

Ni²⁺掺杂与纳米结构调控协同构筑高性能水系锌离子电池MnO₂正极

杨 婷¹, 宋亚轩¹, 张晋玉¹, 冯效玉¹, 葛玉凤¹, 景晓霞¹, 常盼盼²

(1. 运城学院应用化学系, 运城 044000;

2. 广西科技大学生物与化学工程学院, 柳州 545006)

摘要 针对水系锌离子电池 δ -MnO₂正极材料存在的反应动力学迟缓、结构不稳定及容量衰减快等问题, 提出一种结合Ni²⁺离子掺杂与纳米结构调控的协同改性策略, 制备了Ni²⁺掺杂的 δ -MnO₂纳米花正极材料(NiMnO₂-n). 纳米结构调控使NiMnO₂-n具有纳米级片层尺寸和大的比表面积(142 m²/g), 能有效缩短离子扩散路径并增加电化学活性位点. 同时, Ni²⁺掺杂进一步减薄了纳米片厚度并扩大层间距, 在促进H⁺/Zn²⁺嵌入/脱出动力学的同时, 显著提升了材料的结构稳定性. 此外, Ni²⁺掺杂引入的丰富氧空位可削弱离子插层时的空间位阻, 降低离子扩散能垒, 从而加速反应动力学. 得益于上述结构优势, NiMnO₂-n表现出更快的H⁺和Zn²⁺扩散特性与嵌入/脱出动力学特性, 具备良好的倍率性能和循环稳定性: 在1.0 A/g电流密度下可提供150.7 mA·h/g的可逆容量, 循环900次后每次容量衰减率仅为0.040%. 机理研究初步证实, NiMnO₂-n的储能过程为H⁺与Zn²⁺嵌入/脱出和沉积-溶解共存的混合反应机制.

关键词 水系锌离子电池; 掺杂; 结构调控; 氧空位; 动力学

中图分类号 O646.2

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260046

Synergistic Modification of Ni²⁺ Doping and Nanostructure Regulation for High-performance Aqueous Zinc-ion Battery MnO₂ Cathodes

YANG Ting¹, SONG Yaxuan¹, ZHANG Jinyu¹, FENG Xiaoyu¹,

GE Yufeng¹, JING Xiaoxia¹, CHANG Panpan²

(1. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;

2. School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract The δ -MnO₂ cathode materials in aqueous zinc-ion batteries suffer from sluggish reaction kinetics, structural instability and rapid capacity degradation. To address these issues, this study proposes a synergistic modification strategy combining Ni²⁺ doping and nanostructure regulation, successfully preparing Ni²⁺-doped δ -MnO₂ nanoflower spheres (NiMnO₂-n). Nanostructure regulation endows NiMnO₂-n with nanosized sheet structures and a

收稿日期: 2026-01-26. 网络首发日期: 2026-04-07.

联系人简介: 景晓霞, 女, 博士, 副教授, 主要从事煤基碳材料及新型储能材料方面的研究. E-mail: jingxiaoxia@ycu.edu.cn

常盼盼, 女, 博士, 副研究员, 主要从事超级电容器及电池储能材料与器件方面的研究. E-mail: changpp@gxust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: No.21905061)、山西省基础研究计划项目(批准号: 202403021212304)、优秀博士来晋科研专项(批准号: QZX-2023015)、2025年运城市科技计划项目(批准号: YCKJYD-202537)和运城学院应用研究计划项目(批准号: YY-202207, QZX-2023015, YQ-2023021)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21905061), the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China(No. 202403021212304), the Scientific Research Program for PhDs Coming to Shanxi Province, China(No. QZX-2023015), the Technology Plan Project of Yuncheng City for 2025, China(No. YCKJYD-202537) and the Applied Research Projects of Yuncheng University, China(Nos. YY-202207, QZX-2023015, YQ-2023021).

large specific surface area of 142 m²/g, effectively shortening ion diffusion paths and increasing electrochemical active sites. Besides, Ni²⁺ doping further reduces the thickness of nanosheet and expands the interlayer spacing, which not only promotes H⁺/Zn²⁺ intercalation/extraction kinetics but also significantly enhances the structural stability of NiMnO₂-n. Moreover, the abundant oxygen vacancies introduced by Ni²⁺ doping weaken the spatial potential resistance for ion intercalation and lower the ion diffusion barrier, thereby accelerating the reaction kinetics. Benefiting from these structural advantages, NiMnO₂-n exhibits faster H⁺ and Zn²⁺ diffusion characteristics and improved intercalation/extraction kinetics, leading to improved rate capability and cycling stability: it delivers a reversible capacity of 150.7 mA·h/g at a current density of 1.0 A/g with a decay rate as low as 0.040% per cycle over 900 cycles. Mechanistic studies preliminarily confirm that the energy storage process in NiMnO₂-n originates from the intercalation/extraction of H⁺ and Zn²⁺ and the dissolution-deposition of MnO₂.

Keywords Aqueous zinc-ion battery; Doping; Structural regulation; Oxygen vacancy; Kinetics

水系锌离子电池具有锌资源丰富、环境友好、水系电解液体系热失控风险小等优点,在大规模储能领域展现出广阔的应用前景^[1-4]. 其中,设计构建兼具高能量密度、良好循环稳定性和高倍率性能的正极材料逐渐成为当前研究的焦点. 在多种候选正极材料(如锰基材料^[5-7]、钒基材料^[8,9]、普鲁士蓝类似物^[10,11]及有机物正极材料^[12,13]等)中,MnO₂正极材料受到了研究者的青睐^[5,8,14,15]. MnO₂可由[MnO₆]八面体结构单元构成多种不同的晶型结构(α , β , γ 以及 δ 型等)^[16,17]. 其中, δ -MnO₂是由[MnO₆]八面体结构单元通过共享边形成的层状结构,其宽大的层间距(约0.7 nm)有利于Zn²⁺快速且可逆的嵌入和脱出. 然而,层状 δ -MnO₂正极的实际应用仍面临以下挑战:(1) Zn²⁺和 δ -MnO₂正极之间存在强静电相互作用,导致Zn²⁺嵌入和脱出动力学迟滞,进而导致电池容量偏低且倍率性能不佳;(2) 放电过程中高价的Mn⁴⁺被还原为Mn³⁺,而Mn³⁺的歧化反应(Mn³⁺→Mn⁴⁺+Mn²⁺)会造成Mn²⁺溶解于电解液中,进而导致容量的快速衰减;(3) δ -MnO₂正极在长循环过程中会发生体积膨胀、结构相变甚至坍塌^[18-20]. 因此,对MnO₂进行修饰和改性来加速Zn²⁺嵌入和脱出动力学、增强结构稳定性,对推动MnO₂正极的实际应用具有重要意义.

大量研究表明,结构调控^[21-24]和离子掺杂^[25-30]等策略是改性MnO₂的有效策略. Srinivasan等^[22]借助结构调控策略,制备出无定形的MnO₂纳米球(A-MnO_{2-n}). 相较于高结晶度的MnO₂,无定形的A-MnO_{2-n}纳米球尺寸更小,能够缩短Zn²⁺扩散路径. 此外,无定形的A-MnO_{2-n}暴露出更多的氧空位,并表现出本征各向同性特性,因此A-MnO_{2-n}正极材料表现出显著的赝电容贡献和快的反应动力学特性,且在1.0 A/g的电流密度下循环1000次后容量依然高达147 mA·h/g. Ghamouss等^[23]则进一步发现,相比于高结晶度的棒状 α -MnO₂,无定形的MnO₂纳米球颗粒表现出更大的比表面积和丰富的氧空位缺陷,有效促进了离子扩散并提升了材料稳定性,在0.1 A/g电流密度下获得了590 mA·h/g的高比容量. 由此可见,结构调控策略不仅能减小MnO₂的尺寸,还能带来丰富氧空位,进而提升离子扩散行为和充放电反应过程的动力学特性. 此外,离子掺杂策略也被证明是提升MnO₂的充放电反应动力学和结构稳定性的重要途径. Kim等^[31]通过水热法制备了Ca²⁺掺杂的 δ -MnO₂正极材料(CaMnO). Ca²⁺离子不仅作为支柱拓宽了 δ -MnO₂的层间距,还增强了其结构稳定性. 同时,Ca²⁺掺杂诱导产生了丰富的氧空位,能够增加反应活性位点,提升充放电反应的动力学特性. 因而CaMnO正极材料在1.5 A/g的电流密度下循环1000次后容量依然高达124 mA·h/g. 除了阳离子掺杂外,阴离子掺杂同样能优化 δ -MnO₂的储锌特性. Liu等^[32]通过煅烧法制备了氮和硫阴离子共掺杂的 δ -MnO₂正极材料(NS-MnO₂). 氮和硫阴离子掺杂后形成的Mn—N键能够增强Mn—O键,从而抑制了Mn²⁺的溶解;而形成的Mn—S键则加速了Zn²⁺的扩散,从而提高了NS-MnO₂正极材料的比容量和循环稳定性,在1 A/g的电流密度下循环1500次后容量可达120 mA·h/g. 综上所述,结构调控或离子掺杂均可加速Zn²⁺嵌入和脱出动力学、提高 δ -MnO₂的结构稳定性. 目前,结构调控和离子掺杂协同应用在改性电解水催化剂、构建药物运输载体等领域有了明显的突破^[33-36],然而,如何协同结合这两种策略以实现 δ -MnO₂的复合改性仍具有挑战性.

