

用于可充电水性锌离子电池的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @ ε - MnO_2 电极

黄兰香 罗旭峰

Advanced $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @ ε - MnO_2 cathode as rechargeable aqueous zinc-ion batteries

HUANG Lanxiang, LUO Xufeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211123.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/聚乙烯醇复合材料的介电性能

Dielectric properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/polyvinyl alcohol composites

复合材料学报. 2021, 38(6): 1922–1928 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.001>

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /聚酰亚胺复合材料的制备及性能

Preparation and performances of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /polyimide composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1575–1582 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181009.004>

磺酸基改性二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米材料制备与 Pb^{2+} 吸附性能

Study on preparation of two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanomaterials modified by sulfonic acid groups and the adsorption performance of lead(II) ion

复合材料学报. 2021, 38(11): 3872–3883 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210425.003>

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性复合氧化物催化剂的制备及性能

Preparation and performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic bimetal oxide catalyst

复合材料学报. 2019, 36(1): 147–158 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180510.002>

尿素改性对钠离子电池负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的影响

Effect on the electrochemical performance of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modified by $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as anode materials for rechargeable Na-ion batteries

复合材料学报. 2017, 34(6): 1293–1299 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161101.001>

SnO_2 - Fe_2O_3 复合材料应用于碳纳米管集流体对锂离子电池性能的影响

Effect of SnO_2 - Fe_2O_3 composites on performance of carbon nanotubes current collectors for lithium-ion batteries

复合材料学报. 2019, 36(7): 1753–1760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180927.001>

用于可充电水性锌离子电池的 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 电极



分享本文

黄兰香^{*1,2}, 罗旭峰^{1,2}

(1. 乐山师范学院 电子与材料工程学院, 乐山 614000; 2. 西部硅材料光伏新能源产业技术研究院, 乐山 614000)

摘要: 可充电水性锌-氧化锰 (Zn-MnO_x) 电池具有成本低、安全性高、易于安装等特点, 成为太阳能及风能储能装置的最佳选择。由于 MnO_x 导电性欠佳, 导致电池循环性能较差, 为解决此问题, 本文采用导电性优异、具有丰富化学终端 (T_x , 如 $=\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$) 的二维层状过渡金属碳化物 (MXene) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料作为 MnO_x 颗粒的良好载体。基于化学终端的电负性, Mn^{2+} 能够与其产生强静电吸引, 从而嵌入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料层间并吸附在其表面, 使生成的 Mn_3O_4 颗粒牢牢地锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 上, 形成了 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料。当作为水性锌离子电池的正极材料时, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 在第 1 次充电过程中, 完全转化为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料优异的导电性及层状结构, 使 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 电极展现出了优异的动力学和电化学性能, 在 0.2 C ($1\text{ C}=308\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 倍率下放电时, 比容量高达 $440\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度为 $607\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在 1 C 倍率下循环 150 次后, 容量从 $270\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增长至 $480\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。优异的电池性能, 简单的材料制备方法再加上低成本、高安全性及易于组装的特性, 使可充电水性 Zn-MnO_x 电池在大规模储能装置上的应用成为可能。

关键词: 可充电水性锌离子电池; Mn_3O_4 ; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene; $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 电极; 可充电电池

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)10-4631-11

Advanced $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ cathode as rechargeable aqueous zinc-ion batteries

HUANG Lanxiang^{*1,2}, LUO Xufeng^{1,2}

(1. Institute of Electronics and Materials Engineering, Leshan Normal University, Leshan 614000, China; 2. West Silicon Materials Photovoltaic and New Energy Industry Technology Research Institute, Leshan 614000, China)

Abstract: Due to the low cost, high safety and easy assembly, rechargeable aqueous zinc-manganese oxide (Zn-MnO_x) batteries are the best devices for energy storage. However, poor conductivity of MnO_x results in the bad cycle performance. Herein, highly conductive and layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene with rich terminations (T_x , for example, $=\text{O}$, $-\text{F}$, $-\text{OH}$) were used as carriers for MnO_x particles. Due to the electronegativity of the terminations, Mn^{2+} was intercalated into the layers and adsorbed on the surface of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, making the generated Mn_3O_4 particles can firmly anchored, forming the $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ composites. As for the cathode of zinc-ion batteries, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ was fully converted to $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ during the 1st charge process. Thanks to the excellent conductivity and layered structure of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ cathode presents excellent kinetic properties and electrochemical performance with a high specific capacity of $440\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and high energy density ($607\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) at 0.2 C ($1\text{ C}=308\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), and the capacities increase from $270\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ to $480\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ after 150 cycles at 1 C . Excellent electrochemical performance, simple material preparation methods, combined with the low cost, high safety and easy assembly characteristics, enable the possible application of rechargeable aqueous Zn-MnO_x batteries in large-scale energy storage.

收稿日期: 2021-09-17; 修回日期: 2021-11-06; 录用日期: 2021-11-13; 网络首发时间: 2021-11-24 08:47:24

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211123.002>

基金项目: 乐山师范学院高层次人才引进科研启动项目 (205190161); 乐山市科技局重点项目 (20GZD031)

通信作者: 黄兰香, 博士, 讲师, 研究方向为新能源材料与器件 E-mail: 120678486@qq.com

引用格式: 黄兰香, 罗旭峰. 用于可充电水性锌离子电池的 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 电极 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4631-4641.

HUANG Lanxiang, LUO Xufeng. Advanced $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ cathode as rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4631-4641 (in Chinese).

Keywords: rechargeable aqueous zinc-ion battery; Mn_3O_4 ; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene; $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ cathode; rechargeable battery

可充电电池被认为是最适合风能和太阳能的储能装置,而锂离子电池和铅酸电池是目前市场上使用最广泛的可充电电池,但是锂离子电池价格昂贵,且由于锂的活性及有机电解液的易燃易爆性,导致锂离子电池并不安全^[1];铅酸电池中铅为重金属,对环境及人体健康有害,且其循环寿命较短,全充全放 200 次以后循环性能会快速降低^[2]。鉴于储能电池对低成本、高安全性、长循环寿命的基本要求,锂离子电池和铅酸电池并不是储能电池的最佳选择。近来,可充电水性锌-氧化锰电池 (Zn-MnO_x) 在储能领域引起了较大的研究关注,其具有如下优点: (1) 锌在地壳中储量丰富且环境友好,具有较高的理论比容量 ($825 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3-4]); (2) 锰氧化物的隧道式开放结构适合锌离子的嵌入/脱出反应^[5-7]; (3) 由于水性电解质的使用,电池安全性高且组装快捷方便。其中,锰氧化物的研究主要集中在二氧化锰 (MnO_2 , 如 α 、 β 、 γ 、 δ 、 λ 、 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ^[8-16])、 Mn_2O_3 ^[17-19] 和 Mn_3O_4 ^[20-23]。在本研究中,采用非常简单的方式合成了 Mn_3O_4 , 其在充电过程中转变为 $\varepsilon\text{-MnO}_2$, 同时,为了提高锰氧化物 (MnO_x) 的导电性,引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料作为 MnO_x 颗粒的载体。MXenes (M_{n+1}X_n , $n=1, 2, 3$) 为二维层状过渡金属碳化物和氮化物,具有优异的导电性、良好的亲水性及丰富的表面终端 (T_x , 如 $=\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$)^[24-26]。由于表面终端 (T_x) 具有电负性,合成的 Mn_3O_4 颗粒可以牢牢地被锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料的层间及表面上,形成 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料。将其作为锌离子电池的正极材料后,在充电过程中, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 被氧化为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料与 MnO_x 之间的强相互作用及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料优异的导电性, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 电极展现出了较好的电化学性能,在 0.2 C 倍率下充放电时,放电比容量高达 $440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的能量密度为 $607 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 优于大多数已报道的 MnO_x 材料,如 MnO_2 中插入聚苯胺 (PANI-MnO_2), 在 0.16 C 条件下,放电比容量为 $298 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度为 $405 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7]; La-Ca 共掺杂的 $\varepsilon\text{-MnO}_2$, 在 0.65 C 下充放电时,放电比容量为 $297.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度为 $386 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[15]; 碳纳米管负载 MnO_2 ($\text{CNT}@\text{MnO}_2$), 在 0.97 C 条件下,放电比容量为

