第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250180

综 合 评 述

锌离子电池正极材料 MnO_2/rGO 的研究进展

乔明涛[1]，刘 畅[1]，苟倩誌[2]，田玉蕾[1]，魏 剑[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 西安建筑科技大学建筑设备科学与工程学院，西安 710055)

摘 要：锌离子电池(ZIBs)因环境友好、成本低、容量高且氧化还原电位适宜等优点，在可再生能源中展现出广阔的应用前景。与锌负极相匹配的众多正极材料中，锰氧化物价态多样、价格低廉，成为当前最有潜力的正极材料。然而，锰氧化物仍存在着结构坍塌、电极溶解和副产物复杂等问题，同时，ZIBs 的储能机理存在争议，严重制约了锰氧化物正极材料的进一步发展。还原氧化石墨烯(rGO)具有独特的二维结构和优异的柔韧性、导电性，使其可作为导电基底与锰基氧化物复合。这不仅提高了锰氧化物的比容量，还能改善 MnO_2 的比表面积，防止团聚。本文综述了 MnO_2/rGO 纳米复合材料在锌离子电池正极材料方面的研究进展；对比分析 3 种不同晶型 MnO_2(α、δ 和 γ)的结构特点，探讨出最适合 ZIBs 的 MnO_2 晶型；揭示出最有益于电池循环稳定性的 MnO_2/rGO 制备方式；探寻储能机理中的共性规律；并对高性能 ZIBs 正极材料的发展方向与优化策略进行展望。

关键词：锌离子电池；二氧化锰；还原氧化石墨烯；储能机理
中图分类号：TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1148–13
网络出版时间：2026–02–10

近年来，新能源汽车、智能电网、便携式电子设备等领域的快速发展，使得开发和利用低成本、高安全性的电化学储能装置变得非常必要[1]。锂离子电池(LIBs)目前是综合性能最优、研究最广泛的电池体系，但锂资源有限导致的成本问题、使用有毒易燃有机电解质导致的潜在安全和环境问题均限制了 LIBs 进一步应用[2]。相比于有机电解质，水系电解质具有价格低廉、离子电导率高(约 1 $S\cdot cm^{-1}$ *vs.* 有机系 10^{-2}~10^{-3} $S\cdot cm^{-1}$)等优点，有望成为开发新一代的绿色电池[3]。目前，多种水系电池被研究和开发，如表 1 所示。碱性金属离子 Li^+、Na^+与 K^+的性质相似且均取得了迅速发展，但由于它们非常活泼，在实际应用中易引发安全事故。相比于单价金属，多价金属离子能进行多电子转移反应，具有高能量密度和理论比容量，在新型电池体系中更具应用潜力。较大的水合阳离子不利于其在宿主材料内的扩散且 Mg^{2+}、Al^{3+}等虽然能提供大的质量容量，但直接作为阳极时电极表面会发生急剧钝化，产生严重的析氢副反应，可逆性较差[4–5]。因此，自然丰度高、安全环保、导电性高以及具有合适氧化还原电位的水系锌离子电池(ZIBs)逐渐成为研究人员关注的焦点[6]。

由图 1a 所示的文章发表数量可知，锌离子电池的研究报道逐年递增，表明锌离子电池领域正处于快速发展阶段。ZIBs 的基本结构组成包含正极、隔膜、电解质、负极等 4 个部分。如图 1b 所示，负极材料采用不同维度的锌电极，常用的电解质为 $Zn(CF_3SO_3)_2$、$ZnSO_4$、$Zn(CH_3COO)_2$、$Zn(TFSI)_2$等，正极材料采用高容量的锰基氧化物、钒基氧化物、普鲁士蓝类似物、有机化合物等[7–9]。但钒氧化物氧化还原电位相对较低，普鲁士蓝类似物理论比容量不足，有机化合物导电性差，均导致电池整体性能欠佳。而锰氧化物因资源丰富、工作电压高(0.8~1.8 V *vs.* Zn/Zn^{2+})、理论比容量高

收稿日期：2025–03–17。　修订日期：2025–04–03。
基金项目：国家自然科学基金青年项目(52302112)；陕西省教育厅重点科学研究计划(22JY037、22JY039)。
第一作者：乔明涛(1989—)，男，博士，副教授。
通信作者：乔明涛(1989—)，男，博士，副教授；
苟倩誌(1993—)，男，博士，副教授。

Received date: 2025–03–17.　**Revised date:** 2025–04–03.
First author: QIAO Mingtao (1989–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: mtqiao@xauat.edu.cn
Correspondent author: QIAO Mingtao (1989–), male, Ph.D., Associate Professor.
GOU Qianzhi (1993–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: mtqiao@xauat.edu.cn; gqz813@xauat.edu.cn

(单分子反应308 mA·h·g^{-1}，双分子反应616 mA·h·g^{-1})，成为最具发展潜力的正极材料之一。根据研究报道，典型的锌离子电池储能机理包括 4 种形式(如图 2 所示)：可逆的 Zn^{2+}嵌入/脱出、溶解/沉积、可逆的 H^+/Zn^{2+}共嵌入/脱出、化学转化反应[10–16]。在充放电过程中，正极材料上的储能机制复杂且存在争议，但目前多数研究者更偏向于 H^+/Zn^{2+} 共嵌入/脱出和化学转化反应相结合的复杂机制[17–18]。同时电解质的组成、电极材料的特性、温度等因素均对 ZIBs 的储能机理有一定影响[19]。例如，酸性条件(pH 为 3.0~6.0)能够调控电解质中 OH^-的浓度；添加剂可以延长 Zn^{2+}沉积和溶解的时间；晶型结构对宿主材料的稳定性至关重要。因此，对这些因素进行深度探究及调控不仅能更充分了解 ZIBs 的储能机制，还能有效提升电池性能。

表 1　常见金属阳离子用于水系电池的对比

Table 1　Comparison of common metal cations for aqueous batteries

Species	Cation radius/Å	Hydrated radius/Å	*E*(*vs*. SHE)/V	Gravimetric capacity/(mA·h·g^{-1})	Volumetric capacity/(mA·h·cm^{-3})
Li^+	0.76	3.82	–3.04	3860	2061
Na^+	1.02	3.58	–2.71	1166	1129
K^+	1.38	6.4	–2.93	685	610
Zn^{2+}	0.74	4.3	–0.76	823	5855
Mg^{2+}	0.65	4.28	–2.37	2206	3834
Al^{3+}	0.51	6.1	–1.66	2980	8046

SHE is standard hydrogen electrode.

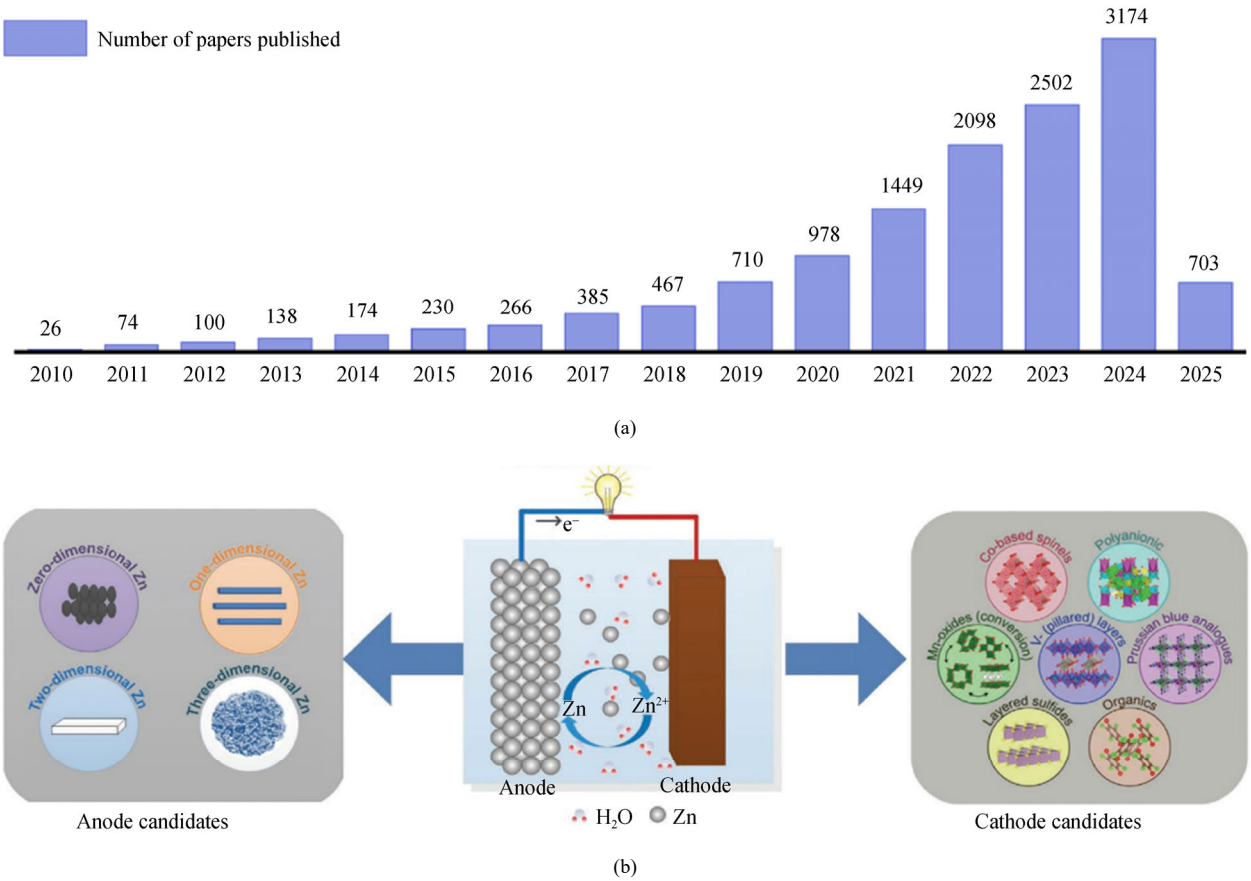


图 1　(a)截至 2025 年 4 月基于关键词“锌离子电池”的文章数柱状图(数据来源：Web of Science)。(b)锌离子电池组成[8]

