

锰氧化物在水系电池中的研究进展与挑战

杜玲玉¹, 毕嵩山², 牛志强²

(1. 烟台大学环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘 要: 水系二次电池因其安全性高、成本低以及对环境友好等特点, 在大规模储能领域展现出广阔的应用前景。电极材料作为电池的关键组成部分, 其性质直接影响电池电化学性能。锰氧化物具有晶体结构丰富、理论比容量高、氧化还原电位高、成本低等优势, 被认为是最具发展潜力的正极材料之一。然而, 锰氧化物存在导电性差、结构不稳定、锰溶解等问题, 使电池面临倍率和循环性能差的严峻挑战, 限制了其实际应用。此外, 锰氧化物的反应机制较为复杂。针对上述问题, 本文通过调研有关锰氧化物的文献, 首先分析了其晶体结构类型和特点, 进一步按照电解液酸度梳理归纳了锰氧化物在(弱)酸性和碱性条件下的反应机制, 简要阐述了其在水系碱金属离子、多价金属离子以及非金属离子二次电池体系的研究进展, 最后对未来高性能锰氧化物正极的发展方向进行了展望。

关键词: 水系电池; 锰氧化物; 晶体结构; 反应机制

中图分类号: TM 911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0273-19

网络出版时间: 2023-12-07



随着“双碳”战略的贯彻实施, 构建清洁低碳、安全高效的能源体系迫在眉睫。太阳能、风能、水能等可再生能源的高效清洁利用是实现“双碳”目标的关键。然而, 由于受自然条件的影响, 这些能源存在间歇性或波动性等问题, 难以实现稳定、连续的电力供应。电化学储能是基于氧化还原反应进行能量存储的技术, 它具有响应速率快、可适用多种场景、受环境因素影响小等特点, 电化学储能将为可再生能源的高效清洁利用提供关键技术支撑, 有利于保障电力系统稳定运行。目前, 储能领域高能量密度的锂离子电池仍然占据主要市场^[1], 但是随着储能装机量的增加, 安全和锂资源受限的问题受到越来越多的关注。与锂离子电池不同, 水系可充电电池使用水溶液作为电解液, 具有安全性高、成本低、环境友好及易于生产的优势^[2-4], 在大规模储能领域展现出广阔的应用前景。

电极材料作为电池的关键组成部分, 其结构与性质是决定电池电化学性能的重要因素^[5-6]。在水系可充电电池中, 钒氧化物、锰氧化物、普鲁士蓝类似物、有机材料等常被用作电极材料^[7-11]。钒氧化

物种类多样、理论比容量高、循环性能良好, 但是它的氧化还原电位较低, 限制了水系电池的操作电压, 而且材料有毒, 不利于大规模使用。与钒氧化物相比, 普鲁士蓝类似物的氧化还原电位较高、循环性能稳定, 但是它存在理论比容量低的缺点, 导致水系电池能量密度低。相比于无机材料, 有机材料来源广泛、结构易调、利于可持续发展, 但是其导电性差, 振实密度低, 难以制备高活性物质负载量的电极。相比于上述材料, 锰氧化物因锰元素价态丰富而呈现多种化合物形式, 基于 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应最多可以转移 2 个电子, 理论比容量能够达到约 $616 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 且反应电位较高, 有利于获得高的电池能量密度^[12]。此外, 锰氧化物具有成本低和无毒性特点, 这使其成为大规模储能应用的理想正极材料之一。然而, 由于锰氧化物本身的电子传导性较差, 电化学反应动力学较为缓慢, 而且 Mn^{3+} Jahn-Teller 效应和 Mn^{2+} 溶解问题会降低晶体结构稳定性, 导致电池倍率和循环性能较差, 这使得锰氧化物在储能领域的发展受到阻碍。

收稿日期: 2023-06-30。 修订日期: 2023-08-03。

基金项目: 国家重点研究计划(2019YFA0705600); 国家自然科学基金(21875121)。

第一作者: 杜玲玉(1991—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 牛志强(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-06-30. Revised date: 2023-08-03.

First author: DU Lingyu (1991—), female, Lecturer.

E-mail: dullychem@nankai.edu.cn

Correspondent author: NIU Zhiqiang (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zqniu@nankai.edu.cn

近年来,许多工作致力于解决上述问题,并取得了重要进展。然而,锰氧化物的反应机制比较复杂,在水系二次电池中的应用缺乏系统性概述。在本文中,阐述了锰氧化物的晶体结构和性质,基于电解液酸度梳理了其在(弱)酸性和碱性条件下的反

应机制,简要总结了其在水系碱金属离子电池、高价金属离子电池、非金属离子电池体系中的研究进展(图 1),并提出未来发展高性能锰氧化物正极面临的问题与挑战。这将有助于推动锰氧化物在水系可充电电池中的发展与应用。

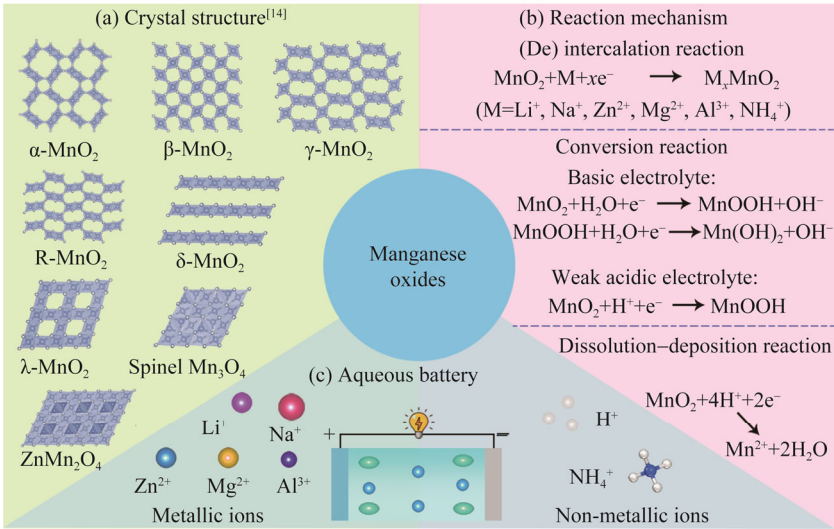


图 1 锰氧化物在水系电池中的研究概述
Fig. 1 Outline of manganese oxides in aqueous batteries

1 锰氧化物的晶体结构

锰氧化物因其锰元素价态丰富而呈现多种化学态,包括 MnO、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnO₂ 等^[13–14],其中 MnO₂ 的晶体结构形式多样,如 α-MnO₂、

β-MnO₂、γ-MnO₂、R-MnO₂、δ-MnO₂、λ-MnO₂、ε-MnO₂ 以及 Todorokite-MnO₂。MnO₂ 的晶体结构框架是由共顶点和共边的 MnO₆ 八面体单元连接而成,根据 MnO₆ 单元之间的连接方式可分为一维隧道、二维层状以及三维尖晶石结构(表 1)。

表 1 锰氧化物的晶体结构及特点

Table 1 Crystal structures and characteristics of manganese oxides

Crystal structure	Type	Structure size	Characteristic
Tunneled structure	α-MnO ₂	(2×2) tunnel	Large tunnel size to accommodate guest ions
	β-MnO ₂	(1×1) tunnel	High thermodynamic stability, narrow tunneled structure, inferior ion diffusion
	γ-MnO ₂	(1×1) and (1×2) tunnels	Cathode material of alkaline Zn-MnO ₂ batteries, easy transition from tunnel to spinel structure during electrochemical reaction
	ε-MnO ₂	Similar structure with γ-MnO ₂ , irregular tunneled shape	A metastable phase with many twin defects, prepared by electro-deposition method
	Todorokite-MnO ₂	(3×3) tunnel	Large tunnel size, superior ion storage performance, poor structure stability
Layered structure	δ-MnO ₂	Interlayer space with 0.70 nm	Large interlayer space, facilitated ion storage and diffusion, poor structure stability
Spinel structure	λ-MnO ₂	Three-dimensional tunneled structure	Abundant ion transport pathways, Mn ³⁺ Jahn-Teller distortion, poor structure stability

1.1 隧道结构

α-MnO₂、β-MnO₂、γ-MnO₂、R-MnO₂ 和 Todorokite-MnO₂ 均呈现隧道结构形式,但其结构

尺寸存在很大差异。α-MnO₂ 具有(2×2)隧道结构,隧道尺寸较大,约为(0.46 nm×0.46 nm),具有足够的空间容纳外来离子。与 α-MnO₂ 相比,β-MnO₂

的隧道结构为(1×1)型, 尺寸较小, 约为(0.23 nm×0.23 nm), 这在一定程度上会影响较大尺寸的离子传输, 从而导致缓慢的电化学反应动力学。通过离子掺杂或引入氧缺陷能够调控隧道尺寸, 有利于增强 β - MnO_2 的离子存储能力。 γ - MnO_2 结构由(1×1)和(1×2) 2 种隧道交替形成, 尺寸介于 α - MnO_2 和 β - MnO_2 之间, 常作为碱性 Zn-MnO_2 电池体系的正极活性材料。然而, γ - MnO_2 在电化学反应过程中发生由隧道结构向尖晶石结构的转变, 从而导致电池容量出现衰减。 ϵ - MnO_2 与 γ - MnO_2 的结构类似, 不同的是 ϵ - MnO_2 存在很多孪晶缺陷, 是一种亚稳态相, 通常存在于电沉积法制备的锰氧化物中。 R-MnO_2 具有(1×2)隧道结构, 尺寸为(0.23 nm×0.46 nm)。与前面几种 MnO_2 结构相比, Todorokite-MnO_2 的隧道尺寸最大, 为(3×3)隧道结构, 约为(0.70 nm×0.70 nm), 这有利于离子的存储与扩散。然而, 由于其隧道尺寸较大, 晶体结构不稳定, 使得电池稳定性降低。通过在隧道中引入金属离子和水分子能够提高其结构稳定性, 但是这会降低锰元素的价态, 致使电池存储容量受限。

1.2 层状结构

与隧道结构的 MnO_2 不同, δ - MnO_2 呈现典型的层状结构, 具有较大的层间距, 约为 0.70 nm, 更适合作为离子存储的主体材料。然而, 在电化学反应过程中, 随着离子反复嵌入/脱出, δ - MnO_2 晶体结构发生畸变以及变得无序, 导致电池循环稳定性变差。采用阳离子或分子预嵌入策略能够减少离子脱嵌反应过程的体积变化, 从而提高 δ - MnO_2 结构稳定性。此外, 在循环过程中, δ - MnO_2 会由层状结构转变成尖晶石结构, 由于该结构转变的不可逆性以及尖晶石结构的非活性特征, 电池比容量衰减较为严重。

1.3 尖晶石结构

λ - MnO_2 具有典型的尖晶石结构, 它由四面体和八面体连接起来的三维隧道构成, Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 分别占据四面体中心和八面体中心。除了 λ - MnO_2 之外, Mn_3O_4 、 LiMn_2O_4 和 ZnMn_2O_4 等也具有尖晶石结构。三维隧道结构可以为电子转移和离子扩散提供更多的传输路径, 有利于提高电化学反应过程中的电荷传输效率。然而, 需要注意的是, 尖晶石结构中 Mn^{3+} 离子易发生 Jahn-Teller 畸变, 导致电池循环稳定性较差。此外, 在电化学反应过程中, Mn^{3+} 容易发生歧化反应生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , 而 Mn^{2+} 会溶解于电解液中, 从而导致活性材料损失。

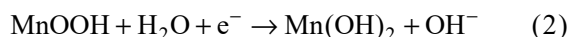
综上所述, 锰氧化物具有丰富的晶体结构, 表现出独特的物理化学性质。然而, 锰氧化物也存在结构稳定性差和 Jahn-Teller 效应等问题, 导致其电化学稳定性较差。因此, 需要进一步发展有效的改进策略, 提升锰氧化物在电化学反应过程中的稳定性。

2 锰氧化物的反应机制

储能器件的性能依赖于电极材料的电化学反应过程。与其他电极材料相比, 水系电池中锰氧化物的反应机制较为复杂, 特别是在水系锌离子电池中, 随着电解液酸度变化, 锰氧化物呈现不同的电化学反应, 主要包括离子嵌入-脱出、转化以及溶解-沉积, 本节将基于碱性和(弱)酸性电解液对此进行介绍。

2.1 碱性电解液条件

锰氧化物最早应用于碱性 Zn-MnO_2 一次电池, 因其存储能量多、电压平台高以及生产成本低而被广泛应用于便携式电子设备。 Zn-MnO_2 一次电池主要发生转化反应, 如式(1)和式(2)所示^[15]:



