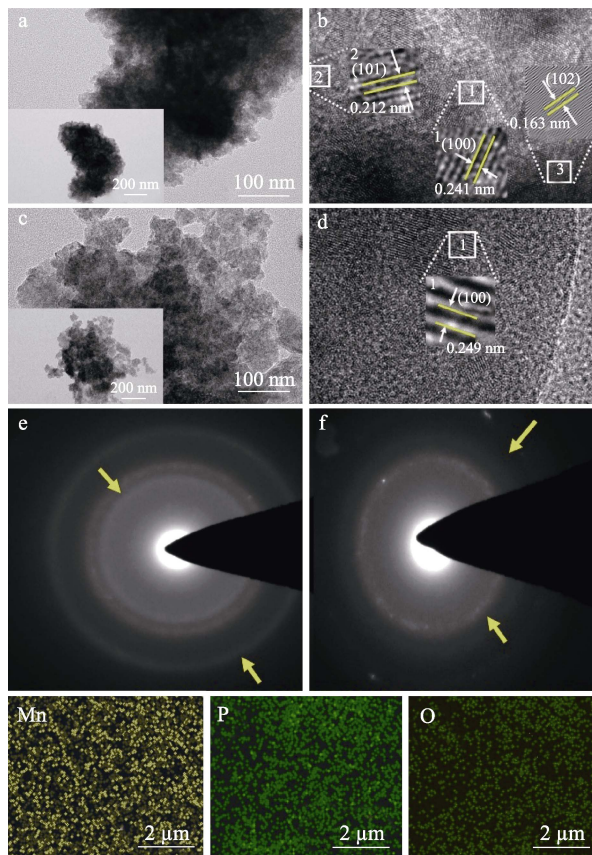
Fig. 3 SEM images of P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> at different magnifications

P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub> 的纳米球状结构再次出现且堆叠分布，纳米颗粒结构基本消失，晶粒边缘连接程度变高（图 3g、h），这是因为，团聚物极大程度地覆盖了电极材料表面。因此，适当的磷掺杂量有助于形成良好表面性能的 MnO<sub>2</sub> 纳米结构。

### 2.1.3 TEM 分析

图 4 为 MnO<sub>2</sub> 与 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 TEM 图、选区电子衍射（SAED）图和 EDS 元素分布图。

从图 4 可以看出，MnO<sub>2</sub> 存在有序晶格线（图 4a、b），而 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 存在部分无序和模糊的晶格线（图 4c、d），再次证实磷掺杂会导致 MnO<sub>2</sub> 结晶度降低，这与 XRD 表征结果相符。MnO<sub>2</sub> 的晶格间距分别为 0.241、0.212 和 0.163 nm（图 4b），对应于 MnO<sub>2</sub>(100)、(101)和(102)晶面。MnO<sub>2</sub>(100)晶面的层间距从 MnO<sub>2</sub> 的 0.241 nm 增至 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 0.249 nm，这可能是由于部分 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的嵌入。根据 MnO<sub>2</sub> 晶胞参数，存在足够空间可以容纳 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的嵌入，导致其层间距的增大，利于离子转移<sup>[15]</sup>。图 4e、f 均对应 MnO<sub>2</sub> 的晶格平面，证明了其晶体结构。P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 EDS 元素分布图中，O、Mn 和 P 元素均匀分布在纳米结构中，表明成功制备了磷掺杂 MnO<sub>2</sub>。



a、b、e—MnO<sub>2</sub>；c、d、f—P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>

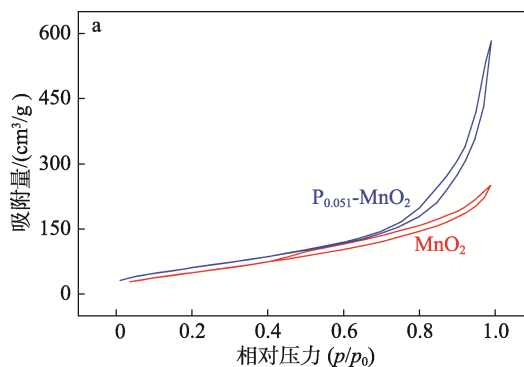
图 4 MnO<sub>2</sub> 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 TEM 图（a~d）和 SAED 图（e、f）及 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 EDS 元素分布图

Fig. 4 TEM (a~d) and SAED (e, f) images of MnO<sub>2</sub> and P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>, as well as EDS MAPPING distribution of P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>

### 2.1.4 BET 分析

图 5 为 MnO<sub>2</sub> 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

从图 5a 可以看出，MnO<sub>2</sub> 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线具有典型的 III 型吸附等温线特征，这是由于，吸附质之间的相互作用强于固体和吸附质之间的相互作用<sup>[16]</sup>。从图 5b 可以看出，MnO<sub>2</sub> 的孔径分布曲线处于 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的孔径分布曲线下方，说明 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 存在更多分布紧凑的介孔结构（孔径 2~50 nm）。