Fig. 1　(a) Column chart of the number of articles based on the keyword “zinc ion battery” up to April 2025 (Source : Web of Science). (b) Composition of zinc-ion batteries [8]

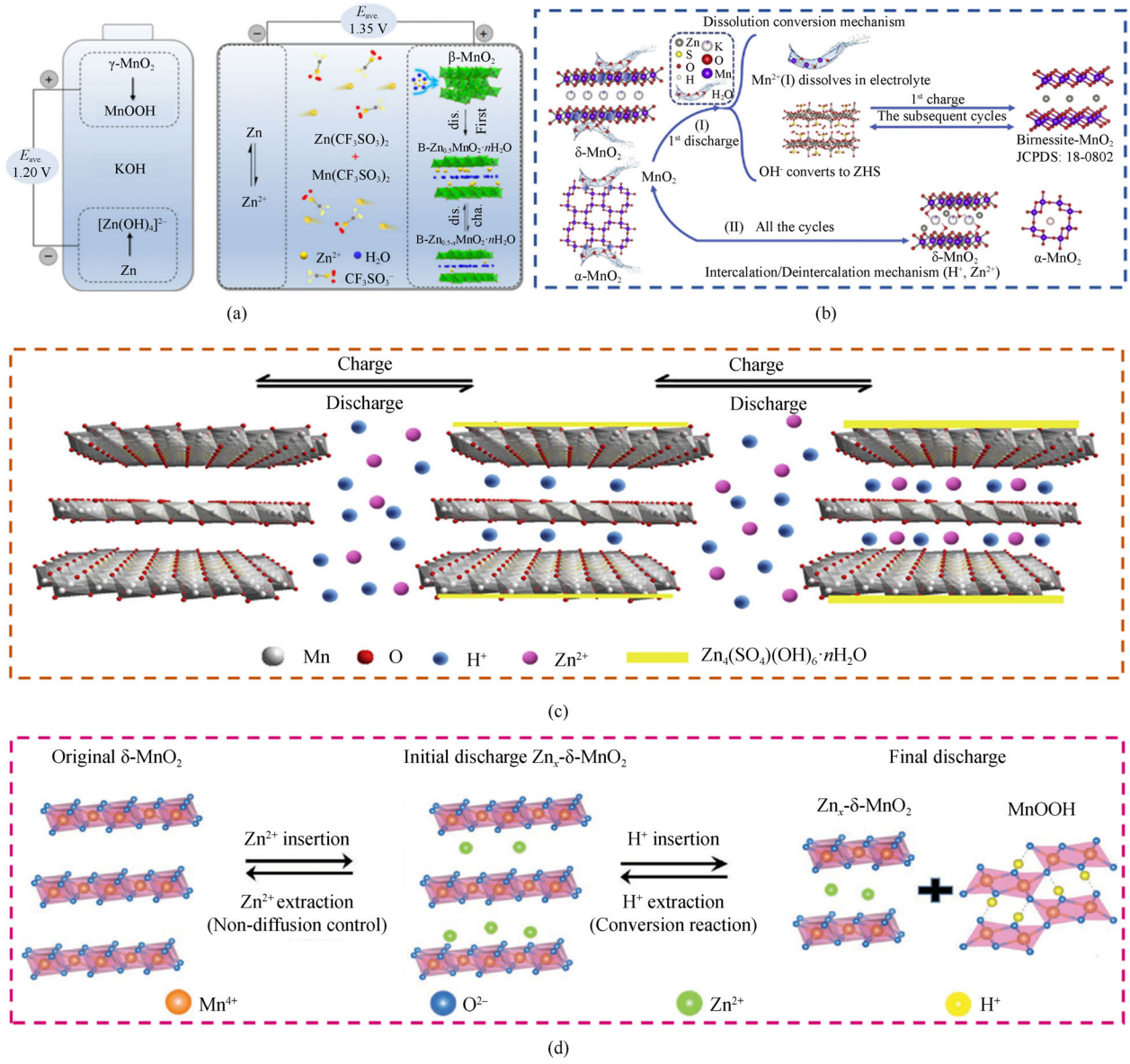


图 2 锌离子电池储能机理示意图。(a) 可逆的 Zn^{2+}嵌入/脱出[10]，(b) 溶解/沉积[12]，(c) 可逆的 H^+/Zn^{2+}共嵌入/脱出[14]，(d) 化学转化反应[16]

Fig. 2 Energy storage mechanism of zinc ion batteries. (a) Reversible Zn^{2+} insertion/extraction[11], (b) Dissolution /deposition mechanism[12], (c) Reversible H^+/Zn^{2+} co-insertion/extraction[14], (d) Chemical conversion mechanism[16]

1 MnO_2/rGO 正极材料的研究进展

锰氧化物的价态多样(Mn^{2+}、Mn^{3+}、Mn^{4+}和Mn^{7+})，以 Mn^{4+}的 MnO_2 为代表[20]。八面体[MnO_6]为 MnO_2 的基本组成单元，通过边与角共享连接形成不同的同素异构体，分为隧道型、层状型和 3D 型[21]。目前用于水系 ZIBs 正极的 MnO_2 主要有 3 种：δ-MnO_2、α-MnO_2 和 γ-MnO_2，如图 3 所示。由于本征缺陷，MnO_2 正极经常面临团聚效应、电导率低和 Mn^{2+}溶解等问题。为实现高性能储能，研究者对正极材料进行了性能优化探究[22]。其中，利用二维晶格碳质材料制备的还原氧化石墨烯(rGO)，其碳原子从晶格中被移除或转移到表面形成空位，进而产生高的理论表面积，促进物质传输效率提升。同时，层间距可调、可引入含氧基团，常作为导电基底被大量应用于 ZIBs 正极材料改性领域[23–24]。组装的 MnO_2/rGO 复合材料通过控制活性材料在还原氧化石墨烯中的分布，能有效避免团聚效应，实现高导电和强支撑。因此，针对 MnO_2/rGO 纳米复合材料在 ZIBs 的应用，已展开大量研究。

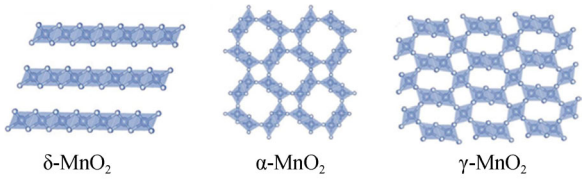


图 3　(a) δ-MnO_2 的晶格结构。(b) α-MnO_2 的晶格结构。(c) γ-MnO_2 的晶体结构[25]

Fig. 3　(a) δ-MnO_2 crystal structure. (b) α-MnO_2 crystal structure. (c) γ-MnO_2 crystal structure[25]

1.1　δ-MnO_2/rGO 正极材料

2D 层状结构的 δ-MnO_2 层间间距相对较宽(7Å)，大层间距离可容纳适度的杂质阳离子，有利于 Zn^{2+} 的扩散[26]。Zhu 等[27]通过氧化还原反应制备了尺寸 2~4 nm 的层状 δ-MnO_2NDs(纳米点)并作为锌离子电池的正极，如图 4a 和图 4b 所示。层状纳米结构的设计为电极材料提供了丰富的活性位点，减小了充放电过程中结构变化引起的应切力，加快了离子/电子的扩散速率。采用 $ZnSO_4$+$MnSO_4$ 电解质组装的锌离子电池展现出较高的比容量(335 mA·h·g^{-1}，0.1 A·g^{-1})、优异的倍率性能 (125 mA·h·g^{-1}，2.0 A·g^{-1})和循环性能(1000 次循环容量保持率为 86.2%，1.0 A·g^{-1})。$MnSO_4$ 添加剂通过建立 Mn^{4+}/Mn^{2+}氧化还原动态平衡(Mn^{4+} + 2e^- ↔ Mn^{2+})，抑制了 MnO_2 正极中 Mn^{4+} 的歧化反应(3Mn^{4+} → 2Mn^{3+} + Mn^{2+})，提高了镀锌效率。通过非原位测试及动力学分析，提出了 H^+/Zn^{2+} 在 δ-MnO_2NDs 共嵌入的储能机制：放电过程中，电解质中的 H^+首先嵌入到 MnO_2 中并形成 MnOOH，随着电化学反应的进行，Zn^{2+}嵌入并形成 $ZnMn_2O_4$，同时电极周围的 pH 不断升高，导致表面逐渐生成片状的碱式硫酸锌(ZSH，$Zn_4SO_4(OH)_6{\cdot}xH_2O$)；充电过程中，δ-$MnO_2$ 萃取出 H^+和 Zn^{2+}，伴随着 H^+的萃取，衍射峰逐渐降低，对应的 ZSH 溶解。