随着放电过程进行, 质子嵌入 MnO_2 使其转变成 MnOOH , 然后 MnOOH 进一步被还原成 Mn(OH)_2 , 并且伴随着 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 和 ZnMn_2O_4 等副产物的生成, 如图 2a 所示^[16]。在 MnOOH 中, Mn^{3+} 容易发生歧化反应生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 。在碱性电解液中, Mn^{2+} 与 OH^- 配位形成络合离子溶解在电解液中, 导致电池容量损失。此外, 由于副反应的不可逆性, 充电后的电池容量和 Coulomb 效率均较低。通过降低放电深度(约 5%~10%), 不可逆副反应得到抑制, 碱性 Zn-MnO_2 电池循环性能有所改善。但是, 电池能量密度受到严重削减, 限制了其实际应用。为了提高 MnO_2 正极反应的可逆性, Manickam 等^[17]将 LiOH 电解液用于 Zn-MnO_2 电池体系。不同于 KOH 电解液, 在放电过程中, Li^+ 嵌入 MnO_2 晶格中形成 Li_xMnO_2 , 并且没有检测到因质子嵌入形成的 MnOOH 以及 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 物相。随后, 在充电过程中, Li^+ 可逆地从 MnO_2 晶格中脱出。因此, LiOH 电解液的使用有效避免了不可逆反应的发生, Zn-MnO_2 电池的循环稳定性得到明显提高。然而, 由于 MnO_2 结构中 Li^+ 嵌入量有限, 电池的比容量较低。为了提升 MnO_2 的存储能力, Hertzberg 等^[16]采用混合的 KOH 和 LiOH 电解液。

在该电解液中, 质子和 Li^+ 共同嵌入 MnO_2 晶格中, 避免了 Mn_3O_4 和 ZnMn_2O_4 等非活性相的生成。尽管通过优化电解液组成能够增强 MnO_2 正极的电化学

性能, 但是碱性电解液对锌负极的腐蚀以及电极表面 ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成, 仍然是限制碱性电池使用寿命的重要因素。

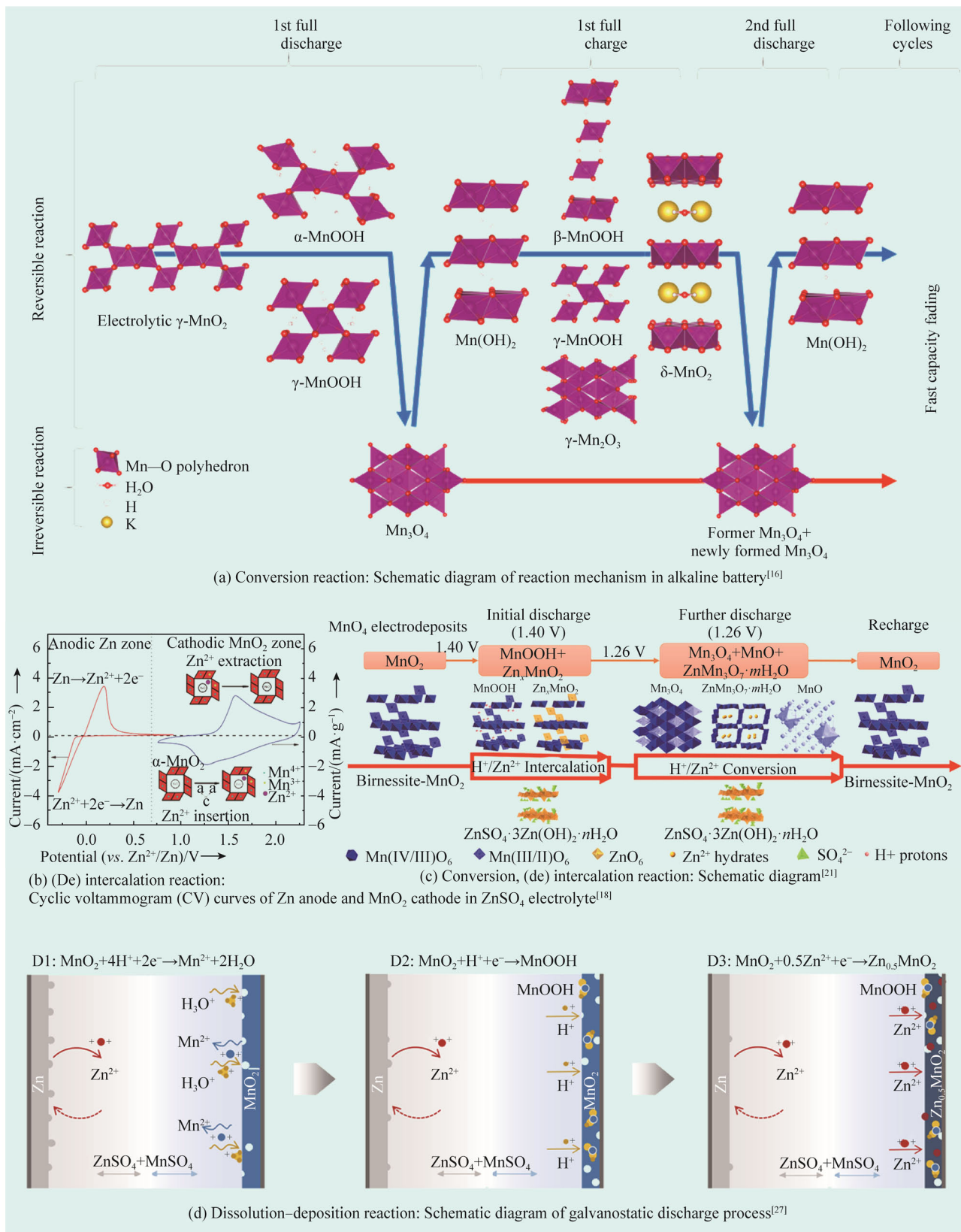
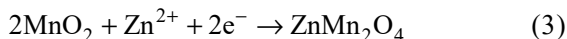


图2 锰氧化物在碱性和酸性电解液中的反应过程

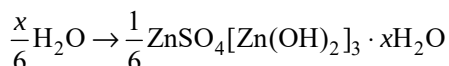
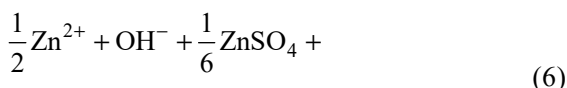
Fig. 2 Reaction processes of manganese oxides in basic and acidic electrolytes

2.2 (弱)酸性电解液条件

与碱性电解液不同, MnO_2 在酸性条件下的反应机制更加复杂。在弱酸性电解液条件下, 如 2 mol/L ZnSO_4 电解液, MnO_2 展现出离子嵌入-脱出的电化学反应过程[式(3)]^[18]。



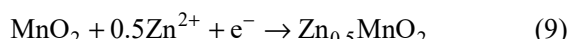
如图 2b 所示, 在放电过程中, Zn^{2+} 嵌入到 MnO_2 中形成 ZnMn_2O_4 , 然后在充电过程中 Zn^{2+} 可逆脱出, 如此循环往复。在之后的研究报道中, Pan 等^[19]观察到 MnO_2 的前 2 次放电曲线表现不一致, 第 2 次放电比容量更高, 而且充放电反应之间的电位差很大, 这在离子嵌入型反应中比较少见。经过 X 射线衍射(XRD)表征得到首次放电产物为 MnOOH , 没有 ZnMn_2O_4 等物相, 并且高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片中显示的晶面间距(0.33 nm 和 0.26 nm)与单斜相 MnOOH 的(210)和(020)晶面相互对应, 这些结果表明 MnO_2 经过放电过程转化为 MnOOH , 而没有发生离子嵌入反应。具体而言, MnO_2 接受 H^+ 形成 MnOOH , 为了保持电解液体系中的电荷平衡, OH^- 与 ZnSO_4 、 H_2O 反应形成 $\text{ZnSO}_4[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 如式(4)~式(6)所示。



Sun 和 Li 等^[20-21]研究发现 Zn-MnO_2 电池的放电产物为 MnOOH 和 ZnMn_2O_4 , 进而提出了基于 H^+ 和 Zn^{2+} 共嵌入的反应机制(图 2c)。相比于 ZnSO_4 电解液中存在复杂的电化学反应过程, 在 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等电解液体系中, MnO_2 则主要发生离子嵌入-脱出反应, 形成 LiMn_2O_4 、 Na_xMnO_2 、 Mg_xMnO_2 以及 $(\text{NH}_4)_x\text{MnO}_2$ 等^[22-25]。

当电解液酸度增加时, 如在 1 mol/L MnSO_4 +0.05 mol/L H_2SO_4 电解液中, Chen 等^[26]提出基于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 溶解-沉积的反应机制。与上述离子嵌入-脱出或转化反应相比, 该溶解-沉积反应发生 2 电子转移, 可提供约 616 mA·h/g 的比容量, 而且具有较高的氧化还原电位[约 1.23 V vs. 标准氢电极(SHE)]。采用有限元方法模拟充放电过程 Mn^{2+} 浓度变化可以发现, 充电过程中 Mn^{2+} 浓度

逐渐降低, 而放电过程则呈现增加趋势, 证明在酸性电解液条件下 MnO_2 发生溶解-沉积反应。Chao 等^[27]将 Zn-MnO_2 电池进一步放电至 0.8 V, 通过 XRD 和 X 射线光电子能谱(XPS)检测到 MnOOH 、 ZnMn_2O_4 和 Zn_xMnO_2 等产物, 表明 MnO_2 发生 H^+ 和 Zn^{2+} 共嵌入反应, 如式(7)~式(9)所示(图 2d)。



需要注意的是, 当电解液中不含 H_2SO_4 时, 电池循环 20 次后, 电解液的 pH 值由初始 4.60 降低到 2.30, 从充放电曲线可以看出 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 反应贡献的容量逐渐增加, 表明随着电解液酸度增加, $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 反应动力学得到改善。然而, 电解液酸度过高则会引起严重的析氢反应, 以及电极材料和集流体腐蚀, 降低了储能系统的耐久性和安全性。此外, MnO_2 在放电过程中还存在溶解不完全的问题, 这导致电池可逆性下降以及循环性能衰退。研究表明通过在电解液中添加氧化还原媒介(如 I^-/I_3^- 或 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)或催化剂(如 Ni^{2+})能够增强 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 反应的可逆性^[28-30], 从而提升电池稳定性。相比于上述酸性电解液体系, 在 2 mol/L $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 电解液中, MnO_2 则发生 Al^{3+} 嵌入-脱出反应, 形成 Al_xMnO_2 ^[31]。

综上所述, 锰氧化物在(弱)酸性或碱性电解液体系中展现出不同的电化学反应机制, 这为电池体系设计提供丰富的思路。然而, 在充放电过程中锰氧化物也存在不可逆副反应以及结构畸变等问题, 使其发展受到阻碍。因此, 需要深入探究反应机理并开发有效的应对策略, 从而提升锰氧化物的电化学性能。

3 锰氧化物在水系电池中的应用

锰氧化物因其晶体结构类型多样、氧化还原电位高、理论比容量高、制备成本低等优势, 在能源存储领域的应用较为广泛, 本节将从水系碱金属离子、多价金属离子以及非金属离子电池体系进行简要阐述。

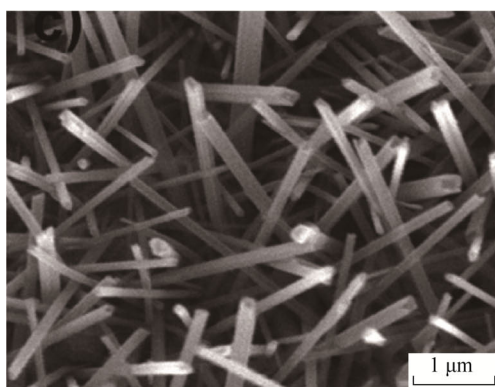
3.1 水系碱金属离子电池

3.1.1 水系锂离子电池 MnO_2 及其富锂化合物 LiMn_2O_4 常用于水系锂离子电池正极(表 2), 在

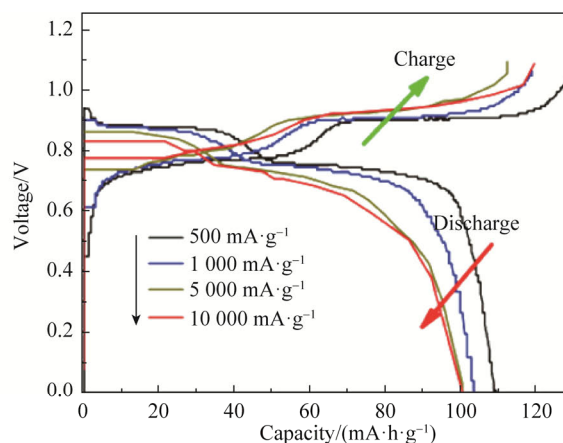
放电过程中, Li^+ 嵌入到锰氧化物正极, 充电时 Li^+ 脱出, 如此循环往复实现能量存储与释放。在饱和 LiCl 电解液 (13 mol/L) 中, Deutscher 等^[32] 使用 MnO_2 作为活性材料, 在初始充放电过程容量发生迅速衰减, 在循环 25 次以后趋于稳定, 最终可实现 60 次 Li^+ 可逆嵌入/脱出反应。研究表明, 在 MnO_2 中添加适量 TiS_2 ^[33]、 CeO_2 ^[34]、 TiB_2 ^[35]、 Bi_2O_3 ^[36]、碱土金属 (BaO 、 CaO 或 MgO)^[37] 等可以有效抑制副反应、稳定晶体结构, 促进 Li^+ 嵌入, 提高电池放电容量和循环稳定性。