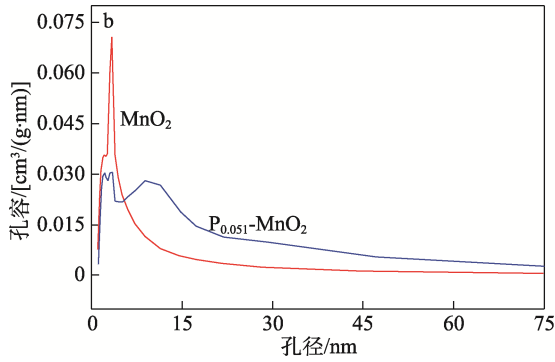


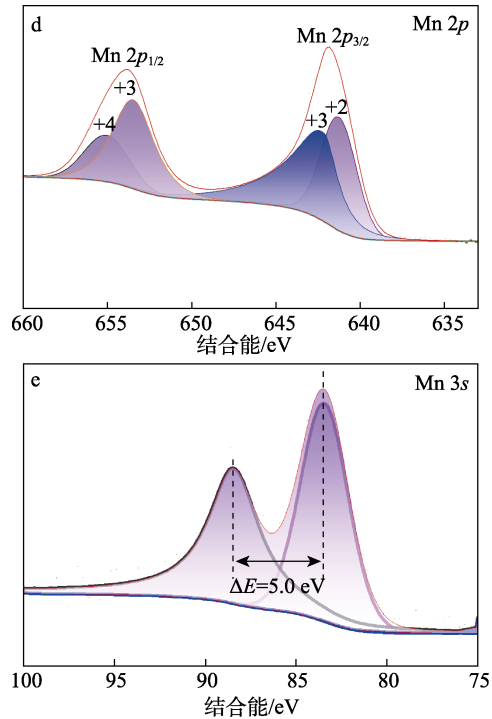
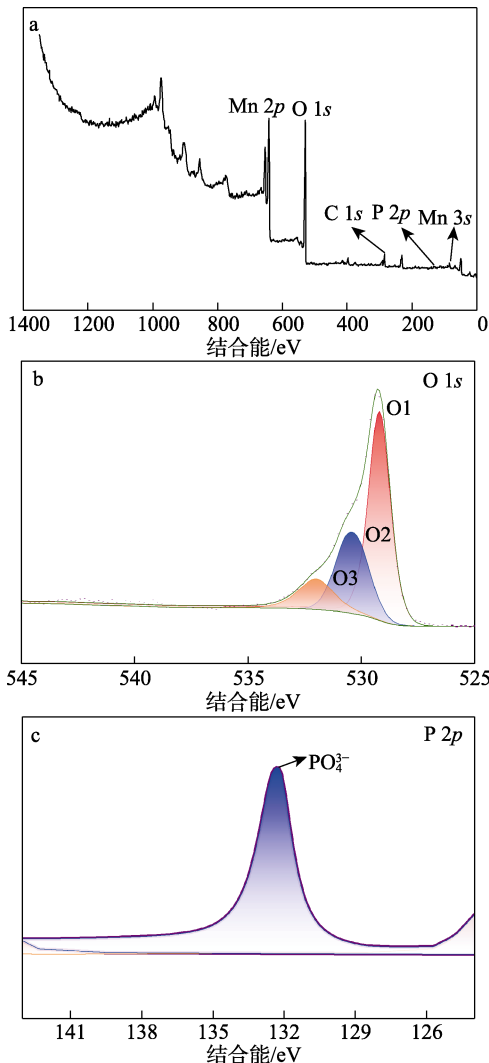
图 5 MnO<sub>2</sub> 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of MnO<sub>2</sub> and P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>

测得 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的比表面积为 236.6864 m<sup>2</sup>/g, 高于 MnO<sub>2</sub> 的 209.1251 m<sup>2</sup>/g, 这是因为, 磷掺杂会导致层次不同的介孔生成, 提升材料的比表面积, 这样可以使活性位点更丰富, 让电解液与电极材料充分接触, 增强离子扩散与电荷储存能力。

2.1.5 XPS 分析

图 6 为 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图。



a—全谱; b—高分辨 O 1s 谱图; c—高分辨 P 2p 谱图; d—高分辨 Mn 2p 谱图; e—高分辨 Mn 3s 谱图

图 6 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图  
Fig. 6 XPS spectra of P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>

从图 6a 可以看出, P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 中有 Mn、O、P 和 C 元素的存在, 这与 EDS 表征结果一致。在图 6b 中, 529.2、530.5 和 532.1 eV 处的结合能与锰和氧之间的氧化物物种 Mn—O—Mn 键 (O1)、材料表面或表面内的吸附水水合三价的 Mn—OH 键 (O2) 和 H—O—H 键 (O3) 有关。在图 6c 中, 132.2 eV 处的结合能说明磷元素可能以 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 形式存在于 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 中。在图 6d 中, 641.9 和 653.5 eV 的结合能归属于 Mn 2p<sub>3/2</sub> 和 Mn 2p<sub>1/2</sub>, 分别代表 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup> 氧化态和 Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 氧化态, 这是因为 MnO<sub>2</sub> 基材料存在 Mn<sup>3+</sup> 歧化反应, 生成的 Mn<sup>2+</sup> 易扩散到电解质中, 而 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 水溶液加热反应的生成物 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中存在 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 易与 Mn<sup>2+</sup> 形成溶解度低的 Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (沉淀平衡常数 6.13×10<sup>-32</sup>) 吸附在 MnO<sub>2</sub> 表面<sup>[17]</sup>。上述过程可以减少反应中 Mn<sup>2+</sup> 的流失, 使 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 协同参与储能机制, 有利于氧化还原反应进行; 另外, 在反应过程中, Mn<sup>2+</sup> 也可能形成 Mn(OH)<sub>2</sub> (沉淀平衡常数 2.06×10<sup>-13</sup>)。根据沉淀平衡常数大小, 实际情况中沉淀更容易以 Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 形式存在。同时, Mn(OH)<sub>2</sub> 与 Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 可能存在相互转换, 因不同离子扩散速率的差异, 导致更多介孔产生和纳米颗粒形成, 降低了材料自身团聚, 这与 SEM 和 BET 表征的结果对应<sup>[12]</sup>。在图 6e 中, 自旋能量 [(ΔE)=5.0 eV] 的分离说明该产物主要以 Mn<sup>4+</sup> 和 Mn<sup>3+</sup> 形式存在, 对应 XRD 的表

征结果。结果表明,  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  中存在的锰多价态阳离子 ( $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$ ) 能够使电荷转移在多价态协同作用下得到加快, 有助于电化学反应进行。

