面向高性能储能与转换的 MnO_2：从制备技术、改性策略到器件性能①

张志勇[1]，曾文明[2]，包新军[3]

（1.湖南安全技术职业学院，湖南 长沙 410151；2.广西胜意实业股份有限公司，广西 百色 533700；3.湖南工程学院 纺织服装学院，湖南 湘潭 411104）

摘　要：围绕二氧化锰（MnO_2）在能源存储与转换领域的应用，从制备技术、改性策略到器件性能三个递进层面展开系统综述。在制备技术层面，系统阐述了液相法、固相法、溶胶-凝胶法及微流控刻蚀等技术对 MnO_2 微观形貌与晶体结构的调控机制；在改性策略层面，详细探讨了元素掺杂、碳基材料复合及微观结构设计（如纳米化、空心结构）等策略提升材料导电性与结构稳定性的作用机理；在器件性能层面，进一步分析了 MnO_2 基复合材料在提升锂离子电池比容量、优化超级电容器倍率性能以及增强双功能催化剂（ORR/OER）活性等方面的具体成效。在此基础上，从绿色合成技术、高负载柔性器件开发及多功能集成等角度提出未来发展建议，以期为高性能 MnO_2 基能源材料的科学设计提供参考。

关键词：MnO_2；能源材料；改性策略；电化学性能；应用进展

中图分类号：TB34；TM911　　**文献标志码**：B　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.037

文章编号：0253-6099（2026）04-0238-09

MnO_2 for High-Performance Energy Storage and Conversion: From Preparation Techniques and Modification Strategies to Device Performance

ZHANG Zhiyong[1], ZENG Wenming[2], BAO Xinjun[3]

(1.*Hunan Vocational Institute of Safety Technology*, *Changsha* 410151, *Hunan*, *China*; 2.*Guangxi Shengyi Industrial Co.*, *Ltd.*, *Baise* 533700, *Guangxi*, *China*; 3.*College of Textile and Fashion*, *Hunan Institute of Engineering*, *Xiangtan* 411104, *Hunan*, *China*)

Abstract: This paper systematically reviews the application of manganese dioxide (MnO_2) in the field of energy storage and conversion in terms of preparation techniques, modification strategies and device performance. Firstly, the regulation mechanisms of liquid-phase method, solid-phase method, sol-gel method, microfluidic etching and other approaches on the micromorphology and crystal structure of MnO_2 are elaborated systematically. As for modification strategies, the functional mechanisms of element doping, carbon-based material compositing and microstructure design (including nanostructuring and hollow structure) for improving the electrical conductivity and structural stability of materials are discussed in detail. In the aspect of device performance, the practical effects of MnO_2-based composites on elevating the specific capacity of lithium-ion batteries, optimizing the rate performance of supercapacitors, and boosting the catalytic activity of bifunctional electrocatalysts (ORR and OER) are further analyzed. On this basis, future development prospects are proposed from the perspectives of green synthesis technologies, high-loading flexible device development and multi-functional integration, aiming to provide references for the rational design of high-performance MnO_2-based energy materials.

Key words: manganese dioxide; energy material; modification strategy; electrochemical performance; application progress

① **收稿日期**：2026-03-01
基金项目：湖南省自然科学基金（2024JJ8042，2024JJ7096）；湖南省教育厅优秀青年基金（23B0682）
作者简介：张志勇（1979—），男，湖南株洲人，博士，正高级工程师，主要研究方向为矿物与冶金材料测试评价及资源综合利用。E-mail：zzy202308@126.com
通信作者：包新军（1983—），男，湖南凤凰人，博士，副教授，硕士研究生导师，主要研究方向为新型能源材料及器件。E-mail：21108@hnie.edu.cn

二氧化锰(MnO_2)因其理论比电容高(约 1 370 F/g)、资源丰富、环境兼容性好以及晶体结构多样化,在锂离子电池、超级电容器及金属-空气电池等领域引起了广泛关注[1]。然而,其工业量产产品的实际比电容却远低于理论值,这一落差的根源在于:首先,MnO_2 本征电子导电率极低(10^{-7} ~ 10^{-3} S/cm),导致电极极化严重,活性物质利用率不高[2];其次,充放电过程中晶体结构易发生坍塌或不可逆相变,并伴随 Mn 溶出(即“死锰”效应),致使容量快速衰减。此外,实验室条件下可通过精细调控获得高比表面积、特定晶型的纳米结构,然而工业化量产过程中难以保证形貌与晶型的一致性与重现性,加之高负载电极中离子/电子传输路径延长、传质阻力增大,导致活性物质利用率进一步降低,实际比电容随之下降。为了克服这些缺陷,研究人员通过纳米结构设计、异质原子掺杂以及与高导电性材料(如石墨烯、碳纳米管)复合等策略,显著提升了 MnO_2 的电化学性能[3-5]。本文分别从 MnO_2 制备与改性、在储能领域(锂离子电池、超级电容器、催化材料)中的应用以及性能优化策略三个方面展开综述,以期为高性能 MnO_2 基能源材料的设计与开发提供参考。

1　MnO_2 的制备与改性

1.1　主要制备方法

MnO_2 的电化学性能与其晶体结构、比表面积及微观形貌密切相关,而这些特征在很大程度上取决于制备方法。目前,研究者们开发了多种合成路线以实现对 MnO_2 结构的精准调控,主要包括液相还原法、固相法、溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法及微流控刻蚀技术等。

液相还原法是制备纳米 MnO_2 最常用的方法之一[6]。文献[7]采用液相法制备了 5 种不同晶型 MnO_2。研究发现,δ-MnO_2 因其层状晶型、大比表面积和丰富的氧空位表现出最高的比电容(73.25 F/g),更适合用作电容器材料。而 γ-MnO_2 的比电容次之(66.15 F/g),但其电化学过程中扩散控制贡献近半,表现出显著的电池材料特性,更适合用作电池正极材料。

固相法因工艺简单、产率高且无需溶剂而备受关注[8]。文献[9]将碳纳米管(CNT)和 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 混合,采用固态微波辐射法合成了无定形 MnO_2/CNT 复合材料。该材料作为超级电容器电极,表现出优异的电化学性能:比电容高达 1 250 F/g,且在 7 000 次循环后容量保持率达 80%。组装的非对称超级电容器实现 33.5 Wh/kg 的高能量密度。

