

李雪婷,索彩黎,李武,等.水系镁离子电池 $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料的制备及性能研究[J].盐湖研究,2025,33(6):39-47.

Li X T, Suo C L, Li W, et al. Preparation and properties of $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$ cathode materials for aqueous magnesium ion batteries[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(6): 39-47.

DOI: 10.3724/j.yhj.2025004

CSTR: 32273.14.j.yhj.2025004

水系镁离子电池 $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$ 正极材料的制备及性能研究

李雪婷^{1,2,3}, 索彩黎^{1,2,3}, 李武^{1,2}, 张波^{1,2*}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:研究针对锰基正极材料在水系镁离子电池中电导率低、结构易坍塌的问题,采用镁离子预嵌入策略,通过水热法调控 $\delta\text{-MnO}_2$ 与 MgCl_2 摩尔比制备花状 $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$ 。结合XRD/SEM/TEM/XPS表征发现,当摩尔比为1:1时获得的 $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 具有最小尺寸和最优花状形貌。其中,小尺寸能有效增加电极材料和电解液之间的接触面积,促进镁离子的扩散,使得电池的比容量有所提升。除此以外,镁离子的预嵌入能够稳定 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结构,使得电池循环寿命增加。基于该材料构建的 $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2\|\text{VO}_2$ 全电池性能提升显著:50 mA g^{-1} 下初始放电比容量达65.9 mAh g^{-1} ,较未改性体系(0.2 mAh g^{-1})提升329倍;450次循环后容量保持在56 mAh g^{-1} (保持率85%),库伦效率稳定在91%。

关键词:水系镁离子电池;正极材料; $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$;电化学性能

中图分类号: TM911; O646

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2025)06-0039-09

水系镁离子电池(AMIBs)具有较高安全性、离子电导率高、绿色且成本低等优点^[1],同时镁离子携带两个电荷,因此相比于一价离子电池具有更高的能量密度^[2,3]。但是,同时因其两个电荷导致镁离子与材料之间的作用力较大,所以适用于该电池的正极材料较少;且强作用会导致材料结构易于坍塌,镁离子在材料中的迁移扩散受阻^[4,5]。因此,镁离子的嵌入/脱出过程较为困难^[6],使得材料的电化学性能下降。基于目前的研究,可以将材料的储能机制分为两种,嵌入/脱出及相转变^[7,8]。嵌入/脱出由于镁离子与正极材料间的强作用力而迁移缓慢;相转变很大程度上导致结构发生较大的破坏,总体上来说,两者的电化学性能上均须改善。

锰氧化物具有无毒无害、成本低以及环境友好等优点而广泛应用于电池材料中^[9,10]。锰氧化物主要以隧道、层状和尖晶石结构为主^[11]。其中,层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 材料有较大的层间距,使得离子的嵌入、脱出过程较

为容易,因此适合作为水系电池的正极材料。然而,该材料会存在锰的溶损、结构不稳定、容量较低等系列问题^[12]。除此以外,在全电池中,由于镁金属在水溶液中会生成钝化膜氧化镁^[13],因此负极材料是非镁性质的,电池中的镁主要来自正极材料和电解液;同时全电池是先充后放,充电过程镁离子由正极迁移到负极,嵌入的镁离子越多,其比容量越高;放电时,镁离子从负极迁移至正极^[14],嵌入到正极的镁离子越多,其放电比容量理论上越高,因此正极材料影响着电池的容量。如果循环中的这部分镁损失较为严重,那么全电池中的比容量会迅速下降,普遍看来正极材料实际容量越大电池性能会越好^[15]。因此,优化改性层状结构 $\delta\text{-MnO}_2$ 从而使得水系镁离子电池的性能提高具有重要意义。借鉴锂离子电池中的预锂化处理来改善材料性能^[16],即对材料进行嵌镁处理,从而稳定材料层状结构以及增加比容量。

在本工作中,通过水热法控制原料中二氧化锰

收稿日期:2025-01-14;修回日期:2025-02-17

基金项目:青海省科技厅基础 Research 计划(2023-ZJ-758)

作者简介:李雪婷(1999—),女,在读硕士研究生,研究方向:材料电化学。Email:lixueting221@mails.ucas.ac.cn。

通信作者:张波(1984—),男,博士,研究员,主要从事盐湖镁资源高值化利用及新能源材料制备的研究。Email:zhangbo@isl.ac.cn。

和氯化镁的不同摩尔比例合成了预先嵌入镁离子的花状形貌 δ - MnO_2 (即 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2) 材料,同时对不同摩尔比合成的 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 进行了电化学性能的讨论。通过 XRD、SEM、TEM、XPS 等检测,对 δ - MnO_2 和 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 的结构、形貌进行了表征,证实了 Mg^{2+} 成功嵌入了花状 δ - MnO_2 材料中;电化学性能测试表明 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 比 δ - MnO_2 具有更高的比容量。

1 实验

1.1 化学试剂和药品

一水硫酸锰和氯化镁均购自上海麦克林生化科技股份有限公司,高锰酸钾购自白银良友,六水硝酸镁从国药集团化学试剂有限公司购买,深圳华清新材料科技有限公司购买了 N-甲基吡咯烷酮,从特密高买导电炭黑。试剂均为分析纯。

1.2 实验内容

1.2.1 材料制备

采用水热法制备 δ - MnO_2 :将 KMnO_4 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为 6:1 称取后溶于去离子水中,超声处理 20 min,室温搅拌 1 h,使其在去离子水中充分溶解。将混合溶液转入 100 mL 反应釜中,120 °C 水热 12 h。反应结束后,将抽滤得到的目标产物在去离子水、无水乙醇下清洗,干燥,得到层状结构 δ - MnO_2 材料。