2.1.6 UV-Vis 吸收光谱分析

图 7 为  $\text{MnO}_2$  和  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的 UV-Vis 吸收光谱和 Tauc 图。

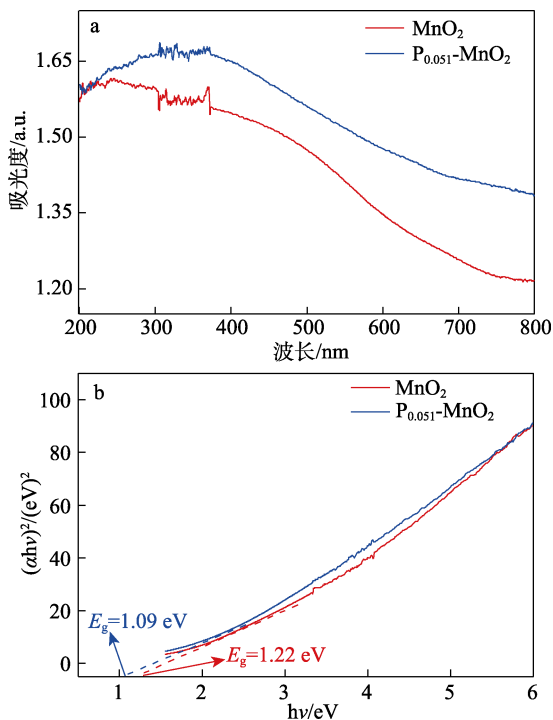


图 7  $\text{MnO}_2$  和  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和 Tauc 图 (b)  
Fig. 7 UV-Vis absorption spectra (a) and Tauc plots (b) of  $\text{MnO}_2$  and  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$

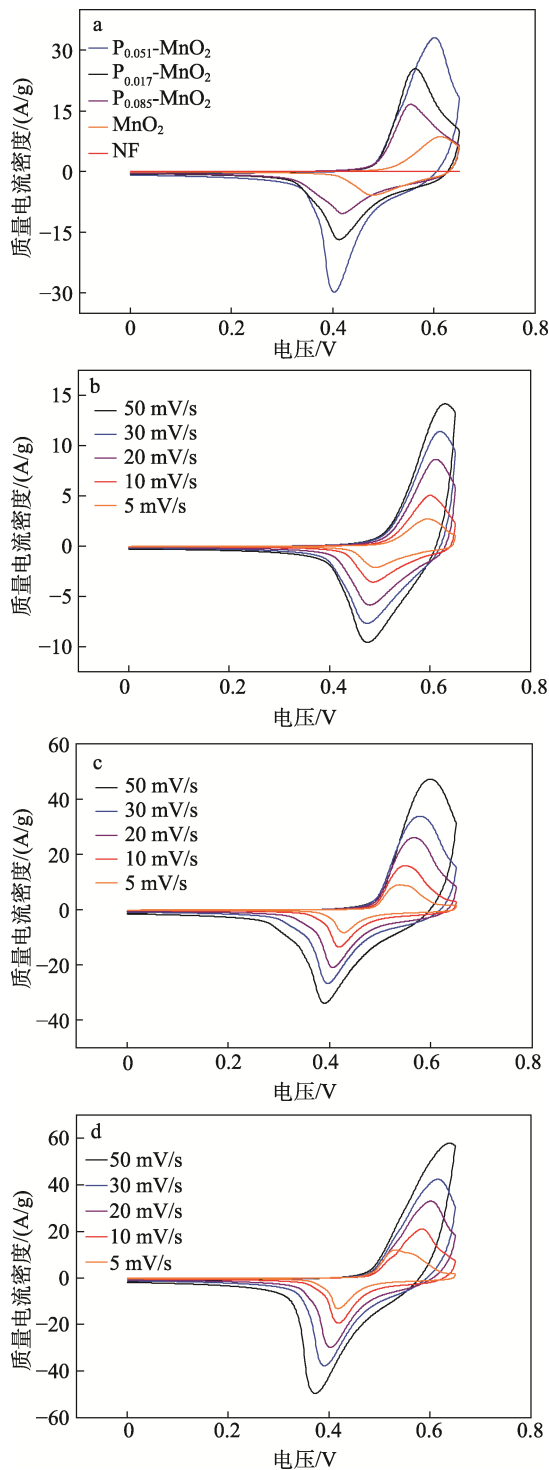
从图 7 可以看出, 将  $\text{MnO}_2$  和  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的 UV-Vis 吸收光谱 (图 7a) 转化为对应的 Tauc 图 (图 7b), 然后对该曲线吸收边界作切线, 与横轴交点即为电极材料带隙能量 ( $E_g$ ) [18]。  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的  $E_g$  为 1.09 eV, 低于  $\text{MnO}_2$  ( $E_g=1.22$  eV)。这是因为,  $\text{PO}_4^{3-}$  有较多孤对电子, 能够调整局域电荷分布密度 [19], 在掺杂过程中可能使  $\text{MnO}_2$  的电子结构发生变化, 导致带隙能量降低, 有利于电子跃迁, 可以增强电子导电性和离子的传输能力, 加速反应动力学 [20-22]。

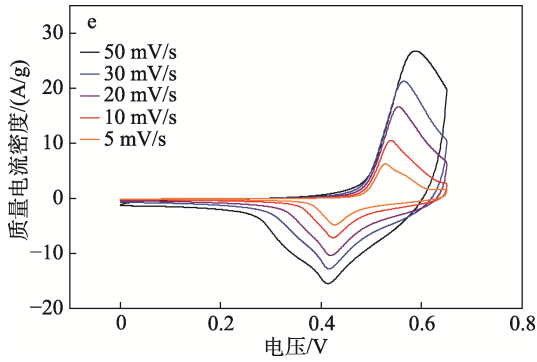
2.2 电化学性能分析

图 8 为 NF 和  $P_x\text{-MnO}_2$  的 CV 曲线。

从图 8a 可以看出, 在扫描速率 20 mV/s 的条件下, NF 的 CV 曲线的闭合面积近似于零, 说明 NF 对质量比电容没有贡献; 与  $\text{MnO}_2$  相比,  $P_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.051}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.085}\text{-MnO}_2$  具有更大的 CV 曲线闭合面积和更高的峰值电流, 表明其具有较高的质量比电容和良好的电化学反应能力。