溶胶-凝胶法通过前驱体的水解缩聚反应形成溶胶,再经凝胶化和热处理得到产物,能够获得纯度较高且粒径分布均匀的纳米材料[10]。文献[11]采用溶胶-凝胶法制备高分散 MnO_2 复合粉体,该方法可实现低温合成、组分均匀可控,在储能薄膜电极制备中具有独特优势。

除了上述传统方法,微流控刻蚀技术[12]和静电纺丝[13]等新兴工艺也为 MnO_2 的微观结构设计提供了新的思路。研究者利用微流控刻蚀技术,在不同柔性基底上设计出平面形状可控、均匀嵌入激光诱导石墨烯的二氧化锰纳米颗粒(MnO_2/LIG)微型超级电容器[14]。所制备的 MnO_2/LIG 微型超级电容器表现出优异的面积比电容(15.04 mF/cm^2),在功率密度为 1.278 mW/cm^2 时实现了 1.22 mWh/cm^2 的高能量密度,同时具有良好的机械柔性和显著的模块化集成能力。

为便于直观比较上述各方法的优劣与适用范围,部分 MnO_2 制备工艺的对比[6,8,10,13-14]如表 1 所示。

不同制备方法各有侧重,这也导致所得 MnO_2 材料的微观结构与电化学性能存在显著差异,不同晶型 MnO_2 晶体结构、电化学特征及适配储能器件对比[7]如表 2 所示。

表 1　部分 MnO_2 制备工艺的对比

Table 1　Comparison of some MnO_2 preparation techniques

制备工艺	典型产物形貌	优点	缺点	量产成本	适用场景
液相还原法	纳米颗粒、纳米棒、纳米片	操作简单、条件温和、晶型可控性强	产物纯度受前驱体影响较大,易引入杂质	较低	实验室研究及中小型批量生产
固相法(含微波辅助)	无定形或纳米颗粒团聚体	工艺简单、产率高、无需溶剂、环保	产物粒径分布较宽,形貌均一性欠佳	低	大规模工业化生产
溶胶-凝胶法	纳米颗粒、薄膜、多孔结构	产物纯度高、组分均匀性好、可低温合成	前驱体成本较高,干燥收缩易开裂	中等	薄膜电极及复合材料的制备
静电纺丝法	纳米纤维、核壳结构纤维	可连续制备一维纳米纤维、比表面积大	产量较低,溶剂回收成本高	中等偏高	柔性电极及自支撑电极材料
微流控刻蚀技术	图案化纳米颗粒膜、微型超级电容器电极	形貌可控、精度高、可集成柔性基底、适合微型器件	设备复杂、通量低、工艺成熟度不足	高	柔性可穿戴电子及片上微型储能器件

表 2 不同晶型 MnO_2 晶体结构、电化学特征及适配储能器件对比

Table 2 Comparison of crystal structure, electrochemical properties and applicable energy storage devices for MnO_2 with different crystal phases

晶型	晶体结构	形貌	比电容/比容量	倍率性能	循环稳定性	电导率	适配储能器件	主要优势	主要局限
α-MnO_2	2×2 隧道结构(约 0.46 nm)	纳米棒、纳米线、纳米管	较高(文献报道可达 200~400 F/g);锂电中容量较高	良好	较好(隧道结构可缓冲体积变化)	相对较高	锂离子电池负极、超级电容器、锌离子电池	隧道结构利于离子传输,倍率性能好	高倍率下结构稳定性仍需改进
β-MnO_2	1×1 隧道结构(约 0.23 nm)	纳米棒、无定形颗粒	本征比电容偏低,但表面工程后可提升	倍率性能受限	本征结构稳定,但容量衰减问题仍需界面工程解决	较低	超级电容器	热力学稳定性高;结构致密	隧道尺寸小,不利于大半径离子(如 Zn^{2+})快速嵌入/脱出;比电容通常较低
δ-MnO_2	层状结构(层间距约 0.7 nm)	纳米片、纳米花、薄膜	高(300~500 F/g);赝电容贡献大	优异	较好(层状结构可缓冲应变)	中等	超级电容器、水系锌离子电池	比表面积大,赝电容行为显著,倍率性能优异	层状结构在长时间循环中易塌陷
γ-MnO_2	1×1 和 1×2 隧道混合结构,介于 α 和 β 之间	纳米棒、纳米颗粒	中等(150~300 F/g);电池行为显著,扩散控制贡献大	一般	较好(适用于电池型电极)	较低	锂离子电池正极、一次锌锰电池	电池特性明显,适合高能量密度场景	倍率性能受限,导电性较差
无定形 MnO_2	长程无序结构,短程有序,富含缺陷和氧空位	纳米颗粒、薄膜	极高(可达1 000 F/g 以上);表面赝电容主导	优异	较差(结构不稳定,循环衰减快)	极低	超级电容器(高功率场景)	比电容极高,倍率性能优异	循环稳定性差,结构易退化

综合表 2 可知,不同晶型 MnO_2 各具优势:α-MnO_2 的 2×2 隧道结构有利于锂离子电池与电催化;δ-MnO_2 因层状结构与大比表面积适用于超级电容器及水系锌离子电池;γ-MnO_2 的混合隧道结构赋予其典型电池行为,适配高能量密度场景;无定形 MnO_2 初始比电容高,但循环稳定性不足。可见,不同晶型在结构与性能上各有侧重,需根据应用需求合理选择。然而,纯 MnO_2 普遍存在导电性差与循环稳定性不足两大瓶颈,须通过掺杂、碳复合及结构设计等改性策略加以克服。

1.2 元素掺杂与复合改性

元素掺杂和复合改性能够有效提升 MnO_2 的电化学性能[15]。通过引入外来金属离子或与高导电性材料复合,调控材料的电子结构,增强导电性,并抑制循环过程中的结构退化。