$308.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度为 $401 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[27]; $\text{CNT}@\text{MnO}_2$, 在 0.65 C 倍率下充放电时,放电比容量为 $314 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度为 $416.2 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[28]; 碳纳米纤维负载 MnO_2 ($\text{CNF}@\text{MnO}_2$), 在 0.6 C 下,放电比容量为 $280 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度为 $364 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[29]。

1 实验部分

1.1 材料制备

首先,称取适量的三元层状碳化物 (MAX) Ti_3AlC_2 材料,加入 HF 进行刻蚀以除去中间的 Al 层,将混合液过滤、洗涤、真空干燥后,得到层状的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料^[30]。然后,再称取 0.1 g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料超声分散于 50 mL 超纯水中直至形成均匀的分散液;接着,将 15 mL 浓度为 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液滴入上述分散液中,并持续搅拌。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料拥有丰富的化学终端 (T_x , 如 $=\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$) 且具有电负性,因此,在静电引力的作用下, Mn^{2+} 将会插入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料的层间并牢固地吸附在其表面,同时,由于锰离子的插入将有效地增加 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料的层间距离^[31]。再在上述分散液中滴加 10 mL 浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液并持续搅拌 30 min, OH^- 将与 Mn^{2+} 反应生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 在空气氛围中立刻被氧化为 Mn_3O_4 , 从而被牢牢地锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料表面,形成 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料,避免了 Mn_3O_4 纳米颗粒的进一步长大。将反应完的分散液进行真空抽滤、洗涤,直至 pH 值为 7~8,然后在 100°C 下真空干燥 12 h,待冷却至室温后,取出材料用于电极制造。同时,采用相同的方法合成纯 Mn_3O_4 颗粒,用于对比实验。

1.2 材料表征

采用 X-射线衍射仪 (XRD, DX-2600X, Cu- $\text{K}\alpha_1$, 丹东方圆仪器有限公司) 对制备的材料及循环后的电极进行物相表征;采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES730, 美国 Agilent 公司) 分析 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料中 Mn 元素的含量;采用多通道全自动比表面分析仪 (BET, TriStar II Plus, 美国 Micromeritics 公司) 对材料进行比表面积的测定;采用 X-射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific NEXSA, Al- $\text{K}\alpha$, 美国 Thermo Fisher 公司) 对制备的材料和完全充/放电态电极的表面元素成分及相应的化学结构进行分析;采用场发射

扫描电子显微镜 (SEM, GeminiSEM 300, 德国 Zeiss 公司)、透射电子显微镜 (TEM) 及高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Talos F200x, 美国 FEI 公司) 对材料及电极进行微观形貌的观察分析。

1.3 电化学测试

电极性能在两电极电池体系中进行测试。采用直径为 12 mm 的不锈钢网作为正极的集流体, 正极膏体由质量比为 7 : 2 : 1 的活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 黏结剂均匀混合而成, 活性物质的质量约为 3.0 mg, 负极为厚度为 0.2 mm 的锌板, 电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ZnSO}_4$ 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MnSO}_4$ 的水溶液。采用蓝电电池测试系统 (LAND, CT3001A) 对电池进行充放电循环测试, 采用东华电化学工作站 (DH7000) 对其进行循环伏安 (CV) 测试。所有测试均在室温下进行, 测试电压为 0.8~1.9 V。

2 结果与讨论

图 1(a)、1(b) 为样品 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 、 Mn_3O_4 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图谱。可以看出, 三元层状碳化物 (MAX) 相的特征衍射峰与标准卡片 PDF#52-0875 匹配, 表明其为 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{ MAX}$, 在 9.5° 、 19.1° 、 39.0° 和 41.8° 的衍射峰分别对应于 (002)、(004)、(104) 和 (105) 晶面; 经刻蚀后, 其大部分衍射峰消失, 而 (002) 衍射峰向低角度移动至 8.85° , 根据布拉格公式, 其层间距为 0.998 nm, 表明 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{ MAX}$ 材料中的 Al 确实被刻蚀掉了, 形成了层状的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ ^[31]。如图 1(b) 所示, 当在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 层间表面原位生长 Mn_3O_4 颗粒形成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料后, 其在 8.85° 的 (002) 特征峰向低角度移动至 6.9° , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 层间距由 0.998 nm 增加至 1.280 nm, 说明锰离子有效地插入了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 层间; 在 18.0° 、 28.9° 、 32.3° 、 36.1° 、 36.4° 、 44.4° 和 59.8° 的衍射峰与 Mn_3O_4 标准卡片 (PDF#24-0734) 匹配, 分别对应于 (101)、(112)、(103)、(211)、(202)、(220) 和 (224) 晶面。经 ICP-OES 分析, 每克 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料中锰含量为 0.456 g, 因此, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料中 Mn_3O_4 的质量分数约为 63.3wt%。图 1(c) 和 1(d) 分别为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料和 Mn_3O_4 粉末的 BET 曲线, 可以看出两条氮吸脱附曲线均在高压区域 ($p/p_0=0.8\sim 1$) 有明显的磁滞回线, 为 IV 型曲线, 且 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料和 Mn_3O_4 粉末的比表面积分别为 37.5 和 $23.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 1(e)~1(h) 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 材料的 XPS 图谱。

Ti2p 图谱 (图 1(e)) 在 454.6 eV 和 460.3 eV、456.9 eV 和 462.6 eV、458.2 eV 和 464.2 eV 有三组解析峰, 分别对应于 Ti—C、 Ti^{3+} 和 $\text{Ti}^{4+}(\text{Ti—O})$ ^[31]。C1s 图谱 (图 1(f)) 可以解析为 4 个高斯峰, 在 284.8 eV 的峰最强, 对应于 C—C 键, 其他在 283.5、286 和 288.7 eV 的峰分别对应于 C—Ti、C—O 和 C—F^[31]。至于 Mn3s (图 1(g)), 其在 83.2 和 88.9 eV 的峰分别对应于 $\text{Mn}3s_{3/2}$ 和 $\text{Mn}3s_{1/2}$, 这两个峰对应的结合能差值 (ΔE) 为 5.7 eV, 低于 Mn^{2+} 的结合能差值 ($\Delta E=6\text{ eV}$), 高于 Mn^{3+} 的结合能差值 ($\Delta E=5.3\text{ eV}$), 由此表明, 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料中, 锰的价态应为 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的混合价态^[32]。O1s 图谱 (图 1(h)) 可以解析为在 529.0、530.0 和 531.2 eV 的三个峰, 分别对应于 O—C、Mn—O—Mn(Ti—O) 和 O—H^[31]。由以上分析可以看出, 制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 材料确实具有丰富的表面终端, 如 =O、—OH 和 —F, 赋予了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 电负性。