水热法制备 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 :称取 2.60 g δ - MnO_2 样品,分别与 5.71 g、2.85 g、1.42 g 和 0.95 g 的 MgCl_2 溶于 40 mL 去离子水中,其摩尔比分别为 1:2、1:1、2:1 及 3:1。在室温下搅拌 1 h,使其充分溶解。之后将溶液转入 100 mL 反应釜中,120 °C 水热 24 h,反应结束冷却至室温后,将浑浊液抽滤得到目标产物。先用去离子水清洗,后用无水乙醇清洗沉淀,最后将清洗干净的目标产物放入 60 °C 鼓风烘箱中干燥 12 h,得到不同配比的 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 层状结构材料,分别记为 $\text{Mg1-}\delta$ - MnO_2 、 $\text{Mg2-}\delta$ - MnO_2 、 $\text{Mg3-}\delta$ - MnO_2 、 $\text{Mg4-}\delta$ - MnO_2 。

1.2.2 电极制备、电解质溶液配制

电极制备:将制备的 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 放入玛瑙研钵中研磨数分钟;称取 0.1 g 的黏结剂 PVDF 溶解在 5 g 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中,搅拌均匀;称取 0.7 g 制备好的 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 放入混液中,超声 20 min,

再磁力搅拌 24 h,制得浆料。将浆料均匀刮涂在已清洗好的碳布上,随后将刮涂了浆料的碳布放入鼓风烘箱中干燥 24 h,即成功制备电极。

电解质溶液的配制:将一定量的六水硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解在去离子水中,搅拌溶解,随后移至 200 mL 容量瓶中定容,得到 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的电解质溶液,放置备用。

1.3 表征

采用 SEM (Hitachi SU8010) 和 HRTEM (JEOL JEM-F200) 进行形貌观察,XRD (Bruker D8 Discover X'pert Pro) 进行结构表征。采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),衍射角范围为 $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$,表面化学态则通过 XPS (PHI-5702X) 测得。

循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)、倍率以及长循环测试通过组装成扣式电池(CR 2032)完成。其中,测定 CV 时,电压范围为 $-0.45 \sim 1.4 \text{ V}$,扫速设置为 0.1 mV/s 、 0.2 mV/s 、 0.5 mV/s 、 1 mV/s 、 2 mV/s 、 5 mV/s 。测定 EIS 时,起始电压为电池的开路电压,频率设置为 $10^6 \sim 0.01 \text{ Hz}$ 。倍率测定时,设置的倍率分别为 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C,分别循环 5 圈。长循环测定时,设置电流密度为 50 mA g^{-1} ,电压范围为 $-0.45 \sim 1.4 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

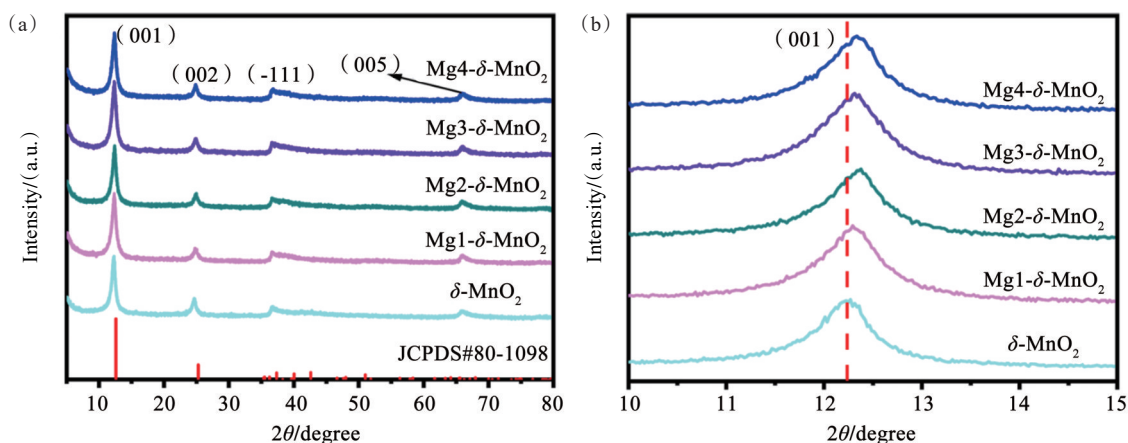
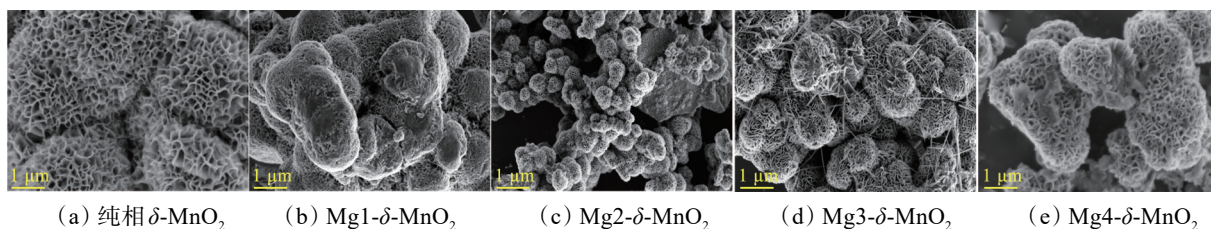
2.1 不同摩尔比 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 的结构、形貌表征

2.1.1 XRD 分析

XRD 结果如图 1 所示。 δ - MnO_2 和 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 的结晶性良好,并且随着摩尔比的变化,XRD 图谱上没有明显特征峰的增加或者减少,表明镁离子对 δ - MnO_2 的晶体结构没有影响[图 1(a)]。但相较于纯相的 δ - MnO_2 而言,嵌入镁离子后特征峰有略微的向高角度移动,这表明镁离子成功嵌入到 δ - MnO_2 中同时使得材料结构更加紧密稳固[图 1(b)]。各种条件下所制备的 δ - MnO_2 和 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 在 $\sim 12.18^\circ$ 、 $\sim 24.56^\circ$ 、 $\sim 36.70^\circ$ 、 $\sim 65.80^\circ$ 处的衍射峰分别对应于 (001)、(002)、(-111)、(005) 晶面,与 PDF 卡片 JCPDS#80-1 098 得到了完美对应^[17],这表明了 δ - MnO_2 和 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 的成功制备。未观察到杂峰出现,说明所制备的二氧化锰材料纯度较高。