元素掺杂是改变 MnO_2 本征性质的有效手段。文献[16]采用水热法合成不同比例 Ce 掺杂 MnO_2。最优 Ce 掺杂比例6%(物质的量分数)样品 C6M 在 1 A/g 下比电容可达 192.6 F/g,电流密度从 1 A/g 增加至 10 A/g 时比电容保持率为 86.4%,在 10 A/g 下经过 5 000 次循环后比电容保持率为 83.3%。在锌离子电池中,文献[17]全面探究了在 δ-MnO_2 正极材料中掺杂 Fe^{3+} 和 Co^{2+}(形成 FMO 和 CMO)的作用,并利用原位/非原位表征、电化学分析和理论计算,研究了 Zn // FMO 和 Zn // CMO 电池的工作机理。金属阳离子可以部分取代 Mn,形成 M—O 键,从而增强 MnO_2 的结构稳定性和氧化还原活性。研究发现,Fe 掺杂能有效调节 Zn^{2+}/H^+ 与 MnO_2 结构之间的相互作用,抑制副产物 $ZnMn_2O_4$(ZMO)的生成;而 Co 掺杂则赋予材料快速的 Zn^{2+} 扩散能力。FMO 和 CMO 的电荷存储反应主要通过 H^+/Zn^{2+} 的嵌入/脱嵌进行,并伴随着基于 OTF 的层状双氢氧化物 $Zn_x(OTF)_y(OH)_{2x-y}\cdot nH_2O$(Z-LDH)的沉积/溶解。在锂离子电池应用中,文献[18]报道了一种用于高倍率、长寿命锂离子电池的负极材料,该材料为表面梯度 Ti 掺杂均质核壳 MnO_2 纳米线。该结构通过原子层沉积和退火工艺,在纳米线表面形成富 Ti 的壳层和富 Mn 的核,实现了从内到外的梯度体积膨胀,有效释放了充放电过程中的应力,抑制了电极粉化和 Mn 金属粗化。得益于此,材料在 3 mg/cm² 的高负载下表现出高容量、优异的倍率性能和超长循环寿命(在 10 A/g 下循环 3 000 次后容量保持在 742 mAh/g),为解决体积变化大的负极材料的设计难题提供了新策略。

与碳基材料的复合是解决 MnO_2 低导电性的另一重要途径。石墨烯、碳纳米管(CNTs)、活性炭等高导电碳材料不仅能构建高效的电子传输网络,还能防止 MnO_2 纳米颗粒的团聚,增加比表面积[19]。

除了碳材料,MnO_2 与其他金属氧化物或导电聚合物的复合也能产生协同效应。例如,文献[20]通过原位聚合开发了一种核壳结构的聚苯胺(PANI)包覆 α-MnO_2 复合材料(PANI@ MnO_2),其中 MnO_2 同时作为骨架和氧化剂诱导苯胺聚合。该材料用作超级电容器电极,在高负载量(29.3 mg/cm²)下,在 0.1 A/g 电流密度下的比电容为 75 F/g,优于纯 MnO_2 的比电容(67 F/g)。更重要的是,独特的核壳结构通过提高结构稳定性和离子传输效率,使复合材料在 3 000 次循

环后电容保持率达 90%,远高于纯 MnO_2 的 75%,显示出优异的循环稳定性。此外,聚(5-氰基吲哚)(PCIn)作为一种导电聚合物,被用作三维基质来分散 MnO_2 纳米颗粒,防止其团聚。文献[21]报道了一种通过两步电化学方法制备的多孔网状 MnO_2/聚(5-氰基吲哚)(MnO_2/PCIn)复合材料,并研究了其作为超级电容器电极的性能。研究发现,加入 3.4 μg 的 PCIn 多孔网状骨架能有效分散 6.0 μg 的 MnO_2 纳米粒子并抑制其团聚,从而增加电极的有效表面积,利于电解质离子接触和电荷快速转移,在 8.3 A/g 电流密度下的质量比电容达到 322.5 F/g,高于直接在玻碳电极上沉积的 MnO_2(247 F/g),且经过 1 000 次充放电循环后,MnO_2/PCIn 复合电极的电容保持率显著优于纯 MnO_2 电极。掺杂改性、碳基材料复合、导电聚合物复合三种提升 MnO_2 电化学性能改性方案的对比[9,16,20-21]如表 3 所示。

表 3　3 种提升 MnO_2 电化学性能改性方案的对比

Table 3　Comparison of three modification strategies for enhancing electrochemical performance of MnO_2

改性方案	代表性策略	性能提升效果	循环寿命	倍率性能	制备工艺复杂度	原料成本	工业化难度
掺杂改性	金属离子掺杂(Ce、Fe、Co、Ti、Al、Cu、Mg 等);非金属掺杂(N 掺杂)	较好(比电容提升显著,如 Ce 掺杂达 192.6 F/g)	优异(5 000 次循环后保持率大于 83%)	良好	中等	中等	难点是掺杂均匀性控制
碳基材料复合	石墨烯(GO/rGO)复合、碳纳米管(CNT)复合、活性炭复合、碳纳米泡沫复合	优异(比电容大幅提升,如 MnO_2/CNT 达 1 250 F/g)	优异(7 000 ~ 10 000次循环后保持率 80%~98%)	优异	较低至中等	较低	工艺成熟,极具产业化前景
导电聚合物复合	聚苯胺(PANI)包覆、聚(5-氰基吲哚)(PCIn)复合、聚吡咯(PPy)复合	一般至较好(如 PANI@MnO_2 达 75 F/g, MnO_2/PCIn 达 322.5 F/g)	较好(1 000~3 000 次循环后保持率 75%~90%)	中等	中等偏高	中等	批次一致性控制难度大

综合表 3,碳基材料复合在性能提升与产业化前景方面综合较优;掺杂改性在特定场景中优势突出;导电聚合物复合则在柔性器件领域独具潜力。3 种方案可协同使用以实现更优性能。

1.3　微观结构设计

纳米结构设计是提升 MnO_2 电化学性能的关键手段之一。通过构建纳米线、纳米棒、纳米片、空心球及分级多孔结构,大幅增加材料的比表面积。

纳米结构对电化学性能的提升主要体现在增加电解质/电极接触面积和缩短扩散路径两个方面。文献[22]通过自限制沉积在碳纳米泡沫孔道制备薄层 MnO_2 复合结构,改善导电性,获得优异比电容与高倍率性能。

分级结构的设计进一步优化了离子和电子的传输。有研究从分级结构设计的核心策略出发,通过两步溶液法巧妙地构筑了一种 α-MnO_2 纳米线@超薄 δ-MnO_2纳米片的分级核壳纳米结构。该设计的精髓在于利用 1D α-MnO_2 纳米线作为稳定的结构骨架,促进轴向电子传输,同时在表面原位生长 2D δ-MnO_2 纳米片作为外壳,提供巨大的反应表面积和丰富的活性位点。该电极材料在 20 A/g 的高倍率下循环 10 000 次后,电容保持率仍高达 98.1%,展现出卓越的倍率性能和循环稳定性[23]。