图 2(a) 为 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{ MAX}$ 的 SEM 微观形貌图, 其外观呈密集层状堆叠结构, 经 HF 酸处理后, Al 已经被刻蚀掉, 得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 呈表面光滑的手风琴状 (图 2(b)), 且片层之间的间距明显增大。采用 TEM 和 HRTEM 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料的微观形貌进行观察分析。从 TEM 形貌图 (图 2(c)~2(e)) 可以看出, 由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 中表面终端 T_x (=O、—OH 和 —F) 与 Mn^{2+} 的强静电引力作用, Mn^{2+} 将插入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 的层间并吸附在其表面, 从而使生成的 Mn_3O_4 颗粒被牢牢地锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 上进行原位生长, 抑制其长大或团聚成二次大颗粒。同时, 层间 Mn_3O_4 颗粒的存在可以有效地扩大 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 的层间距, 经前述 XRD 分析, 其层间距由原本的 0.998 nm 扩大至 1.280 nm。通过 HRTEM (图 2(f)) 分析, 生成的颗粒物的晶面间距为 0.313、0.294 和 0.254 nm, 分别对应于 Mn_3O_4 的 (112)、(200) 和 (211) 晶面, 同时, 可以清晰地看到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 材料的层状结构。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料中 Mn、O、Ti 和 C 各元素的分布如图 2(g) 所示, 各元素在材料中呈均匀分散状态, 表明 Mn_3O_4 纳米颗粒均匀生长于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 材料上。

图 3 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 电极的电化学性能 (基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料的质量)。如图 3(a) 所示, 当电极在 0.2 C 倍率下第 1 次放电时, 放电比容量为 $68.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在后续的第 2、3、4 次循环中,

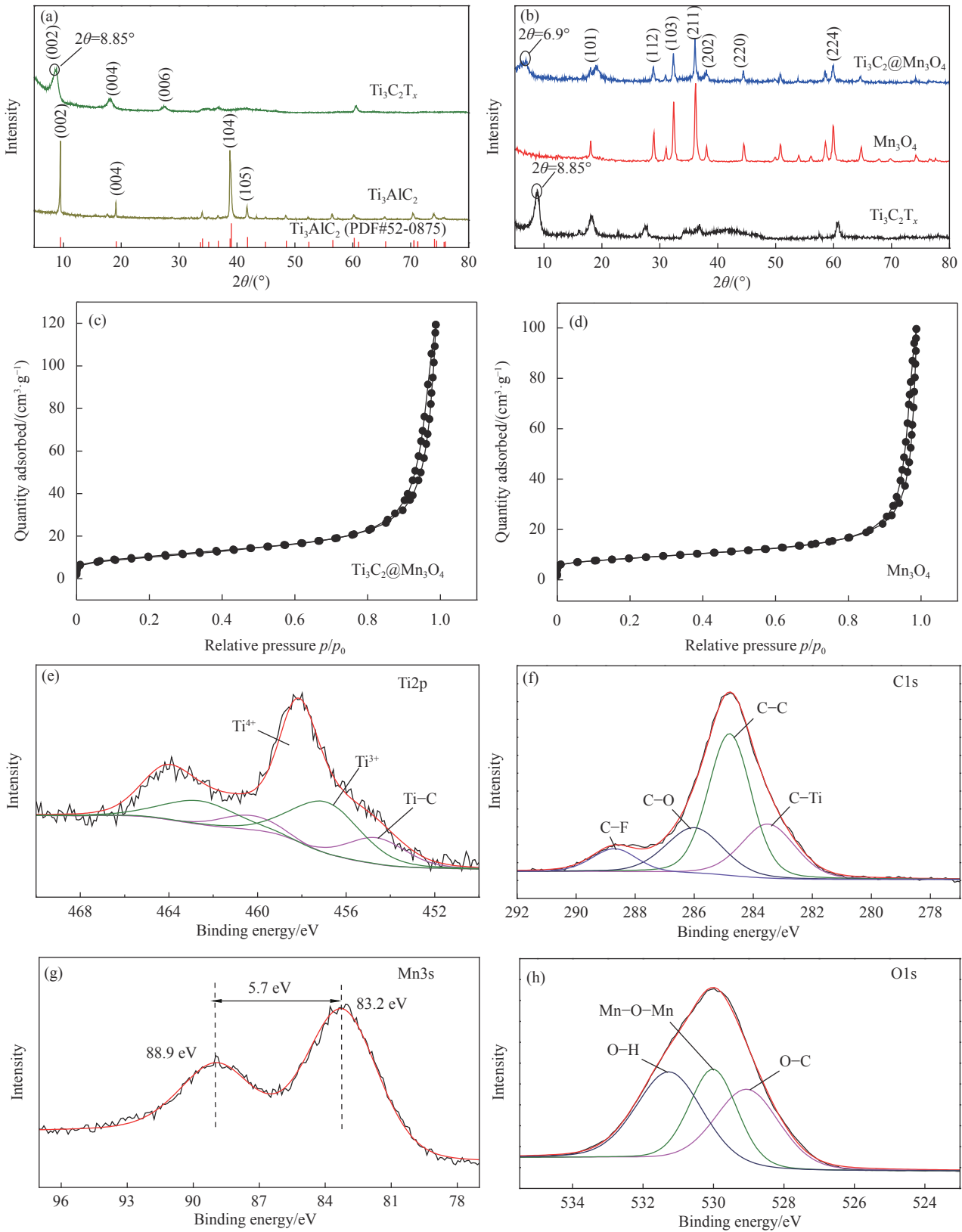


图1 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene、 Mn_3O_4 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图谱((a), (b)); $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ (c) 和 Mn_3O_4 (d) 的 Brunner-Emmet-Teller 曲线;
 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ 中 Ti2p (e)、C1s (f)、Mn3s (g)、O1s (h) 的 XPS 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, Mn_3O_4 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ ((a), (b)); Brunner-Emmet-Teller curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$ (c) and Mn_3O_4 (d);
XPS patterns of Ti2p (e), C1s (f), Mn3s (g) and O1s (h) in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{@Mn}_3\text{O}_4$