从图 8b~e 可以看出,  $P_x\text{-MnO}_2$  氧化还原峰显著, 表明其均为法拉第型能量存储机制 [23]。当扫描速率从 50 mV/s 降至 5 mV/s 时, 氧化还原峰更加显著, 表明电极材料在 CV 过程中具有法拉第电容行为。这是由于氧化还原过程中的极化作用 [24], 随着扫描速率的增加, 电极材料响应电流强度也随之增加, 且阳极和阴极的峰值电流分别向高电位和低电位方向移动; 此外, 不同电极材料的 CV 曲线的形状不随扫描速率的变化而改变, 表明其均具有良好的电化可逆性。





a—NF 和 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 在扫描速率 20 mV/s 下的 CV 曲线; b—MnO<sub>2</sub>、c—P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub>、d—P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>、e—P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub> 在不同扫描速率下的 CV 曲线

图 8 NF 和 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 CV 曲线  
Fig. 8 CV curves of NF and P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub>

图 9 为 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 的 GCD 曲线。

从图 9 可以看出, 不同电极材料的 GCD 曲线充放电平台与 CV 曲线氧化还原峰的位置相互匹配。从图 9a 可以看出, 4 种电极材料在 1 A/g 质量电流密度下的 GCD 曲线均具有明显的电压平台与高度对称性, 表明电极材料发生快速可逆的法拉第反应<sup>[25]</sup>。

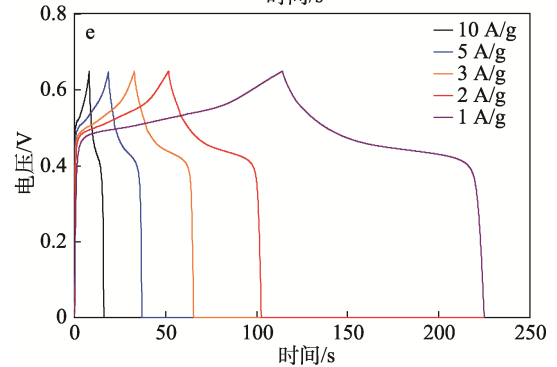
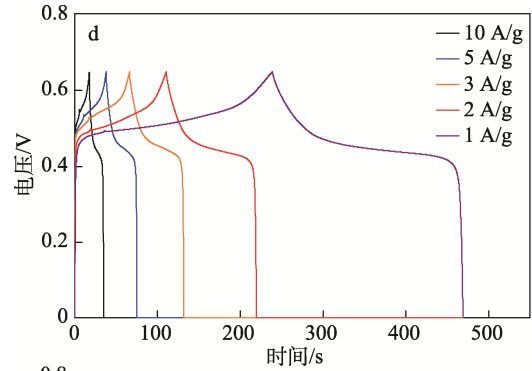
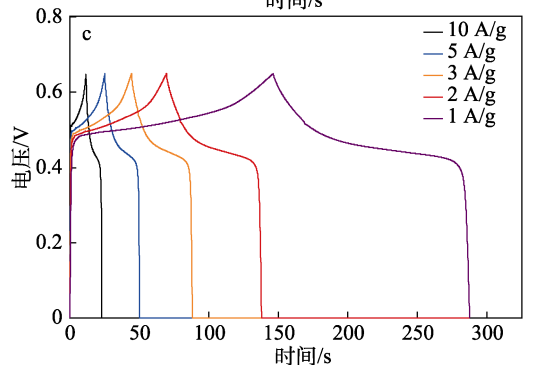
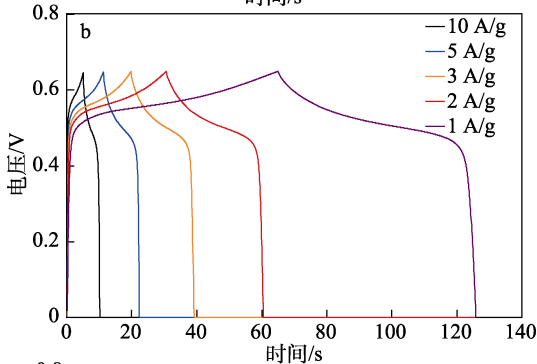
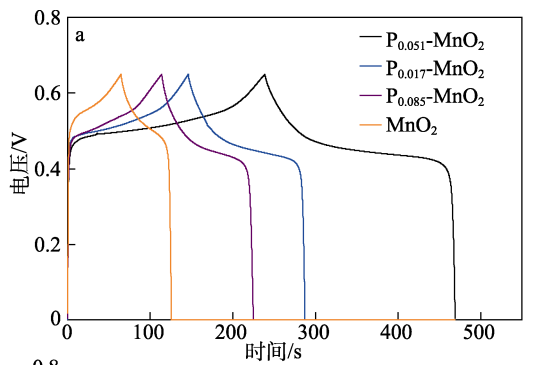


图 9 P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> 在质量电流密度 1 A/g 下的 GCD 曲线 (a); MnO<sub>2</sub> (b)、P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub> (c)、P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> (d) 和 P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub> (e) 在不同质量电流密度下的 GCD 曲线  
Fig. 9 GCD curves of P<sub>x</sub>-MnO<sub>2</sub> at a mass current density of 1 A/g (a); GCD curves of MnO<sub>2</sub> (b), P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub> (c), P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> (d) and P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub> (e) at different mass current densities