Li 等^[38] 将 LiMn_2O_4 正极材料与 VO_2 负极材料匹配得到水系锂离子电池, 在 5 mol/L LiNO_3 电解液中, 可实现 1.5 V 的输出电压和 10 mA·h 存储容量, 电池能量密度达到 75 W·h/kg, 超越商业化的铅酸和镍铬电池体系。但是, 当放电电压过低时, Li^+ 嵌入量将会增加, 这使得其中低价态 Mn^{3+} 含量增加, 导致 LiMn_2O_4 晶体结构发生畸变, 电池循环

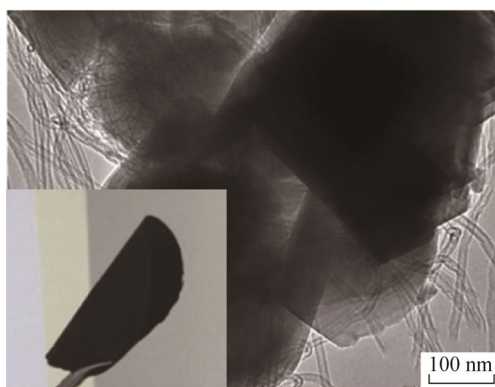
稳定性降低。一维纳米结构、三维有序多孔结构的设计能够缩短离子扩散路径, 促进 Li^+ 快速嵌入/脱出, 并且纳米结构能够缓解反应过程中产生的结构应力与形变, 有利于增强电池电化学性能。例如, Tang 等^[22] 采用牺牲多壁碳纳米管模板的方法制备得到一维 LiMn_2O_4 纳米管 (图 3a), 在 0.5 mol/L Li_2SO_4 电解液中, 当电流密度为 0.5 A/g 时, LiMn_2O_4 的比容量为 110 mA·h/g, 当电流密度增加至 10 A/g 时, 仍能达到 99 mA·h/g (约为初始容量的 90%, 图 3b), 而且在 0.5 A/g 循环 1 200 次后比容量几乎没有衰减, 展现出优异的倍率和循环性能。除了优化材料结构以外, 通过引入金属离子取代部分 Mn^{3+} 形成 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M 表示 Al、Ni、Cr 等)^[39–41], 这能够降低晶体结构中 Mn^{3+} 浓度, 从而抑制 Jahn–Teller 效应, 起到稳定结构的作用。例如, 在 0.5 mol/L Li_2SO_4 电解液中, $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 在 1.5 A/g 电流密度下循环 800 次后



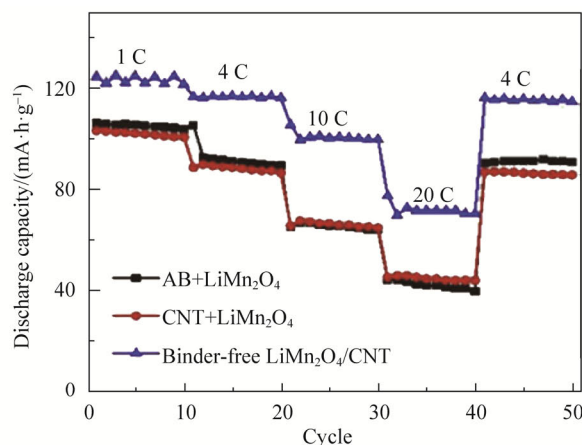
(a) SEM image of LiMn_2O_4 nanotubes^[22]



(b) Charge–discharge curves^[22]



(c) TEM image (inset shows the optical image) of binder-free $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ ^[45]



(d) Rate performance^[45]

AB is acetylene black; CNT is carbon nanotubes.

图3 锰氧化物的形貌表征及其水系锂离子电池电化学性能

Fig. 3 Morphology characterization and electrochemical performance of manganese oxides in aqueous lithium-ion batteries

容量保持率达到 91.1%, 远高于原始 LiMn_2O_4 的 37.8%^[40], 电池循环稳定性显著增强。除上述策略以外, LiMn_2O_4 与碳材料(如碳纳米管、石墨烯)的复合物设计也是解决上述问题的有效方法^[42-45]。碳材料所具有的高导电性以及大比表面积等优点能够改善电子传导, 为离子扩散提供通道, 降低电荷转移阻抗, 同时抑制 Mn^{2+} 溶解, 缓解 Jahn-Teller 畸变效应。以碳纳米管作为结构单元组装的自支撑 LiMn_2O_4 复合电极在 0.12 A/g (1 C) 电流密度下比容量为 120 mA·h/g, 在 0.48 A/g 循环 300 次后容量保持率为 76.7% (图 3c~图 3d)^[45]。由上述介绍可知, LiMn_2O_4 在水系锂离子电池正极研究中取得了重要进展。为了充分发挥 LiMn_2O_4 正极材料的优势, 近年来研究者们通过设计具有高电化学稳定性的电解液使其与较低电位的 Mo_6S_8 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 NbO_2 等负极材料相匹配, 以此构建的水系锂离子电池能量密度得到大幅提升^[46-50]。

3.1.2 水系钠离子电池 相比于锂离子电池, 钠离子电池因钠元素储量丰富而更凸显出发展优势。 MnO_2 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 以及其他含钠化合物常用作水系钠离子电池正极材料(表 2), 通常基于 Na^+ 嵌入-脱出反应进行能量存储与释放。然而, Na^+ 的水合离子半径较大, 导致电化学反应过程中的扩散动力学较为缓慢。此外, 随着 Na^+ 嵌入, 锰元素的价态降低, 进而引发 Jahn-Teller 畸变, 使得锰氧化物的结构稳定性变差。尽管如此, 有研究发现 Jahn-Teller 畸变能够促进 Na^+ 传输, 有利于提升锰氧化物的比容量和电压^[51]。

Liu 等^[23]采用简便高效的拓扑化学反应制备得到 K^+ 预嵌入的层状 $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$, 并且呈现微米花状的分级结构特征。在 1 mol/L Na_2SO_4 电解液中, $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$ 在 0.2 A/g 电流密度下首次放电比容量为 64.7 mA·h/g (图 4a 和图 4b), 循环 100 次后比容量保留率为 85%, 表现出稳定的循环性能。此外, Lu 等^[52]通过常压水热法合成了 Na^+ 和 K^+ 共同嵌入的无定形 MnO_2 , 材料表面活性位点和缺陷浓度增加, 这有利于促进钠离子扩散, 增强电池电化学性能。尽管通过碱金属离子预嵌入能够改善 MnO_2 的结构稳定性, 但是它们不具有氧化还原活性, 不利于电池能量密度的提高。为此, Shan 等^[53]采用湿化学法在 MnO_6 八面体结构单元中引入具有氧化还原活性的 Ni 组分, 得到 $[\text{MnO}_6]$ 和 $[\text{NiO}_6]$ 共存的层状 (Ni) MnO_2 。该材料中 Ni 和 Mn 组分均具有氧化还原

活性, 而且 $[\text{NiO}_6]$ 结构单元的引入有利于提高钠离子电容储存性能, 在 2 000 次循环过程中比容量保持约 60 mA·h/g, 性能没有发生明显衰退。另外, 他们采用简单溶液合成-退火处理的方法合成层状 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与尖晶石 $\text{Co}_{1.21}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.72}$ 共存的双相 Co—Mn—O 复合物^[54], 其中尖晶石相的阳离子无序化为钠离子提供平滑的迁移路径, 而层状结构的大层间距能够增强钠离子存储能力和促进快速的氧化还原反应, 这些优点使其在充放电过程具有低的极化电位。在 2 A/g 电流密度下循环 5 000 次后, Co—Mn—O 复合物的比容量为 81 mA·h/g, 在 10 A/g 电流密度下仍然有 57 mA·h/g, 展现出优异的循环和倍率性能。

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 具有双隧道结构, 其中一种隧道呈 S 形, 钠离子为半填充状态, 而另一种隧道呈五边形, 由钠离子完全填充。位于 S 形隧道中的钠离子能进行可逆脱嵌, 可提供约 50 mA·h/g 的比容量^[55]。为提高 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的电化学性能, Chua 等^[56]通过溶胶凝胶法和高温退火处理的方法合成平板状的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 在 0.1 A/g 电流密度下初始放电比容量为 77.2 mA·h/g, 在 0.5 A/g 电流密度下循环 1 000 次后比容量保留约 35 mA·h/g。除了调控材料形貌, Wang 等^[57]采用固相反应法制备得到 Ti 掺杂的 $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$ 材料(与 $\text{Na}_{0.44}[\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}]\text{O}_2$ 具有相同结构)(图 4c), Ti 掺杂不仅能稳定隧道结构, 还能提升钠离子嵌入量, 在 1 mol/L Na_2SO_4 电解液中, $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$ 在 0.23 A/g (2 C) 电流密度下比容量达到 76 mA·h/g, 循环 300 次后容量保留率为 89% (图 4d), 电化学性能得到明显改善。此外, 研究表明多元素共掺杂(如 Li、Zn)能够有效抑制 Mn^{3+} 发生 Jahn-Teller 畸变^[58], 提升电极材料结构稳定性, 增强电池循环性能。

除了隧道结构的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 层状结构的含钠锰氧化物在水系钠离子电池中也得到应用。例如, Shan 等^[59]通过固相反应法合成了富钠且呈无序结构的 $\text{Na}_{0.27}\text{MnO}_2$, 在高电位充电过程中, 水分子和钠离子共同脱出使得 MnO_2 层间的距离收缩, 从而提高层状结构的稳定性, 使其在 0.2 A/g 电流密度下经过 5 000 次循环后比容量仍能保留 83 mA·h/g。此外, 通过调控含钠锰氧化物形貌(如纳米线状 $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ ^[60]、棒状 $\text{Na}_{0.95}\text{MnO}_2$ ^[61] 以及三维结构 $\text{Na}_{0.21}\text{MnO}_2$ ^[62] 等)也可以改善水系钠离子电池性能。

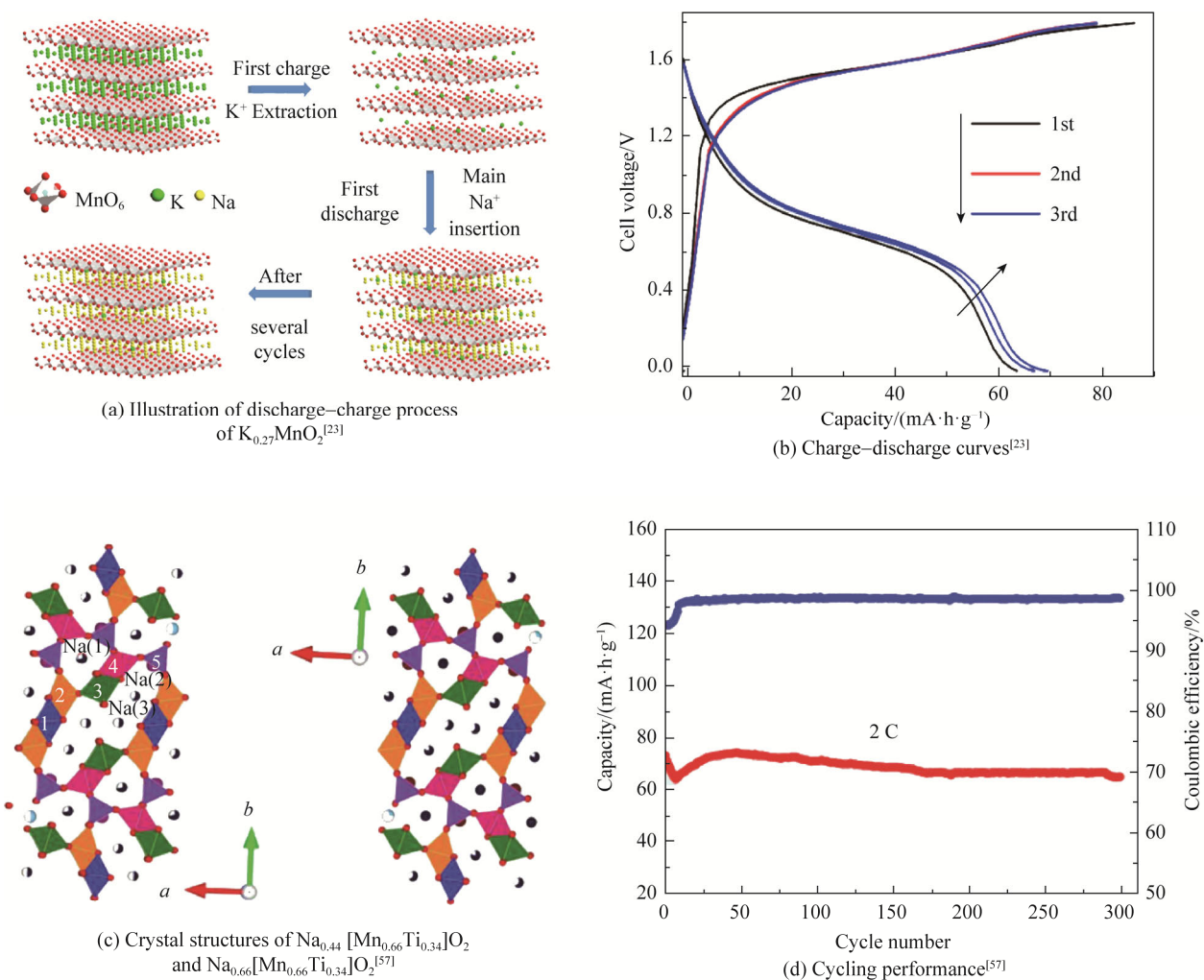


图4 锰氧化物的结构及其水系钠离子电池电化学性能

Fig. 4 Structure and electrochemical performance of manganese oxides in aqueous sodium-ion batteries