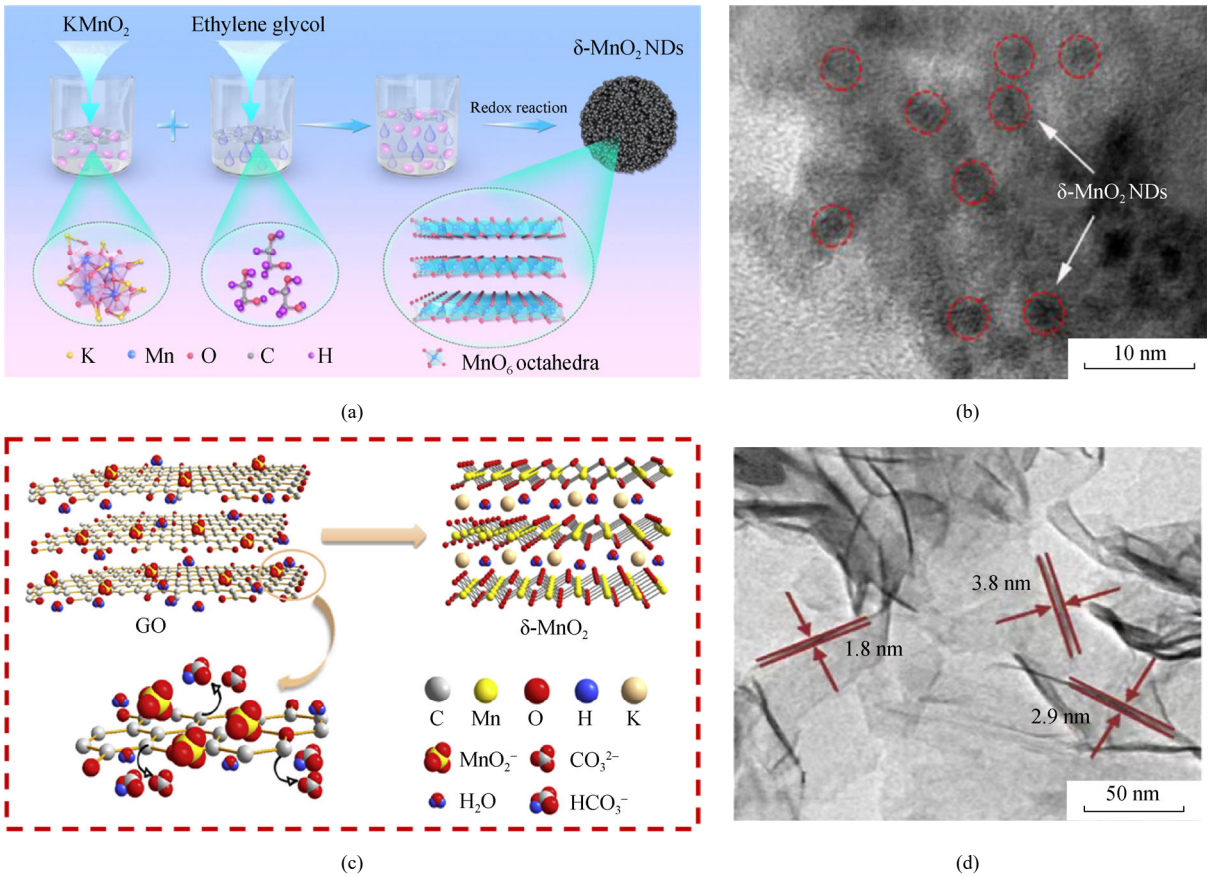


图 4　δ-MnO_2 NDs (a)合成示意图，(b) TEM 图像[27]；δ-MnO_2 纳米片(c)合成示意图，(d) TEM 图像[30]

Fig. 4　δ-MnO_2 NDs (a) synthesis diagram, (b) TEM image[27]; δ-MnO_2 nanosheets (c) schematic diagram, (d) TEM images[30]

除纳米点外，Wang 等[28]使用金属 Zn 作为还原剂设计了一种 Zn^{2+}稳定的层状 MnO_2 纳米花。纳米花片层约 5 nm，具有高比表面积和 4 nm 为中心的均匀介孔结构，以提供足够的活性物质和电解质传输路径，进一步提升电化学利用率。采用 $ZnSO_4$+$MnSO_4$ 电解质制备出的 ZIBs 在电流密度 0.3 A·g^{-1}

下循环 100 次后，表现出 358 mA·h·g^{-1} 的高比容量，并与纯 $ZnSO_4$ 电解质组装的 ZIBs 做对比，发现含有添加剂的电解质对层状材料的稳定性具有调控作用。同时揭示了“两步式氧化还原反应”的 H^+/Zn^{2+} 协同嵌入与 ZSH 相变储能机制。

Liu 等[29]组装了水系中性 Zn//Mn 电池(ANZMBs)，δ-MnO_2 正极和锌薄片负极均使用电沉积的方法直接处理在柔性碳布(CC)集流体上，这种无黏结剂/无添加剂的 δ-MnO_2 正极减少了结构转变的影响因素，且制备出的 δ-MnO_2 片层厚度 3~5 nm，晶格间距为约 0.64 nm。通过对 δ-MnO_2 的系统分析并结合从头算分子动力学(AIMD)，揭示了“层对层”Zn^{2+}/H^+共嵌入存储机制；无相变转化保证了电极的稳定性，提高了循环寿命。电沉积在碳布上的 Zn 薄片代替传统的重质且不灵活的 Zn 箔，选用 PVA–$ZnSO_4$ 基作为水凝胶电解质，进一步组装成柔性准固态 ZMBs，平均放电电压约 1.5 V，且表现出高的能量密度(432.05 W·h·kg^{-1})和功率密度(676.92 mW·cm^{-3})，良好的倍率性能和高达 10000 次(5 mA·cm^{-2})的循环稳定性，低的自放电率和宽的温度工作区间(0~40 ℃)。同时，对器件进行多次弯曲和扭转，可看出其具有良好的柔韧性，形变后电化学性能没有明显下降，在后续的实际应用中具有很大的潜力。

二维纳米片因较大的比表面积，能提供更多的活性位点，从而促进离子的扩散，适应循环过程中结构的体积膨胀。当二维结构趋于超薄时，这些优势展现的更明显。Qian 等[30]以氧化石墨烯(GO)为还原剂和自我牺牲模板，采用原位还原 $KMnO_4$ 的简单反应制备了超薄 δ-MnO_2 纳米片，厚度为 2~4 nm，如图 4c 和图 4d 所示。δ-MnO_2 纳米片具有丰富的褶皱且保持了氧化石墨烯的二维层状形貌，纳米级的厚度使离子的扩散时间可忽略不计，并有助于电子在超薄薄片中的任意移动。随后将制备的 δ-MnO_2 纳米片作为正极材料，组装成扣式电池，结果表明，100 次循环下的电流密度为 100 mA·g^{-1}、可逆容量为 133 mA·h·g^{-1}。提出 H^+/Zn^{2+}共嵌入的协同作用机理，在放电过程中存在 2 个平台，这代表着 H^+和 Zn^{2+}依次嵌入 MnO_2 片层中，同时伴随着 MnOOH 和 ZSH 的产生。超薄纳米片有利于 H^+和 Zn^{2+}在循环过程中的快速扩散和结构稳定性。

Xia 等[31]在真空冷冻干燥过程中通过范德华自组装技术构建了 δ-MnO_2/rGO 二维异质结构作为正极材料，且当 δ-MnO_2 与 rGO 纳米片的质量比为 3∶1，纳米片的厚度约为 3 nm 时性能最佳。rGO 的引入不仅缓解了 δ-MnO_2 的团聚，提高了电子转移速度，还抑制了循环过程中 δ-MnO_2 从层状到尖晶石的相变。利用 2 M $ZnSO_4$ 作电解质，制备出的耦合 δ-MnO_2/rGO 在电流密度 2.0 A·g^{-1} 下展现出良好的 3000 次循环，容量保持率为 80.1%。其杂化电极的电荷存储过程是在接近中性的水溶液中进行 Zn^{2+}/H^+的嵌入和脱出。

然而在长循环过程中，常因活性 MnO_2 中 Mn^{4+} 不平衡产生可溶性 Mn^{2+}，导致 δ-MnO_2 的循环稳定性差，进而阻碍了大规模应用。为解决这些问题，Zhang 等[32]基于微波等离子体增强化学气相沉积(MPECVD)技术在碳布上制备了交联垂直多层石墨烯(VMG)阵列，并结合一步磷酸化过程将氧缺陷和磷酸盐离子(PO_4^{3-})同时引入 MnO_2@VMG 阵列中，形成无黏结剂 P-MnO_{2-x}@VMG 正极材料，如图 5 所示。氧缺陷可以提高 MnO_2 本征电子的导电性，增加活性位点，PO_4^{3-}能扩大层间距，加速离子转移，两者协同作用提高了 δ-MnO_2 正极的电化学反应活性和可逆性。VMG 主要作为高导电性网络和强支撑基底存在，而容量的贡献主要来自 P-MnO_{2-x}，这一点可由 CV 曲线观察出。采用 Zn@VMG 作为负极，基于此组装的水系锌离子电池，表现出高容量(0.5 A·g^{-1} 时 302.8 mA·h·g^{-1})和长循环稳定性(2.0 A·g^{-1} 时 1000 次循环后容量保持率为 91.3%)。当组装成柔性准固态器件时能量密度达 369.5 W·h·kg^{-1}。

由此可见，1) 2~5 nm 超薄片层 δ-MnO_2 暴露高活性(001)晶面，但在充放电过程中易发生团聚现象和结构劣变(不可逆生成 MnOOH 和 $ZnMn_2O_4$ 等副产物)，影响循环稳定性和容量保持率；2) 纳米花的三维框架能提升循环稳定性，但反应位点利用率不足，致使比容量受限，纳米片结构虽然兼顾容量和稳定性，但在循环过程中容易堆叠，影响离子扩散，故在后续的研究中应权衡纳米形貌调控；3) 物理负载使 MnO_2 分散在 rGO 片层上或部分嵌入 rGO 褶皱中，形成异质界面，不过未显著改善 δ-MnO_2 的层间距，导致 Zn^{2+}扩散和电子传导效率较低，相比之下，化学键合(如 Mn—O—C 键或 π–π 堆积)可增强 δ-MnO_2 和 rGO 之间的界面耦合，极大提高电子传导效率、增强结构稳定性并促进 Zn^{2+}扩散；4) Zn^{2+}/H^+协同嵌入是普适性规律，H^+的参与不仅能够调节电解质的 pH 值，还通过降低电极材料的结构能量改善 Zn^{2+}嵌入过程。