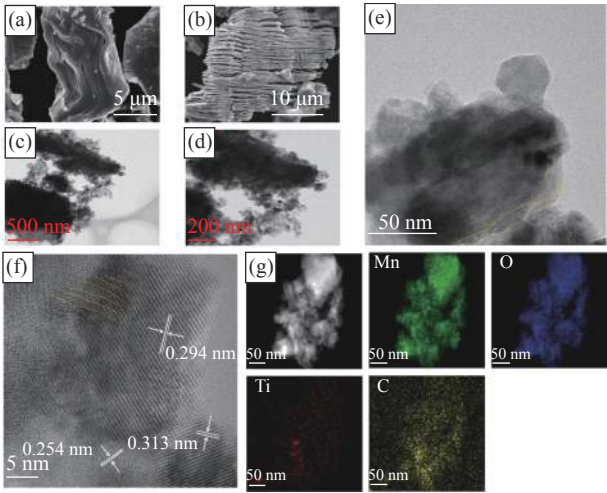


图2 Ti_3AlC_2 MAX (a)、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene (b) 的 SEM 图像; $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 的 TEM ((c)-(e)) 和 HRTEM 图像 (f); Mn、O、Ti 和 C 的 EDS 图谱 (g)
Fig. 2 SEM images of Ti_3AlC_2 MAX (a), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene (b); TEM images ((c)-(e)) and HRTEM image (f) of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$; Corresponding elemental mappings of Mn, O, Ti and C (g)

其充放电曲线已经重叠, 且放电比容量约为 $440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 同时, 放电曲线在 1.4 V 和 1.3 V (vs. Zn/Zn^{2+}) 分别有两个放电平台, 分别对应于 H^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入反应, 同理, 充电曲线在 1.5 V 和 1.6 V 的两个充电平台, 则对应于 H^+ 和 Zn^{2+} 的脱嵌反应^[33]。图 3(b) 为电极在 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的第 1、2、3 次 CV 曲线, 第 1 次 CV 曲线与第 2、3 次稍微有些偏移, 但大部分都相互重合, 而第 2、3 次 CV 曲线完全重合, 再一次表明电极具有优异的可逆性, 且负向扫描中的两个还原峰应该为 H^+ 和 Zn^{2+} 的电化学嵌入过程, 相应地, 正向扫描过程中的两个氧化峰对应于 H^+ 和 Zn^{2+} 的脱出过程。高度重合的充放电曲线及 CV 曲线表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极几乎没有活化过程, 具有优异的可逆性, 这应该归功于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料的高导电性及其与 Mn_3O_4 颗粒间良好的键合作用, 使电流能够均匀且快速地分布于 Mn_3O_4 纳米颗粒上, 避免了电极极化。

$\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 及纯 Mn_3O_4 电极的倍率性能如图 3(c) 所示。对于两个电极, 随着倍率的增加, 比容量都逐渐降低。对纯 Mn_3O_4 电极而言, 在 0.2 C 倍率下循环时, 比容量呈逐渐增加的趋势, 从第 1 次的 $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至第 10 次的 $380 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 有一个活化的过程; 随着倍率增加至 0.5、1、2、3 和 5 C, 放电比容量逐渐降至 320、220、120、90 和 $40 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而, 对于 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极, 在 0.2 C 倍率下循环时呈现出与纯 Mn_3O_4 电极完

全不同的趋势, 在第 1 次充放电时, 其比容量已经高达 $440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 且随着循环进行, 比容量基本稳定不变, 没有出现如同纯 Mn_3O_4 电极明显的活化过程; 同时, 当倍率增加至 0.5、1、2、3 和 5 C 时, 其比容量分别为 400、320、210、150 和 $70 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 虽然呈下降趋势, 但都明显高于纯 Mn_3O_4 电极的比容量; 当倍率再次返回至 0.2 C 时, 比容量增加至 $440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极具有优异的可逆性。不同倍率下 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极对应的充放电曲线如图 3(d) 所示。 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极优异的倍率性能归功于其特殊的结构: (1) Ti_3C_2 MXene 材料与 Mn_3O_4 颗粒间的强相互作用能够有效地锚定 Mn_3O_4 , 避免其长大, 小的颗粒尺寸有利于在充放电过程中活性物质的充分利用; (2) Ti_3C_2 MXene 材料优良的导电性有助于电流在活性物质上均匀分布, 避免产生极化; (3) Ti_3C_2 MXene 的层状结构有助于电解液有效储存在 MnO_x 颗粒周围, 降低了离子传输路径, 有效地改善了电极动力学性能, 最终使其具有相对较好的倍率性能。

$\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 和 Mn_3O_4 电极在 1 C 倍率下的循环性能曲线如图 3(e) 所示, 对应的 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极不同循环次数的充放电曲线如图 3(f) 所示。对于两个电极, 随着循环次数的增加, 其比容量都呈逐渐增加的趋势。对 Mn_3O_4 电极, 其比容量经过 150 次循环后, 由最初的 $220 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增长至 $250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 而对于 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极, 同样经过 150 次循环后, 其比容量由最初的 $270 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到了 $480 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着循环推进, 电极容量逐渐增加, 归因于电解液中预添加的 MnSO_4 。 MnO_x 电极中的 Mn^{2+} 在放电过程中会发生溶解, 从而导致其循环容量逐渐衰减, 在电解液中添加 MnSO_4 可以抑制 Mn^{2+} 的溶解^[33]。同时, 电解液中添加的 Mn^{2+} 在充电过程中会电沉积于正电极上生成 MnO_x , 从而导致活性物质的增加, 最终使电极比容量随着循环次数的增加而增加^[33]。但是, 很明显, $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极容量增加的趋势显著高于 Mn_3O_4 电极, 这可能得归功于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料的高比表面积, 可以给 MnO_x 的沉积提供更多的载体。

图 4(a) 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极经过不同循环次数后的 XRD 图谱, 图 4(b)~4(d) 为相应的 SEM 微观形貌图。在 0.2 C 倍率下经历第 1 次完全充电后,