表2 水系碱金属离子电池中锰氧化物的电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of manganese oxides in aqueous alkali metal-ion batteries

Cathode	Electrolyte	Cycling performance			Rate performance		Reference
		Capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Current density/ ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cycle	Capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Current density/($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	
LiMn_2O_4 nanotubes	0.5 mol/L Li_2SO_4	120.0	0.50	1 200	99.0	10.00	[22]
$\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	0.5 mol/L Li_2SO_4	64.7	1.50	800	60.0	5.00	[40]
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$	2 mol/L Li_2SO_4 +1 mol/L ZnSO_4	92.0	0.48	300	92.0	2.40	[45]
LiMn_2O_4	21 mol/L LiTFSI	48.0	0.54	1 000			[46]
LiMn_2O_4	3.6 mol/L LiTFSI/sulfolane- H_2O (8:8 with molar ratio)	76.0	0.50	1 000			[49]
LiMn_2O_4	9.5 mol/L LiTFSI-TMP- H_2O	53.0	0.50	1 000			[50]
$\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$	1 mol/L Na_2SO_4	68.5	0.20	100	35.6	0.60	[23]
$\text{Na}_{0.28}\text{K}_{0.11}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_{1.42}$	1 mol/L Na_2SO_4	41.3	1.00	1 000	10.6	20.00	[52]
(Ni) MnO_2 birnessite	0.1 mol/L Na_2SO_4	60.0	0.20	2 000	13.0	2.00	[53]
Biphase cobalt-manganese oxide	1 mol/L Na_2SO_4	81.0	2.00	5 000	57.0	10.00	[54]
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ plates	1 mol/L Na_2SO_4	35.0	0.50	1 000	55.0	0.50	[56]
$\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$	1 mol/L Na_2SO_4	65.0	0.24	300	54.0	1.18	[57]
$\text{Na}_{0.27}\text{MnO}_2$	0.1 mol/L Na_2SO_4	83.0	0.20	5 000	24.0	10.00	[59]

3.2 水系多价金属离子电池

3.2.1 水系锌离子电池 金属锌具有氧化还原电位适当(-0.76 V vs. SHE)、理论比容量高($820\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、在水中稳定性优异以及成本低等优点, 赋予水系锌离子电池巨大的发展潜力。在水系锌离子电池中, 锰氧化物是常用的正极材料^[63-67] (表 3), 其储能机制主要是基于 Zn^{2+} 的嵌入-脱出反应。需要注意的是, 由于电解液多呈弱酸性, 体积较小的 H^+ 也会嵌入锰氧化物中, 这种共嵌入有利于提高锰氧化物的存储能力。然而, 在电化学反应过程中, 锰氧化物面临不可逆结构转变、锰溶解、Jahn-Teller 畸变等问题, 导致较差的电池循环性能。调控锰氧化物结构是改善电池电化学性能的常用手段, 近年来已得到广泛研究。Xu 等^[18]采用隧道型 $\alpha\text{-MnO}_2$ 作为正极、金属锌作为负级组装得到水系锌离子电池, 在 0.15 A/g 电流密度下电池初始放电比容量为 $210\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 当电流密度增加至 38 A/g 时, 放电比容量仍有 $68\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 1.8 A/g 循环 100 次后容量保留率为 75%。相比于隧道型结构, 层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有较大的层间距, 能够存储更多的锌离子, 在 1 mol/L ZnSO_4 电解液中, 0.1 A/g 电流密度下可提供 $269\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 比容量^[68]。但是, 随着大量水合阳离子的嵌入, MnO_2 的层状结构在充放电过程中会发生坍塌, 这导致循环过程出现容量衰减。层间预嵌入阳离子或分子被证明是一种有效提升结构稳定性的策略^[69-74]。例如, Wang 等^[69]在 MnO_2 层间预先嵌入 Na^+ 和晶格水, 并以此作为正极材料, 在 6.16 A/g 电流密度下循环 10 000 次容量保留率高达 98%。Jing 等^[75]通过一步水热法将 K^+ 和 Mg^{2+} 嵌入 MnO_2 层间, 双离子预嵌入保证了 Zn^{2+} 的快速扩散和优异的结构稳定性, 在 0.1 A/g 电流密度下可提供 $400\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高可逆容量和出色的循环稳定性(在 0.5 A/g 循环 1 000 次后容量保持率为 94%)。此外, Huang 等^[70]采用界面反应法在 MnO_2 层间引入聚苯胺(图 5a), 这不仅能增强层状结构稳定性, 还可以促进电荷存储。所制备的聚苯胺插层 MnO_2 复合材料在 0.2 A/g 电流密度下呈现约 $280\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 比容量(图 5b), 实现了 90% 的活性材料利用率。当在 2 A/g 电流密度下进行循环测试时, 复合材料在 5 000 次后表现出 $125\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的稳定放电容量, 展现出优异的循环性能。

除了稳定晶体结构以外, 增强电子传导对提升 MnO_2 正极性能也很重要。Alfaruqi 等^[76]采用一种简单的室温氧化还原法制备得到钒掺杂的

MnO_2 , 由于钒离子掺入 MnO_2 框架中, MnO_2 晶格发生各向异性膨胀, 不仅增加了电化学活性表面积, 而且能够提高电子电导率。与原始材料相比, 钒掺杂的 MnO_2 表现出更高的放电比容量(约 $266\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。另外, 研究结果表明铋掺杂或银掺杂等也能够降低电极的电荷转移电阻^[77], 从而改善锌离子存储性能。除采用金属掺杂策略以外, 与碳纳米管、石墨烯、导电聚合物、MXene 等导电材料进行复合也是改善 MnO_2 电子传导的有效手段^[78-84]。例如, Bi 等^[85]在碳纳米管泡沫上采用原位化学沉积法制备得到自支撑结构的无定形 MnO_2 复合电极, 三维多孔碳纳米管泡沫能够增强电子传导性能, 无定形 MnO_2 结构可以提供更多的活性位点, 二者相结合使电极具有快速的反应动力学, 从而使得组装的水系 Zn-MnO_2 电池展现出优异的倍率性能。之后, 为提升电极循环稳定性, 利用高温条件下金属有机框架材料衍生的策略合成了在碳骨架中均匀分散的 ZnMn_2O_4 量子点 (ZMO QD@C)(图 5c)^[86]。具体而言, 量子点的小尺寸特点可提供更多的反应位点并缩短离子扩散路径, 有助于获得高比容量; 碳框架的多孔结构能够增强电子传输和抑制 Mn^{2+} 溶解, 而且在量子点和碳骨架的界面上能够形成 Mn-O-C 键, 可以有效抑制 Mn^{3+} Jahn-Teller 畸变效应和歧化反应。在 2 mol/L ZnSO_4 电解液中(无 MnSO_4), ZMO QD@C 复合材料在 0.2 A/g 电流密度下循环 300 次后容量没有明显衰减(图 5d)。类似地, Islam 等^[87]通过溶胶凝胶-退火处理的方法制备得到碳包覆的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒复合材料, 碳包覆后能够提高电导率, 同时防止 Mn^{2+} 在电化学反应过程中从活性材料中溶解, 从而增强电极的可循环性和容量保持率。为进一步提升 MnO_2 的电荷存储能力, Zhao 等^[88]在多孔碳上采用电化学聚合和电化学沉积相结合的方法制备得到聚(4,4'-二氨基二苯醚)半包裹的 MnO_2 纳米球(C@PODA/MnO_2)复合材料, PODA 中的 C=N 基团不仅为锌离子提供额外的反应位点, 还可以形成 Mn-N 界面化学键促进离子扩散、防止锰溶解, 从而增强 MnO_2 的氧化还原反应动力学和结构完整性。在 6.8 mg/cm^2 面积活性质量负载下, C@PODA/MnO_2 复合材料展现出 $1.7\text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的面积容量。此外, Yang 等^[89]采用墨水直写 3D 打印技术制备得到由氧化石墨烯和碳纳米管组成的三维骨架结构, 再通过电沉积法将 MnO_2 负载上去得到自支撑复合电极。

得益于独特的三维导电网络结构,当 MnO_2 负载量为 28.4 mg/cm^2 时,复合电极的比容量仍然能够达到 $280 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,对应面积容量可达 $7.95 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 。

缺陷工程(如氧空位、阳离子缺陷)能够改变锰氧化物的表面化学性质,促进离子扩散动力学,有效提升水系锌离子电池性能^[13, 90–94]。Han 等^[67]使用水热法制备得到富含氧缺陷的 $\beta\text{-MnO}_2$,氧缺陷的引入增加了离子吸附位点,并开辟了额外的离子嵌入通道。在 0.05 A/g 电流密度下,富含氧缺陷的 $\beta\text{-MnO}_2$ 放电比容量为 $302 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,在 0.5 A/g 循环 300 次容量保留率达到 94%,性能远高于商业化的 $\beta\text{-MnO}_2$ 。Xiong 等^[95]通过室温共沉淀法制备得到含有氧空位的 MnO_2 ,理论计算表明 Zn^{2+} 在氧空位附近具有适中的吸附 Gibbs 自由能,而且氧空位能够削弱 $\text{Zn}-\text{O}$ 化学键的相互作用使更

多的电子参与电化学反应,这有助于增加电化学反应性表面积和提高可逆容量。该材料在 0.2 A/g 电流密度下的初始比容量为 $345 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环 100 次后容量没有明显衰减,即使在 5 A/g 电流密度下在 2 000 次循环后仍然可以获得 84% 的容量保留率,展现出优异的长循环稳定性。Zhu 等^[96]采用电化学充电的方式诱导 MnO 产生 Mn^{2+} 缺陷,使其转化为高电化学活性的正极材料 $\text{Mn}_{0.61}\text{O}$,阳离子缺陷的存在为 Zn^{2+} 嵌入提供丰富的通道和活性位点。Zhang 等^[97]以含有阳离子缺陷的 $\text{ZnMn}_{1.86}\text{O}_4$ 作为正极,在 $3 \text{ mol/L Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液中, 0.5 A/g 电流密度下 $\text{ZnMn}_{1.86}\text{O}_4$ 能够稳定循环 500 次。此外, Lv 等^[98]利用 K^+ 预嵌入和氧空位的协同效应,有效增强 MnO_2 的结构稳定性,提升其电化学性能。

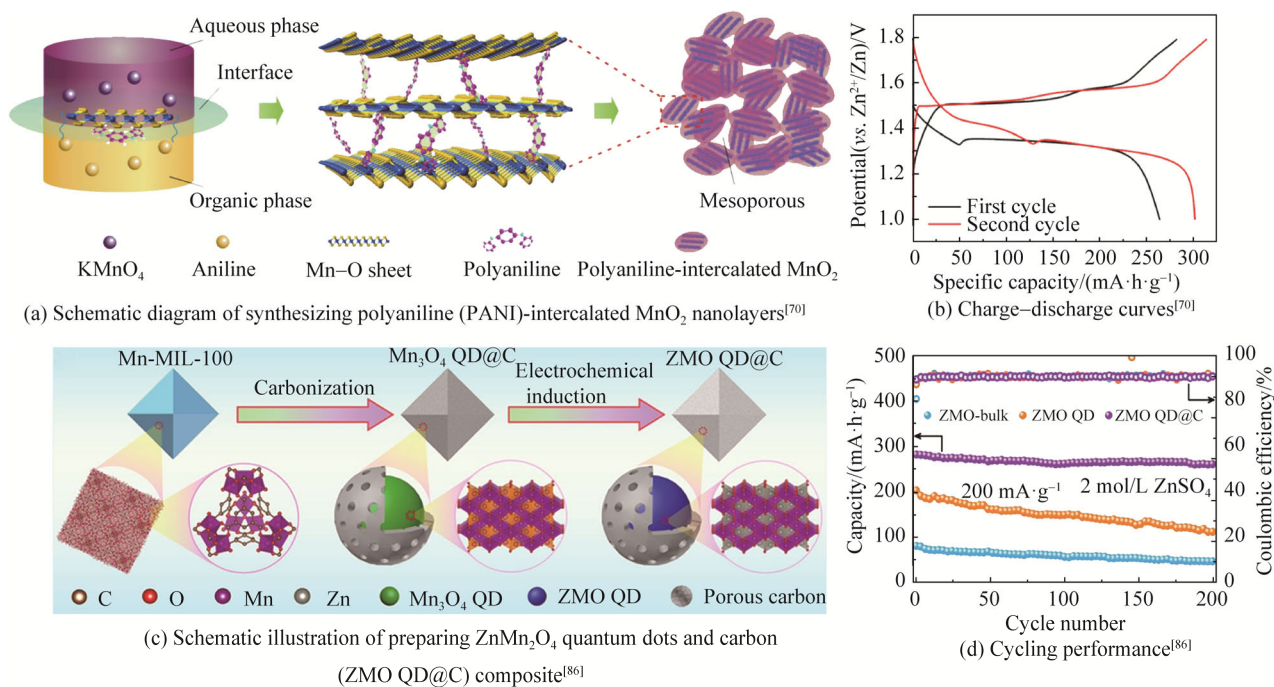


图5 锰氧化物的制备示意图及其水系锌离子电池电化学性能
Fig. 5 Preparation and electrochemical performance of manganese oxides in aqueous zinc-ion batteries