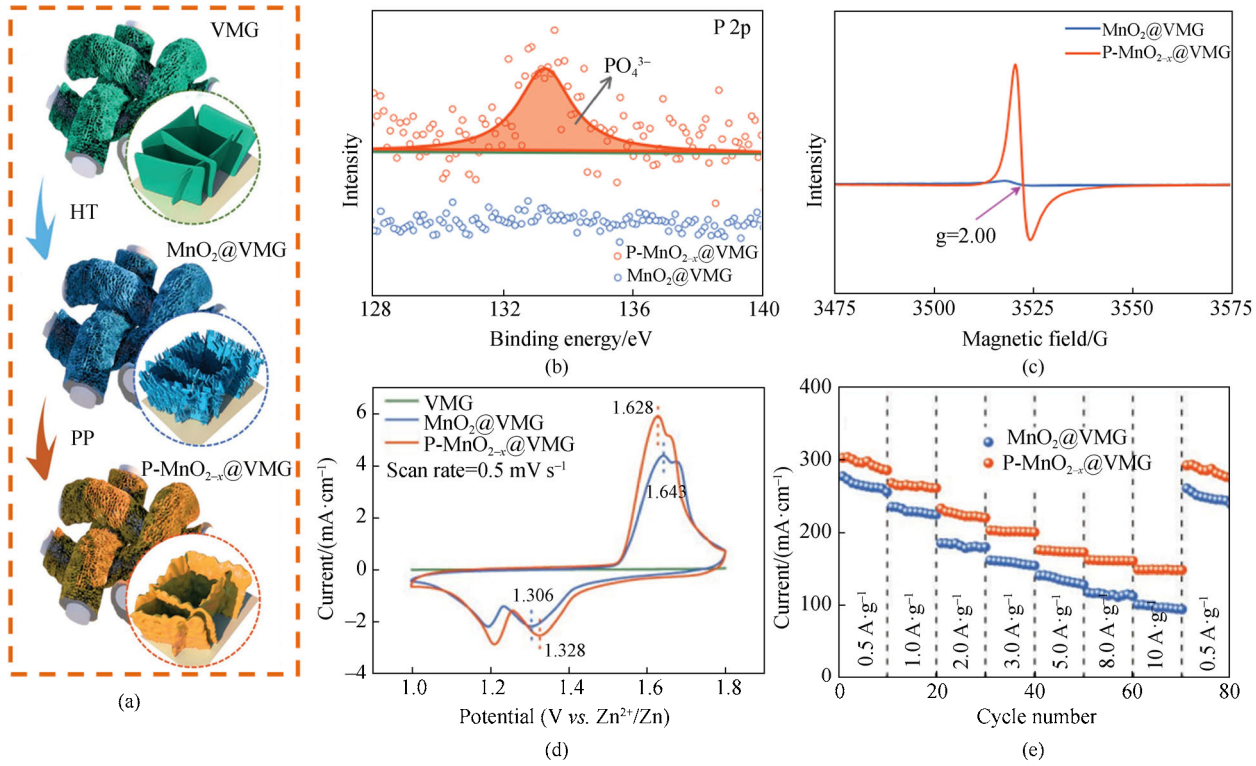


图 5　MnO_2@VMG 和 P-MnO_{2-x}@VMG 阵列 (a)合成示意图，(b)XPS 光谱，(c)EPR 谱，(d)CV 曲线，(e)倍率测试[32]

Fig. 5　MnO_2@VMG and P-MnO_{2-x}@VMG arrays (a) synthesis schematic diagram, (b) XPS spectrum, (c) EPR spectrum, (d) CV curve, (e) rate test[32]

1.2　α-MnO_2/石墨烯基正极材料

α-MnO_2 的隧道结构尺寸大(4.6 Å×4.6 Å)，通常较大的隧道结构可容纳大多数金属离子和水分子，从而提高 Zn^{2+}扩散速率并增强结构稳定性[33]。Lee 等[34]在柔性功能化石墨烯薄膜(FGF)上选择性生长独立的 α-MnO_2(FSM)，并复合为 FSM@FGF 正极材料，作为 Zn//MnO_2 电池的无黏结剂柔性电极。不锈钢网上浇铸制备石墨烯薄膜后进行 HCl 蚀刻，这增多了含氧官能团的含量，加强了溶液中离子与碳的接触，使石墨烯薄膜功能化并作为集流体和 MnO_2 的生长平台。随后将制备好的 FGF 漂浮在溶液中，使得 α-MnO_2 选择性地、无黏结剂地生长。通过 FE–SEM、HR–TEM 等表征分析得出，当反应时间为 60 min 时，得到的 FSM@FGF–60 正极材料整体性能最好，表现为高的锌离子扩散系数(1.68 $cm^2 \cdot S^{-1}$)，高的放电比容量(440.1 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$，0.1 $A \cdot g^{-1}$)。此外，为适用于实际应用，采用凝胶电解质制备了全固态 ZIBs，该器件展现出良好的电化学性能、高柔韧性和良好的防水性能(在水中仍可以使 LED 灯发亮)，如图 6a~图 6c 所示。

为解决纯 α-MnO_2 的循环性能差，导电率低及浆料涂覆导致的重量加重和容量传递降低等问题，Wang 等[35]通过水热法和真空抽滤制备了超长 1D α-MnO_2 纳米线和 2D rGO 纳米片交织而成的独立混合纳米结构—MnO_2/rGO 自支撑轻质膜(见图 6d~图 6f)，该文将设计质量的 MnO_2 纳米线和 GO 纳米片通过超声波分散到去离子水中，再将分散体进行过滤，从过滤膜上剥离出杂交膜，所得到的薄膜厚度约 12 μm，rGO 含量 30%(质量分数)时展现出最佳性能。独特的 1D/2D 混合纳米结构不仅表现出优异的协同作用，使其在 Zn 箔做负极的柔性电池中表现出高比容量(317 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$，0.1 $A \cdot g^{-1}$)，还能承受弯曲和折叠时的严重机械变形。同时该 ZIB 电池具有良好的倍率性能和循环稳定性(2 $A \cdot g^{-1}$ 下循环耐久性 2000 次，每循环的容量衰减率仅为 0.011%)，获得了 436 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$ 的高能量密度和 9.2 $kW \cdot kg^{-1}$ 的功率密度，也可在平坦、弯曲甚至折叠等状态下为电机驱动风扇供电，使得智能和可穿戴电子设备现实可行性得以提升。

此外，Yan 等[36]将得到的 MnO_2 前驱体和 GO 片密封于高压釜中，控制 pH= 2，通过水热法成功制备利用氢键连接的 α-MnO_2 相和 rGO。随着水热反应至 12 h，MnO_2 颗粒逐渐生成为纳米线，并包覆在 rGO 片上，形成 α-MnO_2/石墨烯卷轴(MGS)正极

材料，如图 6j~图 6i 所示。rGO 卷轴减少了循环过程中 MnO_2 的溶解，提高了导电性和容量。经 100 次循环后，MGS 表现出高比容量(362.2 $mA·h·g^{-1}$，0.3 $A·g^{-1}$)。相比于裸 MNW (MnO_2 纳米线)，Zn//MGS 电池表现出相当大的循环稳定性(3 $A·g^{-1}$ 下循环 3000 次后，容量保持率为 94%)及优异的倍率性能。同时，运用 *in–situ* XRD、GITT 等探究得出 Zn^{2+}先于 H^+嵌入的两步插层反应机理。