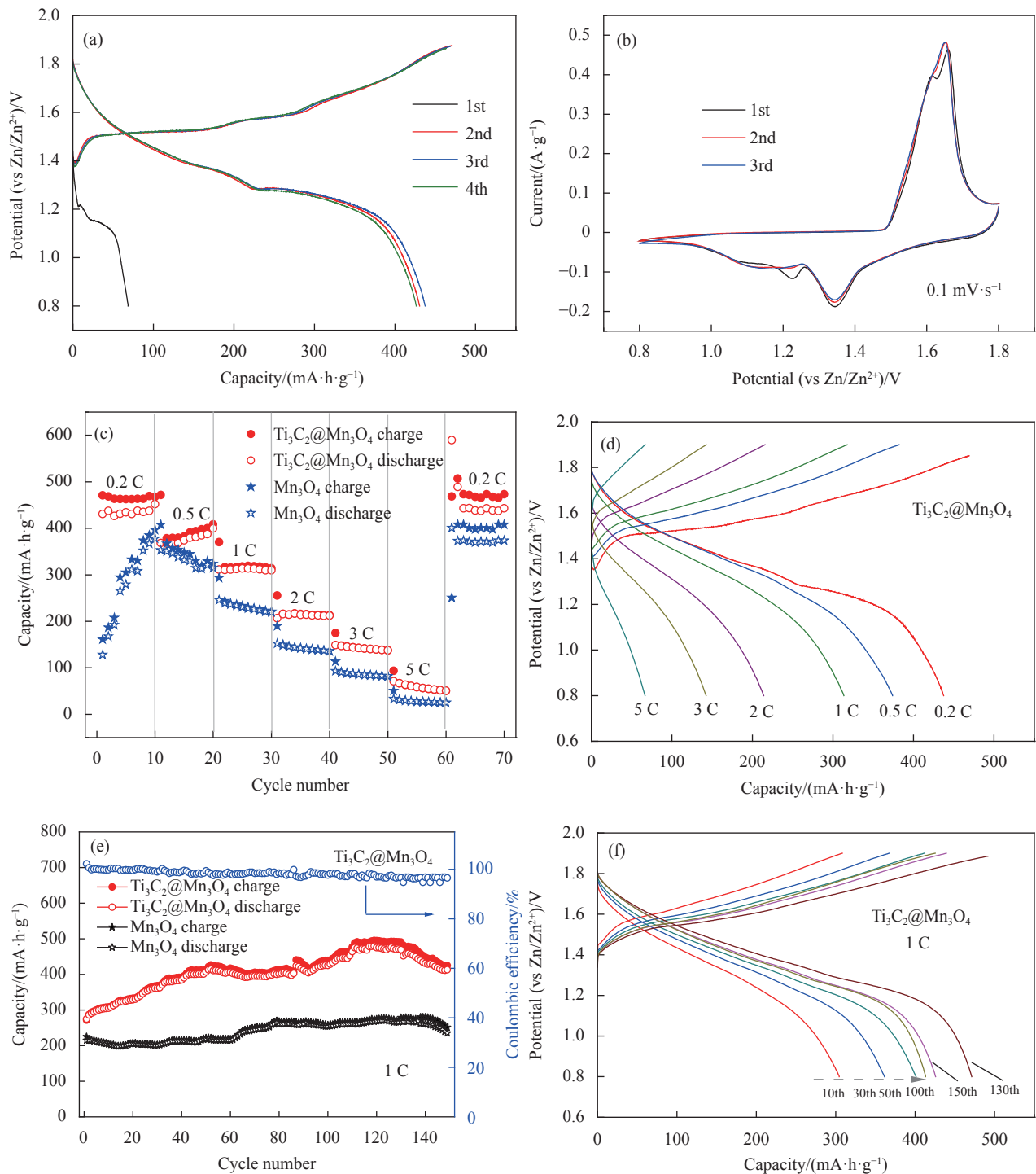


图3 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 的电化学性能: (a) 0.2 C (1 C=308 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 倍率下的充放电曲线; (b) 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安 (CV) 曲线; ((c), (d)) 倍率性能及不同倍率下的充放电曲线; ((e), (f)) 1 C 倍率下的循环性能及不同循环次数的充放电曲线

Fig. 3 Electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$: (a) Galvanostatic discharge/charge curves at 0.2 C; (b) Cyclic voltammetry curves at 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; ((c), (d)) Rate performance and corresponding charge/discharge curves at different ratios; ((e), (f)) Cycling performance at 1 C and corresponding charge/discharge curves at different cycles

电极的 XRD 衍射峰与 $\epsilon\text{-MnO}_2$ (PDF #30-0820) 匹配, 没有 Mn_3O_4 的特征峰出现, 表明尖晶石 Mn_3O_4 经过 1 次充电后已经完全转化为 $\epsilon\text{-MnO}_2$, 其 SEM 微观形貌如图 4(b) 所示, 大部分呈纳米针状结构。

当电极在 0.2 C 倍率下循环 20 次后, 在 1 C 倍率下继续循环了 3 次和 150 次, 其对应的 XRD 特征峰仍然为 $\epsilon\text{-MnO}_2$, 没有其他杂峰出现, 结合图 3(e) 中电极在 1 C 倍率下不断增加的循环比容量分析

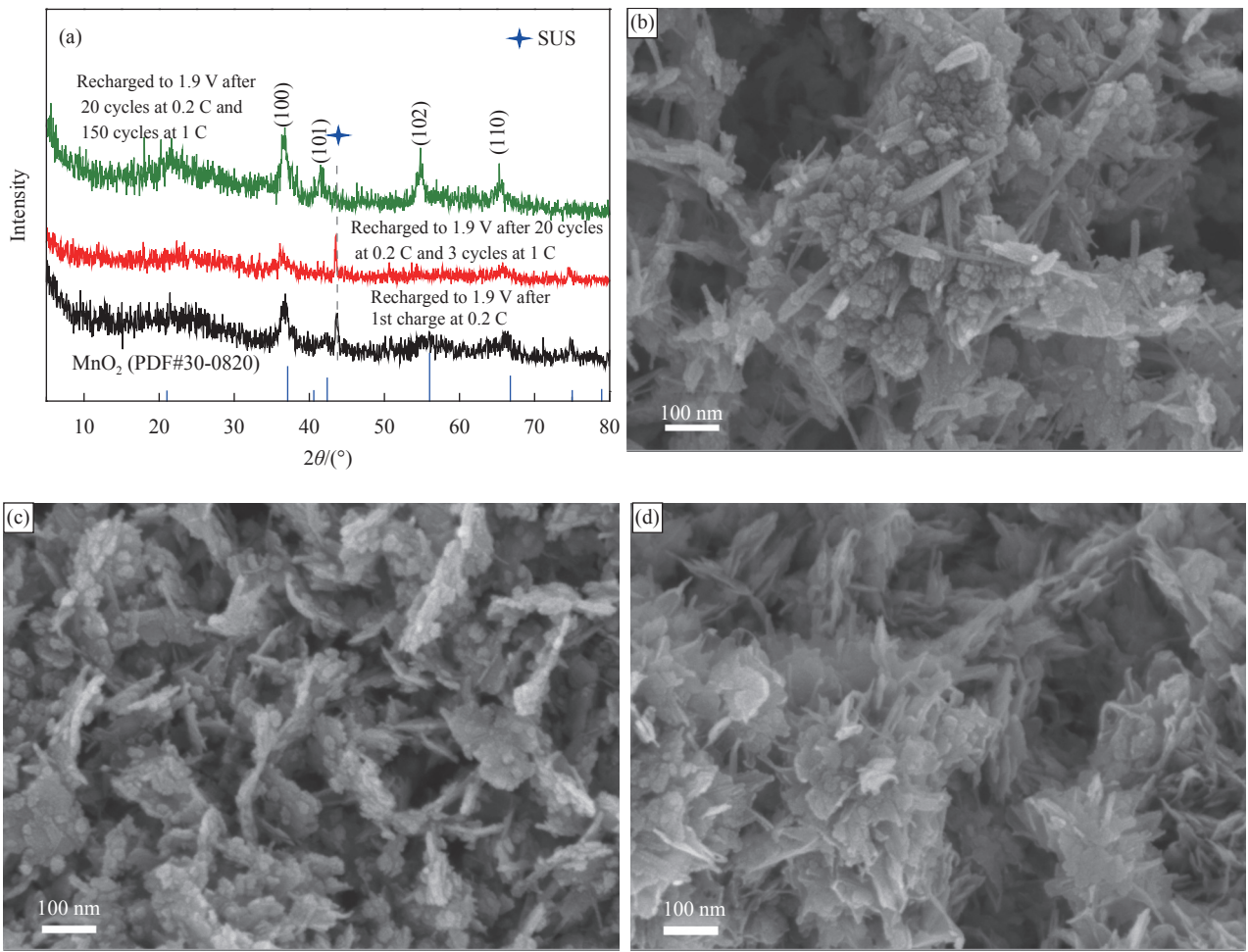


图4 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极经过不同循环次数后的 XRD 图谱 (a); $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极充电至 1.9 V 的 SEM 微观形貌图: (b) 在 0.2 C 倍率下经过第 1 次充电后; (c) 在 0.2 C 倍率下循环 20 次后再在 1 C 倍率下循环 3 次; (d) 继续在 1 C 倍率下循环 150 次