除了结构调控以外,在电解液中添加 MnSO_4 被认为是提升电池循环稳定性的有效方法,它能够维持电解液中锰的溶解平衡,有效抑制活性材料中锰的溶解。例如, Pan 等^[19]在 2 mol/L ZnSO_4 电解液中添加 0.1 mol/L MnSO_4 ,所组装的 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池在 1.54 A/g 电流密度下循环 5 000 次后容量保留率达到 92%。然而,在溶解平衡量以上或以下添加 Mn^{2+} 会引起复杂副反应和异常容量波动等问题,不能很好地解决容量衰减问题^[99],需要通过大量实验反复验证,这对锰氧化物的应用提出了新的

挑战。

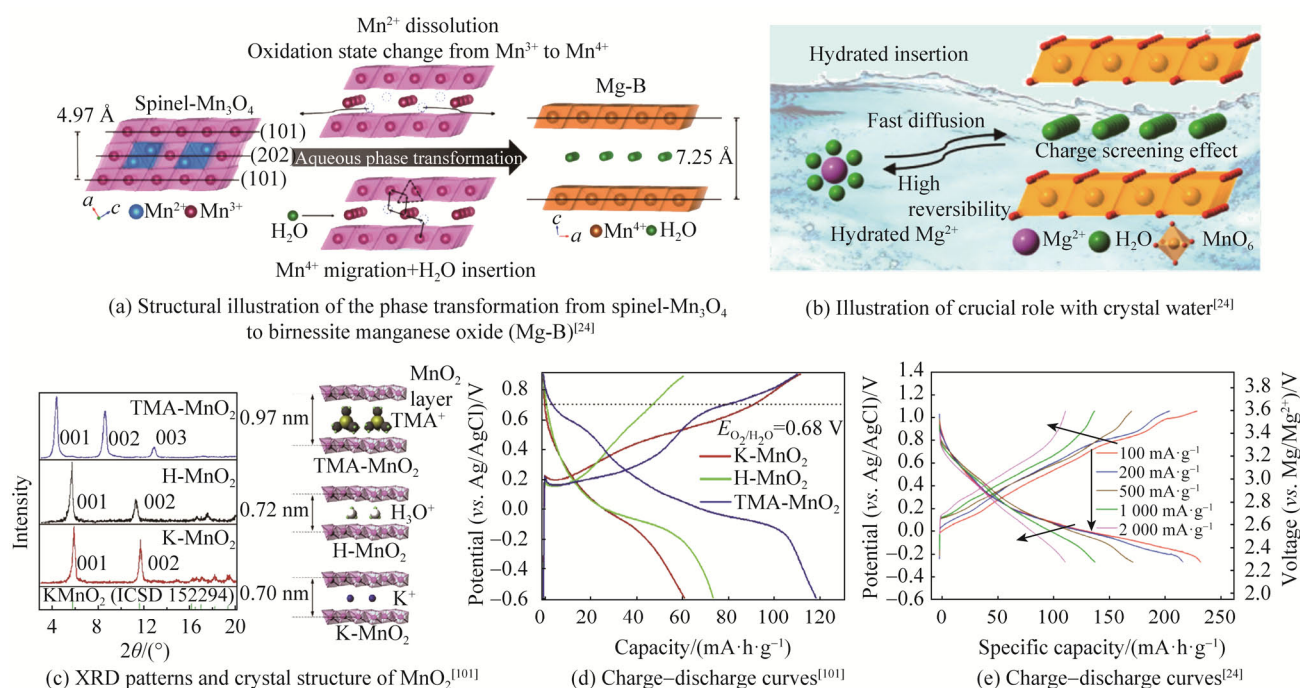
3.2.2 水系镁离子电池 镁离子电池因镁资源丰富、成本低等特点,日益受到关注。然而,由于 Mg^{2+} 电荷密度较高,导致其在固相中的扩散动力学较为缓慢。因此,开发合适的 Mg^{2+} 存储材料至关重要。锰氧化物因其结构种类丰富,主要通过 Mg^{2+} 离子嵌入-脱出反应进行能量存储和释放,在水系镁离子电池体系占据一席之地(表 3)。Yuan 等^[100]通过简单的硫酸刻蚀法将 Li^+ 从 LiMn_2O_4 中去除合成 $\lambda\text{-MnO}_2$,当电流密度为 13.6 A/g 时, $\lambda\text{-MnO}_2$ 的放

电比容量为 $545.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 展现出优异的 Mg^{2+} 存储能力。Nam 等^[24]采用一种非常规的方法将结晶水引入水镁石 MnO_2 的层状结构中, 削弱 Mg^{2+} 与主体材料之间的静电相互作用, 有效增强 Mg^{2+} 在 MnO_2 中的扩散动力学(图 6a 和图 6b)。在 0.1 A/g 电流密度下 MnO_2 的工作电压为 2.8 V (vs. Mg^{2+}/Mg), 可提供比容量约为 $231.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (图 6e), 循环 10 000 次容量保留率达到 62.5%。此外, Wang 等^[101]发现当 MnO_2 层间距由 0.70 nm 增加至 0.97 nm 时(图 6c), 在 0.2 A/g 电流密度下, 其比容量可提升为原来的 2 倍(图 6d), 表明层间距扩大有利于改善 Mg^{2+} 的扩散动力学^[102]。

MgMn_2O_4 是一种典型的水系镁离子电池正极材料, 但是其电导率较低, 导致电池倍率性能较差。为此, Zhang 等^[103]采用溶胶凝胶法制备了不同 Fe/Mn 比例的 $\text{MgFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 在 1 A/g 电流密度下, $\text{MgFe}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_4$ 循环 1 000 次比容量仍然可以保留 $88.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。类似地, 掺杂 Ni 的 MnO_2 也展现出较好的电化学性能^[104–105]。Zhang 等^[106]通过电化学转

化法制备得到 MgMn_2O_4 与多壁碳纳米管的复合物, 碳纳米管的加入不仅提高电导率以降低电极极化, 而且其多孔结构使电极与电解质充分接触, 使得电化学活性位点增加, 进而提升活性物质利用率。在 0.05 A/g 电流密度下, 复合材料的放电比容量为 $322.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 当电流密度增加至 1 A/g 时, 仍然能够达到 $145.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

氧化锰八面体分子筛 (OMS), 如 Mg-OMS-1 ^[107–108]、 Mg-OMS-2 ^[109]、 Mg-OMS-7 ^[110], 具有大的隧道尺寸结构, 是常用的 Mg^{2+} 存储材料。Zhang 等^[110]通过水热法制备得到 Mg-OMS-7 , 在 0.5 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 电解液中, 在 0.1 A/g 电流密度下, Mg-OMS-7 的初始放电比容量为 $100 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 200 次后容量保留率为 94.1%, 展现出优异的循环稳定性。为提升 Mg-OMS 材料的导电性, 他们进一步将 Mg-OMS-2 与石墨烯进行复合^[109]。与纯 Mg-OMS-2 相比, 复合材料的倍率和循环性能得到显著增强, 在 0.1 A/g 电流密度下循环 500 次后容量保留率高达 95.8%。



TMA is tetra methyl ammonium.

图 6 锰氧化物的结构表征及其水系镁离子电池电化学性能

Fig. 6 Structural characterization, and electrochemical performance of manganese oxides in aqueous magnesium-ion batteries

3.2.3 水系铝离子电池 金属铝具有理论比容量高($2980 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)、地壳中储量丰富、安全性高以及易于获得等特点, 使得水系铝离子电池表现出显著

的优越性。锰氧化物具有丰富多样的晶体结构, 为存储 Al^{3+} 提供可能(表 3)。相比于 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} , Al^{3+} 的电荷密度更高, 与主体存储材料的静电相互作用

更强, 导致缓慢的电化学反应动力学和高的极化电位。此外, 由于 Al^{3+}/Al 的氧化还原电位 (-1.68 V vs. SHE) 低于氢析出的反应电位, 导致电解液的析氢反应难以抑制, 这使得水系铝离子电池面临 Coulomb 效率低和循环性能差的挑战。Joseph 等^[111]通过水热法制备了一种富含 K^+ 的钾锰矿结构 MnO_2 纳米线, K^+ 位于 (2×2) 隧道结构中, 为 Al^{3+} 嵌入提供足够的空间, 在电流密度为 0.02 A/g 时, 电池初始放电容量为 $109 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Wu 等^[31]将尖晶石 Mn_3O_4 通过电化学活化的方式制备得到水分子和 Al^{3+} 共嵌入的层状 $\text{Al}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (图 7a), 并以此作为水系铝离子电池正极活性材料。层间的结晶水能够屏蔽 Al^{3+} 和主体框架之间的静电相互作用, 从而实现可逆的氧化还原反应。因此, 在 $5 \text{ mol/L Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 电解液中, $\text{Al}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电极表现出 1.2 V 的放电平台以及 $467 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高放电比容量(图 7b), 并且循环 50 次后比容量仍然能保留 $250 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。研究发现, 通过

在电解液中预先加入 MnSO_4 来增加 Mn^{2+} 的浓度, 能够促进充电过程中反应平衡向 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 生成的方向移动, 有利于增强电池比容量和稳定性^[112]。当电流密度为 0.1 A/g 时, 电池初始放电可提供 $554 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的比容量, 并且能够循环 65 次。为了进一步提高水系铝离子电池的循环稳定性, Yan 等^[113]将 Al_xMnO_2 正极与 Zn-Al 合金负极进行匹配, 在 0.1 A/g 电流密度下循环 80 次后电池仍然展现出 $460 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的比容量, 明显优于采用纯 Al 负极的电池性能(图 7c 和 7d)。此外, Yang 等^[114]通过高温固相反应和酸处理的方法得到 $\text{Mn}_{0.7}\square_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (式中 $\square$ 表示空位), 掺杂的 Co 原子和 Mn 空位之间的协同作用能够有效抑制循环过程中 Mn^{2+} 的溶解, 同时改善电子传导和 Al^{3+} 扩散动力学。在 0.1 A/g 电流密度下, $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2\text{-Al}$ 电池展现出 $585 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高可逆容量(能量密度为 $685 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$), 在 300 次循环后容量保持率为 78%。

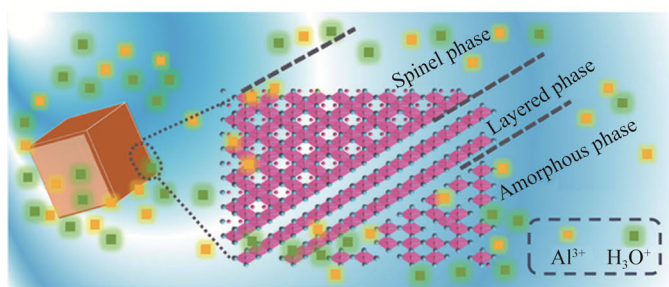
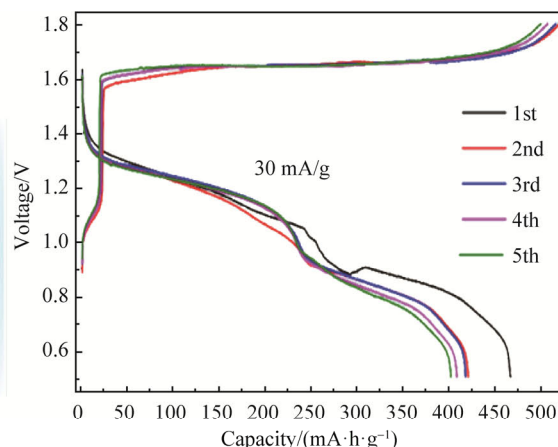
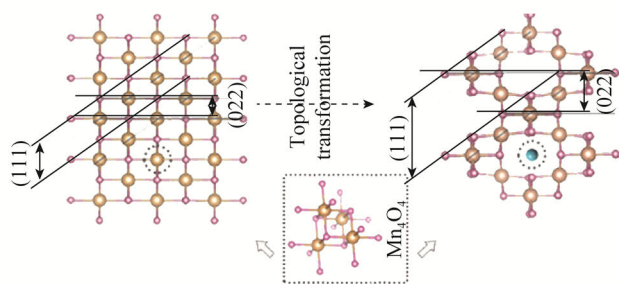
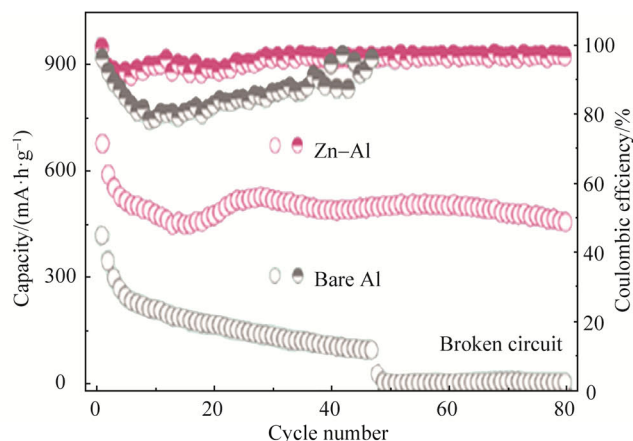
(a) Structural illustration of $\text{Al}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[31](b) Charge-discharge curves^[31](c) Schematic of the crystal structure transformation from MnO to Al_xMnO_2 ^[113](d) Schematic of the crystal structure transformation from MnO to Al_xMnO_2 ^[113]