本文通过Ni²⁺掺杂和纳米结构构筑的协同改性策略,对微米花状结构 δ -MnO₂正极材料(记为MnO₂-m)

进行结构优化,分别制备出微米尺寸的 Ni^{2+} 掺杂的 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料(记为 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$)和纳米级的 Ni^{2+} 掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料(记为 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$).并通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对比了 $\text{MnO}_2\text{-m}$, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 和 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 在片层尺寸、片层厚度、层间距等微观形貌上的差异;采用氮气吸附-脱附测试、X射线粉末衍射(XRD)和拉曼光谱分析了不同样品在比表面积、孔结构和层间距等微观结构上的区别;借助X射线光电子能谱(XPS)对各样品在金属位点的价态结构和氧空位方面的差异进行了分析;并通过电化学性能测试系统考察了 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构对 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 嵌入/脱出动力学特性和 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 扩散动力学的影响;表征了 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 在比容量、倍率性能和循环稳定性方面的优势;最后,结合非原位XRD测试和SEM测试揭示了 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 的储能机制.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高锰酸钾(KMnO_4 , 纯度 $\geq 98\%$), 洛阳昊华化学试剂有限公司; 一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和七水合硫酸锌($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 羧甲基纤维素钠和 N -甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 玻璃纤维隔膜, 重庆欧乐基新材料有限公司; 高纯碳纸, 北京晶龙特碳科技有限公司; 铝箔, 安徽正影科技有限公司; 多壁碳纳米管(MCNT)、炭黑(Super P)和聚偏二氟乙烯(PVDF), 东莞市科路得实验器材科技有限公司.

S-4800型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; Sigma 360型场发射扫描电子显微镜(FSEM), 德国Zeiss公司; Xplore 30型X射线能谱仪(EDS), 英国Oxford公司; JEM F200型透射电子显微镜(TEM), 日本Jeol公司; Miniflex 600型X射线粉末衍射仪(XRD), 日本Rigaku公司; Invia型显微共焦拉曼光谱仪(Raman), 英国Renishaw公司; IQ型比表面及孔隙度分析仪, 美国康塔公司; Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞公司; EMXplus-6/1型电子顺磁共振波谱仪(EPR), 德国Bruker公司; CHI760E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; NEWARE CT-4008型电池测试系统, 深圳市新威尔电子有限公司.

1.2 样品的制备

1.2.1 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 的制备 参考文献[14]方法制备 $\text{MnO}_2\text{-m}$. 分别称取0.948 g KMnO_4 和0.169 g $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 依次溶解于70 mL蒸馏水中, 随后转移至反应釜中, 于170 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应12 h. 待反应体系冷却至室温后, 用蒸馏水反复离心清洗沉淀. 最后, 将沉淀在80 $^\circ\text{C}$ 下烘干, 即得到 $\text{MnO}_2\text{-m}$.

1.2.2 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 的制备 分别称取0.948 g KMnO_4 、0.169 g $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和0.237 g $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 依次溶解于70 mL蒸馏水中, 随后转移至反应釜中, 于170 $^\circ\text{C}$ 下反应12 h. 待反应体系冷却至室温后, 用蒸馏水反复离心清洗沉淀. 最后, 将沉淀在80 $^\circ\text{C}$ 下烘干, 即得到 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$.

1.2.3 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 的制备 称取0.04 g羧甲基纤维素钠溶解于70 mL蒸馏水中, 随后依次向溶液中加入0.948 g KMnO_4 、0.169 g $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和0.237 g $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 充分搅拌溶解后, 将所得溶液转移至反应釜中, 于170 $^\circ\text{C}$ 下反应12 h, 待反应体系冷却至室温后, 用蒸馏水反复离心清洗沉淀. 最后, 将沉淀在80 $^\circ\text{C}$ 下烘干, 即得到 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$.

1.3 正极极片的制备

按质量比140:33:7:20称取活性物质($\text{MnO}_2\text{-m}$ 、 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 或 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$)、Super P、MCNT以及PVDF, 研磨使其混合均匀后移入小烧杯中; 向小烧杯中加入适量NMP, 搅拌均匀后, 再均匀涂布到高纯碳纸上, 在80 $^\circ\text{C}$ 下烘干12 h后, 裁剪出直径为12 mm的圆片, 即为正极极片. 控制正极极片活性物质的面载量为1.0 mg/cm^2 左右. 在高载量条件下测试时, 控制正极极片活性物质的面载量为3.0 mg/cm^2 左右.

1.4 电化学性能测试

使用 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 正极(或 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 正极、 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 正极)、玻璃纤维隔膜及金属锌片组装成扣式电池. 电解液为含有0.2 mol/L MnSO_4 的2.0 mol/L ZnSO_4 溶液. 其中, 循环伏安(CV)测试时, 电压窗口为

0.8~1.8 V, 扫描速率为0.1 mV/s. 交流阻抗(EIS)测试频率范围为0.01~10⁵ Hz. 恒电流间歇滴定(GITT)测试中, 电池先以0.1 A/g电流密度放电10 min, 随后静置2 h. 并利用菲克第二定律计算离子扩散系数. 由于水系锌离子电池中离子为H⁺和Zn²⁺, 因此本文计算的为H⁺和Zn²⁺的总离子扩散系数(D_{ion} , cm²/s). 具体计算公式如下^[25]:

$$D_{\text{ion}} = \frac{4}{\pi\tau} \cdot \left(\frac{m_{\text{B}} V_{\text{m}}}{M_{\text{B}} S} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta E_{\text{s}}}{\Delta E_{\text{r}}} \right)^2$$

式中: τ (s)为脉冲电流时间; m_{B} (g)为正极中活性物质MnO₂的质量; V_{m} (cm³/mol)为MnO₂的摩尔体积; M_{B} (g/mol)为MnO₂的摩尔质量; S (cm²)为正极和电解质的接触面积; ΔE_{s} (V)为连续两个弛豫过程的电压变化; ΔE_{r} (V)为脉冲过程的电压变化.

2 结果与讨论

2.1 NiMnO₂-n的制备

Ni²⁺掺杂和纳米结构构筑对 δ -MnO₂正极材料的微观形貌具有显著影响. MnO₂-m为由纳米片自组装而成的花状结构, 其每个花球的尺寸约为0.5~1.5 μm . 构成花状结构的纳米片厚度均匀, 边缘清晰且片层光滑[图1(A)和(B)]. 当引入Ni掺杂剂后, 所得的NiMnO₂-m仍保持着由纳米片构成的微米花状结构, 但是微米花的平均尺寸略有增大, 约为1~2 μm [图1(C)和(D)]. 同时, 纳米片层的形貌也发生变化, 纳米片层扭曲褶皱部位增多, 且部分纳米片层出现破损[图1(D)黄色虚线标注部位]. 这初步证明Ni²⁺已掺杂进MnO₂的晶格中, 从而导致NiMnO₂-m中纳米片层的形貌扭曲. 而同时采用Ni²⁺掺杂和纳米结构构筑的策略后, 得到的NiMnO₂-n样品维持由纳米片层构成的花状结构, 且O, Mn和Ni元素分布均匀(图S1, 见本文支持信息), 证明Ni均匀掺杂在NiMnO₂-n样品中. 但是NiMnO₂-n花球的平均尺寸大幅降低, 为200~500 nm[图1(E)和(F)]. 这是由于羧甲基纤维素钠能够作为封端剂^[24]优先附着在 δ -MnO₂的(003)晶面, 从而限制相邻颗粒的对接, 减小纳米片的平均尺寸. 而小尺寸的纳米片层结构有利于暴露出更多的活性位点, 同时缩短离子扩散的距离, 促进其电化学性能的提升^[14].