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ cathode after different cycles (a); SEM images of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ cathode recharged to 1.9 V: (b) After 1st charge at 0.2 C; (c) After 20 cycles at 0.2 C and 3 cycles at 1 C; (d) 150 cycles at 1 C

可知，在充电过程中沉积到正极上的锰氧化物为 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ，其 SEM 微观形貌如图 4(c) 和 4(d) 所示，呈纳米片状，但前者表面比较粗糙，后者比较光滑。图 4(b)~4(d) 呈现的不同微观形貌，究其原因，可能与充放电倍率及时间有关。当在 0.2 C 的低倍率下充电时，因电流较小，形核较少，且形成的晶核有充分的时间进行生长，因此晶体主要沿一维生长，从而使其微观形貌呈纳米针状；当充电倍率增加至 1 C 时，电流较大，形核较多，形成的晶核沿二维生长，因此其微观结构呈纳米片状。图 4(c) 中，由于电极只在 1 C 下循环了 3 次，由一维转为二维的生长并不充分，因此纳米片较少且表面粗糙；当在 1 C 下循环 150 次后，二维生长已经非常完全，纳米片变得密集且光滑。

$\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极在不同扫速 (0.1、0.2、0.3、

0.5、0.75 和 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下的 CV 曲线及恒流间歇滴定 (GITT) 曲线如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出，随着扫描速度的增加，CV 曲线的氧化还原峰逐渐增强，且在第 1 次负向扫描过程中，1.2 V 的还原峰 (对应 Zn^{2+} 嵌入反应) 强于 1.3 V (对应 H^+ 嵌入反应)，但随着后续扫速的增加，1.2 V 的峰强相较于 1.3 V 逐渐弱化，这可能归因于 H^+ 的离子半径远远小于 Zn^{2+} ，更容易发生嵌入反应，因此，在大电流密度下， H^+ 嵌入反应占据了主导地位^[34]。在 CV 曲线中，峰值电流 i 与扫描速度 v 之间满足以下关系： $i = av^b$ ，即 $\lg i = \lg a + b \lg v$ ，当 $\lg i$ 与 $\lg v$ 的拟合曲线的斜率 b 为 0.5 时，表示电极反应为扩散控制，当 b 为 1.0 时，则表示电极反应为电容行为^[31]。图 5(a) 中峰 1、2、3 和 4 在不同扫速下的拟合曲线如图 5(b) 所示，其对应的 b 值分别为

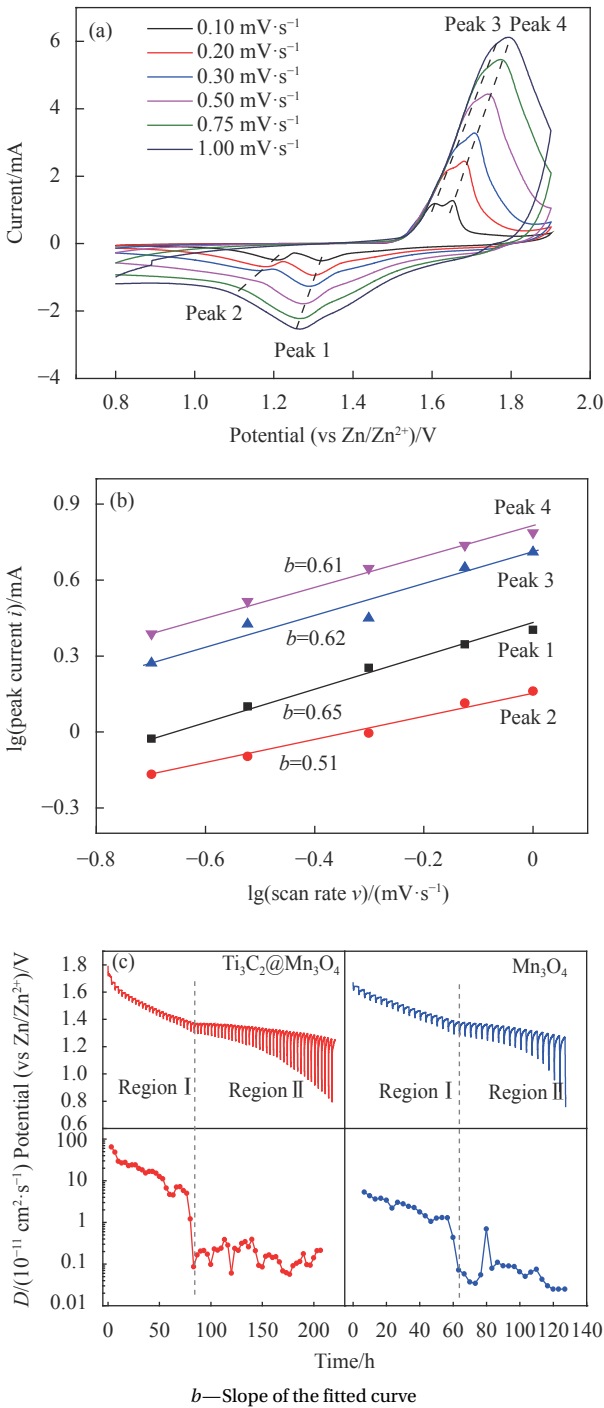


图5 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极在不同扫速下的 CV 曲线; (b) 不同峰位 $\lg i$ 和 $\lg \nu$ 的拟合曲线; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 和 Mn_3O_4 电极的恒流间歇滴定 (GITT) 曲线及相应的离子扩散系数 D

Fig. 5 (a) CV curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ cathode at different scan rates; (b) $\lg i$ and $\lg \nu$ plots at specific peak currents; (c) Galvanostatic intermittent titration technique curves and the corresponding ion diffusion coefficients D of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ and Mn_3O_4 cathode

0.65、0.51、0.62 和 0.61，说明电极反应既受扩散控制同时也表现为电容行为，但是扩散控制占主导地位。对于 GITT 测试，电池首先在 0.2 C 倍率

下充放电 20 次以达到稳定状态，然后在 0.1 C 倍率下放电 20 min，再静置 3 h 待其弛豫至平衡状态，整个过程不断重复直至放电电压达到 0.8 V。 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 和 Mn_3O_4 电极的 GITT 曲线如图 5(c) 所示。通过 GITT 曲线求得扩散系数 D 的公式如下^[31]：

$$D_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{n_M V_M}{S} \right)^2 \left[\frac{\Delta E_s}{\tau \left(\frac{dE_\tau}{d\sqrt{\tau}} \right)} \right]^2 \left(\tau \ll \frac{L^2}{D_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \quad (1)$$