2.1.2 表面形貌分析

形貌表征如图 2 所示,(a~e)为 $\text{Mgx-}\delta$ - MnO_2 在

图1 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 XRD 图Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ with different molar ratios图2 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 下的 SEM 图Fig. 2 SEM images of $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ with different molar ratios at $1\text{ }\mu\text{m}$

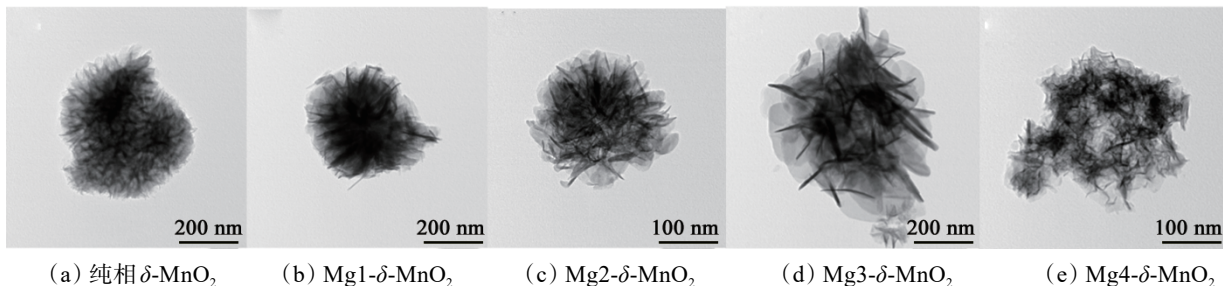
$1\text{ }\mu\text{m}$ 下的 SEM 图。可以看出,所有样品材料均由纳米片组成花状形貌,该纳米花有较大的比表面积,能够为电化学反应提供较大的接触面积^[18]。但在不同条件下样品尺寸和形貌有所差异。经过嵌镁处理的样品尺寸均小于纯相 $\delta\text{-MnO}_2$,表明嵌镁过程会减小材料尺寸,增大比表面积。随着 MgCl_2 的减少,样品尺寸先减小再变大,表明加入适量的 MgCl_2 能制备出比表面积最大的材料。

TEM 结果如图 3 所示, $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 为花状形貌。根据结果表明随着镁量的增加,花状形貌会先松散再紧密。松散形貌会使得电解液更容易浸润材料,提升电化学性能。我们推测造成这种现象的原因是过量的 MgCl_2 会严重腐蚀材料并促进材料的过

度生长,使得纳米片组成不规则的球体并分布密集,过少的 MgCl_2 会使得纳米片生长不完全从而形成的花状形貌不完整,与 SEM 结果相符,氯化镁过多或过少都不利于材料形成较好形貌。最终的实验结果表明适量的氯化镁能让材料形成比表面积最大、结构疏松的花状形貌。结合 SEM 和 TEM 结果可知,当摩尔比为 1:1 时,即样品为 $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 时,其形貌最为规则且均匀,尺寸最小,比表面积最大。

2.1.3 XPS 分析

图 4 为不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 XPS 全谱图。从图中可以看到在 1304.8 eV 的特征峰,这表明镁以二价形式存在 $\delta\text{-MnO}_2$ 层间中,除此以外,经

图3 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 TEM 图Fig. 3 TEM images of $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ with different molar ratios

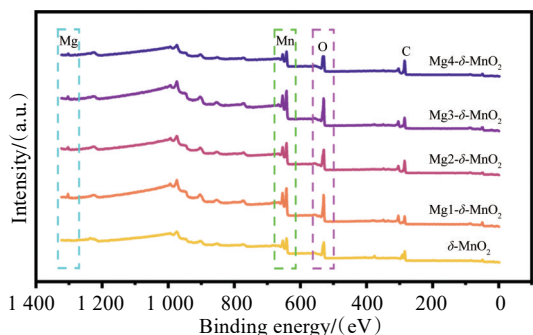


图4 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS full spectrum of $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ with different molar ratios

过拟合得到 $\text{Mn}:\text{O}$ 约为 1:2, 表明合成的材料确定为 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

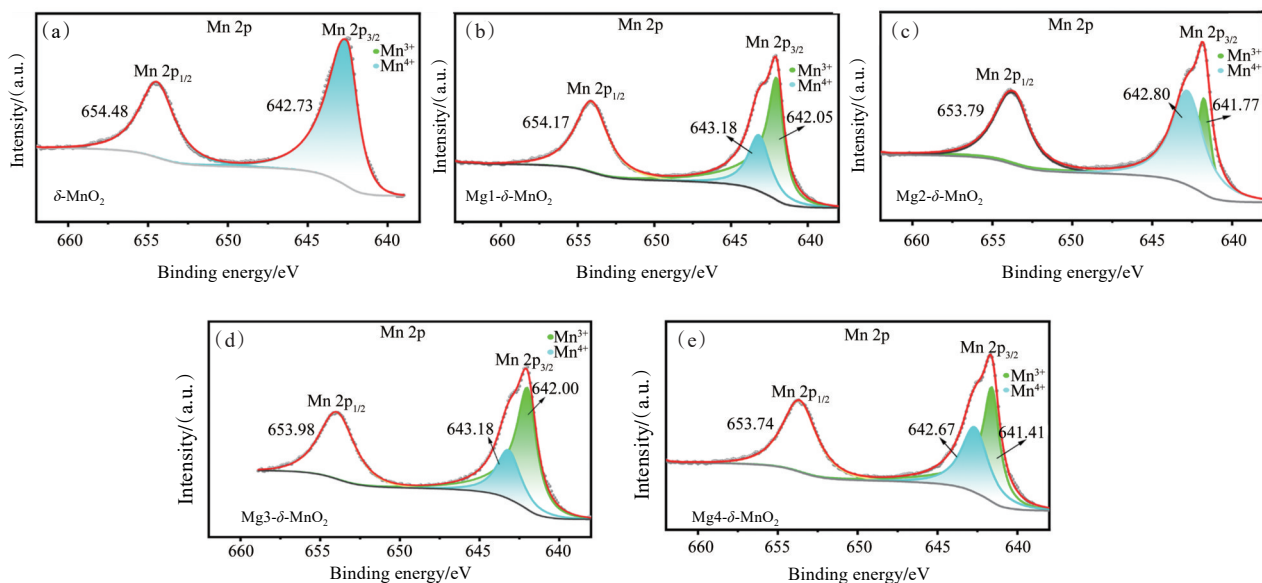


图5 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 Mn 2p XPS 精细谱图

Fig. 5 Fine spectra of Mn 2p XPS with different molar ratios of $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$