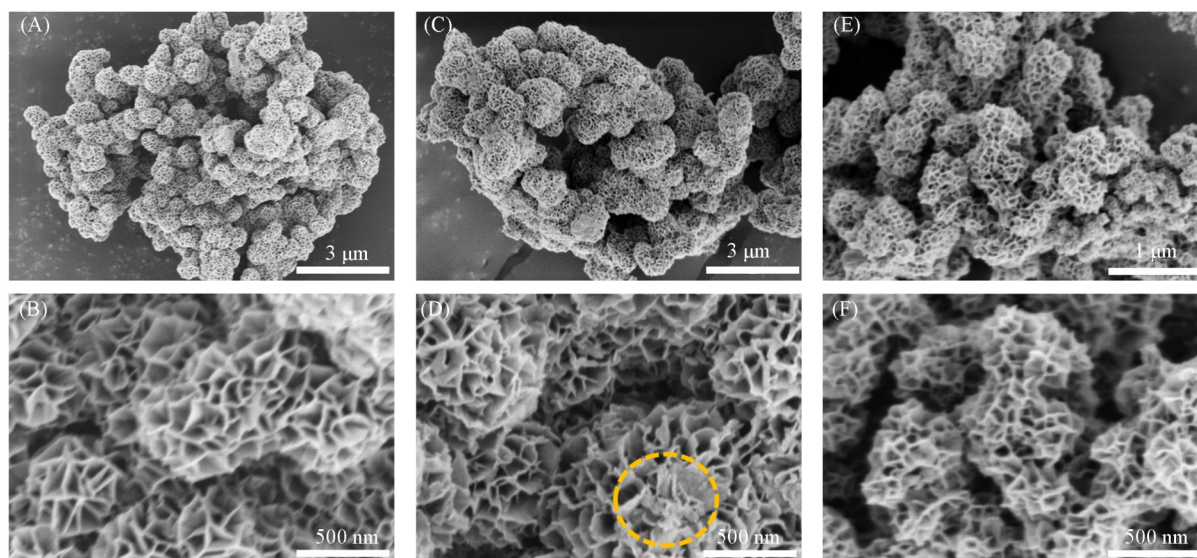


Fig. 1 SEM images of MnO₂-m(A, B), NiMnO₂-m(C, D) and NiMnO₂-n(E, F)

Ni²⁺掺杂和纳米结构构筑影响了 δ -MnO₂正极材料的比表面积和孔结构. MnO₂-m、NiMnO₂-m和NiMnO₂-n 3个样品均呈现出I/IV结合型N₂吸附-脱附等温线[图2(A)]. 计算结果表明, MnO₂-m的比表面积为24 m²/g, 并表现出一个明显的回滞环, 表明其纳米片自组装结构中存在介孔. MnO₂-m的孔体积为0.113 cm³/g, 孔径集中分布在3 nm左右[图2(B)]. 当Ni²⁺掺杂后, NiMnO₂-m样品比表面积增大为72 m²/g, 表明Ni²⁺掺杂能够增大样品的比表面积, 使其暴露出更多的活性位点. 比表面积增大的原因在

于 Ni^{2+} 掺杂使得 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料纳米片变得更薄. 同时, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品中回滞环变得更加明显 [图 2(A)], 其孔体积也增大为 $0.249\text{ cm}^3/\text{g}$. 其孔径除了主要分布在 3 nm 外, 还在 $4\sim 6\text{ nm}$ 范围内出现新的孔结构 [图 2(B)]. 这主要归因于 Ni^{2+} 掺杂使得 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品中纳米片结构变得扭曲褶皱, 这些纳米片层相互搭接使得 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 形成更多的介孔结构, 促进了孔体积的提升. 同时进行 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑后, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品的比表面积进一步提高至 $142\text{ m}^2/\text{g}$, 表明 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品中更小尺寸的纳米片结构有效增加了样品的比表面积和活性位点数量. 此外, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品的孔体积也进一步增大为 $0.366\text{ cm}^3/\text{g}$, 其孔径分布同样集中在 3 和 $4\sim 6\text{ nm}$. $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 和 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品中的介孔能够为离子的快速扩散提供高效传输通道^[37]. 因此, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品大的比表面积能够暴露出更多活性位点, 丰富的孔结构能够为离子扩散提供快速通路, 有利于材料比容量和倍率性能的提升.

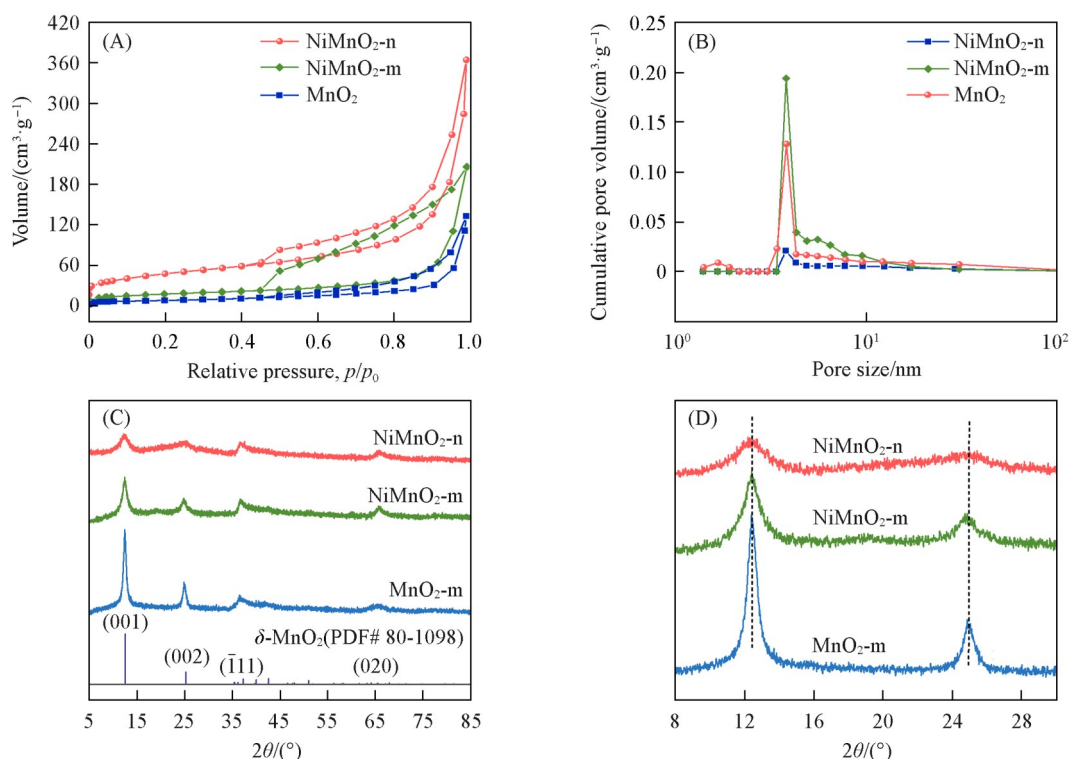


Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms(A), pore size distribution curves(B) and XRD patterns(C, D) of $\text{MnO}_2\text{-m}$, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ and $\text{NiMnO}_2\text{-n}$

通过 XRD 测试表征了 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑对 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料晶体结构产生的影响. $\text{MnO}_2\text{-m}$ 在 $2\theta=12.43^\circ$, 24.90° , 36.89° 和 65.58° 处的 4 个特征峰与水钠锰矿结构的 $\delta\text{-MnO}_2$ (PDF# 80-1098) 标准谱相匹配, 分别对应水钠锰矿结构 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 (001), (002), ($\bar{1}11$) 和 (020) 晶面 [图 2(C)]. 水钠锰矿结构 $\delta\text{-MnO}_2$ 为二维层状结构, 其基本单元为共享边连接的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体^[38], 层间嵌有 K^+ . 相较于 $\text{MnO}_2\text{-m}$, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 中 (001) 晶面的衍射峰向低角度方向偏移 [图 2(D)], 表明 (001) 晶面层间距增大, 证明了 Ni^{2+} 的掺杂. Ni^{2+} 的掺杂存在层间插层掺杂和替代性掺杂两种方式. 由于 K^+ 半径 (0.138 nm) $>$ Ni^{2+} 半径 (0.069 nm), 小尺寸的 Ni^{2+} 取代层间大尺寸的 K^+ 会降低层间的支撑, 导致层间距的减小, 因此 Ni^{2+} 不应为层间插层. 而 Ni^{2+} 半径 (0.069 nm) $>$ Mn^{4+} 半径 (0.055 nm), Ni^{2+} 取代 $[\text{MnO}_6]$ 八面体基本单元结构中更小尺寸的 Mn^{4+} 后, 造成晶格膨胀, 才导致了层间距的增大^[38]. 因此可推断, Ni^{2+} 为替代性掺杂. 更大的层间距能够减小 Zn^{2+} 和 H^+ 嵌入/脱出的阻力, 有利于提升 Zn^{2+} 和 H^+ 嵌入/脱出动力学特性. 此外, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 的 XRD 谱中没有杂峰出现, 只是 4 个特征峰强度均有所下降, 表明 Ni^{2+} 的引入没有带来新的杂质, 但降低了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结晶度, 增加了其晶体结构的无序性. 进一步采用 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑协同改性后, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 中 (001) 晶面的衍射峰也向低角度方向偏移 [图 2(D)], 证明了层间距的增大及 Ni^{2+} 在 $[\text{MnO}_6]$ 八面体基本单元结构中的成功掺杂. 与 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 相比, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 的 4 个特征峰强度进一

步减弱,表明纳米结构构筑使纳米片尺寸减小,进一步降低了 δ - MnO_2 的结晶度.