空心结构和多孔结构的设计在缓解体积膨胀和促进离子传输方面具有独特优势。文献[24]提出了一种合成分级(hierarchical)空心二氧化锰(MnO_2)纳米结构的方法。其核心是利用具有特定形貌(如微球、微立方体)的 $MnCO_3$ 晶体作为可牺牲的模板,通过简单的室温化学氧化反应($KMnO_4$ 氧化)将其部分转化为 MnO_2 外壳。随后,通过盐酸选择性溶解残留的 $MnCO_3$ 模板,最终形成了由纳米片构成的、结构与模板形貌一致的 MnO_2 分级空心微球/微立方体。另外,文献[25]报道了一种用于锂-氧($Li-O_2$)电池的新型三维(3D)中空 α-MnO_2 框架(3D α-MnO_2)。该材料通过模板诱导的水热反应和后续热处理制备,其多孔壁由分层的 α-MnO_2 纳米线组装而成。这种独特的结构结合了 α-MnO_2 的本征高催化活性、三维中空网络和丰富的孔隙,为放电产物(Li_2O_2)提供了存储空间并促进了氧扩散。作为正极催化剂,它使得 $Li-O_2$ 电池表现出高比容量(100 mA/g 下为 8 583 mAh/g)、优异的倍率性能(300 mA/g 下为 6 311 mAh/g)和良好的循环稳定性(200 mA/g 下稳定循环 170 次)。

柔性微结构的设计为可穿戴电子设备提供了新的解决方案。文献[26]通过优化工艺(例如选用 PVDF 5130 作为黏结剂)和结构(确定两层、线距 1 mm、相邻层线夹角 30°为最优设计),成功制备了 MnO_2/乙炔黑复合柔性正极。该电极在机械弯曲和扭曲测试中损伤小,电化学性能(包括离子扩散系数、倍率性能和循环

稳定性)显著优于传统涂覆电极,组装出的柔性锌-锰电池能在弯曲、扭曲状态下稳定点亮 1.5 V LED 灯泡。文献[27]报道了一种高性能柔性超级电容器电极。该电极通过在碳布上原位电沉积制备二氧化锰/聚吡咯(MnO_2/PPy)复合层。其独特的多层复合结构有效提升了电极的导电性与离子传输效率,从而展现出高比电容(0.2 A/g 下 325 F/g)、优异的倍率性能(5.0 A/g 下电容保持率达 70%)和稳定的循环性能。

2 MnO_2 在储能领域中的应用

2.1 锂离子电池

MnO_2 作为一种重要的转化型和嵌入型电极材料,在锂离子电池(LIBs)中具有广阔的应用前景。其高理论容量和低成本使其成为替代传统商业化正负极材料的有力候选者。然而,MnO_2 在锂离子嵌入/脱出过程中发生的巨大体积变化及 Jahn-Teller 效应导致的结构畸变,严重影响了其循环稳定性。针对这些问题,研究人员通过晶体结构调控、隧道稳定化及纳米结构设计等手段,显著提升了 MnO_2 在锂离子电池中的表现。

隧道结构的稳定化是提高 MnO_2 循环性能的关键策略之一。研究表明,α-MnO_2 具有 2×2 隧道结构,利于离子的传输。采用溶液等离子体法,结合不同类型糖类辅助合成,可以获得不同长径比的 α-MnO_2 纳米棒。实验结果表明,当长径比较小时(c/a=5.1),材料具有更宽的晶格隧道结构,有利于形成更多的锂离子传输通道,从而显著提升其电化学动力学性能。长径比最优的 α-MnO_2-S 电极表现出优异的倍率性能(2 A/g 电流密度下容量为 673 mAh/g)和循环稳定性(0.5 A/g 下循环 200 次容量仍保持在1 169 mAh/g)[5]。

微观形貌的调控对 MnO_2 负极性能同样至关重要。文献[28]制备的松果状 α-MnO_2 分级纳米结构作为锂离子电池负极展现出优异的电化学性能。在循环性能方面,该材料在 100 次充放电后仍保持 340 mAh/g 的可逆容量,库仑效率稳定在 96%左右。倍率性能测试结果表明,当电流密度由 0.04 A/g 提升至 2.0 A/g 时,容量由 330.5 mAh/g 降至 77.8 mAh/g;当电流密度恢复至初始值后,容量迅速回升,说明该结构具有良好的可逆性和稳定性。

此外,掺杂改性也是提升 MnO_2 在 LIB 中性能的有效手段。Sn 和 Co 的掺杂可以有效防止 α-MnO_2 在 500~600 ℃温度范围内向 α-Mn_2O_3 转变[29]。在电化学性能方面,Cr^{3+}离子掺杂诱导了 MnO_2 从 β 相向α 相的转变,随着掺杂浓度增加,MnO_2 纳米棒的尺寸从 20 nm 增加到 70 nm[29]。由于 Cr^{3+}与 K^+离子半径相近,Cr^{3+}插入有利于 α-MnO_2 相的形成,这种相变调控对于优化锂离子的扩散通道具有重要意义。Al、Cu、Mg 等离子的掺杂也被证明能降低材料的活化能,稳定晶格,从而减少纯 MnO_2 的容量衰减[29]。

2.2 超级电容器

MnO_2 作为赝电容材料,因高理论电容和低成本备受关注,但实际电容较低且高倍率性能差。近年来,通过纳米结构设计、复合导电材料及优化器件,其性能已显著提升。

纳米结构的 MnO_2 电极在超级电容器中表现出优异的倍率性能。基于微流控刻蚀技术制备的 MnO_2 纳米纤维全固态微型超级电容器是其中的典型代表[30]。静电纺丝制备的 MnO_2 纳米纤维具有排列整齐的纳米纤维架构和约 10 nm 的精细结构。这种独特的结构设计确保了离子在纳米颗粒内的扩散路径极短。电化学测试结果表明,随着电流密度从 0.1 mA/cm^2 增加到 2 mA/cm^2,该超级电容器的比电容从 341.4 F/g 降至 328.2 F/g,保持了超过 95%的电容;在 2 mA/cm^2 下循环 500 次后,仅观察到4%的电容损失。这种高且稳定的比电容、优异的循环寿命以及良好的倍率性能,主要归功于其纳米级纤维结构和合适的 MnO_2 层厚度,有效限制了离子电阻。