式中： τ 为放电时间 (20 min)； n_M 和 V_M 为 MnO_2 的摩尔数 (mol) 及摩尔体积 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)； S 为电极/电解液的接触面积 (cm^2 ，此处为电极的几何面积)； ΔE_s 和 ΔE_τ 分别为单个循环中施加电流脉冲后，稳态电压和整体电池电压的变化 (扣除欧姆压降 (iR))； L 为电极的厚度。由此求得的 D 如图 5(c) 所示。可以看出，由一系列 D 值形成的曲线可以根据 GITT 曲线分为两个部分，即 Region I 和 Region II。显然，对于两个电极，Region I 的 D 值都明显高于 Region II，也就是说 H^+ 的扩散系数高于 Zn^{2+} ，同时 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极的 D 值高于 Mn_3O_4 电极，说明其具有更好的动力学性能。

至于电极的充放电机理，分析如下：Alfaruqi 等^[12]曾报道，当完全放电时，由于同时发生了 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 之间的 1e 转移和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间的 2e 转移，放电产物中产生了 ZnMn_2O_4 和 Zn_xMnO_2 。同时，由于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间的 2e 转移反应，会获得 $616 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比容量^[35]。图 6(a) 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极在 0.2 C 倍率下循环 20 次后放电至 0.8 V 的 XRD 图谱，其衍射峰与 MnOOH (PDF#24-0713)、 ZnMn_2O_4 (PDF#24-1133)、 Zn_xMnO_2 (PDF#73-1539)^[36] 一致。图 6(b) 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极在 0.2 C 倍率下循环 20 次后充电至 1.9 V 及完全放电至 0.8 V 的 $\text{Mn}2p$ 轨道的 XPS 图谱。当充电至 1.9 V 时，在 642.1 和 653.6 eV、642.9 和 654.4 eV、645.5 和 657 eV 的谱峰对应于 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Mn^{5+} ^[37]；当放电至 0.8 V 时，所有谱峰的结合能都向低能量值偏移，在 641.3 和 652.8 eV、642.3 和 653.8 eV 的谱峰对应于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 。由前面的分析知道，在 0.2 C 倍率下， $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{e-MnO}_2$ 电极的比容量高达 $440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，远远高于基于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 或 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 中 1e 转移反应的 $308 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比容量，因此，可以推断， $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{e-MnO}_2$ 电极中必然发生了 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间的 2e 转移反应。经估算，2e 转移的容量贡

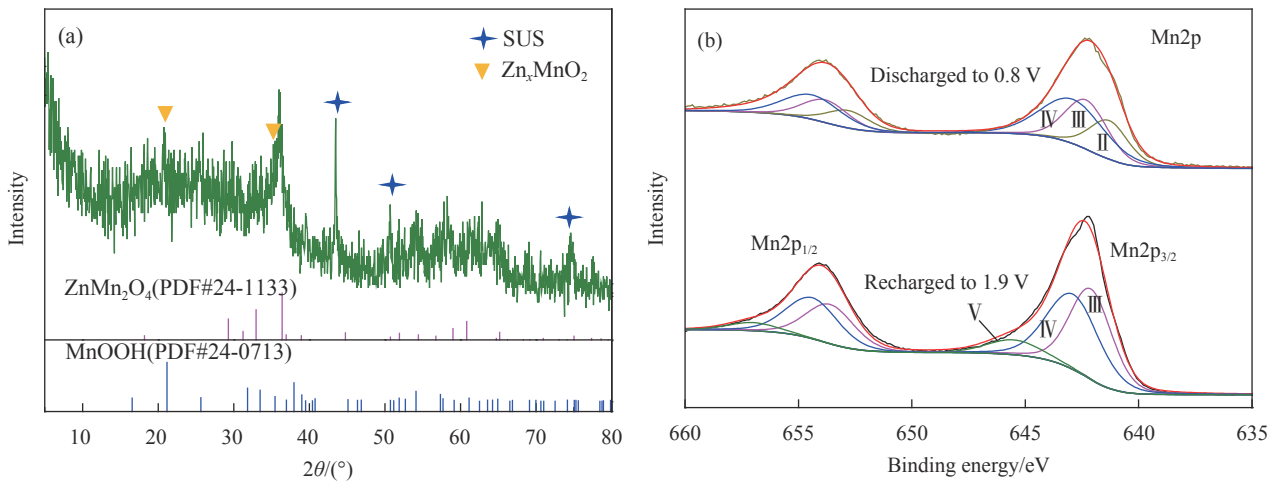
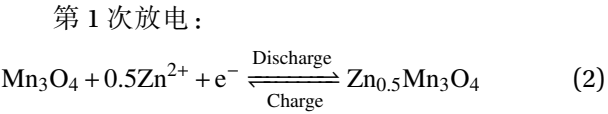


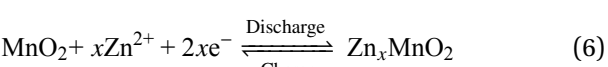
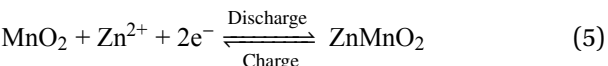
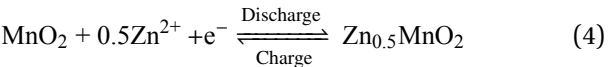
图 6 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极在 0.2 C 倍率下循环 20 次后放电至 0.8 V 的 XRD 图谱; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 电极在 0.2 C 倍率下循环 20 次后完全放电至 0.8 V 和充电至 1.9 V 的 $\text{Mn}2\text{p}$ XPS 图谱

Fig. 6 (a) XRD pattern of $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ cathode after fully discharged to 0.8 V at 0.2 C after 20 cycles; (b) XPS spectrums of $\text{Mn}2\text{p}$ for $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ cathode fully discharged to 0.8 V and recharged to 1.9 V after 20 cycles at 0.2 C

献率约为 40%。那么，在第 1 次放电过程中， Mn_3O_4 还没有经历充电过程的氧化反应，因此发生的应该是 Mn_3O_4 的 H^+ 和 Zn^{2+} 的嵌入反应，而 1 mol Mn_3O_4 可以看做是 1 mol MnO 和 1 mol Mn_2O_3 的混合物，放电时只能发生 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间的 1e 转移反应，对应的理论比容量为 $117 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，结合 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料中 63.3wt% 的 Mn_3O_4 含量，则其理论比容量为 $74 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图 3(a) 可以看出，第 1 次放电电压平台基本与第 2、3、4 次循环中的 Zn^{2+} 嵌入平台一致，因此，在首次放电过程中，应该主要发生 Zn^{2+} 嵌入 Mn_3O_4 的反应，其放电比容量为 $68.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，为理论比容量的 93%，再次证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 Mn_3O_4 颗粒之间良好的键合作用。因此，反应机制可以表述如下：



之后， $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 在第 1 次充电过程中全部转化为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ ，将发生 H^+ 和 Zn^{2+} 在 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 中的嵌入反应：



反应 (5) 发生 2e 的嵌入反应生成的产物 ZnMnO_2 在自然环境下无法稳定存在，会与反应 (4) 的产物 $\text{Zn}_{0.5}\text{MnO}_2$ 结合，最终以 Zn_xMnO_2 的形式存在，从而在 XRD 物相检测中检出。