2.2 NiMnO_2 -n的结构分析

通过TEM测试进一步探讨了 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑对 δ - MnO_2 微观形貌和结构的影响(图3). 由图3(A)~(C)可见,构成 MnO_2 -m的纳米片平均厚度约为15 nm,并存在明显的(001)晶面的晶格条纹,晶格条纹间距为0.681 nm. Ni^{2+} 掺杂后, NiMnO_2 -m中的纳米片的扭曲褶皱部位明显增多[图3(D)],与SEM结果一致,再次证明 Ni^{2+} 成功掺杂进 MnO_2 中,从而导致纳米片扭曲褶皱部位增多. 同时, NiMnO_2 -m的纳米片平均厚度明显减薄[图3(E)],约为8 nm. 更薄的纳米片有利于暴露出更多的活性位点,从而增大比表面积(与 N_2 吸附-脱附结果一致),并有效缩短电子和离子的传输距离. 特别是, Ni^{2+} 掺杂后, NiMnO_2 -m纳米片上(001)晶面的晶格条纹间距增大为0.691 nm[图3(F)],与XRD分析中(001)衍射峰向低角度偏移的结论相互印证. 协同进行 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构调控后, NiMnO_2 -n样品纳米片自组装成的花球尺寸明显减小, NiMnO_2 -n纳米片层上存在明显的扭曲褶皱部分[图3(G)],该纳米片的平均厚度也仅为8 nm[图3(H)]. 此外, NiMnO_2 -m纳米片上(001)晶面的晶格条纹间距进一步增大,为0.697 nm[图3(I)]. 增大的层间距再次证明 Ni^{2+} 的成功掺杂,且为替代性掺杂. 此外,选区电子衍射(SAED,图S2,见本文支持信息)结果表明 Ni^{2+} 掺杂没有引入杂质,而是破坏了 MnO_2 -m原有长程有序的晶格结构,降低了材料的结晶度. 更大的层间距有利于降低 Zn^{2+} 和 H^+ 的嵌入/脱出阻力,提升 Zn^{2+} 和 H^+ 嵌入/脱出动力学特性.

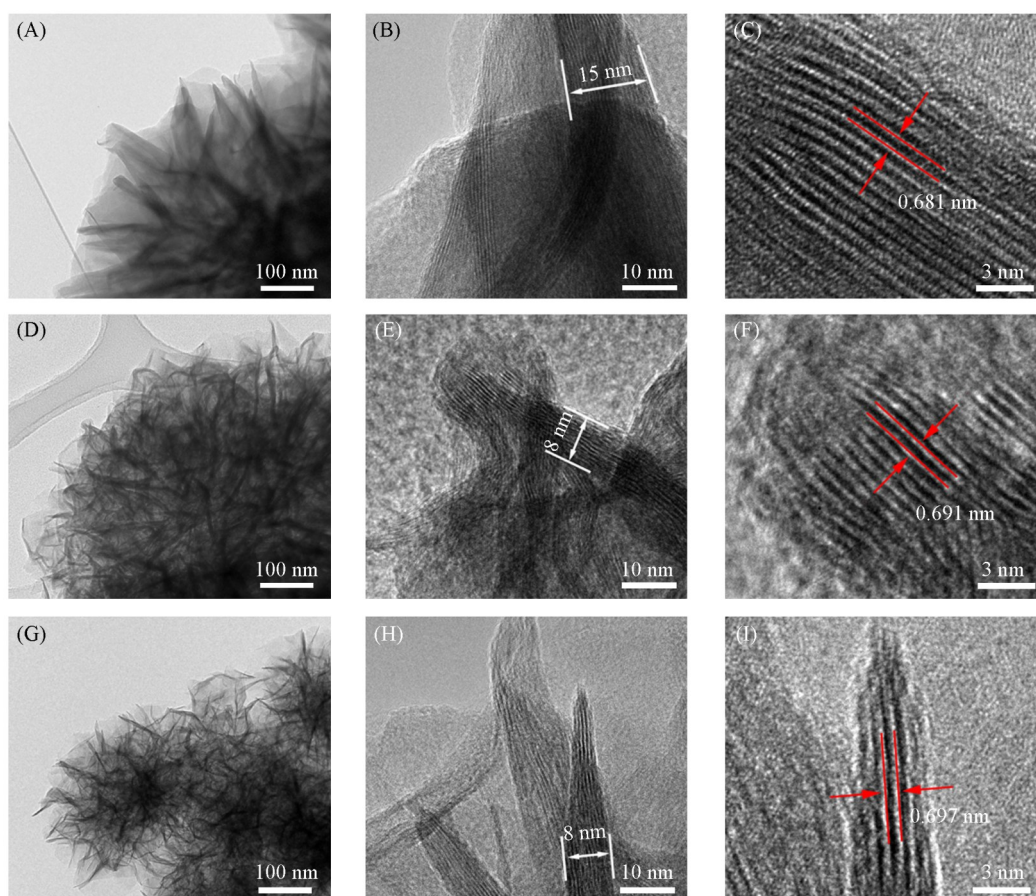


Fig. 3 TEM images of MnO_2 -m(A—C), NiMnO_2 -m(D—F) and NiMnO_2 -n(G—I)

借助XPS测试、EPR测试和拉曼光谱进一步考察 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑对 δ - MnO_2 正极材料表面组成和结构的影响. 在 NiMnO_2 -m和 NiMnO_2 -n样品中都检测到了 Ni^{2+} 的峰,表明 Ni^{2+} 成功掺杂进 MnO_2 晶格结构中(图S3,见本文支持信息). NiMnO_2 -m和 NiMnO_2 -n样品中 Ni^{2+} 的含量(原子分数)分别为4.80%和4.67%. 进一步对 O_{1s} XPS光谱进行分析. MnO_2 -m、 NiMnO_2 -m和 NiMnO_2 -n样品在529.9, 531.6和

533.2 eV 处的峰分别对应于 Mn—O、氧空位缺陷和 H—O^[17,24,31] [图 4(A)]. MnO₂-m、NiMnO₂-m 和 NiMnO₂-n 样品中氧空位的含量分别为 13.0%, 17.6% 和 17.0%, 表明 Ni²⁺ 的掺杂使得样品中氧空位的含量增加. 此外, 由于电子被空位捕获, 3 个样品在 $g=1.97$ 处均出现 EPR 信号^[39]. 相较于 MnO₂-m 最低的 EPR 信号强度(图 S4, 见本文支持信息), NiMnO₂-m 和 NiMnO₂-n 的 EPR 信号强度增大, 进一步证明 NiMnO₂-m 和 NiMnO₂-n 样品中有更多的氧空位. 氧空位不仅对电子配位环境具有作用, 能够从根本上提升材料的导电性; 而且能削弱外来离子的空间位阻, 有效降低离子扩散能垒, 从而促进反应动力学的提升; 氧空位的存在还能减小离子嵌入/脱出带来的应力, 最终提升材料的反应动力学特性和结构稳定性^[39]. 而 NiMnO₂-n 样品中氧空位的含量略低可能与其 Ni²⁺ 掺杂量(4.67%)略低有关. 此外, Mn_{2p} XPS 光谱由 Mn_{2p_{3/2}} 和 Mn_{2p_{1/2}} 的特征峰组成[图 4(B)], 两者均包含 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的特征峰. 以 Mn_{2p_{3/2}} XPS 谱为例, 614.4 eV 处的峰对应于 Mn³⁺, 而 Mn⁴⁺ 则表现为多重峰结构, 其主峰位于 642.5 eV 处, 并在较高结合能位置(643.6, 644.6 和 645.8 eV)处显示出 3 个卫星峰^[28,40]. MnO₂-m 中 Mn³⁺ 的含量为 17.93%, 而 NiMnO₂-m 和 NiMnO₂-n 样品中 Mn³⁺ 的含量分别提升为 21.31% 和 21.34%, 表明氧空位的形成伴随着 Mn 平均氧化态的降低. Raman 光谱进一步揭示了不同样品之间的结构变化. NiMnO₂-m 的拉曼光谱中存在 3 个明显的特征峰(图 S5, 见本文支持信息), 其中, 623.6 cm⁻¹ 处的峰对应于 [MnO₆] 八面体中 Mn—O 键的对称伸缩振动; 561.2 cm⁻¹ 处的峰对应于 Mn—O—Mn 键的伸缩振动; 494.0 cm⁻¹ 处的峰对应于沿框架链的 Mn—O 键振动^[24,27]. 而 NiMnO₂-n 样品中, 494.0 和 561.2 cm⁻¹ 处的峰强度明显降低, 表明纳米结构构筑改变了 Mn—O 的相互作用力与局部配位环境.