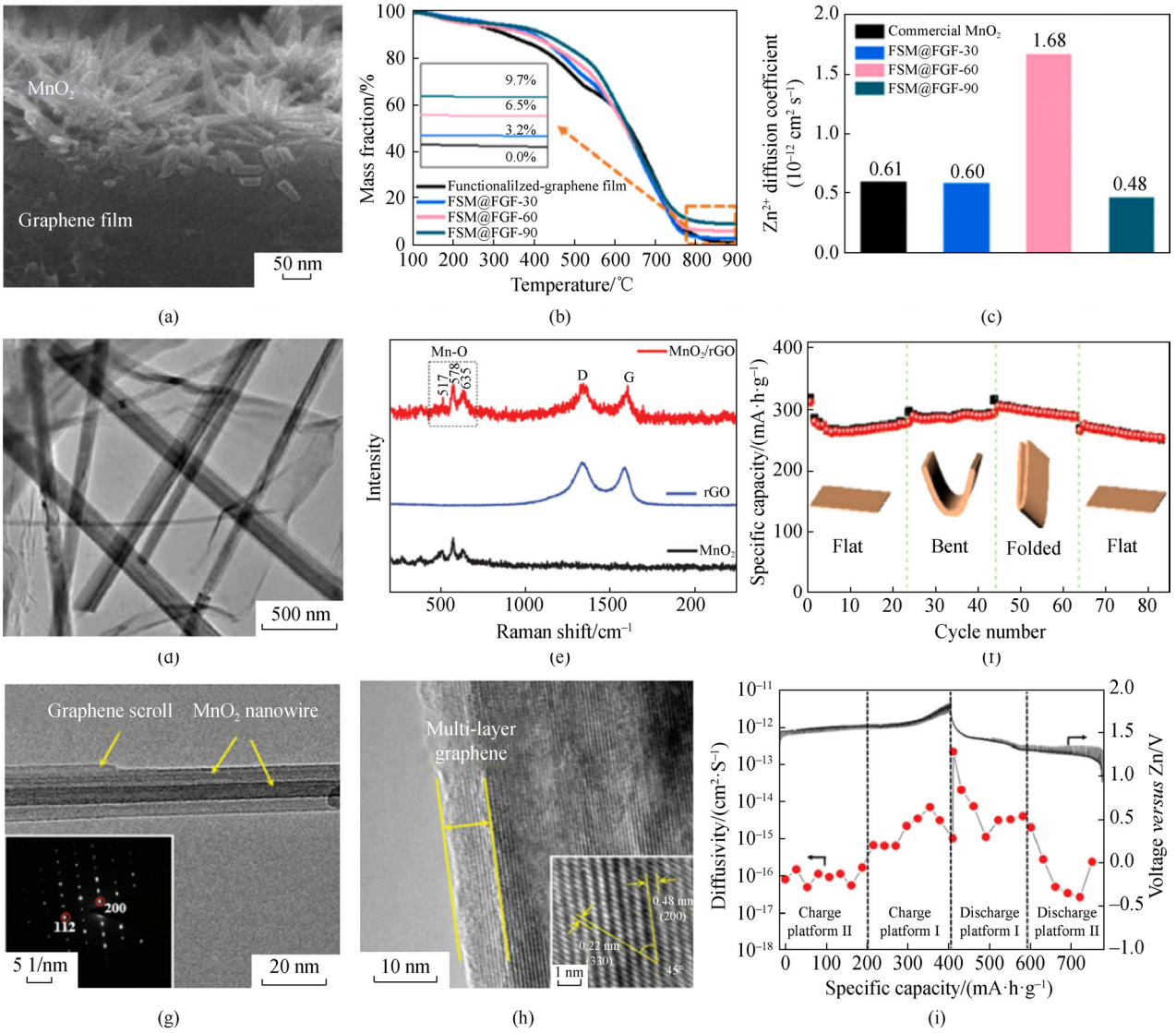


图 6 FSM@FGF-60 (a) FE–SEM 图像，(b) TGA 曲线，(c) 锌离子扩散系数[34]；MnO_2/rGO (d) TEM 图像，(e) Raman 光谱，(f)在不同循环稳定性下的机械形变[35]；MGS (j)TEM 照片和 SAED 插图，(h) HR-TEM 图像 (i) GITT 曲线[36]

Fig. 6 FSM @ FGF-60 (a) FE–SEM images, (b) TGA curves, (c) Zinc ion diffusion coefficient[34]; MnO_2/rGO (d) TEM images, (e) Raman spectra, (f) Mechanical deformation under different cyclic stability[35]; MGS (j) TEM images and SAED illustrations, (h) HR-TEM images, (i) GITT curves [36]

除上述问题外，MnO_2 在 GCD 测试中也存在 Mn^{2+}的歧化溶解，这使其容量迅速损失。为克服该问题，Wang 等[37]在制备出垂直石墨烯 VG-MnO_2 的基础上，利用导电聚合物 PEDOT:PSS 进行浸涂，成功抑制 MnO_2 在反复充放电和机械拉伸过程中的溶解和损伤，如图 7 所示。浸涂前预先使用氧等离子体对 VG-MnO_2 进行处理，以引入氧官能团，增强其与 PEDOT:PSS 的附着力。同时，在碳纤维织布(CF)表面沉积的一层高导电性的非晶碳缓冲层(高度 5~7 μm)，有利于获得更大的比表面积，提高反应动力学。VG 纳米片的 3D 纳米结构为快速电子和电荷转移提供了导电通道，该复合正极材料 VMP(VG-MnO_2–PEDOT:PSS)在水系电池中展现出 367.4 $mA·h·g^{-1}$ 的容量(0.5 $A·g^{-1}$)。此外，利用 PVA 组装的准固态电池在多种机械负载下展现出优异的化学稳定性且抗拉伸性能大幅度提升。

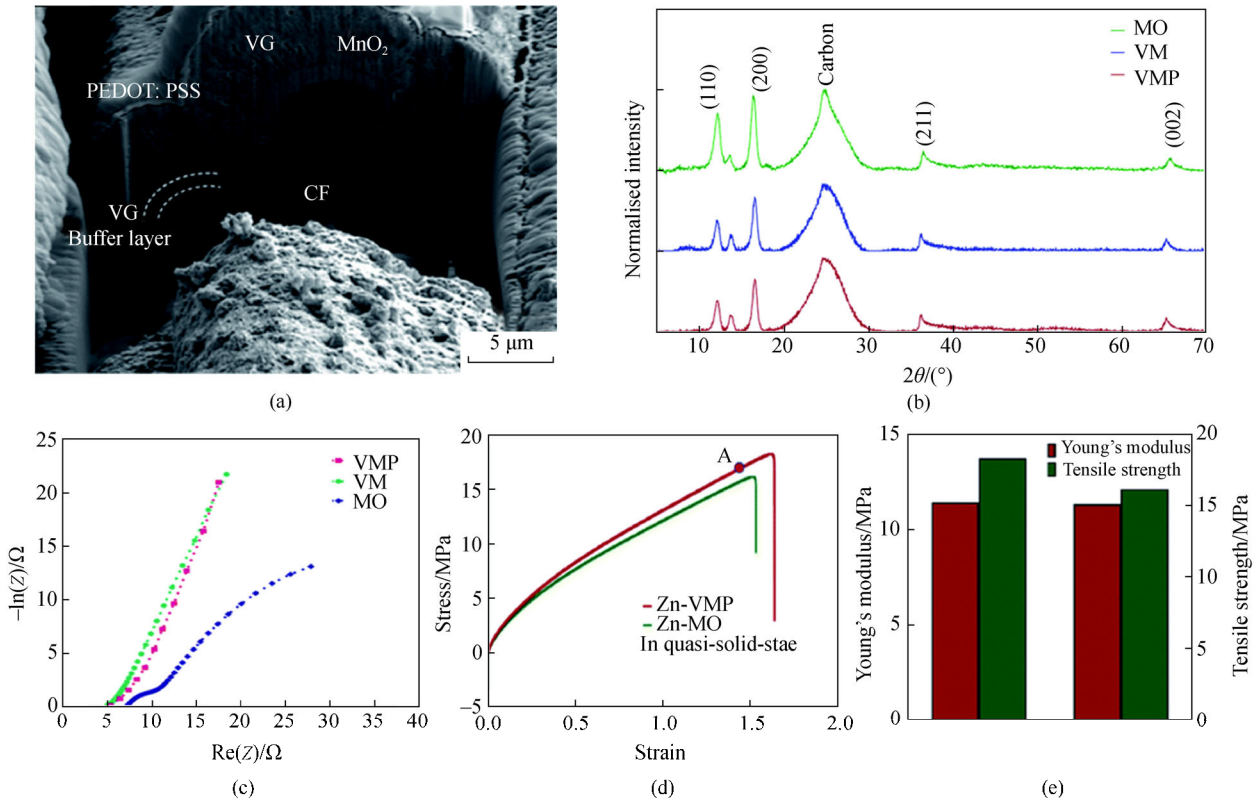


图 7　VMP (a) SEM 横截面照片，(b) XRD 谱，(c)Nyquist 曲线，(d) 应力–应变曲线，(e)杨氏模量和抗拉强度[37]

Fig. 7　VMP (a) SEM cross-sectional images, (b) XRD images, (c) Nyquist curves, (d) Stress–strain curves, (e) Young's modulus and tensile strength [37]

综上所述，1) 原位生长策略通过构建 Mn—O—C 共价键或物理 π–π 堆积，将 α-MnO_2 阵列锚定在 rGO 表层并优选(110)晶面，提升电池性能，在众多复合方式中，该方法效果最为优异；2) rGO 的表面含氧官能团作为 α-MnO_2 成核位点，抑制团聚现象并改善复合材料的均匀性和稳定性，但过多的 rGO 会增强与 MnO_2 的电子耦合，抑制 Zn^{2+} 扩散。故当 α-MnO_2 与 rGO 按 8 : 2 或 7 : 3 质量比复合时，可降低 Zn^{2+} 扩散势垒，实现高比容量和长循环；3) Zn^{2+}/H^+ 双分子协同嵌入使得界面电荷转移电阻显著降低，优化电荷传输动力学。

1.3　γ-MnO_2/石墨烯基正极材料

γ-MnO_2 由随机排列的 1×1 (2.3 Å×2.3 Å)和 1×2 (2.3 Å×4.6 Å)隧道组成，具有中空、多孔、1D 结构等特点，表现出优异的稳定性能，有利于 Zn^{2+} 的嵌入/脱出。Zhou 等[38]利用水热合成法揭示了在不同温度下 MnO_2 的晶体结构转变和电化学性能。得出在低温下产物为 R-MnO_2 和 γ-MnO_2 的混合物；当温度从 85 ℃上升到 145 ℃时，R-MnO_2 的比率逐渐增加；随着温度的升高逐渐发生晶型转变，得到 β-MnO_2 相。随后采用 2 M $ZnSO_4$ 为电解质并组装为电池，发现当水热温度为 85 ℃时，电池的容量和循环性能最优。在 85 ℃合成的 R-MnO_2 和 γ-MnO_2 混合相，0.5 C 时循环 100 次的容量保持率为 60%。