从图 6 O 1s 高分辨率 XPS 光谱中可以看到, 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 材料中 529.11 eV 对应于 Mn-O-Mn 的峰位, 531.54 eV 对应于 Mn-O-H 的峰位, 533.41 eV 的能量对应于 H-O-H 的峰位。在 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 材料中, 529.70 eV、529.44 eV、529.64 eV 及 529.28 eV 能较好对应于 Mn-O-Mn 的峰位^[21]; 531.90 eV、531.86 eV、531.79 eV 及 531.98 eV 能对应于 Mn-O-H 的峰位^[22]; 533.55 eV、533.41 eV、533.49 eV 及 533.51 eV 的能量对应于 H-O-H 的峰位^[23]。从已有研究可以得到 Mn-O-Mn 归属为晶格氧, 而其余两个 Mn-O-H 和 H-O-H 则归属为氧空位^[24,25]。因此从 O 1s 的精细谱图中可以看到, 每种材料中均有晶格氧和氧空位, 但晶格氧占据主要位置。由于合成过程中温度较高,

图 5 为不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 Mn 2p XPS 精细谱图, 从图中可以看到, 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 材料中 642.73 eV 的能量对应 Mn^{4+} 的 Mn 2p_{3/2} 峰位, 654.48 eV 的能量对应 Mn^{4+} 的 Mn 2p_{1/2} 峰位^[19], 表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 中只存在一种价态的锰, 即 Mn^{4+} 。在 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 材料中, 642.05 eV、641.77 eV、642.00 eV 及 641.41 eV 对应到 Mn^{3+} 的 Mn 2p_{3/2} 峰位^[20]; 643.18 eV、642.80 eV、643.18 eV 及 642.67 eV 对应 Mn^{4+} 的 Mn 2p_{3/2} 峰位^[19]。和纯相 $\delta\text{-MnO}_2$ 材料相比, 加入镁离子后的材料中 Mn 的价态出现了 Mn^{3+} , 这是为了平衡 Mg^{2+} 嵌入时所带入的额外正电荷, 使得锰的平均氧化态有所下降, 同时佐证了镁离子的成功嵌入。

容易形成氧空位。从图 6 中观察到 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 材料中的氧空位相较于纯相而言有所减少, 这是因为预嵌入镁离子后材料结构变得更为紧密稳固, 在一定程度上能抑制氧的逸出, 从而氧空位占比减少, 佐证了镁离子的成功嵌入。

2.2 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的电化学性能表征

2.2.1 CV 测试结果

在辰华电化学工作站上进行 CV 测试。其中测试选择的电压窗口为 -0.45 ~ 1.4 V, 通过实验结果表明在该电压窗口内, 无明显的析氢析氧反应。CV 测试结果如图 7 所示。纯相 $\delta\text{-MnO}_2$ 中, 没有明显的氧化还原峰且其 CV 面积较小, 表明其电化学性

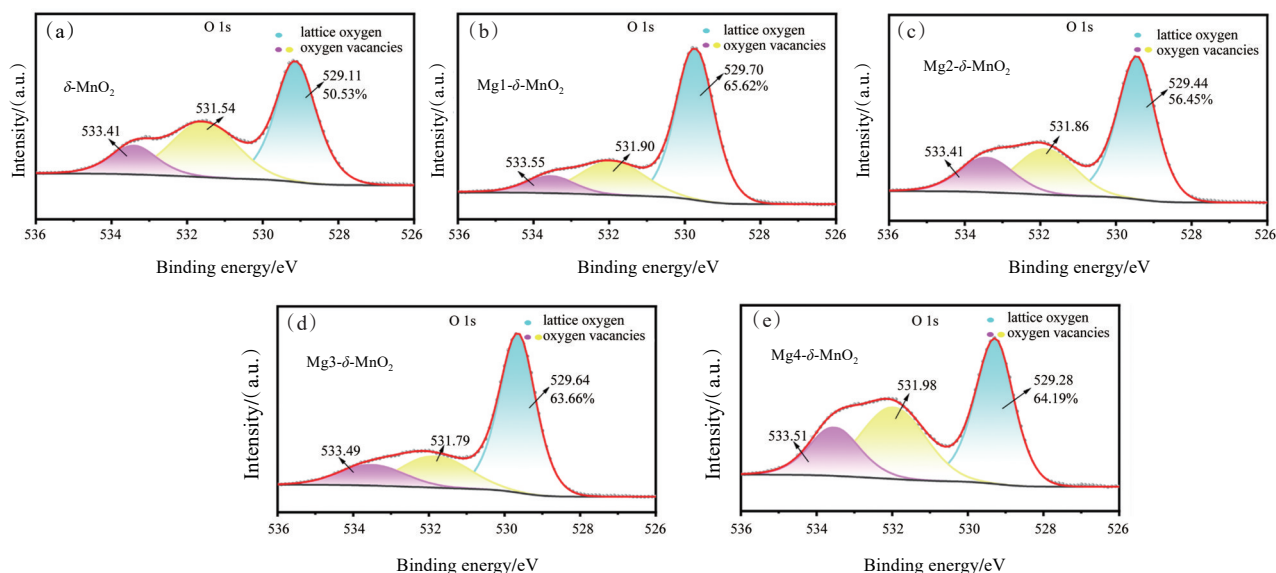
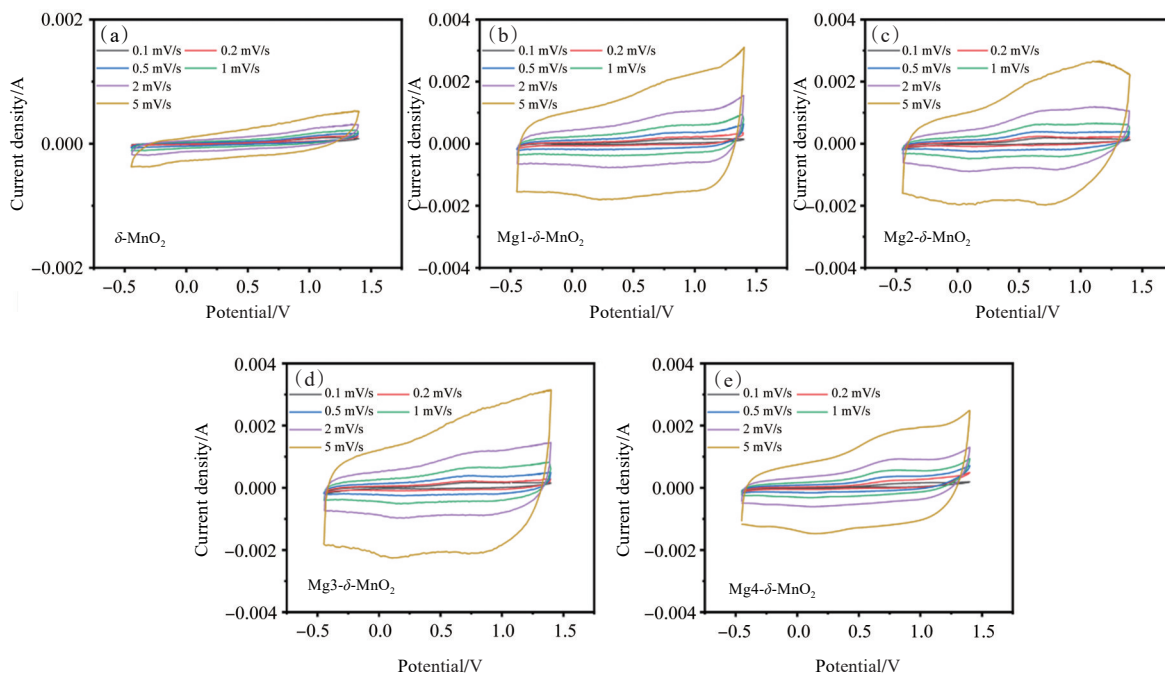
图6 不同摩尔比 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 的 O 1s XPS 精细谱图Fig. 6 O 1s XPS fine spectra of $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ with different molar ratios