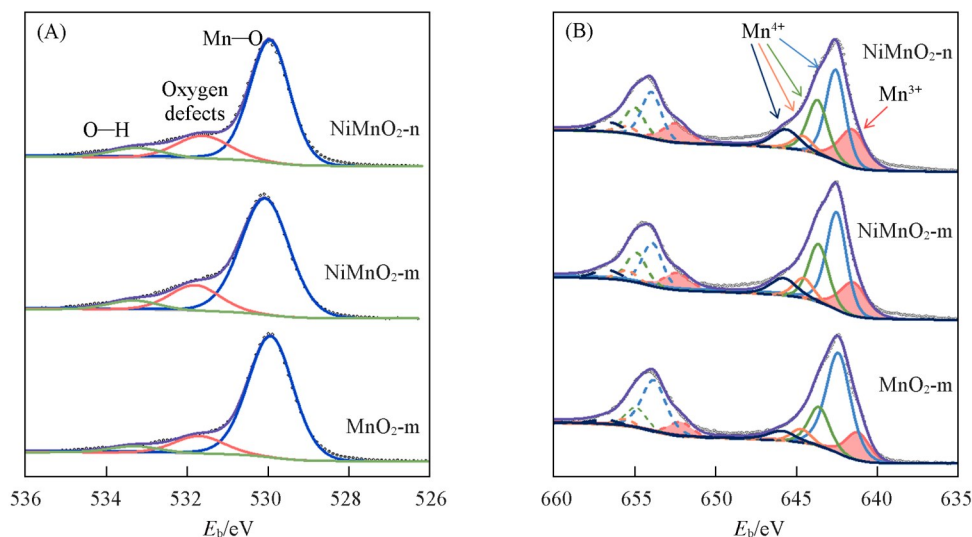


Fig. 4 O_{1s}(A) and Mn_{2p}(B) XPS spectra of MnO₂-m, NiMnO₂-m and NiMnO₂-n

2.3 NiMnO₂-n 的电化学性能

为了更好地理解电池的界面动力学过程, 组装了 Zn||MnO₂-m、Zn||NiMnO₂-m 和 Zn||NiMnO₂-n 扣式电池, 并进行了 EIS 测试[图 5(A), (B) 和表 1]. 相比于 MnO₂-m [等效串联电阻(R_s)为 5.80 Ω], NiMnO₂-m 和 NiMnO₂-n 的 R_s 分别降低为 5.74 和 4.91 Ω . 证明了 Ni²⁺ 掺杂剂的引入和丰富的氧空位能够优化 MnO₂ 的电子结构, 从而提升其导电性. 此外, NiMnO₂-m 的电荷转移电阻(R_{ct})显著降低, 由 MnO₂-m 的 155.10 Ω 降低至 53.84 Ω , 而 NiMnO₂-n 的 R_{ct} 进一步减小至 40.54 Ω , 为三者中最低. 证明了 Ni²⁺ 掺杂和纳米化构筑协同作用, 使得 NiMnO₂-n 的纳米片更薄、尺寸更小, 且暴露出更多的活性位点和氧空位缺陷, 从而提升了载流子的定向传输, 降低了电荷转移电阻^[32]. 在 3 个样品中, NiMnO₂-n 的 Warburg 系数 (即离子在材料中的扩散系数, σ) 最小 ($\sigma=9.7$), NiMnO₂-m 的 Warburg 系数居中 ($\sigma=26.8$), 而 MnO₂-m 的 Warburg 系数最大 ($\sigma=47.5$). NiMnO₂-n 最小的 R_s 、 R_{ct} 以及 Warburg 系数证明了更大的层间距、丰富的氧空位和更小尺寸的纳米片结构能够降低离子扩散能垒, 加速离子扩散动力学特性.

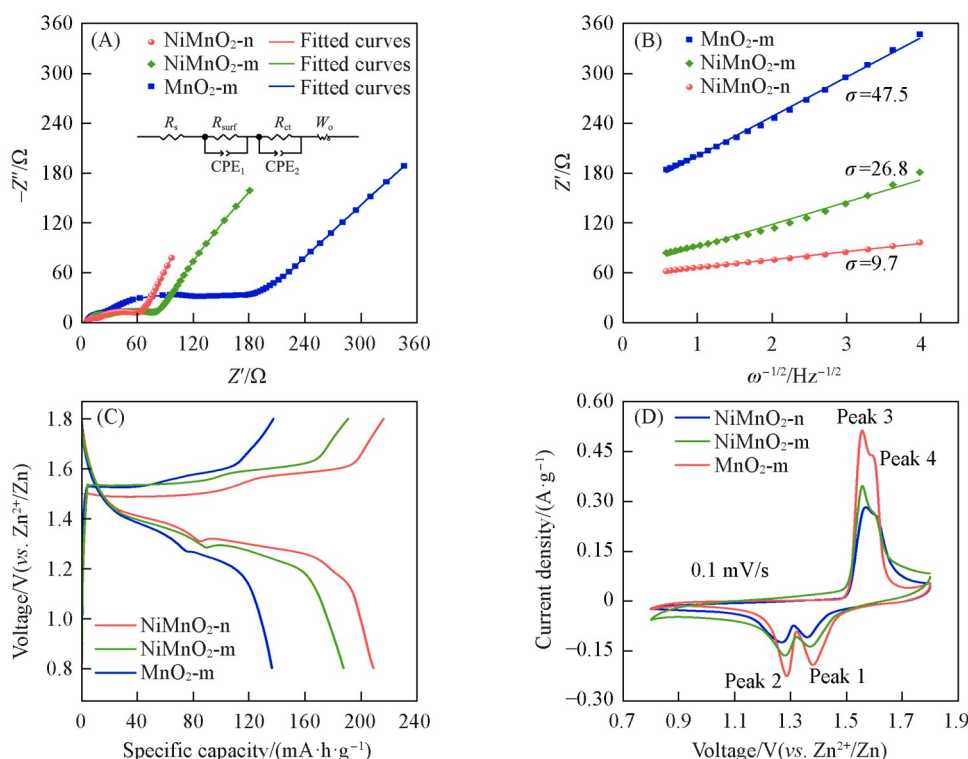


Fig. 5 EIS plots(A), corresponding $Z'-\omega^{-1/2}$ plots(B), galvanostatic charge-discharge curves at 0.1 A/g (C) and CV curves at 0.1 mV/s (D) of $\text{MnO}_2\text{-m}$, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ and $\text{NiMnO}_2\text{-n}$

(A) The inset is the equivalent circuit diagram, where CPE is the constant phase angle component and W_o is the Warburg impedance.

Table 1 EIS fitting results of $\text{Zn}||\text{MnO}_2\text{-m}$, $\text{Zn}||\text{NiMnO}_2\text{-m}$ and $\text{Zn}||\text{NiMnO}_2\text{-n}$ batteries after 8 cycles

Sample	R_s/Ω	R_{surf}/Ω	R_{ct}/Ω
$\text{NiMnO}_2\text{-n}$	4.91	9.26	40.54
$\text{NiMnO}_2\text{-m}$	5.74	15.02	53.84
$\text{MnO}_2\text{-m}$	5.80	18.06	155.10