为消除 MnO_2 固有的倍率性能差和容量退化快的问题，Lu 等[39]通过简易的水热法合成了 γ-MnO_2 纳米棒，将其与高导电性的石墨烯复合制备出水系 Zn//MnO_2 全电池正极材料，如图 8a~图 8b 所示。石墨烯的掺入不仅提高了 MnO_2 的机械稳定性，还使电极在充放电过程中具有容纳 MnO_2 结构畸变和溶解的能力，从而提高倍率性能和循环稳定性。当 $KMnO_4$ 浓度为 12.5 mmol/L，水热温度为 120 ℃时，γ-MnO_2/石墨烯复合材料的电化学性能最优。与纯 MnO_2 对比，MnO_2/石墨烯复合的电荷传递电阻仅为 457 Ω(*vs.* 1148 Ω)且表现出良好的可逆性、稳定性和容量保持率。通过非原位 XRD 探究了 Mn 价态和 Zn 含量的演变，确定了 Zn^{2+} 嵌入/脱出的储能机理。组装的 Zn//MnO_2 全电池拥有高放电容量(0.5 $A·g^{-1}$ 时 301 $mA·h·g^{-1}$)、高倍率性能(10 $A·g^{-1}$ 时 95.8 $mA·h^{-1}$)、良好的循环耐久性(20 $mA·cm^{-2}$ 下，300 次循环后电容保持率 64.1%)，此外其能量密度达到了 411.6 $W·h·kg^{-1}$，最高功率密度为 15 $kW·kg^{-1}$。

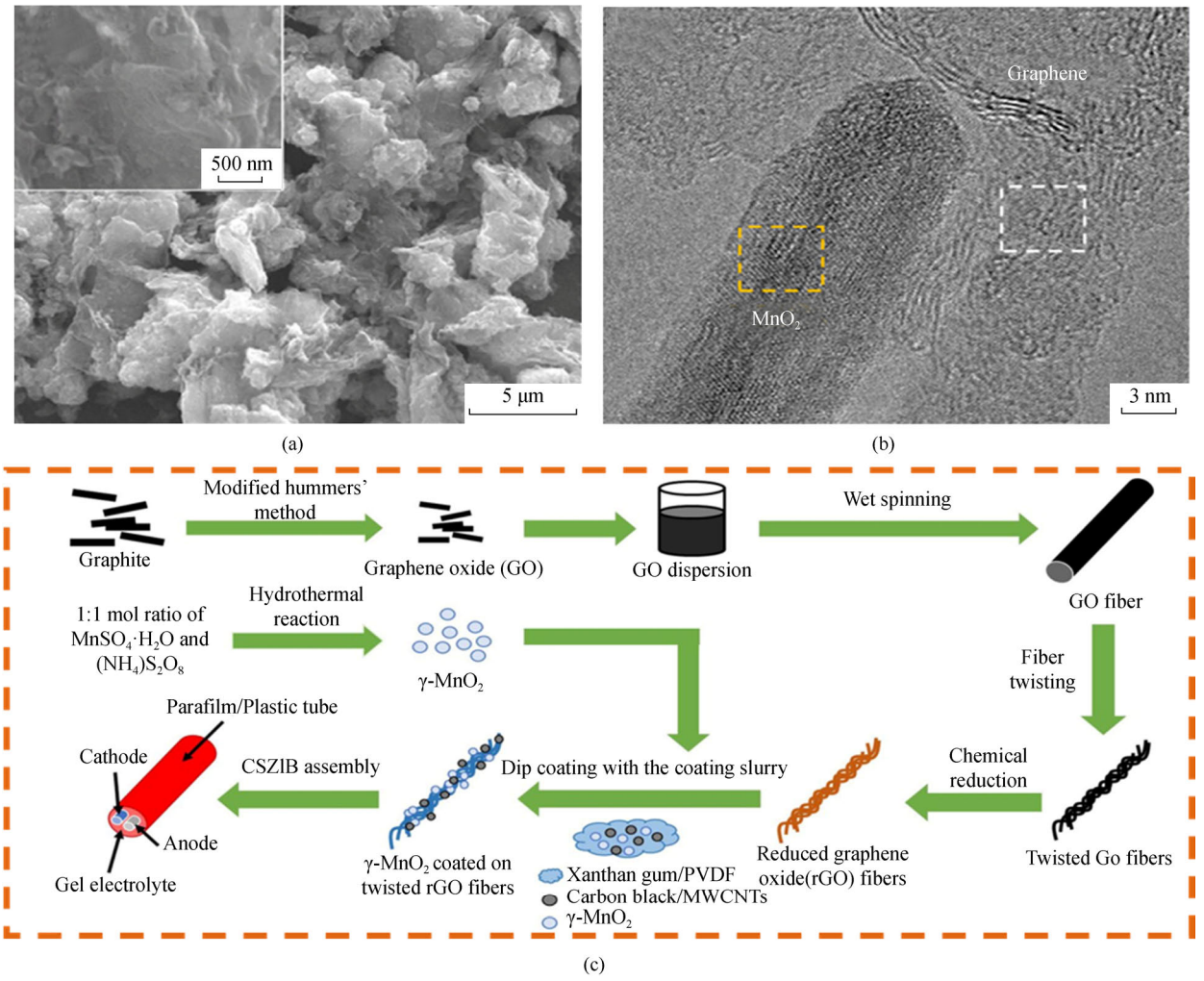


图 8 MnO_2/graphene 正极材料的 (a) SEM 照片，(b) TEM 照片[39]，(c) 湿法纺丝和浸涂法制备 MnO_2/rGO 纤维正极示意图[40]

Fig. 8 MnO_2/graphene cathode material (a) SEM images, (b) TEM images[39], (c) MnO_2/rGO fiber cathode schematic diagram prepared by wet spinning and dip coating[40]

为满足人体对可穿戴电子设备灵活性的要求，Zhang 等[40]采用湿法纺丝和涂层技术制备了电缆型复合纤维正极。通过湿法纺丝技术化学还原制备 rGO 纤维，再将纤维捻成纱线状，随后将通过水热法制备的材料 γ-MnO_2 涂覆在纱线上，得到 γ-MnO_2/rGO。由于导电添加剂和粘结剂对复合纤维均有影响，因此选取了 CB(炭黑)、MWCNTs(多壁碳纳米管)为导电添加剂，黄原胶(XG)、聚偏二氟乙烯(PVDF)为黏结剂，探索不同物质对复合纤维机械性能和电化学性能的影响。结果表明，疏水粘结剂比亲水粘结剂具有更高的活性物质负载且涂覆更均匀，因此 γ-MnO_2/rGO–PVDF 为最适合的正极纤维。随后采用 γ-MnO_2/rGO–PVDF 为正极、锌丝为负极、含有 XG 的硫酸基溶液为电解质，组装成电缆型锌离子电池(CSZIBs)，并对其进行电化学测试，得出，在 0.4 C 下，最大电容为 203 mA·h·g^{-1}；200 次循环后容量保持率为 80%。虽然其整体性能偏低，但在实际应用中具有高的灵活性。

除此之外，Cheng 等[41]通过室温氧化还原共沉淀法制备了富有氧缺陷和结晶水的介孔 Ag 掺杂 γ-MnO_2 纳米线，并将其作为 ZIBs 的正极材料进行探究。Ag^+的掺杂不仅可以产生氧缺陷、增强结构稳定性，还可以在充放电过程中催化活性 MnO_2 的电化学沉积。其质量负载 1~2 mg·cm^{-1}，且表现出 3.8 nm 和 12 nm 的双孔径分布，比表面积约为 89.3 m^2·g^{-1}。采用 2 mol/L $ZnSO_4$+0.2 mol/L $MnSO_4$ 为电解质，制备出的扣式电池在 0.1 C 时展现出 978 mA·h·g^{-1} 的放电比容量，且在不同倍率循环中放电比容量的保持率约为 100%，这为水系 ZIB 的高性能提供了指导价值。

γ-MnO_2 的(131)面常与褶皱 rGO 紧密接触，尽管 rGO 的引入有助于改善电子传导，但随机分布的

隧道结构导致 Zn^{2+}在嵌入/脱出过程中容易发生不可逆反应，增加了电池的容量衰减速度。因此，未来的研究应着重探索如何优化 γ-MnO_2 的晶体结构，减少隧道的随机分布，或引入其他材料优化嵌入/脱出的可逆性。

表 2 为不同晶型 MnO_2(δ、α、γ)与 rGO 材料复合的相关信息。由表 2 可知：1) 不同晶型结构差异影响活性，α-MnO_2/rGO 隧道结构在快速充放电过程中提供更大的离子扩散通道和活性位点，促进 Zn^{2+}高效脱嵌，表现出优异的倍率性能和循环稳定性，尤其在高倍率下仍具备较高容量，δ-MnO_2/rGO 材料虽然具有一定循环稳定性和能量密度，但由于层状结构对电解液副产物反应敏感，导致倍率性能和功率密度受到限制，γ-MnO_2/rGO 的离子扩散受限于混合隧道，使得结构稳定性较差，循环性能和功率密度显著下降，难以满足实际应用需求，此外，α 型 VMP(VG-MnO_2–PEDOT:PSS)和 P-MnO_{2-x}@VMG(δ 型)，复合材料表现出最高能量密度，表明多种调控手段显著增强了储能性能；2) 电解液添加剂协同调控稳定性，含 $MnSO_4$ 的电解液在电极表面形成稳定的 Mn 基钝化层，减少活性 Mn 与电解液直接接触，抑制 Mn^{2+}溶解；3) 储能机制以 Zn^{2+}/H^+共嵌入/脱出为主，部分涉及 Mn^{2+}/Mn^{4+}氧化还原生成不同的中间产物并伴随晶型转变，这为其高性能提供了理论支撑。