图 7 锰氧化物的结构表征及其水系铝离子电池电化学性能

Fig. 7 Structural characterization and electrochemical performance of manganese oxides in aqueous aluminum-ion batteries

表 3 水系多价金属离子电池中锰氧化物的电化学性能

Table 3 Electrochemical performance of manganese oxides in aqueous multivalent metal-ion batteries

Cathode	Electrolyte	Cycling performance			Rate performance		Reference
		Capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Cycle	Capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	
Na _{0.46} Mn ₂ O ₄ ·1.4H ₂ O	2 mol/L ZnSO ₄ +0.2 mol/L MnSO ₄	106.5	6.16	10 000	106.0	6.16	[69]
K _{0.16} Mg _{0.06} Mn ₂ O ₄ ·1.4H ₂ O	Aqueous ZnSO ₄ solution	200.0	0.50	1 000	105.0	3.00	[75]
PANI-intercalated MnO ₂	2 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄	280.0	0.20	200	110.0	3.00	[70]
V-doped MnO ₂	1 mol/L ZnSO ₄	131.0	0.66	100	67.0	1.06	[76]
γ-MnO ₂ nanorods/graphene	2 mol/L ZnSO ₄ +0.4 mol/L MnSO ₄		10.00	300	95.8	10.00	[81]
K-V ₂ C@MnO ₂	2 mol/L ZnSO ₄ +0.25 mol/L MnSO ₄	119.2	10.00	10 000	87.7	15.00	[84]
PPy-encapsulated Mn ₂ O ₃ composite	2 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄	178.0	0.40	2 000	75.6	2.00	[83]
Free-standing α-MnO ₂ @CNT foams	2 mol/L ZnSO ₄ +0.2 mol/L MnSO ₄	150.0	10.00	1 000	50.0	30.00	[85]
ZnMn ₂ O ₄ quantum dots@carbon composite	2 mol/L ZnSO ₄	143.9	1.00	1 500	157.7	1.00	[86]
C@PODA/MnO ₂	2 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄	137.0	2.00	2 000	90.0	10.00	[88]
3D-printed MnO ₂	1 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄				120.4	5.00 mA/cm ²	[89]
MnO ₂ /MnHCF	2 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄	180.0	1.00	350	131.0	1.00	[90]
Oxygen deficient Mn ₃ O ₄	2 mol/L ZnSO ₄ +0.2 mol/L MnSO ₄	151.3	3.00	1 000	128.4	3.00	[91]
P-MnO _{2-x} @VMG	2 mol/L ZnSO ₄ +0.2 mol/L H ₂ SO ₄	185.8	2.00	1 000	150.1	10.00	[92]
Oxygen anions deficient ZMn ₂ O ₄ @PEDOT	1 mol/L ZnSO ₄				62.5	1.66	[93]
N-doped ε-MnO ₂	2 mol/L ZnSO ₄ +0.5 mol/L MnSO ₄	102.9	5.00	1 000	50.6	7.00	[94]
Oxygen defect-β-MnO ₂	3 mol/L ZnSO ₄ +0.1 M MnSO ₄	200.0	0.50	300	112.0	1.00	[67]
Oxygen defects-MnO ₂	1 mol/L ZnSO ₄ +0.2 mol/L MnSO ₄	330.0	0.20	100	60.0	30.00	[95]
Mn-defects-MnO ₂	2 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄	116.0	1.00	1 500	105.0	2.00	[96]
ZnMn ₂ O ₄ /carbon composite	3 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	80.0	0.50	500	72.0	2.00	[97]
δ-MnO ₂ with intercalated K ⁺ and oxygen vacancies	2 mol/L ZnSO ₄ +0.1 mol/L MnSO ₄ + 0.1 mol/L K ₂ SO ₄	80.0	1.00	1 500	85.7	1.00	[98]
Birnessite MnO ₂	0.5 mol/L Mg(ClO ₄) ₂	50.0	2.00	10 000	50.0	2.00	[24]
λ-MnO ₂	1 mol/L MgCl ₂	120.0	0.14	500	60.0	6.80	[100]
Tetramethyl ammonium ions-intercalated birnessite MnO ₂	1 mol/L MgSO ₄	63.0	0.46	500	50.3	2.30	[101]
MgFe _{1.33} Mn _{0.67} O ₄	0.5 mol/L MgCl ₂	88.3	1.00	1 000	60.0	2.00	[103]
Ni-doped magnesium manganese oxide	0.5 mol/L Mg(NO ₃) ₂	100.0	0.10	300	55.0	0.50	[104]
MgMn ₂ O ₄ /MWCNTs	0.5 mol/L MgSO ₄	101.0	1.00	2 000	145.8	1.00	[106]
Mg-OMS-7	0.5 mol/L Mg(NO ₃) ₂	97.1	0.10	200	30.0	1.00	[110]
Mg-OMS-2/Graphene	0.5 mol/L Mg(NO ₃) ₂	115.0	0.10	300	50.0	1.00	[109]
Mg-OMS-1	0.5 mol/L MgCl ₂	88.7	0.10	300	26.0	1.00	[107]
Mg _{1.1} Mn ₆ O ₁₂ ·4.5H ₂ O	0.5 mol/L Mg(NO ₃) ₂	93.5	0.10	200	30.0	1.00	[108]
Al _x MnO ₂ ·nH ₂ O	5 mol/L Al(CF ₃ SO ₃) ₃	272.0	0.03	60			[31]
Birnessite MnO ₂	2 mol/L Al(CF ₃ SO ₃) ₃ +0.5 mol/L MnSO ₄	320.0	0.10	65	125.0	0.30	[112]
Al _x MnO ₂	2 mol/L Al(CF ₃ SO ₃) ₃	460.0	0.10	80	100.0	3.00	[113]
Mn _{0.7} Co _{0.2} O ₂	2 mol/L Al(CF ₃ SO ₃) ₃	585.0	0.10	300	185.0	0.50	[114]

PANI is polyaniline; PPy is polypyrrole; PODA is poly 4,4'-oxybisbenzenamine daimio biphenyl ether; MWCTNs is multi-walled carbon nanotubes; OMS is octahedral molecular sieves; P-MnO_{2-x}@VMG: Phosphate ions intercalated manganese dioxide/vertical multilayer graphene (VMG) arrays.

除优化电极材料结构以外, Xu 等^[115]提出通过调节电解液 Al^{3+} 溶剂化结构的策略来提升 Al-MnO_2 电池性能, 采用含有 4.4 mol/L AlCl_3 和 1 mol/L MnCl_2 的饱和盐溶液作为电解液, 鉴于 Al^{3+} 溶剂化结构尺寸大于 MnO_2 的晶格间距, 这可以有效避免 Al^{3+} 嵌入 MnO_2 , 从而提高 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 溶解-沉积反应的可逆性。基于该电解液设计的 Al-MnO_2 电池展现出高的放电电压(约 1.9 V), 并且循环 1 000 次后仍然可提供 493 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量。

3.3 水系非金属离子电池

除了碱金属离子和多价金属离子电池以外, 锰氧化物也常用于水系非金属离子电池体系。 H^+ 因其质量轻、离子半径小、扩散动力学快, 赋予水系氢离子电池无限的发展潜力。Yan 等^[116]在石墨毡基底上采用电沉积法制备得到 MnO_2 @石墨毡复合电极, 进一步与 MoO_3 电极进行匹配, 在 2 mol/L H_2SO_4 +2 mol/L MnSO_4 电解液中, 所组装的电池实现了基于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 溶解-沉积(正极)和水合氢离子嵌入-脱出(负极)的电化学反应过程。在 1 A/g 电流密度下, 该电池能够提供 209.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 比容量, 并且在电流密度增加至 60 A/g 时依然能够释放 103 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 展现出优异的倍率性能。得益于快速的反应动力学过程, 该电池在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下仍然能够保留常温下 81.5% 的比容量。除 MoO_3 以外, MnO_2 还与四甲基苯醌^[117]、咯嗪^[118]等低电位材料进行匹配, 拓展了 MnO_2 在水系氢离子电池体系的应用。

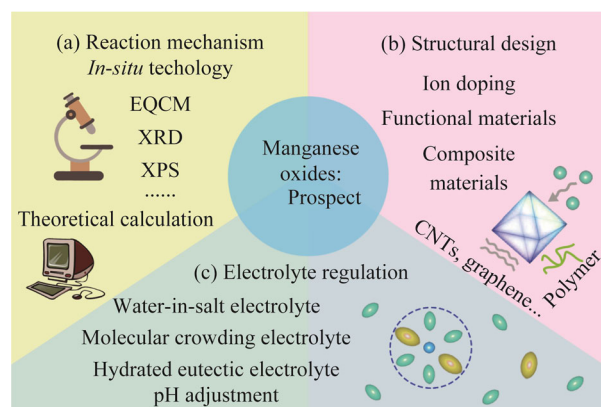
相比于水系氢离子电池, 水系铵离子电池通常使用性质温和的电解液[如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$], 这能够有效避免电极材料和集流体腐蚀, 因而受到研究学者的青睐。Song 等^[119]通过电沉积法制备得到 MnO_x , 在 0.5 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 电解液中, NH_4^+ 能够在 MnO_x 中进行可逆的嵌入/脱出, 其存储电位约为 0.5 V (vs. SHE), 在 0.5 A/g 电流密度下放电比容量为 176 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 当电流密度增加至 10 A/g 时, 仍然具有 66 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 并且在 5 A/g 循环 10 000 次后容量保留率达到 97%, 展现出优异的倍率和循环性能。为进一步改善 MnO_2 的电子传导性能, Lu 等^[120]通过化学还原法制备得到富含氧缺陷的 MnO_{2-x} , 在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下放电比容量为室温时的 50%, 表明氧缺陷工程有助于 MnO_{2-x} 实现快速的反应动力学以及增强 NH_4^+ 存储性能。Wang 等^[25]发现在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 结构中可实现 H^+/NH_4^+ 共嵌入, 这种非金属离子共嵌入反应不仅能增加放电容量,

还能促进可逆的结构演变, 基于 Zn-MnO_2 构建的混合电池体系在 0.5 A/g 电流密度下放电比容量为 365 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 高于嵌入单一 H^+ 或 NH_4^+ 时的容量。此外, 在 4 A/g 电流密度下循环 4 000 次后, 电池仍然保留 115 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 展现出优异稳定性。综上所述, 锰氧化物在铵离子存储研究中取得了重要进展, 它作为一种潜在的铵离子存储材料, 将为构建高性能水系铵离子电池提供材料基础。

4 总结与展望

锰氧化物具有晶体结构丰富、理论比容量高、氧化还原电位高、成本低等优势, 是极具发展前景的电化学储能材料之一。锰氧化物正极的电化学性能与其晶体结构、元素价态等密切相关, 并且在不同的电解液酸度条件下表现出各异反应机制。通过采用纳米结构、异质元素掺杂、缺陷工程以及与其它导电材料复合等方式可以有效调节锰氧化物的电子结构、抑制 Mn^{3+} Jahn-Teller 畸变和歧化反应, 这使得锰氧化物正极的倍率和循环稳定性明显提升。

尽管锰氧化物在水系电池储能体系中取得了重要进展, 然而在基础科学问题研究和实际应用中仍然面临很多挑战(图 8)。首先, 锰氧化物的反应机制比较复杂, 特别是对于水系锌离子电池体系, 同种晶体结构的电化学反应过程也不尽相同, 有必要开展系统且全面的研究形成共识理论。例如, 采用先进的原位表征技术, 利用电化学石英晶体微天平(EQCM)监测电化学反应过程中电荷存储引发的电极质量变化, 结合 XRD、XPS 等表征技术和理论计算明确电化学反应过程和反应产物。其次, 晶体结



EQCM is electrochemical quartz crystal microbalance.