与碳材料的复合是提升 MnO_2 超级电容器性能的主流策略。文献[31]综述了二氧化锰/碳复合材料用于超级电容器的研究,聚焦于多种碳材料(如碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维、活性炭等)与 MnO_2 复合的合成策略及其电化学性能,分析了结构对性能的影响因素,并展望了未来高性能复合材料的设计方向与发展挑战。文献[32]通过控制二氧化锰的沉积时间,利用自限制化学沉积工艺,在活性炭布上构建了均匀的二氧化锰修饰层。所制备的目标柔性电极在 0.5 mA/cm^2 的电流密度下表现出 423.7 mF/cm^2 的面电容,并在 100 mV/s 的扫描速率下循环 10 000 次后,仍保持约 81%的初始电容,显示出优异的循环稳定性。此外,以该修饰后的活性炭布作为柔性正极,原始活性炭布作为柔性负极,PVA-LiCl 作为凝胶电解质,组装了柔性准固态非对称超级电容器。该器件的工作电压扩展至 2.0 V,展现出极佳的循环稳定性(在 10 mA/cm^2 电流密度下循环 5 000 次后容量保持率接近 100%),实现了 0.78 mWh/cm^3 的能量密度和 71.86 mW/cm^3 的功率密度,并具有优异的机械性能(在 180°弯曲状态下循环 500 次后,电容仍保持初始值)。

2.3 能源催化材料领域

除了在二次电池和超级电容器中的应用,MnO_2

及其复合材料在能源转换相关的催化反应中,特别是金属-空气电池(ZABs)的氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)中,也展现出了作为非贵金属催化剂的巨大潜力。相较于昂贵的 Pt/C 和 IrO_2 等贵金属催化剂,MnO_2 基催化剂具有成本低、储量丰富和环境友好等优势。

在金属-空气电池中,空气阴极的 ORR 和 OER 动力学决定了电池的整体性能。α-MnO_2 基催化剂由于其独特的层状和 2×2 隧道结构,在 O_2 催化反应中,Mn^{4+}还原循环产生的 Mn^{3+}作为活性位点,基于此,文献[33]设计并合成了一种用于高性能可充电锌空气电池的双金属(镍/钴)活化二氧化锰自支撑电极($NiCo_2O_4$@α-MnO_2/CNTs-Ni)。Ni 泡沫的引入不仅显著避免了金属氧化物的团聚,还诱导了 MnO_2 表面的纳米颗粒向二维纳米片演化,实现了丰富的三相反应界面的快速形成。电化学测试显示,该催化剂具有高达 226 mW/cm^2 的峰值功率密度和 814 mAh/g 的大比容量,且具有稳定的充放电循环和低过电位。

除了双金属活化,掺杂也是提升催化活性的重要手段。文献[34]研究了一种利用连续水热合成法制备钴(Co)或钌(Ru)掺杂的 α-MnO_2 纳米棒,并将其用作可充电锌空气电池中高效的双功能催化剂(ORR 和 OER)。研究发现,钌掺杂显著提升了材料的析氧反应活性,而钴掺杂对氧还原反应的促进作用有限。材料表征和密度泛函理论计算结果表明,掺杂能调节材料的电子结构和导电性。在锌空气电池测试中,Ru 掺杂的 α-MnO_2 表现出更好的双功能催化性能和良好的稳定性,其过电位显著低于未掺杂的 MnO_2,证明掺杂过渡金属可以有效提升 α-MnO_2 的电催化性能。此外,Co_3O_4/MnO_2 纳米复合材料也被用作电极和催化剂,其催化作用可提升氧还原反应速率,对燃料电池技术非常有益[34]。

尽管取得了一定进展,MnO_2 在实际应用中的耐久性仍面临挑战。有研究指出,催化活性后,Mn 氧化物电极可能无法恢复到原始状态,这对于 ZABs 是一个关键问题,因为催化剂完整性受损会牺牲 ZABs 整体性能[35]。此外,MnO_2 在催化过程中的溶解和相变也是导致性能衰减的原因。为了解决这些问题,研究人员尝试将 MnO_2 负载在碳纳米管或石墨烯上,利用载体的导电性和限域效应来稳定 MnO_2 纳米颗粒。例如,rGO-MnO_2 和 Fe_2O_{3-x}@ rGO/MnO_2/rGO_2 等碳功能化产品表现出优异的循环性能,在 1 000~3 500 次循环后约保持 91%的容量[36]。

3　性能优化策略

3.1　导电性改善

导电性差是 MnO_2 作为电极材料面临的主要挑战之一,如何有效改善 MnO_2 的导电性是优化其性能的核心课题。目前,主要的改善策略包括与高导电碳材料复合、异质原子掺杂以及构建三维导电网络。

与碳材料的物理混合或化学复合是提升导电性的直接方法。文献[37]将 MnO_2 纳米颗粒沉积在碳纳米管(CNT)网络上,利用 CNT 的高导电性和长径比构建电子快速传输通道。此外,微流控刻蚀制备的静电纺丝 MnO_2 纳米纤维,通过排列整齐的纳米纤维架构,确保了短的电子传输路径,从而在保持高电容的同时,显著降低了内阻[38]。

提升 MnO_2 本征导电性是提升导电性的另一种有效方法。理论计算结果表明,Au 离子掺杂可以桥接 MnO_2 的带隙并增强导电性[39]。虽然贵金属掺杂成本较高,但其机制研究为寻找廉价替代方案提供了思路。除金属掺杂外,非金属掺杂(如 N 掺杂)也被证明有效。文献[40]报道了氮掺杂二氧化锰(N-MnO_2)的合成及其作为催化剂在 ZABs 中的应用。掺杂氮原子为 MnO_2 引入了更多的 Mn^{3+}和氧空位,从而增强了电荷转移特性,并加速了氧还原反应过程中的表面中间产物生成。因此,优化的 N-MnO_2 在 ORR 方面取得了显著的电催化活性(半波电位为 0.797 V vs. RHE),并且可逆氧过电位约为 0.842 V,优于或相当于 Pt/C 和锰基催化剂。此外,Li_2O 或 NH_3 处理的α-MnO_2 不仅稳定了结构,也通过引入缺陷或改变晶格参数来改善锂离子的扩散能力,间接提升倍率性能[41]。