通过恒流充放电测试和CV测试探究了3个样品充放电过程中的动力学特性。从电流密度为 0.1 A/g 的恒流充放电曲线[图5(C)]可以看出, $\text{MnO}_2\text{-m}$ 的放电比容量为 $136.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 且放电过程中存在两个明显的平台: 第一个放电平台在 1.36 V 左右, 对应于 H^+ 嵌入 MnO_2 层间的过程; 第二个平台在 1.26 V 左右, 对应于 Zn^{2+} 嵌入 MnO_2 层间的过程。而 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品的两个放电平台分别提升至 1.38 和 1.29 V , 放电比容量增大为 $187.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 表明 Ni^{2+} 掺杂诱导产生的氧空位及扩大的层间距有利于降低 H^+ 和 Zn^{2+} 插层过程的能垒, 从而在相同电流密度下表现出更高的放电比容量。 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品则表现出最高的放电平台 (1.40 和 1.32 V) 和最大的放电比容量 ($209.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 证明了纳米级别的片层结构可进一步暴露出更多的活性位点、增大 MnO_2 层间距, 从而提升了 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入过程的动力学特性。此外, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品在充电过程中存在 1.49 和 1.58 V 两个平台, 分别对应于 H^+ 和 Zn^{2+} 脱出 MnO_2 层间的过程。相比于 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 样品 (充电平台电压为 1.53 和 1.59 V) 和 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品 (充电平台电压为 1.53 和 1.60 V) 的充电平台, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品的两个充电平台更低, 证明了 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑还能促进 H^+ 和 Zn^{2+} 脱出过程的动力学特性。同理, CV 曲线中存在两对氧化还原峰[图5(D)]: 峰1和峰4分别对应于 H^+ 在 MnO_2 中的嵌入和脱出, 峰2和峰3分别对应于 Zn^{2+} 在 MnO_2 中的嵌入和脱出。 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 的峰1和峰2分别位于 1.36 和 1.27 V 处。而 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品的峰1和峰2的位置向高电压方向偏移, 分别位于 1.37 和 1.28 V 处。 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品峰1和峰2向高电压方向偏移更加显著, 分别位于 1.38 和 1.29 V 处, 且峰形更尖锐、峰值电流更大, 证明了更快的 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入反应动力学特性。同样地, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品峰3和峰4向低电压方向偏移更为明显, 峰值电流更大, 证明了更快的 H^+ 和 Zn^{2+} 脱出反应动力学特性。

这表明, Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑扩宽了 MnO_2 的层间距, 降低了 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入/脱出的能垒, 从而同时加快了 H^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入/脱出过程.

采用 GITT 测试对 3 个样品放电过程中的离子扩散特性进行了对比分析[图 6(A)~(C)]. 每个样品均在 0.1 A/g 电流密度下进行 3 次循环活化后, 进行 GITT 测试. $\text{MnO}_2\text{-m}$ 样品的 H^+ 和 Zn^{2+} 扩散系数为 $1.39 \times 10^{-10} \sim 1.69 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品的 H^+ 和 Zn^{2+} 扩散系数为 $1.92 \times 10^{-10} \sim 1.76 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品表现出最大的 H^+ 和 Zn^{2+} 扩散系数, 为 $3.96 \times 10^{-10} \sim 3.32 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [图 6(D)~(F)]. 更大的离子扩散系数进一步证明了 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑协同作用有效扩宽了 MnO_2 的层间距、缩短了离子扩散的路径、暴露出更多的活性位点、诱导了氧空位的产生, 从而显著提升了 H^+ 和 Zn^{2+} 的扩散特性.

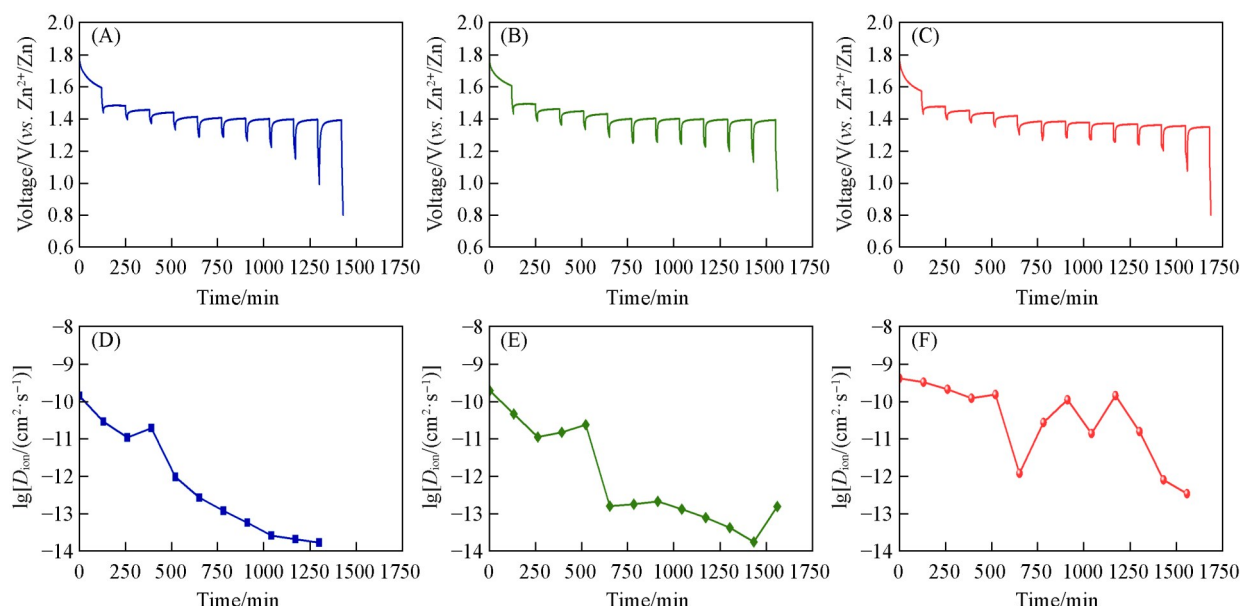


Fig. 6 Discharge GITT curves(A—C) and corresponding ion diffusion coefficients(D—F) for $\text{MnO}_2\text{-m}$ (A, D), $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ (B, E) and $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ (C, F)

得益于更快的 H^+ 和 Zn^{2+} 扩散特性和嵌入/脱出动力学特性, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品表现出更好的电化学性能. 图 7(A) 示出了 3 个样品在 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 和 3.0 A/g 不同电流密度下的倍率性能. 可见, $\text{MnO}_2\text{-m}$ 样品的可逆比容量分别为 103.1, 74.5, 58.5, 48.1, 40.4 和 35.3 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$; $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 样品的可逆比容量增大为 146.2, 120.1, 102.8, 88.9, 75.4 和 66.9 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$; 而 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品的可逆比容量进一步增加为 171.3, 149.6, 129.7, 115.8, 104.0 和 96.7 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 显示出最优的倍率性能. 这一结果说明, Ni^{2+} 掺杂带来更大的层间距和丰富的氧空位, 能削弱外来离子的空间位阻, 有效降低离子扩散能垒, 改善 Zn^{2+} 和 H^+ 的嵌入/脱出动力学, 从而提升材料的倍率性能; 进一步结合纳米结构调控后, 更小的纳米片尺寸进一步缩短了离子扩散路径, 降低了离子扩散能垒, 加速了 Zn^{2+} 和 H^+ 嵌入/脱出的动力学特性, 提升了材料的倍率性能. 此外, Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑能够稳定 MnO_2 的晶体结构, 提升材料的长循环性能[图 7(B)]. 在 1.0 A/g 电流密度下, 经过 15 次活化后, $\text{MnO}_2\text{-m}$ 、 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 和 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 3 个样品的放电比容量趋于稳定, 分别为 71.3, 116.2 和 150.7 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$. 对于 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 样品, 在后续循环中容量持续衰减, 循环至 500 次时放电比容量仅为 24.4 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$. 而 $\text{NiMnO}_2\text{-m}$ 和 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品表现出显著改善的循环稳定性, 循环 900 次后放电比容量分别为 71.4 和 96.2 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$. 在 0.05 A/g 的小电流密度下, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极循环 25 次后的放电比容量为 247 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ [图 S6(A), 见本文支持信息]. 提升 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极的面载量为 3.0 mg/cm^2 后, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极的放电比容量可达 214 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ [图 S6(B)]. 此外, 横向对比结果表明, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 的性能接近或超过近 3 年发表的掺杂型 MnO_2 正极材料的性能(表 S1, 见本文支持信息). $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品良好的比容量和循环性能证明了小尺寸的纳米片结构提供了更丰富的活性位点, 加快了 Zn^{2+} 和 H^+ 的嵌入/脱出. 同时, Ni^{2+} 掺杂有利于稳定 MnO_2 的结构, 丰富的

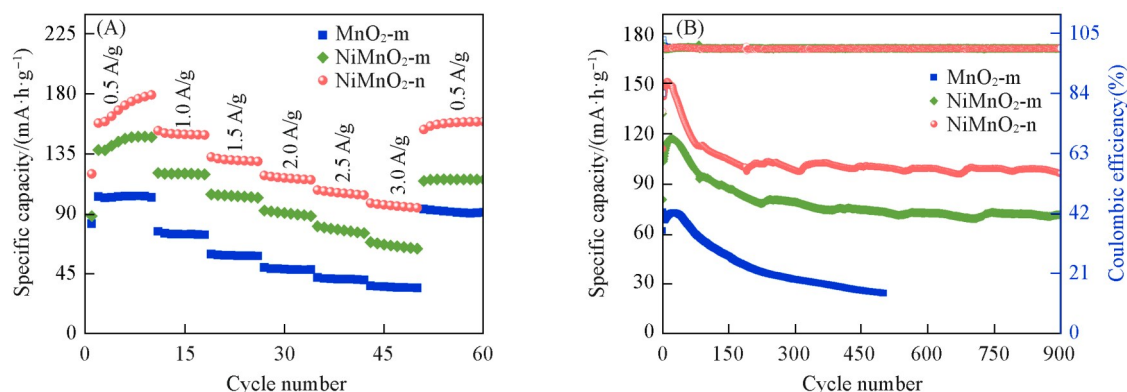


Fig. 7 Rate capacities(A) and cycling performance at 1.0 A/g(B) of MnO₂-m, NiMnO₂-m and NiMnO₂-n

氧空位有效缓解了离子嵌入/脱出带来的应力, 从而提升材料的循环稳定性.