图 8 未来锰氧化物基水系电池的发展方向

Fig. 8 Prospects of manganese oxide-based aqueous batteries in the future

构稳定性差和锰溶解是导致循环过程容量衰减的重要原因, 需要深入理解锰氧化物结构特点以提出精准的材料结构优化策略, 如通过与碳材料以及其他功能性材料复合调节界面相互作用, 或通过阴离子掺杂改变锰元素价态, 抑制 Jahn-Teller 畸变, 提升结构稳定性。与此同时, 开发高浓度(如盐包水)、分子拥挤型、水合共晶型以及有机/无机混合型等电解液体系, 通过降低自由水含量和水分子活性抑制锰溶解, 或调控载流子溶剂化结构促进充放电过程的反应动力学, 发挥多重协同作用实现宽温域条件下优异的电化学性能。此外, 通过调节电解液 pH 值, 充分利用锰氧化物的反应多样性, 发展出兼具高电压、高容量和高倍率的电化学储能器件。最后, 通过电极结构设计和电解液优化提升高面积负载量锰氧化物正极的电化学性能, 进一步发展可控的宏量制备方法, 推动水系二次电池实现大规模产业化应用。

参考文献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(1): 19–29.
- [2] CHAO D L, ZHOU W H, XIE F X, et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(21): eaba4098.
- [3] SHIN J, CHOI J W. Opportunities and reality of aqueous rechargeable batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(28): 2001386.
- [4] ZHANG F L, ZHANG W C, WEXLER D, et al. Recent progress and future advances on aqueous monovalent-ion batteries towards safe and high-power energy storage[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(24): e2107965.
- [5] LI L, ZHANG Q C, HE B, et al. Advanced multifunctional aqueous rechargeable batteries design: From materials and devices to systems[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(5): e2104327.
- [6] FU N, XU Y T, ZHANG S, et al. Electrode materials for aqueous multivalent metal-ion batteries: Current status and future prospect[J]. *J Energy Chem*, 2022, 67: 563–584.
- [7] WAN F, NIU Z Q. Design strategies for vanadium-based aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(46): 16358–16367.
- [8] MATHEW V, SAMBANDAM B, KIM S, et al. Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: A focused view on performance, mechanism, and developments[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(7): 2376–2400.
- [9] GAO Y N, YANG H Y, BAI Y, et al. Mn-based oxides for aqueous rechargeable metal ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(19): 11472–11500.
- [10] JIANG M W, HOU Z D, REN L B, et al. Prussian blue and its analogues for aqueous energy storage: From fundamentals to advanced devices[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 50: 618–640.
- [11] TIE Z W, NIU Z Q. Design strategies for high-performance aqueous Zn/organic batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(48): 21293–21303.
- [12] ZHANG K, HAN X P, HU Z, et al. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(3): 699–728.
- [13] 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.
- [14] SONG M, TAN H A, CHAO D L, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. *Adv Funct Materials*, 2018, 28(41): 1802564.
- [15] KORDESCH K, GSELLMANN J, PERI M, et al. The rechargeability of manganese dioxide in alkaline electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 1981, 26(10): 1495–1504.
- [16] HERTZBERG B J, HUANG A, HSIEH A, et al. Effect of multiple cation electrolyte mixtures on rechargeable Zn-MnO₂ alkaline battery[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(13): 4536–4545.
- [17] MANICKAM M, SINGH P, ISSA T B, et al. Lithium insertion into manganese dioxide electrode in MnO₂/Zn aqueous battery[J]. *J Power Sources*, 2004, 130(1–2): 254–259.
- [18] 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.
- [19] PAN H L, SHAO Y Y, YAN P F, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16039.
- [20] SUN W, WANG F, HOU S, et al. Zn/MnO₂ battery chemistry with H⁺ and Zn²⁺ coinsertion[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(29): 9775–9778.
- [21] LI Y, WANG S Y, SALVADOR J R, et al. Reaction mechanisms for long-life rechargeable Zn/MnO₂ batteries[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(6): 2036–2047.
- [22] TANG W, HOU Y Y, WANG F X, et al. LiMn₂O₄ nanotube as cathode material of second-level charge capability for aqueous rechargeable batteries[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(5): 2036–2040.
- [23] LIU Y, QIAO Y, ZHANG W X, et al. High-performance aqueous sodium-ion batteries with K_{0.27}MnO₂ cathode and their sodium storage mechanism[J]. *Nano Energy*, 2014, 5: 97–104.
- [24] NAM K W, KIM S, LEE S, et al. The high performance of crystal water containing manganese birnessite cathodes for magnesium batteries[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 4071–4079.
- [25] WANG S, YUAN Z S, ZHANG X, et al. Non-metal ion co-insertion chemistry in aqueous Zn/MnO₂ batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(13): 7056–7060.
- [26] CHEN W, LI G D, PEI A, et al. A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(5): 428–435.
- [27] CHAO D L, ZHOU W H, YE C, et al. An electrolytic Zn-MnO₂ battery for high-voltage and scalable energy storage[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(23): 7823–7828.
- [28] LEI J F, YAO Y X, WANG Z Y, et al. Towards high-area-capacity aqueous zinc-manganese batteries: Promoting MnO₂ dissolution by redox mediators[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(8): 4418–4426.
- [29] YE X L, HAN D L, JIANG G Y, et al. Unraveling the deposition/dissolution chemistry of MnO₂ for high-energy aqueous batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(3): 1016–1023.
- [30] 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]. *Adv Mater*, 2020, 32(25): e2001894.
- [31] WU C, GU S C, ZHANG Q H, et al. Electrochemically activated spinel manganese oxide for rechargeable aqueous aluminum battery[J].

- Nat Commun, 2019, 10(1): 73.
- [32] DEUTSCHER R L, FLORENCE T M, WOODS R. Investigations on an aqueous lithium secondary cell[J]. *J Power Sources*, 1995, 55(1): 41–46.
- [33] MANICKAM M, MITCHELL D R G, SINGH P. TEM investigation of MnO_2 cathode containing TiS_2 and its influence in aqueous lithium secondary battery[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(9): 3294–3298.
- [34] MINAKSHI M, NALLATHAMBY K, MITCHELL D R G. Electrochemical characterization of an aqueous lithium rechargeable battery: The effect of CeO_2 additions to the MnO_2 cathode[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 479(1–2): 87–90.
- [35] MINAKSHI M, MITCHELL D, PRINCE K. Incorporation of TiB_2 additive into MnO_2 cathode and its influence on rechargeability in an aqueous battery system[J]. *Solid State Ion*, 2008, 179(9–10): 355–361.
- [36] MINAKSHI M, MITCHELL D R G. The influence of bismuth oxide doping on the rechargeability of aqueous cells using MnO_2 cathode and LiOH electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(22): 6323–6327.
- [37] MINAKSHI M. Alkaline-earth oxide modified MnO_2 cathode: enhanced performance in an aqueous rechargeable battery[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(14): 8792–8795.
- [38] LI W, DAHN J R, WAINWRIGHT D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes[J]. *Science*, 1994, 264(5162): 1115–1118.
- [39] YUAN A B, TIAN L, XU W M, et al. Al-doped spinel $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 5032–5038.
- [40] WANG F X, XIAO S Y, SHI Y, et al. Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 93: 301–306.
- [41] CVJETICANIN N, STOJKOVIC I, MITRIC M, et al. Cyclic voltammetry of $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ in an aqueous LiNO_3 solution[J]. *J Power Sources*, 2007, 174(2): 1117–1120.
- [42] ZHAO M S, ZHANG B, HUANG G L, et al. Electrochemical performance of modified LiMn_2O_4 used as cathode material for an aqueous rechargeable lithium battery[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(2): 1214–1219.
- [43] BUBULINCA C, SAPURINA I, KAZANTSEVA N E, et al. Fabrication of a flexible binder-free lithium manganese oxide cathode for secondary Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem Solids*, 2020, 137: 109222.
- [44] WILLENBERG S, ROSS N. Enhanced electrochemistry of carbon supported functionalized nanocomposite cathode for aqueous lithium-ion batteries[J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(12): 2976–2981.
- [45] ZHU X A, WU X W, DOAN T N L, et al. Binder-free flexible LiMn_2O_4 /carbon nanotube network as high power cathode for rechargeable hybrid aqueous battery[J]. *J Power Sources*, 2016, 326: 498–504.
- [46] SUO L M, BORODIN O, GAO T, et al. Water-in-salt electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 938–943.
- [47] XIE J, LIANG Z J, LU Y C. Molecular crowding electrolytes for high-voltage aqueous batteries[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(9): 1006–1011.
- [48] LIN R, KE C M, CHEN J E, et al. Asymmetric donor-acceptor molecule-regulated core-shell-solvation electrolyte for high-voltage aqueous batteries[J]. *Joule*, 2022, 6(2): 399–417.
- [49] WANG Y, WANG T R, DONG D J, et al. Enabling high-energy-density aqueous batteries with hydrogen bond-anchored electrolytes[J]. *Matter*, 2021, 5(1): 162–179.
- [50] LI Q, YANG C Y, ZHANG J X, et al. Controlling intermolecular interaction and interphase chemistry enabled sustainable water-tolerance $\text{LiMn}_2\text{O}_4\|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(49): e202214126.
- [51] WANG P F, JIN T, ZHANG J X, et al. Elucidation of the Jahn-Teller effect in a pair of sodium isomer[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105167.
- [52] LU Y M, WU X N, LI Z, et al. Na^+/K^+ -codoped amorphous manganese oxide with enhanced performance for aqueous sodium-ion battery[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 937: 168344.
- [53] SHAN X Q, GUO F H, PAGE K, et al. Framework doping of Ni enhances pseudocapacitive Na-ion storage of (Ni) MnO_2 layered birnessite[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(21): 8774–8786.
- [54] SHAN X Q, CHARLES D S, XU W Q, et al. Biphasic cobalt-manganese oxide with high capacity and rate performance for aqueous sodium-ion electrochemical energy storage[J]. *Adv Funct Materials*, 2018, 28(3): 1703266.
- [55] LI Z, YOUNG D, XIANG K, et al. Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: The $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ system[J]. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(3): 290–294.
- [56] CHUA R, CAI Y, KOU Z K, et al. 1.3 V superwide potential window sponsored by Na-Mn-O plates as cathodes towards aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 742–748.
- [57] WANG Y S, MU L Q, LIU J E, et al. A novel high capacity positive electrode material with tunnel-type structure for aqueous sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(22): 1501005.
- [58] ZHANG K, KIM D, HU Z, et al. Manganese based layered oxides with modulated electronic and thermodynamic properties for sodium ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 5203.
- [59] SHAN X Q, GUO F H, CHARLES D S, et al. Structural water and disordered structure promote aqueous sodium-ion energy storage in sodium-birnessite[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 4975.
- [60] ZHANG B H, LIU Y, CHANG Z, et al. Nanowire $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ from a hydrothermal method as a cathode material for aqueous asymmetric supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2014, 253: 98–103.
- [61] ZHANG B H, LIU Y, WU X W, et al. An aqueous rechargeable battery based on zinc anode and $\text{Na}_{0.95}\text{MnO}_2$ [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(10): 1209–1211.
- [62] KARIKALAN N, KARUPPIAH C, CHEN S M, et al. Three-dimensional fibrous network of $\text{Na}_{0.21}\text{MnO}_2$ for aqueous sodium-ion hybrid supercapacitors[J]. *Chemistry*, 2017, 23(10): 2379–2386.
- [63] YUAN Y F, SHARPE R, HE K, et al. Understanding intercalation chemistry for sustainable aqueous zinc-manganese dioxide batteries[J]. *Nat Sustain*, 2022, 5(10): 890–898.
- [64] LIU W B, ZHANG X Y, HUANG Y F, et al. β - MnO_2 with proton conversion mechanism in rechargeable zinc ion battery[J]. *J Energy Chem*, 2021, 56: 365–373.
- [65] GUO C, ZHOU Q H, LIU H M, et al. A case study of β - and δ - MnO_2 with different crystallographic forms on ion-storage in rechargeable aqueous zinc ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 324: 134867.
- [66] CHENG F Y, CHEN J, GOU X L, et al. High-power alkaline Zn- MnO_2 batteries using γ - MnO_2 nanowires/nanotubes and electrolytic zinc powder[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(22): 2753–2756.
- [67] HAN M M, HUANG J W, LIANG S Q, et al. Oxygen defects in β - MnO_2 enabling high-performance rechargeable aqueous zinc/manganese dioxide battery[J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100797.