从图 9b~e 可以看出, 在 0~0.65 V 内, 质量电流密度 (1 A/g) 相同时, P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 放电时间最长, 约为 230 s, 证明其质量比电容性能最高, 可能是因其具有较大的比表面积 (236.6864 m<sup>2</sup>/g) 与纳米颗粒状的结构优势。根据质量比电容计算公式:  $C = I \times \Delta t / (m \times \Delta U)$  (式中:  $C$  为质量比电容, F/g;  $I$  为电流强度, A;  $\Delta t$  为放电时长, s;  $m$  为活性物质的质量, g;  $\Delta U$  为电压窗口, V) 计算可得, MnO<sub>2</sub>、P<sub>0.017</sub>-MnO<sub>2</sub>、P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>、P<sub>0.085</sub>-MnO<sub>2</sub> 的质量比电容分别为 93.5、217.7、353.8 和 169.8 F/g。当质量电流密度升至 10 A/g 时, P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 电极质量比电容为 267.7 F/g, 容量保持率为 75.7%, 表明其倍率性能良好。

图 10 为 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 循环性能测试结果。

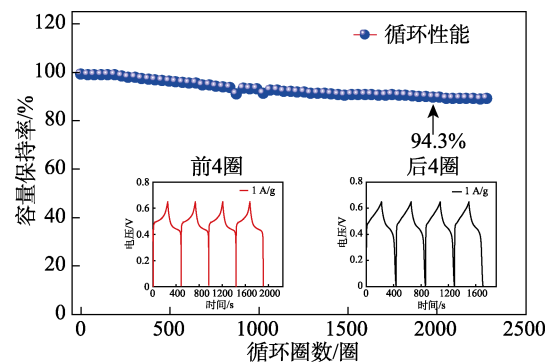


图 10 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 循环性能  
Fig. 10 Cycle performance of P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub>

从图 10 可以看出,  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极在循环 2000 圈后, 容量保持率为 94.3%, 说明其具有较好的循环性能。

$P_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极和已报道的  $\text{MnO}_2$  基电极质量比电容数据见表 1。

表 1  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极与已报道的不同  $\text{MnO}_2$  基电极的质量比电容  
Table 1 Mass specific capacitance of  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  electrode compared with different  $\text{MnO}_2$ -based electrodes reported

电极	质量电流密度/(A/g)	质量比电容/(F/g)	参考文献
P-MnO <sub>x</sub>	0.1	126.3	[11]
NVACNT@MnO <sub>2</sub>	0.5	497	[26]
Ni-MnO <sub>2</sub> @CTs	1	366	[27]
AC-MnO <sub>2</sub>	1	177.4	[28]
N-PCNs/MnO <sub>2</sub>	0.5	295	[29]
Cu <sub>0.05</sub> -MnO <sub>2</sub>	1	313	[30]
$P_{0.051}\text{-MnO}_2$	1	353.8	本文

注: P-MnO<sub>x</sub> 为磷掺杂 MnO<sub>x</sub>; NVACNT@MnO<sub>2</sub> 为氮掺杂碳纳米管与 MnO<sub>2</sub> 的复合物; Ni-MnO<sub>2</sub>@CTs 为镍掺杂 MnO<sub>2</sub> 复合碳管; AC-MnO<sub>2</sub> 为活性炭复合 MnO<sub>2</sub>; N-PCNs/MnO<sub>2</sub> 为氮掺杂多孔碳纳米管复合 MnO<sub>2</sub>; Cu<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub> 为铜掺杂 MnO<sub>2</sub>。

从表 1 可以看出, 较少数  $\text{MnO}_2$  基电极的质量比电容高于  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  电极。主要原因在于,  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  在增强表面吸附性能的同时减小了带隙能量, 但结晶度的降低使材料出现团聚, 稍微降低了其电化学性能。

图 11 为  $P_x\text{-MnO}_2$  的 Nyquist 图, 其中, 低频区由电极反应的活性物质或产物的扩散控制, 高频区为电极反应动力学 (电荷传递过程) 控制<sup>[31]</sup>。

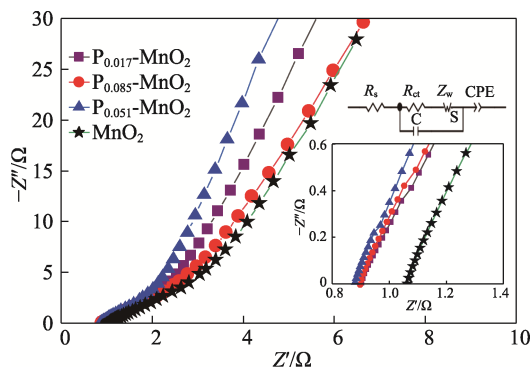


图 11  $P_x\text{-MnO}_2$  的 Nyquist 图  
Fig. 11 Nyquist plots of  $P_x\text{-MnO}_2$

从图 11 可以看出, 低频区的直线斜率由大到小的排序为  $P_{0.051}\text{-MnO}_2 > P_{0.017}\text{-MnO}_2 > P_{0.085}\text{-MnO}_2 > \text{MnO}_2$ , 表明  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的扩散电阻更小 ( $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的扩