3 结论

(1) 采用导电性优异、具有丰富化学终端 (T_x ，如 $=\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$) 的层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料作为 MnO_x 颗粒的良好载体，由于其化学终端的电负性，能够与 Mn^{2+} 产生强相互作用， Mn^{2+} 嵌入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料层间并吸附在其表面，从而使生成的 Mn_3O_4 能够牢牢地锚定在材料层间及表面，避免粒子长大，形成 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料；

(2) 当作为水性锌离子电池的正极材料时， $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 在第 1 次充电过程中，完全转化为 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 。在 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间 2e 转移反应的助力下，电极在 0.2 C 倍率下基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Mn}_3\text{O}_4$ 复合材料质量的放电比容量高达 $440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，能量密度为 $607 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时，由于充电过程沉积的 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ，在 1 C 倍率下循环 150 次后，容量从 $270 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增长至 $480 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ；

(3) $\text{Ti}_3\text{C}_2@\varepsilon\text{-MnO}_2$ 电极展现出的优异的动力学及电化学性能，归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 优异的导电性及其与 MnO_2 颗粒间良好的键合作用，能够及时均匀有效地分散电流，缓解了电极极化，同时层间结构能够有效地储存电解液，减少了离子传输距离；

(4) 优异的电池性能，简单的材料制备方法再

加上低成本、高安全性及易于组装的特性,使可充电水性 Zn-MnO_x 电池在大规模储能装置上的应用成为可能。

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [2] POSADA J O G, RENNIE A J R, VILLAR S P, et al. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68(2): 1174-1182.
- [3] PARKER J F, CHERVIN C N, PALA I R, et al. Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion[J]. *Science*, 2017, 356(6336): 415-418.
- [4] ALFARUQI M H, MATHEW V, SONG J, et al. Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: A high-capacity zinc-ion battery cathode[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1684-1694.
- [5] PAN H L, SHAO Y Y, YAN P F, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16039.
- [6] ZHANG N, CHENG F, LIU J, et al. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 405-414.
- [7] HUANG J, WANG Z, HOU M, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2906-2914.
- [8] GAO X, WU H, LI W, et al. H⁺-insertion boosted α-MnO₂ for an aqueous Zn-ion battery[J]. *Small*, 2020, 16(5): 1905842.
- [9] CHEN C, SHI M, ZHAO Y, et al. Al-intercalated MnO₂ cathode with reversible phase transition for aqueous Zn-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130375.
- [10] LIU W, ZHANG X, HUANG Y, et al. β-MnO₂ with proton conversion mechanism in rechargeable zinc ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56(1): 365-373.
- [11] LI L, HOANG T K A, ZHI J, et al. Functioning mechanism of the secondary aqueous Zn-β-MnO₂ battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 12834-12846.
- [12] ALFARUQI M H, MATHEW V, GIM J, et al. Electrochemically induced structural transformation in a γ-MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3609-3620.
- [13] ALFARUQI M H, GIM J, KIM S, et al. A layered δ-MnO₂ nano-flake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60(1): 121-125.
- [14] YUAN C, ZANG Y, PAN Y, et al. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg²⁺, Zn²⁺) into λ-MnO₂ for rechargeable aqueous battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116(2): 404-412.
- [15] ZHANG M, WU W, LUO J, et al. A high-energy-density aqueous zinc-manganese battery with a La-Ca co-doped ε-MnO₂ cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(23): 11642-11648.
- [16] HUANG L, LUO X, CHEN C, et al. A high specific capacity aqueous zinc-manganese battery with a ε-MnO₂ cathode[J]. *Ionics*, 2021, 27(9): 3933-3941.
- [17] ZHOU Z, WANG L, LIANG J, et al. Two-dimensional hierarchical Mn₂O₃@graphene as high rate and ultrastable cathode for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(1): 1326-1332.
- [18] MAO M, WU X, HU Y, et al. Charge storage mechanism of MOF-derived Mn₂O₃ as high performance cathode of aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 52(1): 277-283.
- [19] LIU N, WU X, YIN Y, et al. Constructing the efficient ion diffusion pathway by introducing oxygen defects in Mn₂O₃ for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28199-28205.
- [20] DHIMAN A, IVEY D G. Electrodeposited manganese oxide on carbon paper for zinc-ion battery cathodes[J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(3): 293-305.
- [21] TAN Q, LI X, ZHANG B, et al. Valence engineering via in situ carbon reduction on octahedron sites Mn₃O₄ for ultra-long cycle life aqueous Zn-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(38): 2001050.
- [22] CHEN H, ZHOU W, ZHU D, et al. Porous cube-like Mn₃O₄@C as an advanced cathode for low-cost neutral zinc-ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 813: 151812.
- [23] LONG J, YANG Z, YANG F, et al. Electrospun core-shell Mn₃O₄/carbon fibers as high-performance cathode materials for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 344(1): 136155.
- [24] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOROTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nature Review Materials*, 2017, 2(2): 16098.
- [25] KAMYSBAYEV V, FILATOV A S, HU H, et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes[J]. *Science*, 2020,

- 369(6506): 979-983.
- [26] LI M, LU J, LUO K, et al. Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nano-laminated MAX phases and MXenes[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2019, 141(11): 4730-4737.
- [27] BI S, WU Y, CAO A, et al. Free-standing three-dimensional carbon nanotubes/amorphous MnO_2 cathodes for aqueous zinc-ion batteries with superior rate performance[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18(1): 100548.
- [28] TONG H, LI T, LIU J, et al. Fabrication of the oxygen vacancy amorphous MnO_2 /carbon nanotube as cathode for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(2): 2000769.
- [29] CHEN X, LIA W, ZENG Z, et al. Engineering stable Zn- MnO_2 batteries by synergistic stabilization between the carbon nanofiber core and birnessite- MnO_2 nanosheets shell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405(1): 126969.
- [30] WEI C, TAO Y, AN Y, et al. Recent advances of emerging 2D MXene for stable and sendrite-free metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(45): 2004613.
- [31] ZHU X, CAO Z, WANG W, et al. Superior-performance aqueous zinc-ion batteries based on the in situ growth of MnO_2 nanosheets on V_2CT_x MXene[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2971-2983.
- [32] WANG L, CAO X, XU L, et al. Transformed akhtenskite MnO_2 from Mn_3O_4 as cathode for a rechargeable aqueous zinc ion battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16055-16063.
- [33] SUN W, WANG F, HOU S, et al. Zn/ MnO_2 battery chemistry with H^+ and Zn^{2+} coinserction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9775-9778.
- [34] ZHAO Q, CHEN X, WANG Z, et al. Unravelling $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ synergistic intercalation in a novel phase of manganese oxide for high-performance aqueous rechargeable battery[J]. *Small*, 2019, 15(47): 1904545.
- [35] CHEN W, LI G, PEI A, et al. A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 428-435.
- [36] CHAO D, ZHOU W, YE C, et al. An electrolytic Zn- MnO_2 battery for high-voltage and scalable energy storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(23): 7823-7828.
- [37] LIU M, ZHAO Q, LIU H, et al. Tuning phase evolution of $\beta\text{-MnO}_2$ during microwave hydrothermal synthesis for high-performance aqueous Zn ion battery[J]. *Nano Energy*, 2019, 64(1): 103942.