图7 不同嵌镁量的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammetry of different amounts of embedded magnesium

能较差,比容量较低。嵌入一定量镁离子后,图中有两对较为明显的氧化还原峰,即在 0.65 V/0.09 V 和 1.11 V/0.81 V 两处代表着镁离子的脱嵌过程。为了了解材料的可逆性,我们将其在 0.1 mV/s、0.2 mV/s、0.5 mV/s、1 mV/s、2 mV/s、5 mV/s 的扫描速率下分别进行了 CV 测试。 $\text{Mg}_x\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ CV 形状随着扫描速率的增加并没有明显改变,同时其氧化还原峰越发明显,这表现出了材料较好的可逆性。值得注意的

是,当摩尔比为 1:1,即样品为 $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ 时,该 CV 曲线中具有最高的峰值电流,理论上来说其电化学性能更佳。

2.2.2 EIS 测试结果分析

交流阻抗谱如图 8(a) 所示。在阻抗谱中,高频实部 Z' 半圆曲线与横坐标的交点为 R_s ,代表着体电阻;高频半圆得到的数据为 R_{ct} ,代表着电荷转移电阻;同时根据低频区的斜率大小可判断离子扩散速

率^[26,27]。阻抗拟合模型如图8(b)所示。表1为拟合得到的不同嵌镁量材料的阻抗值。纯相 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 R_{ct} 为 $9.071\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$,嵌镁后的材料的 R_{ct} 均小于纯相材料。除此以外,在低频区中可以发现嵌镁后的斜率均要大于纯相材料,表明预嵌镁能有效提升镁离子的扩散速率。且发现当摩尔比为1:1,即样品为 $\text{Mg2-}\delta\text{-MnO}_2$ 时的 R_{ct} 最小,为 $5.046\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$,而电荷转移电阻越小表明镁离子扩散速率越快;在电池体系中 Mg^{2+} 的迁移速率越快,理论上其电化学性能更优。

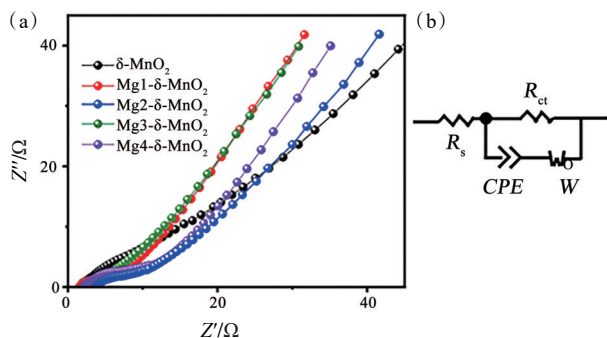


图8 (a) 不同嵌镁量的EIS图; (b) EIS拟合模型
Fig. 8 (a) EIS with different amounts of embedded magnesium; (b) EIS fitting model

2.2.3 倍率测试结果分析

将材料组装成扣式电池,电解液为 $2\ \text{mol/L}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,进行倍率测试。测试条件包含:倍率为 $0.1\ \text{C}$ 、 $0.2\ \text{C}$ 、 $0.5\ \text{C}$ 、 $1\ \text{C}$ 、 $2\ \text{C}$,循环5圈,测试电压为 $-0.45\sim 1.4\ \text{V}$ 。从图9(a)中可以看出镁离子预嵌入对材料性能提升明显;放电比容量排序为 $\text{Mg1-}\delta\text{-MnO}_2 > \text{Mg3-}\delta\text{-MnO}_2 > \text{Mg2-}\delta\text{-MnO}_2 > \text{Mg4-}\delta\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2$ 。但由图9(b)可知, $\text{Mg2-}\delta\text{-MnO}_2$ 有着最高的CE, $\text{Mg4-}\delta\text{-MnO}_2$