MnO₂正极材料充放电过程的反应机理比较复杂, 往往受 MnO₂晶型、结晶度、电解质环境等多种因素影响^[41-44]. 借助非原位 XRD 测试和 SEM 测试探究了 NiMnO₂-n 样品在充放电过程中的反应机理. 由于 NiMnO₂-n 样品的结晶度较低, 因此初始状态[图 8(A)和(B)中位置 0]的 NiMnO₂-n 电极中仅能看到其在 12.43°的水钠锰矿型 δ -MnO₂ 的(001)晶面的特征峰. 在第一次放电过程中[图 8(A)和(B)中位置 1 和 2], 该峰略向低角度方向偏移, 表明 H⁺和 Zn²⁺嵌入到 δ -MnO₂ 的层间, 使得层间距增大. 同时出现了属于 Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O(ZSH, PDF# 39-0688)的特征峰. ZSH 是 H⁺嵌入 δ -MnO₂ 的层间后, 电解液中 OH⁻, Zn²⁺, SO₄²⁻和 H₂O 相互反应而得到的^[27]. 而在第一次充电过程中[图 8(A)和(B)中位置 3], 可以看到 δ -MnO₂ 的(001)晶面特征峰重新向高角度方向偏移, 证明了 H⁺和 Zn²⁺从 δ -MnO₂ 的层间脱出. 在充电过程中, ZSH 的特征峰逐渐消失, 到充电至 1.8 V 时[图 8(A)和(B)中位置 5], 极片几乎恢复到初始状态. 在第二次放电过程中, 放电至第一个平台时[图 8(A)和(B)中位置 6], ZSH 特征峰重新开始出现,

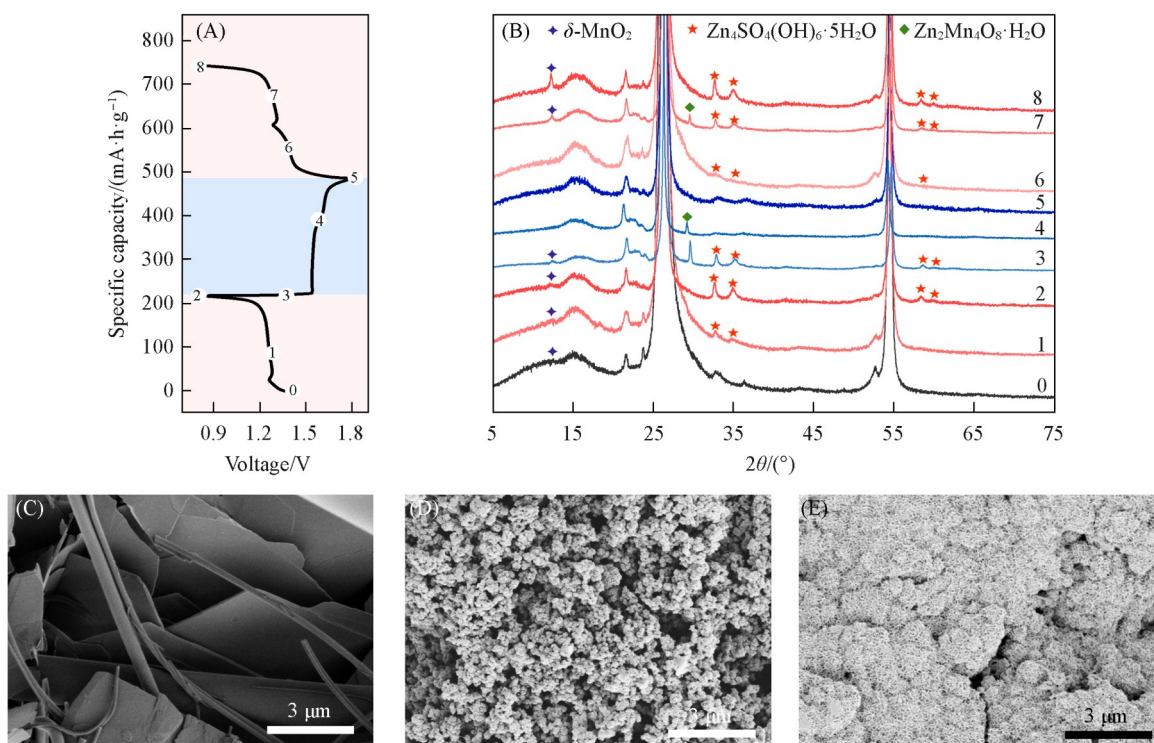


Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge curves(A) and *ex situ* XRD patterns(B) of NiMnO₂-n, SEM image of NiMnO₂-n cathode discharging to 0.8 V(position 8)(C), charging to 1.6 V(position 4)(D) and charging to 1.8 V(position 5)(E)

证明放电过程中先发生 H^+ 的嵌入反应. 继续放电至第二个平台时[图 8(A)和(B)中位置 7], ZSH 特征峰增强, ZSH 重复的出现和消失证明了 H^+ 嵌入/脱出过程具有良好的可逆性. 与此同时, 还出现了 $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF# 09-0459) 的特征峰, 证明了 Zn^{2+} 插层反应的发生^[24, 39]. 继续放电至 0.8 V [图 8(A)和(B)中位置 8], ZSH 特征峰强度进一步增强, 这归因于 Zn^{2+} 的进一步嵌入以及 H^+ 的消耗. 因此, XRD 结果表明, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品充放电过程的反应机理为可逆的 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入/脱出反应过程. ZSH 在循环中的重复出现和消失也在 SEM 测试中得到证明. 放电至 0.8 V 时[图 8(C)], 电极表面出现微米级片状物质, 该微米级片状物质即为 ZSH^[24, 32]. 当充电至约 1.6 V 时[图 8(D)], 微米级片状物质又消失, 电极表面重新恢复至纳米花球状结构. 然而, 当继续充电至 1.8 V 时[图 8(E)], 电极表面出现纳米片状多孔物质, 根据已有研究^[15, 42], 推测该物质为层状 birnessite- MnO_2 . 层状 birnessite- MnO_2 的结晶度较低, XRD 往往难以检测到. Birnessite- MnO_2 是由溶解在电解液中的 Mn^{2+} 和 OH^- 反应而生成, 其存在证明 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品除了发生可逆的 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入/脱出反应过程, 还包括溶解-沉积的反应过程. 虽然 MnO_2 正极材料的反应机理比较复杂, 但借助同步辐射和原位测试(原位电解液 pH 测量和原位 XRD 等)有望进一步深入揭示其过程机理, 而上述非原位的 XRD 和 SEM 测试能初步证明 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品的充放电过程的反应机理为 H^+ 和 Zn^{2+} 嵌入/脱出和溶解-沉积共存的混合反应机制.

此外, 为了进一步证明 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极的稳定性, 对循环 900 次后的 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 电极和 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极进行了非原位的 SEM 分析. 可见, $\text{MnO}_2\text{-m}$ 电极表面覆盖有大量微米级片层状物质[图 S7(A), 见本文支持信息], 这会严重阻碍 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 的嵌入脱出过程, 是 $\text{MnO}_2\text{-m}$ 电极容量快速衰减循环失效的原因. 而 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极表面仅个别区域存在微米级片状物质[橘色虚线框标注, 图 S7(B)], 基本呈现纳米片状多孔结构, 与 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 电极第一次充电结束时的形貌相似[图 8(E)], 再次证明了 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 更大的层间距和更丰富的氧空位有效缓解了离子嵌入脱出带来的应力, 能够确保 $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ 可逆地嵌入脱出, 避免了不可逆沉积物的出现, 提高了材料的稳定性.