表 2　基于 MnO_2/石墨烯基材料在 ZIBs 中性能总结

Table 2　Performance summary of MnO_2/graphene-based materials in ZIBs

Cathodes	Electrolyte	Voltage/V	a: b	c: d	e: f	g1 or g2: h	Reference
δ-MnO_2/rGO	1 mol/L $ZnSO_4$+ 0.1 mol/L $MnSO_4$	1.0–1.8	86.0: 0.5	0.0:0.0	78.2%: 100	2: Coin type	[30]
δ-MnO_2/rGO	2 mol/L $ZnSO_4$	1.0–1.8	121.5: 2.0	186.7: 5.3	80.1%: 3000	2: Coin type	[31]
P-MnO_{2-x}@ VMG	2 mol/L $ZnSO_4$+ 0.2 mol/L $MnSO_4$	1.0–1.8	233.3: 2.0	211.6: 10.6	91.3%: 1000	2: Coin type	[32]
	PVA/LiCl–$ZnCl_2$-$MnSO_4$	1.0–1.8	229.2: 2.0		87%: 500	2: Sandwich type	
FSM@FGF–60	2 mol/L $ZnSO_4$	1.0–1.9	223.7: 2.0	201.0: 1.8	82.7%: 300	0: Coin type	[34]
α-MnO_2/rGO	2 mol/L $ZnSO_4$+ 0.1 mol/L $MnSO_4$	1.0–1.9	179.0: 2.0	436.0: 9.2	80.3%: 2000	2: Coin type	[35]
MGS	2 mol/L $ZnSO_4$+ 0.2 mol/L $MnSO_4$	1.0–1.9	226.6: 1.0	109.2: 9.5	94%: 3000	2: Coin type	[36]
VMP	1 mol/L $ZnSO_4$+ 0.1 mol/L $MnSO_4$	0.8–1.9	234.0: 2.0	149.3: 9.4	73.7%: 1000	2: Coin type	[37]
γ-MnO_2/graphene	2 mol/L $ZnSO_4$+ 0.4 mol/L $MnSO_4$	0.8–1.8	301.0: 0.5	119.3: 9.1	64.1%: 300	1: Coin type	[39]
γ-MnO_2/rGO	2 mol/L $ZnSO_4$+ 0.2 mol/L $MnSO_4$+XG	0.8–2.0	203.0: 0.4	180.0: 0	80%: 200	2: Sandwich type	[40]

a is specific capacity/(mA·h·g^{-1}); b is current density/(A·g^{-1}); c is energy density/(W·h·kg^{-1}); d is power density/(kW·kg^{-1}); e is capacity retention/%; f is cycles; g1 is Zn^{2+} insertion/extraction; g2 is H^+/Zn^{2+} insertion/extraction; h is type of cell.

2　结论与展望

MnO_2 作为 ZIBs 正极材料与导电基底 rGO 复合，不仅增强了电极的导电性，增加了有效比表面积，而且抑制了 MnO_2 的团聚与相转变。本文对 3 种晶型 MnO_2(α、δ 和 γ)进行结构对比分析，探讨了 MnO_2/rGO 复合材料的制备方法，揭示了储能机理中的共性规律，得到以下结论：

1) α-MnO_2 具有更加优异的稳定性和比容量。归因于 α-MnO_2 的双链结构，其隧道平均截面积较大，有利于离子存储；δ-MnO_2 片层状结构在循环过程中易发生结构劣变，导致新相不可逆生长；γ-MnO_2 的晶体结构由 1×1 和 1×2 隧道结构随机排列组成，结构不稳定，易发生结晶结构转变，限制 Zn^{2+}的嵌入/脱出。

2) 原位构建的 α-MnO_2/rGO 属于最佳的锌离子电池正极材料。原位生长法能够使 α-MnO_2 阵列锚定在 rGO 表层，(110)晶面的 Mn 原子和 rGO 基底通过 Mn—O—C 共价键结合，界面处于原子级接触，降低了电荷转移电阻，促进了 Zn^{2+}的配位吸附，降低了脱嵌活化能并钝化了 rGO 表面活性位点，抑制了析氢反应等副反应的发生。

3) MnO_2/rGO 正极材料的储能机制主要以 H^+/Zn^{2+}共嵌入/脱出为主，辅以其他储能机制。在 H^+脱嵌过程中，表面活性位点暴露和短扩散路径至关重要，因此需优先优化 rGO 的比表面积与界面

质子亲和性；Zn^{2+}脱嵌受限于离子尺寸和体积应变，需强化导电网络与结构稳定性，设计适配的孔隙结构。

为了进一步提升锌离子电池的电化学性能，未来仍需从以下 2 个方面进一步研究 MnO_2/rGO 复合材料：

1) rGO 复合策略虽然在一定程度上改善了 MnO_2 的性能，但若结合客体离子预嵌入、缺陷工程以及纳米调控等多种策略，能够进一步提升 MnO_2/rGO 复合材料的电化学性能，满足高效能、长寿命锌离子电池的需求。

2) MnO_2/rGO 正极材料仍面临 MnO_2 溶解的问题，这导致活性物质损失及电池容量降低。常见的解决办法是在电解质中添加 Mn^{2+}盐或采用固态电解质，这些方法的成本较高，不利于大规模生产应用。因此，探寻低成本的 MnO_2 溶解抑制策略将成为锌离子电池研究的重要课题，同时开发柔性、可穿戴、高安全性的电子设备将是未来锌离子电池的主要发展趋势。

参考文献:

[1] TANG H, YAO J J, ZHU Y R. Recent developments and future prospects for zinc-ion hybrid capacitors: A review[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(14): 2003994.

[2] 曾艳红, 陈浩, 宋丹丹. 锂离子电池无钴正极材料的研究[J]. 电池工业, 2024, 28(2): 99–108.
ZENG Yanhong, CHEN Hao, SONG Dandan. Chin Battery Ind, 2024, 28(2): 99–108.

[3] DENG J B, LUO H R, GOU Q Z, et al. Subnanocyclic molecule of 15-crown-5 inhibiting interfacial water decomposition and stabilizing zinc anodes *via* regulation of Zn^{2+} solvation shell[J]. J Phys Chem Lett, 2023, 14(41): 9167–9175.

[4] LUO H R, GOU Q Z, ZHENG Y J, et al. Machine learning-assisted high-donor-number electrolyte additive screening toward construction of dendrite-free aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Nano, 2025, 19(2): 2427–2443.

[5] GOU Q Z, LUO H R, ZHENG Y J, et al. Construction of bio-inspired film with engineered hydrophobicity to boost interfacial reaction kinetics of aqueous zinc-ion batteries[J]. Small, 2022, 18(24): e2201732.

[6] WANG C, ZENG X, CULLEN P J, et al. The rise of flexible zinc-ion hybrid capacitors: Advances, challenges, and outlooks[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(35): 19054–19082.

[7] 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 Meth, 2020, 4(6): 1900828.

[8] GUO N, HUO W J, DONG X Y, et al. A review on 3D zinc anodes for zinc ion batteries[J]. Small Methods, 2022, 6(9): e2200597.

[9] 贠潇如, 陈宇方, 肖培涛, 等. 关于水系锌离子电池中无氧钒基正极材料的综述[J]. 电化学, 2022, 28(11): 76–98.
YUAN Xiaoru, CHEN Yufang, XIAO Peitao, et al. J Electrochem, 2022, 28(11): 76–98.

[10] ZHANG N, CHENG F Y, LIU J X, et al. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 405.

[11] GOU Q Z, ZHANG S D, MEI H P, et al. Construction of a robust cathode protection layer inspired by the wet adhesion behavior of mussels towards high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2025, 13(11): 7766–7776.

[12] GUO X, ZHOU J, BAI C L, et al. Zn/MnO_2 battery chemistry with dissolution-deposition mechanism[J]. Mater Today Energy, 2020, 16: 100396.

[13] ZHANG A Q, ZHAO R, WANG Y H, et al. Hybrid superlattice-triggered selective proton grotthuss intercalation in δ-MnO_2 for high-performance zinc-ion battery[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(51): e202313163.

[14] QIN D D, DING J Y, LIANG C, et al. Addressing challenges and enhancing performance of manganese-based cathode materials in aqueous zinc-ion batteries[J]. Acta Phys Chim Sin, 2024, 40(10): 2310034.

[15] WANG X, ZHANG Z, XI B J, et al. Advances and perspectives of cathode storage chemistry in aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Nano, 2021, 15(6): 9244–9272.

[16] JIN Y, ZOU L F, LIU L L, et al. Joint charge storage for high-rate aqueous zinc-Manganese dioxide batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(29): e1900567.

[17] XIE C X, LI T Y, DENG C Z, et al. A highly reversible neutral zinc/manganese battery for stationary energy storage[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(1): 135–143.

[18] GUO N, HUO W J, DONG X Y, et al. A review on 3D zinc anodes for zinc ion batteries[J]. Small Methods, 2022, 6(9): e2200597.

[19] MING J, GUO J, XIA C, et al. Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2019, 135: 58–84.

[20] 黄江涛, 周江, 梁叔全. 客体预嵌策略提升水系锌离子电池正极材料电化学性能[J]. 物理化学学报, 2021, 37(3): 33–55.
HUANG Jiangtao, ZHOU Jiang, LIANG Shuquan. Acta Phys Chim Sin, 2021, 37(3): 33–55.

[21] CHEN D, LU M J, CAI D, et al. Recent advances in energy storage mechanism of aqueous zinc-ion batteries[J]. J Energy Chem, 2021, 54: 712–726.

[22] 唐恒. 基于 MnO_2 的锌离子电池/混合电容器的构建与性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2022.
TANG Heng. Construction and performance study of zinc ion battery/hybrid capacitor based on MnO_2[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2022.

[23] 乔明涛, 齐靖泊, 王佳妮, 等. 3D 石墨烯气凝胶复合吸波材料的研究现状[J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 548–560.
QIAO Mingtao, QI Jingbo, WANG Jiani, et al. Acta Mater Compos Sin, 2024, 41(2): 548–560.