表1 阻抗拟合结果
Table 1 Impedance fitting results

Samples	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
$\delta\text{-MnO}_2$	1.547	9.071
$\text{Mg1-}\delta\text{-MnO}_2$	1.225	5.306
$\text{Mg2-}\delta\text{-MnO}_2$	1.449	5.046
$\text{Mg3-}\delta\text{-MnO}_2$	1.804	5.288
$\text{Mg4-}\delta\text{-MnO}_2$	1.477	6.578

MnO_2 次之。从结果得知,在不同的倍率下,镁离子预嵌入使得材料的比容量有效提高。由目前研究可知更小的材料尺寸才能具备更大的比表面积,从而有利于电极材料与电解液的充分接触,促进离子的传输,电化学性能提升^[28-30]。由前面的结构表征可知,预嵌入镁离子的材料结构尺寸均小于纯相,与电化学测试结果相吻合,综合比较得出 $\text{Mg2-}\delta\text{-MnO}_2$ 性能更佳。值得注意的是,当倍率恢复到 $0.1\ \text{C}$ 时,比容量相较于初始时更高,我们推测其原因如下:一是基于二氧化锰本征电导率低的问题会使得材料的活化时间增长,在倍率测试中,恢复到 $0.1\ \text{C}$ 时材料依旧处于活化阶段,因此比容量升高;二是随着循环圈数的增加,电解液会逐渐浸润材料,激活了未被充分利用的活性物质,使得比容量升高。

在电流密度为 $50\ \text{mA g}^{-1}$ 下对长循环性能进行了研究,如图10所示。根据表2中比容量的对比可知,预嵌入镁离子后 $\text{Mgx-}\delta\text{-MnO}_2$ 材料的比容量均高于纯相材料,即预嵌入镁离子这一策略对提升电池比容量有着明显的效果。除此以外,从长循环结果中发现每组电池的库伦效率都较低。推测其原因如下:一是材料的溶损,二氧化锰在酸性电解液中易于

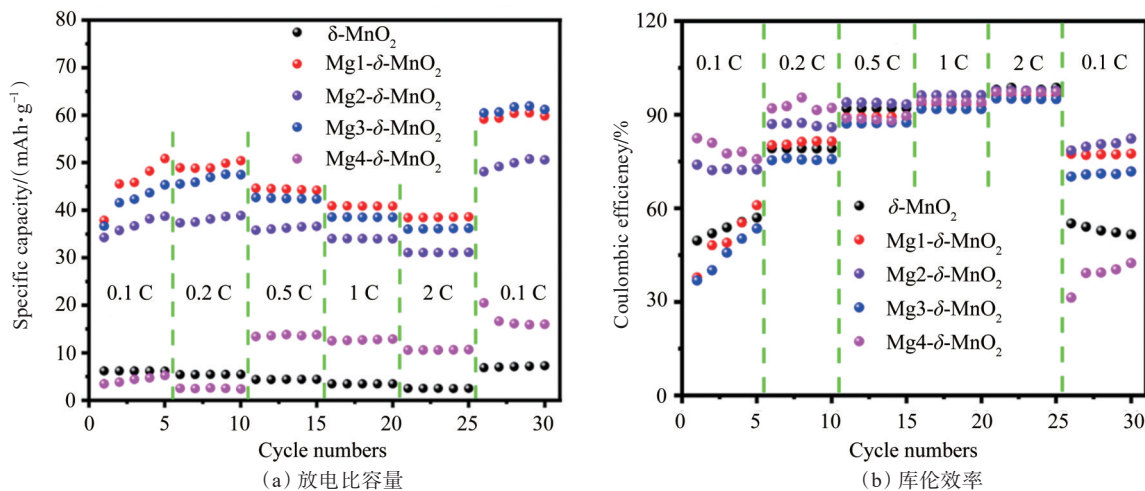


图9 不同嵌镁材料在不同倍率下的性能比较

Fig. 9 Comparison of properties of different magnesium embeddings at different magnifications