3 结 论

通过 Ni^{2+} 掺杂和纳米结构构筑的策略制备出 $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 纳米花正极材料. 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 微米花球样品相比, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 具有更小的纳米片尺寸、更大的比表面积 ($142 \text{ m}^2/\text{g}$) 及更宽的层间距, 从而显著缩短了离子扩散距离并提供了更多的电化学活性位点. Ni^{2+} 掺杂不仅有效减薄了纳米片厚度, 还引入了丰富的氧空位, 协同促进了 H^+ 和 Zn^{2+} 在材料中的嵌入/脱出动力学, 并增强了结构稳定性. 电化学测试表明, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 具有更快的离子扩散速率与更优的反应动力学特性, 因而表现出良好的倍率性能与循环稳定性. 在 1.0 A/g 的电流密度下, 其放电容量可达 $150.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 900 次后每次容量衰减率仅为 0.040% . 此外, 非原位的 XRD 和 SEM 测试初步证实, $\text{NiMnO}_2\text{-n}$ 样品的充放电过程的反应机理为 H^+ 与 Zn^{2+} 嵌入/脱出和沉积-溶解共存的混合反应机制. Ni^{2+} 掺杂与纳米形貌调控的协同作用可有效改善 $\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料的反应动力学和结构稳定性, 为高性能水系锌离子电池正极材料的设计提供了可行的策略.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/10.7503/cjcu20260046>.

感谢科学指南针(www.shiyanjia.com)的李婧为 TEM, XRD 和 XPS 分析提供的宝贵协助.

参 考 文 献

- [1] Khamsanga S., Pornprasertsuk R., Yonezawa T., Mohamad A. A., Kheawhom S., *Sci. Rep.*, **2019**, 9(1), 8441
- [2] Chao D., Ye C., Xie F., Zhou W., Zhang Q., Gu Q., Davey K., Gu L., Qiao S. Z., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(25), 2001894
- [3] Chuai M., Yang J., Tan R., Liu Z., Yuan Y., Xu Y., Sun J., Wang M., Zheng X., Chen N., Chen W., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(33), 2203249
- [4] Gou L., Sun A. H., Liang K., Wang Y. J., Fan X. Y., Li D. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(10), 20250105 (苟蕾, 孙爱红, 梁凯, 王延静, 樊小勇, 李东林. 高等学校化学学报, **2025**, 46(10), 20250105)

- [5] Zhang T., Li T., Shen Y., Ma H., Wei C., Cai J., Xu Y., Li Y., Dong X., Zhang S., Huang F., Lin T., *Adv. Mater.*, **2025**, 37(34), 2505082
- [6] Blanc L. E., Kundu D., Nazar L. F., *Joule*, **2020**, 4(4), 771—799
- [7] Zhou M., Zheng Y., Bi J., Liu L., Sun W., Tian C., Cai Z., Zhao X., Niu C., Sun Y., Pan H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 65(6), e23672
- [8] Dong Y., Jia M., Wang Y., Xu J., Liu Y., Jiao L., Zhang N., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3(11), 11183—11192
- [9] Hu P., Zhu T., Wang X., Wei X., Yan M., Li J., Luo W., Yang W., Zhang W., Zhou L., Zhou Z., Mai L., *Nano Lett.*, **2018**, 18(3), 1758—1763
- [10] Deng W., Li Z., Ye Y., Zhou Z., Li Y., Zhang M., Yuan X., Hu J., Zhao W., Huang Z., Li C., Chen H., Zheng J., Li R., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(31), 2003639
- [11] Ma L., Chen S., Long C., Li X., Zhao Y., Liu Z., Huang Z., Dong B., Zapfen J. A., Zhi C., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(45), 1902446
- [12] Wang Q., Xu X., Yang G., Liu Y., Yao X., *Chem. Commun.*, **2020**, 56(79), 11859—11862
- [13] Cui H., Ma L., Huang Z., Chen Z., Zhi C., *SmartMat*, **2022**, 3(4), 565—581
- [14] Zhang J., Li W., Wang J., Pu X., Zhang G., Wang S., Wang N., Li X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(8), e202215654
- [15] Guo X., Zhou J., Bai C., Li X., Fang G., Liang S., *Mater. Today Energy*, **2020**, 16, 100396
- [16] Wei C., Xu C., Li B., Du H., Kang F., *J. Phys. Chem. Solids*, **2012**, 73(12), 1487—1491
- [17] Chacko B., Wuppuluri M., *Mater. Renew. Sustain. Energy*, **2025**, 14(1), 10
- [18] Zheng J., Zhao J., Ye J., Deng K., Liu P., Liao Q., Liu X., Lv X., Tan S., Tian W., Ji J., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 635, 157665
- [19] Cai Z., Zhou M., Sun W., Li Y., Pan H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(46), 63861—63870
- [20] Wang Y., Zhou H., Wei S., Chen S., Cao D., Zhou Q., Wu X., Song L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(45), 41297—41307
- [21] Liu X., Zheng J., Li J., Ming F., Zhu Y., Wei B., Qi Z., Makgwane P. R., Liang H., *Nano Lett.*, **2025**, 25(51), 17790—17796
- [22] Cai Y., Chua R., Huang S., Ren H., Srinivasan M., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 396, 125221
- [23] Karbak M., Baazizi M., Sayah S., Autret-Lambert C., Tison Y., Martinez H., Chafik T., Ghamouss F., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(6), 2634—2640
- [24] Zhang X., Ma X., Bi H., Zhang Y., Mi P., Liu F., Jin X., Chen Y., Zhang K., Wang J., Dong Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(1), 2411990
- [25] Lin J., Wang Y., Chen M., Lu J., Mi H., Chen J., He C., Ma D., Zhang P., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14(31), 2401275
- [26] Ye J. J., Li P. H., Hou Z., Zhang W., Zhu W., Jin S., Ji H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(43), e202410900
- [27] Zhao Y., Zhang S., Zhang Y., Liang J., Ren L., Fan H. J., Liu W., Sun X., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, 17(3), 1279—1290
- [28] Chacón-Borrero J., Chang X., Min Z., Yu J., Montaña-Mora G., Mejía-Centeno K. V., Sun Y., Zhou X., Tunmee S., Kidkhunthod P., Li J., Llorca J., Arbiol J., Cabot A., *Energy Storage Mater.*, **2025**, 81, 104486
- [29] Li T., Zhang N., Liu B., Wang P., Liu Z., Wang Y., Xu D., Tian H., Zhang Q., Yi T. F., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(20), 2423755
- [30] Xu Y., Zhang G., Wang X., Zhang J., Wen H., Wang D., Yuan Y., Jiang Q., Qian H., Xi Y., Zuo J., Li M., Liu J., Yang H., Luo Y., Wang J., Li W., Li X., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(27), 2500137
- [31] Xie D., Wang Y., Tian L., Huang H., Sun J., Kim D. W., Zhao J., Mao J., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(4), 2413993
- [32] Liang J., Zhao Y., Ren L., Li M., Zhang Q., Wang Y., Sun X., Chuai M., Wang X., Liu W., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(25), 2501135
- [33] Ge W., Chen X., Ma R., Zheng S., Shang N., Zhao X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(3), 437—450
- [34] Hou P., Yang N., Wang D., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(3), 394—412
- [35] Meng D., Ran S., Gao L., Zhang Y., San X., Zhang L., Li R., Jin Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(3), 490—498
- [36] Wang C. B., Li P., Chen D. H., Zhang R. L., Wang L., Zong L. B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(3), 462—474
- [37] Li L., Wang J., Chen Z., Dong J., Chang P., Zhang J., Yang T., Ding R., *Chem. Eng. J.*, **2025**, 507, 160760
- [38] Chen Y., Lin C., Chen X., Lu Z., Zhang K., Liu Y., Wang J., Han G., Xu G., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14, 2304303
- [39] Wang Y., Zhang Y., Gao G., Fan Y., Wang R., Feng J., Yang L., Meng A., Zhao J., Li Z., *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 219
- [40] Liang X., Hart C., Pang Q., Garsuch A., Weiss T., Nazar L. F., *Nat. Commun.*, **2015**, 6(1), 5682
- [41] Wu D., King S. T., Sadique N., Ma L., Ehrlich S. N., Ghose S., Bai J., Zhong H., Yan S., Bock D. C., Takeuchi E. S., Marschilok A. C., Housel L. M., Wang L., Takeuchi K. J., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(30), 16279—16292
- [42] Ren Y., Li H., Rao Y., Zhou H., Guo S., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, 17(2), 425—441
- [43] Geng L., Meng J., Wang X., Wu W., Han K., Huang M., Han C., Wu L., Li J., Zhou L., Mai L., *Chem.*, **2025**, 11(2), 102302
- [44] Li Y. S., Geng L. S., Zhang B. M., Wei Z. H., Fan H., Li J. H., Feng W. C., Zhou L., *Rare Met.*, **2025**, 44(2), 950—960

(Ed.: Y, K, M)