

超级电容器关键材料与器件专刊



## 钼掺杂二氧化锰电极材料的制备及其超电性能研究

杨添铄<sup>1,2</sup>, 王建韧<sup>2</sup>, 高发明<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; <sup>2</sup>燕山大学环境与化学工程学院, 河北 秦皇岛 066000)

**摘要:** 本研究针对二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ ) 材料在超级电容器领域内难以发挥自身高能量密度与高功率密度的问题, 提出了一种“自下而上”的策略以实现二者的良好平衡。本策略通过引入与  $[\text{MnO}_6]$  晶胞参数相似的  $[\text{MoO}_6]$  单元, 在水热过程中扰动  $[\text{MnO}_6]$  的组装, 实现  $\text{MnO}_2$  结构的精确调整; 通过调节  $[\text{MoO}_6]$  浓度可以精确控制所得  $\text{MnO}_2$  的形貌、晶型和内部缺陷; 通过 SEM 与 TEM 测试证实了  $[\text{MoO}_6]$  对  $\text{MnO}_2$  形貌的改变。XPS 与 HRTEM 结果表明  $[\text{MoO}_6]$  将引入更多氧空位与无序结构。电化学测试结果表明, 适度  $[\text{MoO}_6]$  浓度材料 ( $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ ) 在 5 mV/s 的扫速下表现出 158.9 F/g 的比质量电容, 而当扫速提升至 200 mV/s 时依旧能保持 68% 的容量。通过原位阻抗技术观测了  $[\text{MoO}_6]$  对  $\text{MnO}_2$  储能过程的影响, 并得到不同浓度  $[\text{MoO}_6]$  掺入  $\text{MnO}_2$  电极的扩散系数。结合有限元分析, 适度的  $[\text{MoO}_6]$  导致的富含缺陷但局部有序的结构平衡了活性位点数量与离子扩散平衡时间, 实现功率密度与能量密度的协同增强。本研究不仅提供了一种储能表现优秀的  $\text{MnO}_2$  电极材料制备方法, 还揭示了  $\text{MnO}_2$  电极内部的构效关系, 为下一代赝电容材料的设计提供理论指导与新思路。

**关键词:** 超级电容器; 二氧化锰; 结构缺陷; 离子扩散; 构效关系

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0131

中图分类号: TB 34; TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1704-12

## Synthesis and supercapacitive performance of molybdenum-doped manganese dioxide electrode materials

YANG Tianshuo<sup>1,2</sup>, WANG Jianren<sup>2</sup>, GAO Faming<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; <sup>2</sup>College of Environment and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, Hebei, China)

**Abstract:** The practical application of manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) in supercapacitors is limited by the difficulty of concurrently achieving high energy and power density. This study addresses this limitation through a "bottom-up" structural tuning strategy in which  $[\text{MoO}_6]$  units, whose octahedral parameters closely match those of the host  $[\text{MnO}_6]$ , are introduced into the  $\text{MnO}_2$  lattice during hydrothermal synthesis to perturb  $[\text{MnO}_6]$  octahedral assembly and enable precise structural modification. The  $[\text{MoO}_6]$  concentration proved to be a critical parameter governing the resulting morphology, crystal phase, and defect density. Scanning

收稿日期: 2026-02-03; 修改稿日期: 2026-03-09。

基金项目: 国家自然科学基金 (22105164 和 22379112); 河北省自然科学基金 (B2025203011), 河北省科技厅项目 (C20230506 和 BJ20260701)。

第一作者: 杨添铄 (2000—), 男, 博士研究生, 主要研究碳基超级电容器电极的研究工作, E-mail: 13011570629@163.com; 通信作者: 王建韧, 副教授, 主要研究电容去离子方向以及水系电化学储能器件, E-mail: wangjr@ysu.edu.cn; 高发明, 教授, 主要研究电化学生物传感器与新能源电池等方向, E-mail: fmgao@tust.edu.cn。

引用本文: 杨添铄, 王建韧, 高发明. 钼掺杂二氧化锰电极材料的制备及其超电性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1704-1715.