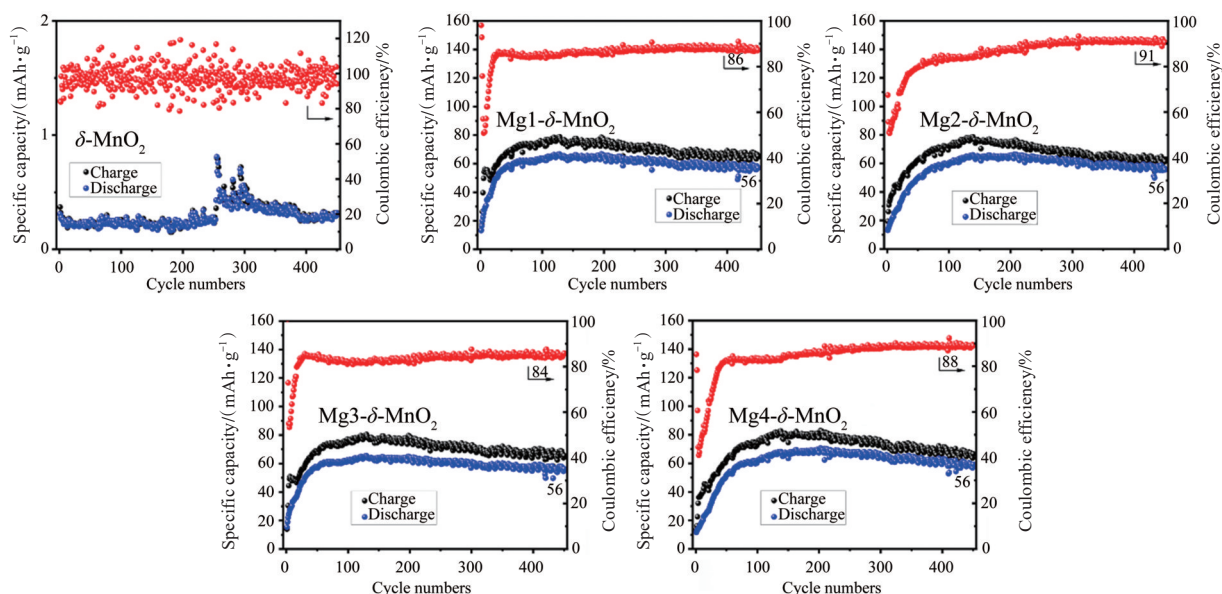


图 10 不同嵌镁量的长循环图

Fig. 10 Long cycle diagram with different amount of embedded magnesium

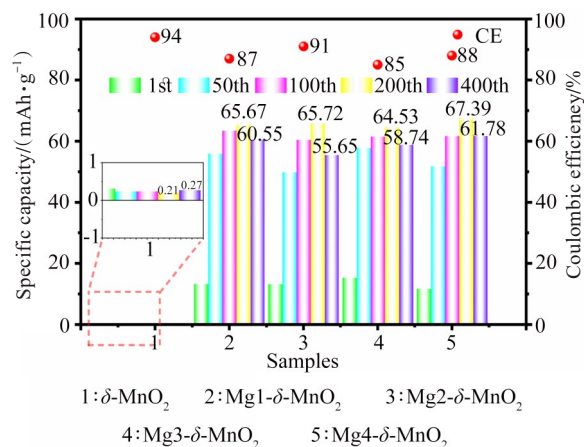
表 2 $\text{Mgx}-\delta\text{-MnO}_2$ 的比容量比较Table 2 Comparison of specific capacity of $\text{Mgx}-\delta\text{-MnO}_2$

Samples	首圈/(mAh g^{-1})	200 圈/(mAh g^{-1})
$\delta\text{-MnO}_2$	0.31	0.21
$\text{Mg1}-\delta\text{-MnO}_2$	13.23	65.67
$\text{Mg2}-\delta\text{-MnO}_2$	13.14	65.72
$\text{Mg3}-\delta\text{-MnO}_2$	15.24	64.53
$\text{Mg4}-\delta\text{-MnO}_2$	11.66	67.39

溶解,因此在循环过程中,随着材料溶损镁离子的嵌入/脱出效率降低。二是镁离子在负极材料中脱出较为困难,由于负极材料没有经过优化,镁离子与材料间的作用力较强,使得镁离子的迁移速率降低,更会存在镁离子难以脱出的现象,导致放电比容量较低。而库伦效率值偏低会导致电池容量衰减加速以及能量效率下降,从而使得使用寿命减短。

图 11 综合比较了 $\text{Mgx}-\delta\text{-MnO}_2$ 的循环性能。从实验结果可以看出:纯相 $\delta\text{-MnO}_2$ 的比容量很低,与 CV 得出的结论相符。预嵌入镁离子后,其比容量明显高于纯相材料,表明镁离子的嵌入对于容量提升是有利的。同时可以发现嵌入镁离子后的每组实验在前 150 圈时比容量均呈增长趋势,随后相对稳定一段时间后开始衰减。除此以外,当电池循环 400 圈后,嵌入镁离子的实验组比容量相差不大,但 CE 有所差异,其中 $\text{Mg2}-\delta\text{-MnO}_2$ 的 CE 最高为 91%,这表明该组的电池可逆性要优于其余组,副反应较少,电池循环寿命较好。综合比容量和 CE 最终得到的

实验条件是 $\text{Mg2}-\delta\text{-MnO}_2$,即二氧化锰和氯化镁的摩尔比为 1:1。

图 11 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Mgx}-\delta\text{-MnO}_2$ 材料的循环性能Fig. 11 Cyclic properties of $\delta\text{-MnO}_2$ and $\text{Mgx}-\delta\text{-MnO}_2$ materials

3 结 论

为了改善二氧化锰实际比容量低的问题,本研究采用水热法合成了预嵌入镁离子的 $\delta\text{-MnO}_2$ 花形貌材料,此形貌比表面积较大,能增加电解液与电极材料的接触面积,有利于提高镁离子的扩散速率。主要研究了 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 MgCl_2 的不同摩尔比对于 $\text{Mgx}-\delta\text{-MnO}_2$ 材料结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明嵌入一定量镁离子后材料形貌更为规则均匀,尺寸更小。除此以外,通过电化学性能表征

发现嵌入镁离子的电池比容量均高于纯相二氧化锰;并且随着镁离子含量的增加,其比容量呈上升趋势。当镁离子含量适中时,电池性能能较快地平衡稳定。综合结果表明镁离子的预嵌入,降低了锰的平均价态,提高了镁离子在材料中的传输速率,加快了反应的动力学,增强了 $\delta\text{-MnO}_2$ 存储镁离子的能力,使其比容量得到了提高。最终当 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 MgCl_2 的摩尔比为1:1时($\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2$),材料性能最优。在 50 mA g^{-1} 的电流密度下,由 $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2\|\text{VO}_2$ 组装的水系镁离子全电池有最高放电比容量 65.9 mAh g^{-1} ,远高于纯相 $\delta\text{-MnO}_2$ (0.2 mAh g^{-1})。并且当电池循环450圈后,库伦效率保持在91%,放电比容量为 56 mAh g^{-1} ,比容量保持率为85%。