构建三维多孔导电骨架是解决导电性和活性物质负载矛盾的有效途径。文献[42]利用气相生长方法在多孔碳毡(PCF)基底上构建了碳纳米管网络(CNT/CF-700)。均匀的 MnO_2 沉积实现了 40 mAh/cm^2 的超高面积容量,多孔沉积层还促进了质子扩散和缺陷形成,从而促进溶解,使得 Zn//MnO_2 电池的可逆性和循环稳定性得到极大改善。

3.2　循环稳定性提升

循环稳定性是衡量 MnO_2 基能源材料实用性的关键指标。研究人员提出了结构预稳定、电解液添加剂优化以及界面工程等多种策略来提升循环寿命。结构预稳定主要通过掺杂或预嵌入惰性离子来强化 MnO_2 的晶格。在锂离子电池中,文献[43]指出在 α-MnO_2 的隧道中预嵌入离子(如 K^+、Na^+、Zn^{2+}、Cu^{2+}、V^{3+}等)可以显著改善循环稳定性。文献[44-46]也指出,Al、

Cu、Mg 等离子的掺杂能稳定 MnO_2 结构,从而减少容量衰减。

电解液添加剂的调控对于抑制 Mn 溶解和不可逆相变至关重要。文献[47]指出,电解液中添加不同离子可显著影响 MnO_2 的稳定性,其机理各异。对于碱金属阳离子(Li^+、K^+、Na^+),在碱性电池中,尽管 KOH 能提供更高的初始容量,但其加剧了锰的溶解,从而损害长期稳定性;相比之下,LiOH 电解液虽然初始容量较低,却能显著提升循环稳定性,其核心机理在于 Li^+ 能够可逆地嵌入/脱出 γ-MnO_2 结构并形成尖晶石相 Li_xMnO_2,这一路径有助于抑制 Mn^{3+} 溶解为可溶的 $Mn(OH)_6^{3-}$ 络合物,研究表明 LiOH 与 KOH 的混合电解液可实现 60 次以上的可逆反应。对于碱土金属阳离子,当其作为电极添加剂(如 MgO、BaO)时,可改善碱性电池的循环性能并抑制有害副产物,例如 MgO 能阻碍高电阻的 $ZnMn_2O_4$ 生成,而 $Ba(OH)_2$ 可抑制 Mn^{3+}溶解和不利相的形成;当其作为超级电容器的电解液组分时,Mg^{2+}、Ca^{2+}等二价离子因双电荷特性可获得更高的比电容,但它们也更容易在还原过程中生成易溶的 Mn^{2+},导致长期稳定性反而逊色于 Li_2SO_4 电解液。此外,混合阳离子策略也行之有效,例如在水系 Zn/MnO_2 电池的弱酸性 $ZnSO_4$ 电解液中添加 $MnSO_4$,其机理在于额外的 Mn^{2+}能通过平衡溶解-沉积反应,有效抑制正极活性锰的溶解,从而将电池循环寿命提升至 5 000 次以上。

界面工程是水系电池的核心课题。有研究从界面工程的角度,探讨了如何通过氟(F)原子终止处理来调控 β-MnO_2 的表面性质,以提升其电化学性能[48]。研究通过第一性原理计算发现,β-MnO_2 的{001}晶面具有更高的理论赝电容和更有利的离子扩散通道,但其表面能高,在自然生长中占比小。通过 F 原子终止表面,可以显著降低{001}面的表面能,抑制低性能{110}面的生长,从而引导晶体形貌向富含高活性{001}面的薄片状结构转变。

4 结论与展望

本文系统梳理了 MnO_2 在能源存储与转换领域的研究进展,围绕制备技术、改性策略及器件性能三个层面,分析了材料微观结构与电化学性能间的构效关系。制备技术方面,液相法、水热/溶剂热法等已用于晶型与形貌调控,不同晶型(α、β、γ、δ-MnO_2)在比电容、倍率性能上差异显著。改性策略方面,元素掺杂、碳基复合及微观结构设计有效提升了导电性与循环稳定性,如 Ti 掺杂核壳纳米线循环 3 000 次后比容量达 742 mAh/g,分级核壳结构循环 10 000 次后电容保持率达 98.1%。器件性能方面,MnO_2 基材料在锂离子电池、超级电容器、水系锌离子电池及 ORR/OER 催化中表现良好,柔性设计与三维导电网络拓展了其在可穿戴设备中的应用前景。

当前 MnO_2 基材料仍面临锰溶出、界面机理不清、精准调控的量产困难等挑战。未来应聚焦五大方向:发展绿色宏量制备技术,弥合实验室与工业化的工艺断层;借助第一性原理与人工智能反向设计掺杂位点与氧空位,从原子尺度揭示协同机制;构建高负载、高柔性的分级多孔电极架构,适配大功率与柔性器件需求;探索储能-电催化一体化复合体系,拓展多功能集成应用;建立统一的测试标准与全生命周期评价体系,推动 MnO_2 基能源材料实现规模化商用。

参考文献(References):

[1] Baral A, Satish L, Zhang G Y, et al. A review of recent progress on nano MnO_2: synthesis, surface modification and applications[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021,31(3):899-922.

[2] Khan A, Hayat K, Ullah J, et al. Synergistic MnO_2/Co_3O_4 composites for enhanced asymmetric supercapacitor and electrocatalytic applications[J]. Next Energy, 2026,12:100702.

[3] Patil R B, Yadav A D, Kanamadi C M, et al. Electrochemical advancements: MnO_2-based electrode materials for supercapacitors[J]. Ionics, 2025,31(2):1203-1231.

[4] Plakia L, Kartsonakis I A. A review on design, synthesis and application of composite materials based on MnO_2 for energy storage[J]. Energies, 2025,18(13):3455.

[5] Kim H M, Cha B C, Kim D W. High-rate one-dimensional α-MnO_2 anode for lithium-ion batteries: impact of polymorphic and crystallographic features on lithium storage[J]. Nanomaterials, 2023,12:2808.

[6] 黄彩娟. 超声波辅助水热合成 MnO_2 纳米线[J]. 矿冶工程, 2009,29(6):89-91.
Huang Caijuan. Synthesis of MnO_2 nanowire by ultrasonic-assisted hydrothermal route[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(6):89-91.

[7] Yang P, Wang J W, Wang H F, et al. Physicochemical properties of different crystal forms of manganese dioxide prepared by a liquid phase method and their quantitative evaluation in capacitor and battery materials[J]. Nanoscale Advances, 2023,5(12):3396-3413.