**Citation:** YANG Tianshuo, WANG Jianren, GAO Faming. Synthesis and supercapacitive performance of molybdenum-doped manganese dioxide electrode materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1704-1715.

electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) confirmed pronounced morphological changes upon  $[\text{MoO}_6]$  incorporation, while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and high-resolution TEM (HRTEM) revealed the formation of additional oxygen vacancies and a disordered local structure. Electrochemical measurements showed that the optimally doped sample ( $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ ) achieved a specific capacitance of 158.9 F/g at 5 mV/s and retained 68% of this value at 200 mV/s. The role of  $[\text{MoO}_6]$  in charge storage was further investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy, from which ion diffusion coefficients were determined for electrodes across a range of doping levels. Finite element analysis indicated that moderate  $[\text{MoO}_6]$  doping produces a defect-rich yet locally ordered structure that optimally balances active-site density and ion diffusion relaxation time, thereby enhancing both energy and power density simultaneously. These findings establish a viable route for synthesizing high-performance Mo-doped  $\text{MnO}_2$  electrodes and clarify the underlying structure-performance relationship, offering design guidelines for advanced pseudocapacitive materials.

**Keywords:** supercapacitor; manganese dioxide; structural defect; ion diffusion; structure-property relationship

$\text{MnO}_2$  及其衍生物作为一种公认的赝电容型储能材料, 凭借较低的生产成本、在自然界中丰富的储量以及较高的理论电容值而被视为具有商业应用潜力的候选材料<sup>[1]</sup>。近年来, 已有大量研究探讨其作为超级电容器材料应用于高功率储能场景中, 但一些根本性的问题限制了其进一步发展<sup>[2]</sup>。例如, 与碳材料的纯界面储能过程不同,  $\text{MnO}_2$  的体相也将参与到储能过程中<sup>[3]</sup>, 使其具备极高的理论容量。但在储能过程中, 由于载流子在晶体内部缓慢的传输速率将严重限制  $\text{MnO}_2$  的输出功率<sup>[4]</sup>, 使其丧失超级电容器的工作优势, 沦为普通的电池型电极材料。此外,  $\text{MnO}_2$  的实际电容往往低于理论值, 难以实现令人满意的储能表现, 尤其是在超级电容器工作的快速充放电过程中的电容值过低。这些缺陷严重阻碍了  $\text{MnO}_2$  产业化应用的进程。

因此, 深入理解  $\text{MnO}_2$  的储能机制成为解决上述问题的关键, 其中离子扩散与电荷行为是难以忽视的重要部分。从离子扩散角度出发, 阳离子在  $\text{MnO}_2$  内的快速扩散有助于提高其嵌入/脱出的程度, 从而增强  $\text{MnO}_2$  的最终输出功率<sup>[5-6]</sup>。通过调控纳米/微米尺度的形貌可以缩短离子的体相传输路径<sup>[6]</sup>, 从而加速离子扩散速率。另一方向则是构建利于离子扩散的  $\text{MnO}_2$  晶格结构, 例如具有  $2 \times 2$  隧道的  $\alpha\text{-MnO}_2$  和  $1 \times \infty$  隧道的  $\delta\text{-MnO}_2$ , 具有隧道结构的晶体结构将为离子扩散提供转移通道, 实现离子

的快速传输。此外, 通过精细调节拓扑结构而改变晶体结构也将降低离子在其内部的扩散阻力。而除离子扩散外,  $\text{MnO}_2$  的电荷存储机制仍无统一结论, 关于其是否存在跨越晶面嵌入离子而发生氧化还原反应或电荷转移尚有争议。但目前越来越多的证据表明  $\text{MnO}_2$  的主要电容来源是其空间内部的双电层, 而非持续的氧化还原反应<sup>[7-8]</sup>。这将解释为何  $\text{MnO}_2$  所展现出的实际电容值低于基于每一个 Mn 原子转移电子而得到的理论值。虽然其电容值由空间限域的双电层面积主导, 但通过产生缺陷晶格而增强与载流子的相互作用是提升比电容的有效方案, 已有大量研究利用空位、异质原子、边缘位点和空穴等方式增强了  $\text{MnO}_2$  电极的能量密度<sup>[9]</sup>。然而, 在一定程度上过多的缺陷将破坏整体晶体通道, 反而减缓离子内部扩散过程, 造成功率密度的不升反降。因此, 如何通过  $\text{MnO}_2$  结构调控在形貌、结晶度与缺陷之间取得平衡, 已成为关键课题。