参考文献

- [1] Fu Q, Wu X, Luo X, *et al.* High-Voltage aqueous Mg-Ion batteries enabled by solvation structure reorganization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(16): 2110674.
- [2] Ji X, Chen J, Wang F, *et al.* Water-Activated VOPO_4 for magnesium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(10): 6441-6448.
- [3] 韩文娟. 羰基及亚胺类有机化合物在新型水系质子电池负极中的研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [4] Johnston B, Henry H, Kim N, *et al.* Mechanisms of water-stimulated Mg^{2+} intercalation in vanadium oxide: toward the development of hydrated vanadium oxide cathodes for mg batteries[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 8: 611391.
- [5] 潘钟毓. 面向水系镁离子电池正极的碱金属预处理 Mn_3O_4 的性能与储能机制研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [6] 全蒙恩. 镁离子电池锰基负极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2020.
- [7] Li M, Ding Y, Sun Y, *et al.* Emerging rechargeable aqueous magnesium ion battery[J]. *Materials Reports: Energy*, 2022, 2(4): 100161.
- [8] Ye X, Xiao X, Wu Z, *et al.* Recent advances in rechargeable aqueous magnesium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(35): 23337-23363.
- [9] Lin S, Zhang T. Review on recent developments, challenges, and perspectives of Mn-based oxide cathode materials for aqueous Zinc-ion batteries and the status of mn resources in China[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(6): 4198-4221.
- [10] Ten Elshof J E, Wang Y. Advances in Ink-Jet printing of MnO_2 -nanosheet based pseudocapacitors[J]. *Small Methods*, 2018, 3(8): 1800318.
- [11] Wang F, Zheng Y, Chen Q, *et al.* A critical review of facets and defects in different MnO_2 crystalline phases and controlled synthesis-Its properties and applications in the energy field[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 500: 215537.
- [12] Zhu J, Zhang D, Zhu Z, *et al.* Review and prospect of MnO_2 -based composite materials for supercapacitor electrodes[J]. *Ionics*, 2021, 27(9): 3699-3714.
- [13] 余琨, 宋觉敏, 蔡志勇, 等. 镁及镁合金电池阳极材料的研究、开发及应用[J]. *金属功能材料*, 2010, 17(4): 66-71.
- [14] 李晶. 镁离子电池钒系正极材料的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [15] Bai X, Cao D, Jiang Z, *et al.* Exploration of hydrated lithium manganese oxide with a nanoribbon structure as cathodes in aqueous lithium ion and magnesium ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(3): 485-493.
- [16] Zhong W, Huang J, Liang S, *et al.* New prelithiated V_2O_5 superstructure for Lithium-ion batteries with Long cycle life and high power[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 5(1): 31-38.
- [17] Cui S, Zhang D, Gan Y. Traditional electrochemical Zn^{2+} intercalation/extraction mechanism revisited: Unveiling ion-exchange mediated irreversible Zn^{2+} intercalation for the $\delta\text{-MnO}_2$ cathode in aqueous Zn ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(7): 2302655.
- [18] Chen X, Chen J, Qiao Y, *et al.* Facile fabrication of Ni, Fe-doped $\delta\text{-MnO}_2$ derived from Prussian blue analogues as an efficient catalyst for stable Li- CO_2 batteries[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(7): 2473-2479.
- [19] Yuan Z, Li J, Yao M, *et al.* The influence of in-situ induced and MnO_2 polymorph-dependent structural changes to the energy storage and mechanism of supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 994: 174571.
- [20] Sun D, Tang Y, Ye D, *et al.* Tuning the morphologies of MnO/C hybrids by space constraint assembly of Mn-MOFs for high performance Li ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5254-5262.
- [21] Li Y, Zhang F, Wu M, *et al.* In situ growth of $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}$ fibers as a binder-free and free-standing cathode for advanced aqueous Zn-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(22): 8016-8024.
- [22] Zhang A, Yin X, Zhang X, *et al.* 2D Layered MnO_2 with an Ultralarge interlayer spacing for aqueous zinc ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(3): 1298-1305.
- [23] Li C, Zhao Y, Zhang W, *et al.* Hydrangea-like $\delta\text{-MnO}_2$ anchored on GNS as a high-performance supercapacitor electrode material[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(34): 14924-14932.
- [24] Sun Q, Guo Z, Shu T, *et al.* Lithium-induced oxygen vacancies in $\text{MnO}_2/\text{MXene}$ for high-performance zinc-air batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(10): 12781-12792.
- [25] Wang D, Wang L, Liang G, *et al.* A superior $\delta\text{-MnO}_2$ cathode and a self-healing Zn- $\delta\text{-MnO}_2$ battery[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10643-10652.
- [26] 姚安权. 钠锰氧化物的制备及其镁离子存储性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
- [27] 李玉姣. 酵母基碳材料的改性及其在锂硫电池中的应用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- [28] Cui Q, Li S, Zhou L, *et al.* Pore size modulation for mesoporous $\text{MnO}_2/\text{acetylene black}$ with superior rate performance as lithium-ion battery anode material[J]. *Materials Letters*, 2024, 360: 135978.

- [29] Yusri Y, Tahir D, Heryanto H, *et al.* Effects of crystallite size reduction and imaginary dielectric enhancement on cuprum-zinc aqueous battery performance as a function of milling time [J]. *MRS Advances*, 2024, 9(21): 1625-1630.
- [30] 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]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 807: 37-44.

Preparation and Properties of $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$ Cathode Materials for Aqueous Magnesium Ion Batteries

LI Xueting^{1,2,3}, SUO Caili^{1,2,3}, LI Wu^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2*}

(1. *Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: In this study, flower-shaped $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ was synthesized through hydrothermal regulation of the $\delta\text{-MnO}_2$ and MgCl_2 molar ratio, employing a magnesium ion pre-embedding strategy to address the issues of low conductivity and structural instability commonly associated with MG-based cathode materials in aqueous magnesium ion batteries. Comprehensive characterization using XRD, SEM, TEM, and XPS revealed that $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ obtained at a molar ratio of 1:1 exhibited the smallest particle size and optimal flower-like morphology. The reduced size effectively enhances the contact area between the electrode material and electrolyte, facilitating magnesium ion diffusion and improving the specific capacity of the battery. Furthermore, the pre-embedding of magnesium ions contributes to stabilizing the $\delta\text{-MnO}_2$ structure while extending battery cycle life. The full battery configuration utilizing $\text{Mg}_2\text{-}\delta\text{-MnO}_2\|\text{VO}_2$ demonstrated significant performance advancements: An initial discharge specific capacity reached 65.9 mAh g^{-1} at a current density of 50 mA g^{-1} -an impressive increase by a factor of 329 compared to that observed in unmodified systems (0.2 mAh g^{-1}). After undergoing 450 cycles, the capacity remained stable at 56 mAh g^{-1} (with a retention rate of 85%), while maintaining Coulomb efficiency at a consistent level of 91%.

Key words: Aqueous magnesium ion battery; Cathode material; $\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$; Electrochemical performance