- [68] WEI C G, XU C J, LI B H, et al. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage[J]. *J Phys Chem Solids*, 2012, 73(12): 1487–1491.
- [69] 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.
- [70] 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]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2906.
- [71] NAM K W, KIM H, CHOI J H, et al. Crystal water for high performance layered manganese oxide cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(6): 1999–2009.
- [72] XIE Q X, CHENG G, XUE T, et al. Alkali ions pre-intercalation of δ -MnO₂ nanosheets for high-capacity and stable Zn-ion battery[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 24: 100934.
- [73] ZHOU S H, WU X S, DU H X, et al. Dual metal ions and water molecular pre-intercalated δ -MnO₂ spherical microflowers for aqueous zinc ion batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 623: 456–466.
- [74] JIAO Y D, KANG L Q, BERRY-GAIR J, et al. Enabling stable MnO₂ matrix for aqueous zinc-ion battery cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(42): 22075–22082.
- [75] JING F Y, LIU Y N, SHANG Y R, et al. Dual ions intercalation drives high-performance aqueous Zn-ion storage on birnessite-type manganese oxides cathode[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 49: 164–171.
- [76] ALFARUQI M H, ISLAM S, MATHEW V, et al. Ambient redox synthesis of vanadium-doped manganese dioxide nanoparticles and their enhanced zinc storage properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 404: 435–442.
- [77] WANG L, WU Q Y, ABRAHAM A, et al. Silver-containing α -MnO₂ Nanorods: Electrochemistry in rechargeable aqueous Zn–MnO₂ batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(15): A3575–A3584.
- [78] XU D W, LI B H, WEI C G, et al. Preparation and characterization of MnO₂/acid-treated CNT nanocomposites for energy storage with zinc ions[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 133: 254–261.
- [79] HU P, YAN M Y, WANG X P, et al. Single-nanowire electrochemical probe detection for internally optimized mechanism of porous graphene in electrochemical devices[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 1523–1529.
- [80] GUO R T, NI L S, ZHANG H, et al. MnO₂ nanowires anchored with graphene quantum dots for stable aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(10): 10940–10947.
- [81] WANG C, ZENG Y X, XIAO X A, et al. γ -MnO₂ nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. *J Energy Chem*, 2020, 43: 182–187.
- [82] ZENG Y X, ZHANG X Y, MENG Y, et al. Achieving ultrahigh energy density and long durability in a flexible rechargeable quasi-solid-state Zn-MnO₂ battery[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1700274.
- [83] LIU Y, ZHOU X M, LIU R, et al. Tailoring three-dimensional composite architecture for advanced zinc-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(21): 19191–19199.
- [84] ZHU X D, CAO Z Y, WANG W J, et al. Superior-performance aqueous zinc-ion batteries based on the *in situ* growth of MnO₂ nanosheets on V₂CT_x MXene[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2971–2983.
- [85] BI S, WU Y, CAO A, et al. Free-standing three-dimensional carbon nanotubes/amorphous MnO₂ cathodes for aqueous zinc-ion batteries with superior rate performance[J]. *Mater Today Energy*, 2020, 18: 100548.
- [86] DENG S Z, TIE Z W, YUE F, et al. Rational design of ZnMn₂O₄ quantum dots in a carbon framework for durable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(12): e202115877.
- [87] ISLAM S, ALFARUQI M H, SONG J J, et al. Carbon-coated manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications[J]. *J Energy Chem*, 2017, 26(4): 815–819.
- [88] ZHAO Y, ZHOU R K, SONG Z H, et al. Interfacial designing of MnO₂ half-wrapped by aromatic polymers for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(49): e202212231.
- [89] YANG H, WAN Y, SUN K, et al. Reconciling mass loading and gravimetric performance of MnO₂ cathodes by 3D-printed carbon structures for zinc-ion batteries[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(26): 2215076.
- [90] CHEN J C, LIAO L, SUN B, et al. Manganese hexacyanoferrate anchoring MnO₂ with enhanced stability for aqueous zinc-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 903: 163833.
- [91] HUANG C, WANG Q F, TIAN G F, et al. Oxygen vacancies-enriched Mn₃O₄ enabling high-performance rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. *Mater Today Phys*, 2021, 21: 100518.
- [92] 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.
- [93] ZHANG H Z, WANG J, LIU Q Y, et al. Extracting oxygen anions from ZnMn₂O₄: Robust cathode for flexible all-solid-state Zn-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 21: 154–161.
- [94] ZHANG Y N, LIU Y P, LIU Z H, et al. MnO₂ cathode materials with the improved stability via nitrogen doping for aqueous zinc-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 64: 23–32.
- [95] XIONG T, YU Z G, WU H J, et al. Defect engineering of oxygen-deficient manganese oxide to achieve high-performing aqueous zinc ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(14): 1803815.
- [96] ZHU C Y, FANG G Z, LIANG S Q, et al. Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 394–401.
- [97] ZHANG N, CHENG F Y, LIU Y C, et al. Cation-deficient spinel ZnMn₂O₄ cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(39): 12894–12901.
- [98] LV W, MENG J W, LI Y M, et al. Inexpensive and eco-friendly nanostructured birnessite-type δ -MnO₂: A design strategy from oxygen defect engineering and K⁺ pre-intercalation[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107274.
- [99] YANG H, ZHOU W H, CHEN D, et al. The origin of capacity fluctuation and rescue of dead Mn-based Zn-ion batteries: A Mn-based competitive capacity evolution protocol[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(3): 1106–1118.
- [100] YUAN C L, ZHANG Y, PAN Y E, et al. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg²⁺, Zn²⁺) into λ -MnO₂ for rechargeable aqueous battery[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 116: 404–412.
- [101] WANG M Q, YAGI S. Layered birnessite MnO₂ with enlarged interlayer spacing for fast Mg-ion storage[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 820: 153135.
- [102] XIONG P, MA R Z, SAKAI N, et al. Redox active cation

- intercalation/deintercalation in two-dimensional layered MnO_2 nanostructures for high-rate electrochemical energy storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(7): 6282–6291.
- [103] ZHANG Y Q, LIU G A, ZHANG C H, et al. Low-cost $\text{MgFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode materials for high-performance aqueous rechargeable magnesium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123652.
- [104] ZHANG H Y, CAO D X, BAI X. Ni-Doped magnesium manganese oxide as a cathode and its application in aqueous magnesium-ion batteries with high rate performance[J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 7(11): 2168–2177.
- [105] ASIF M, RASHAD M, ALI Z, et al. Ni-doped MnO_2/CNT nanoarchitectures as a cathode material for ultra-long life magnesium/lithium hybrid ion batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2018, 10: 108–117.
- [106] ZHANG D L, DU D G, ZHANG J H, et al. Porous spinel magnesium manganese oxide/multiwalled carbon nanotubes composite synthesized by electrochemical conversion as high-performance cathode for aqueous magnesium ion battery[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(4): 040530.
- [107] ZHANG H Y, YE K, SHAO S X, et al. Octahedral magnesium manganese oxide molecular sieves as the cathode material of aqueous rechargeable magnesium-ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 229: 371–379.
- [108] ZHANG H Y, YE K, HUANG X M, et al. Preparation of $\text{Mg}_{1.1}\text{Mn}_6\text{O}_{12} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ with nanobelt structure and its application in aqueous magnesium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2017, 338: 136–144.
- [109] ZHANG H Y, YE K, ZHU K, et al. Assembly of aqueous rechargeable magnesium ions battery capacitor: the nanowire Mg-OMS-2/graphene as cathode and activated carbon as anode[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(8): 6727–6735.
- [110] ZHANG H, YE K, CANG R, et al. The synthesis of 1×1 magnesium octahedral molecular sieve with controllable size and shape for aqueous magnesium ion battery cathode material[J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 807: 37–44.
- [111] JOSEPH J, NERKAR J, TANG C, et al. Reversible intercalation of multivalent Al^{3+} ions into potassium-rich cryptomelane nanowires for aqueous rechargeable Al-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(16): 3753–3760.
- [112] HE S M, WANG J E, ZHANG X, et al. A high-energy aqueous aluminum-manganese battery[J]. *Adv Funct Materials*, 2019, 29(45): 1905228.
- [113] YAN C S, LV C D, WANG L G, et al. Architecting a stable high-energy aqueous Al-ion battery[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(36): 15295–15304.
- [114] YANG J L, GONG W B, GENG F X. Defect modulation in cobalt manganese oxide sheets for stable and high-energy aqueous aluminum-ion batteries[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(27): 2301202.
- [115] XU Y, MA J L, JIANG T L, et al. Tuning electrolyte solvation structures to enable stable aqueous Al/ MnO_2 battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 113–121.
- [116] YAN L, HUANG J H, GUO Z W, et al. Solid-state proton battery operated at ultralow temperature[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(2): 685–691.
- [117] YANG X R, NI Y X, LU Y, et al. Designing quinone-based anodes with rapid kinetics for rechargeable proton batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(39): e202209642.
- [118] SUN T J, DU H H, ZHENG S B, et al. High power and energy density aqueous proton battery operated at -90°C [J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(16): 2010127.
- [119] SONG Y, PAN Q, LV H Z, et al. Ammonium-ion storage using electrodeposited manganese oxides[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(11): 5718–5722.
- [120] LU T H, ZENG C H, ZHANG H Z, et al. Valence engineering enhancing NH_4^+ storage capacity of manganese oxides[J]. *Small*, 2023, 19(14): e2206727.

Progress and Challenges of Manganese Oxides in Aqueous Rechargeable Batteries

DU Lingyu¹, BI Songshan², NIU Zhiqiang²

(1. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China;

2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Extended Abstract

Aqueous rechargeable batteries have great prospects in the field of large-scale energy storage due to their high safety, low cost, and environmental friendliness. As a key component of batteries, electrode materials play important roles on their electrochemical performance. Vanadium oxides, manganese oxides, Prussian blue analogues, and organic materials are often used as active materials in aqueous batteries. Among these materials, vanadium oxides possess a variety of compounds, high theoretical specific capacity, and superior cycling performance. However, their redox potential is relatively low, restricting the operating voltage of aqueous batteries. Moreover, these materials are toxic, which are not conducive in the large-scale applications. Compared with vanadium oxides, Prussian blue analogues have a higher redox potential and a stable structure, but they have some disadvantage of low theoretical specific capacity, resulting in the low energy density of batteries. In contrast, organic materials possess abundant sources, facile structure regulation, and superior sustainability. However, their poor conductivity and low compaction density make it difficult to prepare high-loading electrodes. Compared with the materials above, manganese oxides have the advantages of diverse crystal structures, high theoretical specific capacity, high redox potential, non-toxicity, and low cost, which are beneficial for constructing high-performance aqueous batteries. Therefore, manganese oxides are considered as a promising electrode material in aqueous batteries. Recent efforts are made in the design of manganese oxides-based aqueous batteries, but the corresponding comprehensive

review on this topic is still sparse.

This review firstly analyzed the crystal structure types and characteristics of manganese oxides. According to the connection mode between MnO_6 units, the crystal structure of manganese oxides can be divided into one-dimensional tunneled structure (*i.e.*, $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, R-MnO_2 , Todorokite- MnO_2), two-dimensional layered structure (*i.e.*, $\delta\text{-MnO}_2$), and three-dimensional spinel structure (*i.e.*, $\lambda\text{-MnO}_2$, Mn_3O_4 , LiMn_2O_4 , ZnMn_2O_4). The characteristics of corresponding crystal structure were summarized. Manganese oxides exhibited unique physical and chemical properties, endowing their wide application as electrode materials in aqueous batteries.

The reaction mechanisms of manganese oxides are rather complex in aqueous batteries, especially for aqueous zinc-ion batteries, which were summarized according to the acidity of electrolytes. In alkaline Zn-MnO_2 batteries, MnO_2 is firstly converted into MnOOH , and then Mn(OH)_2 is formed. As the acidity of the electrolyte decreases, manganese oxides exhibit different electrochemical reactions, mainly including ion insertion-extraction, conversion, and dissolution-deposition ($\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$). The different electrochemical reaction mechanisms of manganese oxides provide plentiful energy storage chemistry for the design of aqueous battery systems. However, there are also irreversible side reactions and structural distortions in manganese oxides during the cycling process, which hinder their further development.

The application of manganese oxides in aqueous batteries is briefly elaborated, including alkaline-metal-ions (such as Li^+ , Na^+), multivalent-metal-ions (such as Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}), and non-metallic-ions (such as H^+ , NH_4^+) batteries. To address the poor conductivity, unstable structure, as well as manganese dissolution of manganese oxides, nanostructure design, hetero-element doping, defect engineering, and composite construction with other conductive materials are adopted to regulate the electronic structure and alleviate the Jahn-Teller distortion. As a result, the rate capability and cycling stability of manganese oxides-based aqueous batteries are significantly improved.

Summary and Prospects Although significant progress has been achieved in the design of manganese oxides for the electrodes of aqueous batteries, great challenges still remain in the scientific researches and practical application. The reaction mechanisms of manganese oxides are relatively complex, compared with those of other electrode materials. The reaction processes are also different for the same crystal structure. It is thus necessary to conduct the systematic and comprehensive investigation. The detailed structure evolution of manganese oxides could be revealed during electrochemical reaction process through some advanced *in-situ* characterization techniques (*i.e.*, electrochemical quartz crystal microbalance, cryo-electron microscopy, X-ray photon-electron spectroscopy). The poor structure stability and manganese dissolution of manganese oxides result in the capacity attenuation upon cycling. The precise structure optimization strategies are urgently needed to suppress the Jahn-Teller distortion and enhance structural stability, such as interface interaction regulation through introducing carbon materials and other functional materials into the composites, valence state adjustment of manganese elements through anionic doping. Furthermore, the development of novel electrolyte systems also plays a crucial role in the improvement of electrochemical performances for manganese oxides-based aqueous batteries. High-concentrated electrolytes, molecular-crowding electrolytes, hydrated-eutectic electrolytes, and organic/inorganic hybrid electrolytes could reduce free water content and water molecule activity, regulate the solvation structure, which would be beneficial for suppressing manganese dissolution and promoting reaction kinetics. In addition, the diverse reactions of manganese oxides could be also utilized by adjusting the pH value of the electrolytes, thus developing the electrochemical energy storage devices with a high voltage, high capacity, and high rate capability. The electrochemical performance of manganese oxide electrodes with a high mass loading could be improved by the synergistic effect of material structure design and electrolyte optimization. Finally, some controllable methods of manganese oxides in a largescale could be further developed for the industrial application of aqueous batteries.

Keywords aqueous batteries; manganese oxides; crystal structure; reaction mechanism