散电阻约为  $0.20 \Omega$ ;  $P_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.085}\text{-MnO}_2$  和  $\text{MnO}_2$  的扩散电阻分别约为  $0.22$ 、 $0.23$  和  $0.28 \Omega$ ), 在氧化还原过程中具有更快的电子转移和离子扩散能力; 中频区  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.085}\text{-MnO}_2$  的半圆直径明显小于  $\text{MnO}_2$ , 说明前三者与电解液之间的电荷转移电阻更小, 动力学行为更好;  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.085}\text{-MnO}_2$  与横轴交点 (分别约为  $0.90$ 、 $0.91$ 、 $0.92 \Omega$ ) 小于  $\text{MnO}_2$  (约  $1.05 \Omega$ ), 表明  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.085}\text{-MnO}_2$  的体系欧姆电阻比  $\text{MnO}_2$  更小。这是因为, 自支撑电极的制备避免了黏合剂的使用, 对材料导电能力的抑制, 使接触界面传输电子更高效, 能垒更低, 同时减少活性物质脱落的可能, 提升电化学稳定性<sup>[32]</sup>; 另外, 低电负性的  $\text{PO}_4^{3-}$  能够促进过渡金属  $3d$  电子快速转移, 有效提高电极材料的电导率, 同时可以调节表面电子云的重叠程度, 使  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  具有较小的电子结合能, 提升电化学反应活性<sup>[33]</sup>。

### 2.3 电极动力学分析

图 12 为  $\text{MnO}_2$  和  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  的  $\lg i\text{-}\lg v$  关系图。

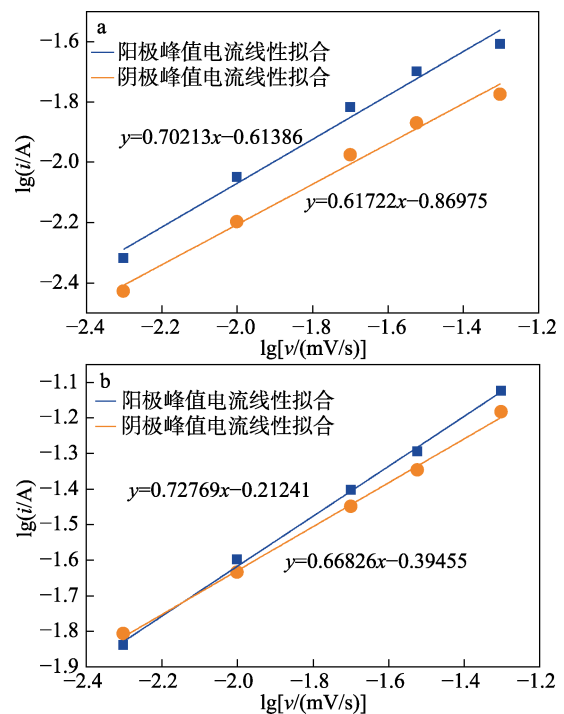


图 12  $\text{MnO}_2$  (a) 和  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  (b) 的  $\lg i\text{-}\lg v$  关系  
Fig. 12 Relation between  $\lg i\text{-}\lg v$  of  $\text{MnO}_2$  (a) and  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  (b)

从图 12 可以看出,  $P_{0.051}\text{-MnO}_2$  赝电容容量由两部分组成: 一部分是电容控制, 主要为双电层效应; 另一部分是扩散控制, 即电解质阳离子进入该材料, 在晶体内部发生插层氧化还原反应<sup>[34-35]</sup>。线性拟合得到阳极和阴极对应的  $b$  值。当  $b=1$  时, 动态过程

由电容控制, 该过程发生得较快; 当  $b=0.5$  时, 动态过程由扩散控制, 该过程持续较长时间, 反应较为缓慢<sup>[36]</sup>。MnO<sub>2</sub> 的阳极和阴极峰值电流的  $b$  值分别为 0.70213、0.61722; P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的阳极和阴极峰值电流的  $b$  值分别为 0.72769 和 0.66826, 均介于 0.5 和 1.0 之间, 表明储能过程是表面电容控制和体相扩散控制共同支配的过程, 同时体相扩散控制过程占据主要地位。

为进一步分析电容控制和扩散控制在电极容量中的比例。根据公式  $i(v)=k_1V+k_2V^{0.5}$  ( $k_1V$  为电容贡献, 主要是指双电层电容贡献, 即物理电容和表面氧化还原反应贡献;  $k_2V^{0.5}$  是扩散贡献, 即电极材料体相中氧化还原反应产生的电容) 计算 MnO<sub>2</sub> 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的赝电容贡献比例, 结果如图 13 所示。

从图 13 可以看出, 扫描速率为从 5 mV/s 升至 50 mV/s 时, 电容贡献 ( $k_1V$ ) 比例逐渐增加, 扩散贡献 ( $k_2V^{0.5}$ ) 部分逐渐减少 (图 13a、b)。

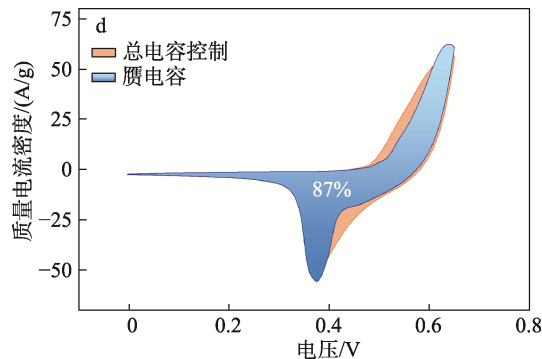
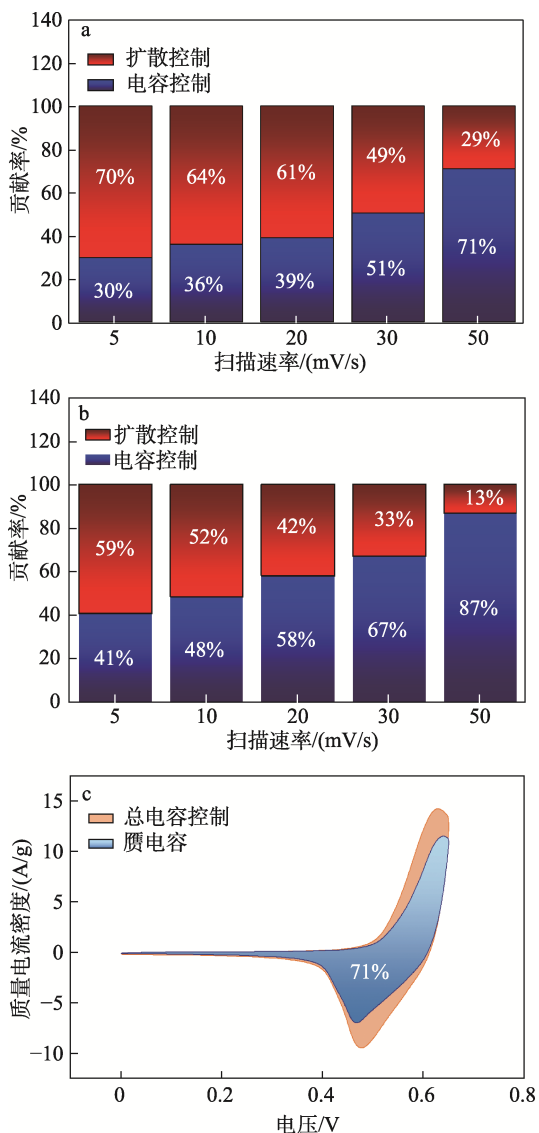