[8] 邹飞,黄春荣,蹇攀,等. 中空球形碳酸锰合成及热分解制备 MnO_x 研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(4):156-160.
Zou Fei, Huang Chunrong, Jian Pan, et al. Synthesis of hollow spherical manganese carbonate and its thermal decomposition for preparation of MnO_x[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(4):156-160.

[9] Tan X Q, Liu S X, Guo Q P, et al. Synthesis and characterisation of

amorphous MnO_2/CNT via solid-state microwave for high-performance supercapacitors[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(6):4556-4567.

[10] 韦炜,许亚东,金成昌. 溶胶-凝胶法制备 Co 掺杂 δ-MnO_2 的性能[J]. 电池, 2022,52(3):252-257.
Wei Wei, Xu Yadong, Jin Chengchang. Performance of Co doped δ-MnO_2 prepared by sol-gel method[J]. Battery Bimonthly, 2022, 52(3):253-257.

[11] Li X N, Jiang S C, Li J J, et al. Highly dispersed manganese dioxide nanoparticles anchored on diatomite surface by sol-gel method and its performance on soybean meal-based adhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022,139(9):51719.

[12] Li X, Shu J C, Luo J, et al. Nanoscale-controlled lithium ion-sieve based on $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$: microfluidic synthesis and brine extraction performance[J]. Journal of Environmental Management, 2026, 401:128781.

[13] Mohite D D, Chavan S S, Kurkute V K, et al. MnO_2-infused PAN carbon nanofibers synthesized via electrospinning for enhanced supercapacitor performance[J]. ChemistrySelect, 2024,9(40):e202403768.

[14] Xu R Q, Wang Z T, Gao L J, et al. Effective design of MnO_2 nanoparticles embedded in laser-induced graphene as shape-controllable electrodes for flexible planar microsupercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2022,571:151385.

[15] 江忠远,牛艳,虞丹尼,等. 纳米 MnO_2 制备方法的研究进展[J]. 分析化学进展, 2020(1):43-46.
Jiang Zhongyuan, Niu Yan, Yu Danni, et al. Progress in the preparation of nano MnO_2[J]. Advances in Analytical Chemistry, 2020, 10(1):43-46.

[16] 夏傲,于博涛,陈军,等. Ce 掺杂 MnO_2 的制备及电化学性能[J]. 无机化学学报, 2025,41(12):2514-2526.
Xia Ao, Yu Botao, Chen Jun, et al. Preparation and electrochemical property of Ce-doped MnO_2[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2025,41(12):2514-2526.

[17] Li T T, Zhang N, Liu B C, et al. Unlocking the critical role of cations doping in MnO_2 cathode with enhanced reaction kinetics for aqueous zinc ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(20):2423755.

[18] Zhao K N, Sun C L, Yu Y H, et al. Surface gradient Ti-doped MnO_2 nanowires for high-rate and long-life lithium battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,10(51):44376-44384.

[19] Zhang Q Z, Zhang D, Miao Z C, et al. Research progress in MnO_2-carbon based supercapacitor electrode materials[J]. Small, 2018, 14(24):1702883.

[20] Bao X J, Zhang Z J, Zhou D B. Pseudo-capacitive performance enhancement of α-MnO_2 via in situ coating with polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2020,260:116271.

[21] Zhou W Q, Ma X M, Jiang F X, et al. Electrochemical fabrication of a porous network MnO_2/poly(5-cyanoindole) composite and its capacitance performance[J]. Electrochimica Acta, 2014,138:270-277.

[22] Fischer A E, Pettigrew K A, Rolison D R, et al. Incorporation of homogeneous, nanoscale MnO_2 within ultraporous carbon structures via self-limiting electroless deposition: implications for electrochemical capacitors[J]. Nano Letters, 2007,7(2):281-286.

[23] Ma Z P, Shao G J, Fan Y Q, et al. Construction of hierarchical α-MnO_2 Nanowires@ Ultrathin δ-MnO_2 nanosheets core: shell nanostructure with excellent cycling stability for high-power asymmetric supercapacitor electrodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016,8(14):9050-9058.

[24] Fei J B, Cui Y, Yan X H, et al. Controlled preparation of MnO_2 hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment[J]. Advanced Materials, 2008,20(3):452-456.

[25] Bi R, Liu G X, Zeng C, et al. 3D hollow α-MnO_2 framework as an efficient electrocatalyst for lithium-oxygen batteries[J]. Small, 2019,15(10):1804958.

[26] Ju E N, Yan C, Wu L. Fabrication and performance evaluation of 3D-printed zinc-manganese flexible batteries[J]. Materials, 2026, 19(7):1309.

[27] Fan X Y, Wang X L, Li G, et al. High-performance flexible electrode based on electrodeposition of polypyrrole/MnO_2 on carbon cloth for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016,326:357-364.

[28] Sun D F, Chen J T, Yang J, et al. Morphology and crystallinity-controlled synthesis of MnO_2 hierarchical nanostructures and their application in lithium ion batteries[J]. Cryst Eng Comm, 2014,16(45): 10476-10484.

[29] Julien C M, Mauger A. Nanostructured MnO_2 as electrode materials for energy storage[J]. Nanomaterials, 2017,7(11):396.

[30] Xue M Q, Xie Z, Zhang L S, et al. Microfluidic etching for fabrication of flexible and all-solid-state micro supercapacitor based on MnO_2 nanoparticles[J]. Nanoscale, 2011,3(7):2703-2708.

[31] Wu D, Xie X B, Zhang Y P, et al. MnO_2/carbon composites for supercapacitor: synthesis and electrochemical performance[J]. Frontiers in Materials, 2020,7:2.

[32] Du P C, Dong Y M, Dong Y W, et al. Fabrication of uniform MnO_2 layer-modified activated carbon cloth for high-performance flexible quasi-solid-state asymmetric supercapacitor[J]. Journal of Materials Science, 2022,57(5):3497-3512.

[33] Yin Z Y, He R, Xue H B, et al. A bimetallic-activated MnO_2 self-assembly electrode with a dual heterojunction structure for high-performance rechargeable zinc-air batteries[J]. Energy Materials, 2022,2(3):200021.

[34] Lübke M, Sumboja A, Mc Cafferty L, et al. Transition-metal-doped α-MnO_2 nanorods as bifunctional catalysts for efficient oxygen reduction and evolution reactions[J]. Chemistry Select, 2018,3(9): 2613-2622.