[24] 高博, 王成辉, 余申卫, 等. 石墨烯增强铝基复合材料制备方法及效果研究进展[J]. 热加工工艺, 2023, 52(24): 5–14.
GAO Bo, WANG Chenghui, YU Shenwei, et al. Hot Work Technol, 2023, 52(24): 5–14.

[25] XIONG T, ZHANG Y X, LEE W S V, et al. Defect engineering in manganese-based oxides for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: A review[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(34): 2001769.

[26] HAN M M, QIN L P, LIU Z X, et al. Reaction mechanisms and optimization strategies of manganese-based materials for aqueous zinc batteries[J]. Mater Today Energy, 2021, 20: 100626.
[27] TANG H, CHEN W H, LI N, et al. Layered MnO_2 nanodots as high-rate and stable cathode materials for aqueous zinc-ion storage[J]. Energy Storage Mater, 2022, 48: 335–343.
[28] WANG J J, WANG J G, LIU H Y, et al. Zinc ion stabilized MnO_2 nanospheres for high capacity and long lifespan aqueous zinc-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(22): 13727–13735.
[29] JIANG Y Q, BA D L, LI Y Y, et al. Noninterference revealing of "layered to layered" zinc storage mechanism of δ-MnO_2 toward neutral Zn-Mn batteries with superior performance[J]. Adv Sci, 2020, 7(6): 1902795.
[30] GUO C, LIU H M, LI J F, et al. Ultrathin δ-MnO_2 nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery[J]. Electrochim Acta, 2019, 304: 370–377.
[31] QIU C, LIU J, LIU H H, et al. Suppressed layered-to-spinel phase transition in δ-MnO_2 *via* van der waals interaction for highly stable Zn/MnO_2 batteries[J]. Small Methods, 2022, 6(12): e2201142.
[32] 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 Meth, 2020, 4(6): 1900828.
[33] MA L T, LI N, LONG C B, et al. Achieving both high voltage and high capacity in aqueous zinc-ion battery for record high energy density[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(46): 1906142.
[34] LEE Y G, LEE J, AN G. Free-standing manganese oxide on flexible graphene films as advanced electrodes for stable, high energy-density solidstate zinc-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 414: 128916.
[35] WANG J J, WANG J G, LIU H Y, et al. A highly flexible and lightweight MnO_2/graphene membrane for superior zinc-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(7): 2007397.
[36] WU B K, ZHANG G B, YAN M Y, et al. Graphene scroll-coated α-MnO_2 nanowires as high-performance cathode materials for aqueous Zn-ion battery[J]. Small, 2018, 14(13): e1703850.
[37] CHEN J Y, LIANG J X, ZHOU Y, et al. A vertical graphene enhanced Zn–MnO_2 flexible battery towards wearable electronic devices[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(1): 575–584.
[38] ZENG L J, ZHANG G B, HUANG X B, et al. Tuning crystal structure of MnO_2 during different hydrothermal synthesis temperature and its electrochemical performance as cathode material for zinc ion battery[J]. Vacuum, 2021, 192: 110398.
[39] WANG C, ZENG Y X, XIAO X, et al. γ-MnO_2 nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. J Energy Chem, 2020, 43: 182–187.
[40] SUBJALEARNDEE N, HE N F, CHENG H, et al. Gamma(ɣ)-MnO_2/rGO fibered cathode fabrication from wet spinning and dip coating techniques for cable-shaped Zn-ion batteries[J]. Adv Fiber Mater, 2022, 4(3): 457–474.
[41] LI Y, YOU J J, YU Z T, et al. Facile fabrication of mesoporous Ag-doped γ-MnO_2 nanowires with rich oxygen defects for boosting performance of aqueous Zn-ion batteries[J]. Int J Electrochem Sci, 2024, 19(8): 100663.

Research Progress of MnO_2/rGO as Cathode Materials for Zinc Ion Batteries

QIAO Mingtao[1], *LIU Chang*[1], *GOU Qianzhi*[2], *TIAN Yulei*[1], *WEI Jian*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Xi 'an University of Architecture and Technology，Xi'an 71055, China;
2. School of Building Services Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Limited lithium resources and potential safety/environmental issues restrict the further development of lithium-ion batteries (LIBs). There exists an urgent need to develop new green batteries. Compared with organic electrolytes, aqueous electrolytes are environmentally friendly, inexpensive, and have a high ionic conductivity. Among them, zinc ion batteries (ZIBs) using aqueous electrolytes become a focus of recent research due to their low manufacturing cost, safety and environmental friendliness, as well as their unique properties, such as high abundance of metallic zinc, suitable redox potential (–0.76 V *vs.* SHE), and high theoretical capacity (823 $mA·h·g^{-1}$). So far, the cathode materials suitable for storing zinc ions as ZIBs are manganese-based oxides, vanadium-based oxides, Prussian blue analogs, and organic compounds. Among these materials, vanadium oxides have relatively low redox potentials, Prussian blue analogs have insufficient theoretical specific capacity, and organic materials have poor electrical conductivity, resulting in a poor overall battery performance. In contrast, manganese oxides, with abundant resources, high operating voltage (*i.e.*, 1.0–1.9 V *vs*. Zn/Zn^{2+}), and high theoretical specific capacity (*i.e.*, 308 $mA·h·g^{-1}$ for single-molecule reaction, and 616 $mA·h·g^{-1}$ for bimolecular reaction), become the most promising cathode materials for development. Meanwhile, manganese oxide faces short board problems such as low intrinsic electronic conductivity and electrode dissolution during charging and discharging, which hinder its further development. Reduced graphene oxide (rGO) has some advantages as a carbon material due to its ultra-high theoretical surface area (2630 $m^2·g^{-1}$), high electrical conductivity and porosity. Therefore, MnO_2/graphene nanocomposites are prepared using rGO as a conductive substrate in combination with manganese oxides with a high theoretical specific capacity, solving the problem of poor durability performance of manganese oxides and achieving a high specific surface area as well as optimizing the electrical properties.

Focusing on the research progress of MnO_2/rGO nanocomposites in the anode of zinc ion batteries (ZIBs)，this review firstly analyzes the structural characteristics of different crystallines MnO_2 (δ, α, γ) to explore the most suitable MnO_2 crystalline for ZIBs. The lattice constant of each unit is 2.3 Å through the connection shared by octahedral [MnO_6] edge and corner sharing connection.

The 2D lamellar structure δ-MnO_2 has a relatively wide interlayer spacing (7 Å), and the large distances can accommodate moderate impurity cations. The tunnel structure of α-MnO_2 has large dimensions (*i.e.*, 4.6 Å × 4.6 Å), which can accommodate most of the metal ions and water molecules, and the γ-MnO_2 consists of randomly arranged of 1 × 1 (2.3 Å× 2.3 Å) and 1 × 2 (2.3 Å × 4.6 Å) tunnels, which are characterized by hollow, porous, and 1D structures. This review also analyzes the composite mode and performance of different crystallines of MnO_2/rGO to reveal the MnO_2/rGO preparation mode that is most beneficial to the cycling stability of the batteries, explore the common law in the energy storage mechanism, and look forward to the direction of the development of the high-performance ZIBs cathode materials and optimization strategies.

Summary and prospects

1) α-MnO_2 has superior stability and specific capacity. It is attributed to the double-chain structure of α-MnO_2, with a larger average cross-sectional area of tunneling, which is favorable for ion storage. The lamellar structure of δ-MnO_2 is prone to structural deterioration during cycling, leading to the irreversible growth of new phases, and the crystal structure of γ-MnO_2 consists of a random arrangement of 1 × 1 and 1 × 2 tunneling structures, which is unstable and prone to the transformation of the crystalline structure, restricting the insertion/extraction of Zn^{2+}.

2) The *in-situ*-constructed α-MnO_2/rGO belongs to the optimum cathode materials for zinc ion batteries. The *in-situ* growth method enables the α-MnO_2 arrays to be anchored in the rGO surface layer (110). The Mn atoms on the crystalline surface and the rGO substrate are bonded by Mn-O-C covalent bonds, and the interface is in atomic-level contact, which reduces the charge transfer resistance, promotes the coordination adsorption of Zn^{2+}, decreases the activation energy of extraction and blunts the active sites on the surface of rGO, and inhibits the occurrence of side reaction such as a hydrogen precipitation reaction.

3) The energy storage mechanism of MnO_2/rGO cathode material is mainly based on H^+/Zn^{2+} insertion/extraction, supplemented by other energy storage mechanisms. In the process of H^+ extraction, the exposure of surface active sites and short diffusion paths are crucial, so the specific surface area and interfacial proton affinity of rGO need to be optimized as a priority. Zn^{2+} extraction is limited by the ionic size and volumetric strain, so it is necessary to strengthen the conductive network and the structural stability and to design a suitable pore structure.

To further enhance the electrochemical performance of zinc ion batteries, the MnO_2/rGO composites still need to be further investigated from the following two aspects in the future:

1) Although the rGO composite strategy improves the performance of MnO_2 to a certain extent, the electrochemical performance of MnO_2/rGO composites can be further enhanced to meet the demands of high-efficiency and long-life zinc ion batteries if combined with a variety of strategies, such as pre-insertion of guest ions, defect engineering, and nanomodulation.

2) MnO_2/rGO cathode materials still face a problem of MnO_2 dissolution, leading to the loss of active material and reducing the battery capacity. Common solutions are to add Mn^{2+} salts to the electrolyte or to use solid-state electrolytes, which are costly and unfavorable for mass production applications. Therefore, exploring low-cost MnO_2 dissolution inhibition strategies will become an important aspect in zinc ion battery research, while the development of flexible, wearable, and high-security electronic devices will be the future development of zinc ion batteries.

Keywords zinc ion battery; manganese dioxide; reduced graphene oxide; energy storage mechanism