图 13 不同扫描速率下的 MnO<sub>2</sub> (a) 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> (b) 的赝电容贡献率; 扫描速率 50 mV/s 时, MnO<sub>2</sub> (c) 和 P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> (d) 的赝电容贡献率图

Fig.13 Pseudocapacitance contribution of MnO<sub>2</sub> (a) and P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> (b) at different scanning rates; Pseudocapacitance contribution graphs of MnO<sub>2</sub> (c) and P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> (d) at 50 mV/s

这是因为, 电容控制和扩散控制两个过程发生所需时间不同, 电容控制部分可在短时间内发生, 而扩散控制部分发生的时间不够充足, 较高扫速会降低离子进入体相进行氧化还原反应的可能性, 导致扩散部分贡献降低<sup>[37]</sup>。当扫描速率为 50 mV/s 时, MnO<sub>2</sub> 双电层的电容贡献 (71%) 较低 (图 13c), 主要是因为其较小的比表面积和较少的介孔结构, 导致表面活性位点较少, 离子转移较慢, 减少了表面氧化还原反应的发生; P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 的电容贡献 (87%) 较高 (图 13d), 主要是由于, P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 具有较大的比表面积和孔径, 可以提供更多活性位点, 利于离子迁移。

### 3 结论

以 NF 为集流体, 利用 KMnO<sub>4</sub>、MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 一步水热法在 NF 基底上成功制备了自支撑电极材料磷掺杂 MnO<sub>2</sub>, 探究了磷掺杂量对磷掺杂 MnO<sub>2</sub> 电化学性能的影响。

(1) 适量的磷掺杂可使活性物质形成相互连结的网面结构, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 易与 Mn<sup>2+</sup> 结合形成难溶物附着在电极材料表面, 减少 Mn<sup>2+</sup> 流失, 加强表面效应, 有助于氧化还原反应进行。同时, 部分 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 嵌入 MnO<sub>2</sub> 层间, 使其间距增大, 利于离子转移。磷掺杂可调控 MnO<sub>2</sub> 的电子性质, 降低其带隙能值, 增强电子跃迁能力。

(2) 当质量电流密度为 1 A/g 时, P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 电极的质量比电容约为 353.8 F/g, 明显优于 MnO<sub>2</sub> 电极 (93.5 F/g), 表明磷掺杂可以提高 MnO<sub>2</sub> 质量比电容。当质量电流密度从 1 A/g 增至 10 A/g 时, P<sub>0.051</sub>-MnO<sub>2</sub> 电极容量保持率为 75.7%, 说明其倍率性能良好; 当 CV 的扫描速率从 50 mV/s 减至 5 mV/s

时, 曲线形状并无明显畸变, 说明其具有较好的电化学可逆性。EIS 测试结果表明,  $P_{0.017}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.051}\text{-MnO}_2$ 、 $P_{0.085}\text{-MnO}_2$  的体系欧姆电阻 ( $0.90\sim 0.92\ \Omega$ ) 和扩散电阻 ( $0.20\sim 0.23\ \Omega$ ) 均小于未掺杂的  $\text{MnO}_2$  (欧姆电阻约为  $1.05\ \Omega$ , 扩散电阻约为  $0.28\ \Omega$ )。

本文通过磷掺杂提升了  $\text{MnO}_2$  电极的赝电容属性, 有效加强了  $\text{MnO}_2$  电荷迁移能力, 改善了其反应动力学, 提升了质量比电容, 这为提升  $\text{MnO}_2$  电化性能提供了一种简单可行的思路。