[35] Worku A K, Ayele D W, Habtu N G, et al. Recent progress in MnO_2-based oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries[J]. Materials Today Sustainability, 2021,13:100072.

[36] Noé Arjona, Lorena á lvarez Contreras, Minerva Guerra Balcázar. Surface and interfacial defects in nanomaterials for sustainable energy production and storage[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2025.

[37] Zhou Y, Cheng X Y, Tynan B, et al. High-performance hierarchical MnO_2/CNT electrode for multifunctional supercapacitors[J]. Carbon, 2021,184:504-513.

[38] Dos Santos D M, Dias L M, Surur A K, et al. Electrospun composite bead-on-string nanofibers containing CaO_2 nanoparticles and MnO_2 nanosheets as oxygen-release systems for biomedical applications[J].

ACS Applied Nano Materials, 2022,5(10):14425-14436.
[39] Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Multisegmented Au-MnO_2/carbon nanotube hybrid coaxial arrays for high-power supercapacitor applications[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010,114(1):658-663.
[40] Zhang W L, Xie S L, Wang S S, et al. Nonmetallic nitrogen-doped MnO_2 as highly efficient oxygen electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries[J]. Chemistry, 2023,29(19):e202203787.
[41] 杨东,黄幼菊,冯哲,等.锌空气电池 MnO_2 正极改性研究进展[J].电池工业, 2024,28(5):280-287.
Yang Dong, Huang Youju, Feng Zhe, et al. Research progress on the modification of manganese dioxide cathode in zinc-air batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2024,28(5):280-287.
[42] Xie K, Zhu P H, Han D L, et al. Decoding "dead Mn" in MnO_2 deposition/dissolution chemistry for energetic aqueous batteries: a perspective[J]. Energy Materials and Devices, 2025,3(3):9370071.
[43] Zhao Q H, Song A Y, Ding S X, et al. Preintercalation strategy in manganese oxides for electrochemical energy storage: review and prospects[J]. Advanced Materials, 2020,32(50):2002450.
[44] Huang S G, Sun J, Yan J, et al. Enhanced high-temperature cyclic stability of Al-doped manganese dioxide and morphology evolution study through in situ NMR under high magnetic field[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,10(11):9398-9406.
[45] Liu Z H, Liu Y P, Zhang Y N, et al. Selection of Cu^{2+} for intercalation from the electronegativity perspective: improving the cycle stability and rate performance of δ-MnO_2 cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. Science China Materials, 2023,66(2):531-540.
[46] Li Q G, Wang C, Zhu Y, et al. Unlocking the critical role of Mg doping in α-MnO_2 cathode for aqueous zinc ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485:150077.
[47] Shin J, Seo J K, Yaylian R, et al. A review on mechanistic understanding of MnO_2 in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems[J]. International Materials Reviews, 2020,65(6):356-387.
[48] Chen C, Xu K, Ji X, et al. Promoted electrochemical performance of β-MnO_2 through surface engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017,9(17):15176-15181.

引用本文:张志勇,曾文明,包新军. 面向高性能储能与转换的 MnO_2:从制备技术、改性策略到器件性能[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):238-246.
Zhang Zhiyong, Zeng Wenming, Bao Xinjun. MnO_2 for high-performance energy storage and conversion: from preparation techniques and modification strategies to device performance[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):238-246.

(上接第237页)

[10] Chen F H, Cai Z B, Liu G, et al. Microstructure and tribological properties of FeCrBSi amorphous alloy coatings by ultra-high-speed laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2025,34(8):6978-6987.
[11] 刘志威,魏祥,汪力,等. 超高速激光熔覆 Fe-Cr-B 基耐磨涂层工艺优化及性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):169-173.
Liu Zhiwei, Wei Xiang, Wang Li, et al. Process optimization and property investigation for ultra-high-speed laser cladded Fe-Cr-B based wear-resistant coating[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(5):169-173.
[12] Jian Y X, Liu Y K, Qi H J, et al. Effects of scanning speed on the microstructure, hardness and corrosion properties of high-speed laser cladding Fe-based stainless coatings[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024,29:3380-3392.
[13] Zhang Q, Wang Q, Han B, et al. Comparative studies on microstructure and properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings fabricated by high-speed laser cladding and normal laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023,947:169517.
[14] 王海威,肖文波. 高速激光熔覆 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层组织及耐磨性研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):148-152.
Wang Haiwei, Xiao Wenbo. Microstructure and wear resistance of FeCoCrNiMn high-entropy alloy coating by high-speed laser cladding technology[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(5):148-152.
[15] Zhang C L, Li S H, Lin Y H, et al. Effect of boron on microstructure evolution and properties of wear-resistant cast Fe-Si-Mn-Cr-B alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020,9(3):5564-5576.
[16] Ren X Y, Fu H G, Xing J D, et al. Effect of boron concentration on microstructures and properties of Fe-B-C alloy steel[J]. Journal of Materials Research, 2017,32(16):3078-3088.
[17] Huang Z F, Xing J D, Lv L L. Effect of tungsten addition on the toughness and hardness of Fe_2B in wear-resistant Fe-B-C cast alloy[J]. Materials Characterization, 2013,75:63-68.
[18] Wei X, Chen Z G, Zhong J, et al. Effect of alloying elements on mechanical, electronic and magnetic properties of Fe_2B by first-principles investigations[J]. Computational Materials Science, 2018, 147:322-330.
[19] 唐敏,汪力,陈志国,等. 激光熔覆工艺参数对 Fe-W-B 熔覆层质量的影响[J]. 激光与红外, 2024,54(5):718-724.
Tang Min, Wang Li, Chen Zhiguo, et al. Influence of laser cladding process parameters on the quality of Fe-W-B cladding layer[J]. Laser & Infrared, 2024,54(5):718-724.
[20] Sedighi A M, Nabavi S F, Farshidianfar A. A review on effect of cooling rate on metallurgical, mechanical, geometrical characteristics and defects of laser cladding process[J]. Lasers in Manufacturing and Materials Processing, 2024,11(3):677-742.
[21] Archard J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1953,24(8):981-988.

引用本文:夏敬尧,魏祥,陈志国,等. 硼含量对超高速激光熔覆 Fe-B-W 涂层微观组织与耐磨性的影响[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):233-237.
Xia Jingyao, Wei Xiang, Chen Zhiguo, et al. Effect of boron content on microstructure and wear resistance of Fe-B-W coatings by ultra-high-speed laser cladding[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):233-237.