#### 参考文献:

- [1] HOU Z X (侯朝霞), KONG Y J (孔佑健), WANG K (王凯), *et al.* Research progress of composite electrode materials for manganese dioxide based supercapacitors[J]. Journal of Shenyang University (Natural Science Edition) (沈阳大学学报: 自然科学版), 2022, 34(1): 1-9.
- [2] MAHDI F, JAVANBAKHT M, SHAHROKHIAN S. Anodic pulse electrodeposition of mesoporous manganese dioxide nanostructures for high performance supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 887: 161376.
- [3] ZHANG S F, LI L, LIU Y L, *et al.* Nanocellulose/carbon nanotube/manganese dioxide composite electrodes with high mass loadings for flexible supercapacitors[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 326: 121661.
- [4] HAMAD T, NAUSHAD M, UBAIDULLAH M, *et al.* Birnessite-type manganese dioxide nanoparticles embedded with nitrogen-doped carbon for high-performance supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101952.
- [5] XIA J J, ZHOU Y R, ZHANG J, *et al.* Triggering high capacity and superior reversibility of manganese oxides cathode via magnesium modulation for Zn// $\text{MnO}_2$  batteries[J]. Small, 2023, 19(37): 2301906.
- [6] ZHANG Y N, LIU Y P, LIU Z H, *et al.*  $\text{MnO}_2$  cathode materials with the improved stability via nitrogen doping for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 23-32.
- [7] HUANG Y L, HE W Y, ZHANG P, *et al.* Nitrogen-doped  $\text{MnO}_2$  nanorods as cathodes for high-energy Zn- $\text{MnO}_2$  batteries[J]. Functional Materials Letters, 2018, 11(6): 1840006.
- [8] CHEN M Z, ZHOU L M, WANG T, *et al.* Nitrogen as an anionic center/dopant for next generation high performance lithium/sodium ion battery electrodes: Key scientific issues, challenges and perspectives[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(20): 2214786.
- [9] ZHAO Y J, ZHANG P J, LIANG J R, *et al.* Uncovering sulfur doping effect in  $\text{MnO}_2$  nanosheets as an efficient cathode for aqueous zinc ion battery[J]. Energy Storage Materials, 2022, 47: 424-433.
- [10] ZHANG H H, WEI J, YAN Y, *et al.* Facile and scalable fabrication of  $\text{MnO}_2$  nanocrystallines and enhanced electrochemical performance of  $\text{MnO}_2/\text{MoS}_2$  inner heterojunction structure for supercapacitor application[J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: 227616.
- [11] ZHAO L M, NI Z J, GE B, *et al.* Hierarchical manganese valence gradient  $\text{MnO}_2$  via phosphorus doping for cathode materials with improved stability[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(5): 3766-3771.
- [12] ZHAI T, WAN L M, SUN S, *et al.* Phosphate ion functionalized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ultrathin nanosheets with greatly improved surface reactivity for high performance pseudocapacitors[J]. Advanced Materials, 2016, 29(7): 1604167.
- [13] FEI H, GUO T, XIN Y *et al.* Sulfur vacancy engineering of  $\text{MoS}_2$  via phosphorus incorporation for improved electrocatalytic  $\text{N}_2$  reduction to  $\text{NH}_3$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 300: 120733.
- [14] YANG C, PENG Z W, ZHAO Q Y, *et al.* Reducing nickel-cobalt hydroxide crystallization for optimal nickel-zinc battery performance[J]. Science China Materials, 2023, 66(1): 97-105.
- [15] ZHANG Y, DENG S J, PAN G X, *et al.* Introducing oxygen defects into phosphate ions intercalated manganese dioxide/vertical multilayer graphene arrays to boost flexible zinc ion storage[J]. Small Methods, 2020, 4(6): 1900828.
- [16] ZHANG Q Y, ZHAO J, CHEN X Y, *et al.* Unveiling the energy storage mechanism of  $\text{MnO}_2$  polymorphs for zinc-manganese dioxide batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(30): 2306652.
- [17] LIU Z F, ZHENG S, ZHOU Y K, *et al.* Enhancing the electrochemical performance of single-crystal  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode material by phosphorus doping[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 285: 119627.
- [18] ZHANG T, LI B, WANG C F, *et al.* Tuning the bandgap of  $\text{MnO}_2$  homojunction by building active high-index facet to achieve rapid electron transfer for enhanced photocatalytic sterilization[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 168: 265-275.
- [19] MA H, WANG X M, TAN T Q, *et al.* Stabilize the oxygen vacancies in  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  for durable photocatalysis via altering local electronic structure with phosphate dopant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 319: 121911.
- [20] 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.
- [21] WANG Y, WANG X Y, LI X L, *et al.* The novel P3-type layered  $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  oxides doped by non-metallic elements for high performance sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 139-147.
- [22] CHEN T T, LIU X R, SHEN X X, *et al.* Improving stability and reversibility of manganese dioxide cathode materials via nitrogen and sulfur doping for aqueous zinc ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 943: 169068.
- [23] CHEN Y, PU S Y, ZHANG Z, *et al.* The ions storage mechanism of capacitive-faradic coupling effect for pseudo-intercalation electrode  $\text{MnO}_2$ [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125529.
- [24] ZHENG D Y (郑丁源), YUE J Q (岳金权), YUE D R (岳大然), *et al.* Preparation and characterization of rubber wood cellulose nanofibers/ $\text{MnO}_2$ /carbon nanotubes flexible electrode materials[J]. Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程), 2019, 53(6): 1-8.
- [25] ZHOU J (周佳), LIU J (刘杰), CHENG S Y (程思远), *et al.* Preparation and electrochemical properties of Al-doped  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  electrode materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 972-978.
- [26] YESILBAG Y O, YESILBAG F N T, HUSEYIN A, *et al.*  $\text{MnO}_2$  nanosheets synthesized on nitrogen-doped vertically aligned carbon nanotubes as a supercapacitor electrode material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166570.
- [27] WANG X C, ZHAO J, ZHU K, *et al.* Ni-doped  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanosheets coupled carbontubes for highly efficient  $\text{Na}^+$  ions capacity storage[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 69: 107937.
- [28] ZHANG D Z, YANG P, ZHANG Y X, *et al.* Facile synthesis of pompon-like manganese dioxide decorated activated carbon composite for supercapacitor electrode[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106134.
- [29] WU P C, WANG K, YU S C, *et al.* Sandwich-like nitrogen-doped porous carbon nanosheet/ $\text{MnO}_2$  nanosheet composites for asymmetric supercapacitors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(12): 13896-13907.
- [30] WU J H, FAIZ Y, HUSSAIN S, *et al.* Defects rich-Cu-doped  $\text{MnO}_2$  nanowires as an efficient and durable electrode for high performance aqueous supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2023, 443: 141927.