近年来, 对  $\text{MnO}_2$  的形貌调控与晶体结构调控的研究颇丰。通过模板辅助法能够实现对其微/纳米尺度形貌的准确调控, 但微观的晶体结构难以随之同步变化。而对于晶体结构调控而言, 通过添加过渡金属离子往往可以实现此目的<sup>[10-12]</sup>, 其将在成核过程参与到  $[\text{MnO}_6]$  配位中, 进而调控  $\text{MnO}_2$  的晶体结构。但掺杂离子往往选择与  $\text{Mn}^{4+}$  (0.53 Å) 相近, 例如常见的  $\text{Ni}^{3+}$ : 0.56 Å、 $\text{Co}^{3+}$ : 0.55 Å、 $\text{Al}^{3+}$ : 0.53 Å

( $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ ), 这往往导致 $[\text{MnO}_6]$ 单元被取代而形成缺陷, 却不会引起明显的结晶度与形貌变化。因此, 形貌、结晶度与缺陷尚未通过系统调控, 各部分难以产生协同效应而优化最终储能表现。值得注意的是,  $\text{MnO}_2$ 通常由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体单元构成, 在其连接组装过程中,  $[\text{MnO}_6]$ 平面组装形成的层状片段延伸生长会形成 $\delta$ 相, 进一步卷曲则通过层-隧道(L-T)转变产生其他隧道相( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 等)<sup>[9]</sup>, 在层状片段这一关键中间体中利用杂原子打断组装, 或许可以对产物的形貌、结晶度与缺陷产生整体影响<sup>[14]</sup>。

受此启发, 本研究选用与 $[\text{MnO}_6]$ 单元相似的 $[\text{MoO}_6]$ 单元干扰中间体的组装, 并结合Mo—O键与Mn—O键参数不同的特点, 实现 $\text{Mo}^{6+}$ 调控 $\text{MnO}_2$ 的晶体形成。结果表明, 由于 $\text{Mo}^{6+}$ 的离子半径与 $\text{Mn}^{4+}$ 的离子半径差异, 结合 $[\text{MnO}_6]$ 与 $[\text{MoO}_6]$ 单元连接模式的不同, 即使微量的 $[\text{MoO}_6]$ 掺入也会改变 $\text{MnO}_2$ 的晶体生长, 调节其平面扩展与进一步的卷曲过程。这为阐明 $\text{MnO}_2$ 在形貌、结晶度及缺陷与最终性能间的关系提供了理想平台。经过多重优化的最优样品 $\text{Mo}_{0.02}\text{-MnO}_2$ 集合了多重优势于一身: ①纳米结构缩短了离子传输距离; ②晶体内部有序结构保障了快速的离子扩散速率; ③内部富含缺陷的非晶区域提供了更多的储能位点。在 $5 \text{ mV/s}$ 下可以提供 $158.9 \text{ F/g}$ 的比质量电容, 当扫速提升至 $200 \text{ mV/s}$ 时依旧保留有 $107.9 \text{ F/g}$ , 组装成对称型超级电容器后在功率密度为 $5086.3 \text{ W/kg}$ 时, 能量密度达到 $5.6 \text{ Wh/kg}$ 。综上, 本研究不仅提供了一种储能表现优异的Mo掺杂 $\text{MnO}_2$ 电极的制备方法, 同时为未来更先进的电极材料的设计提供可借鉴思路。

## 1 实验材料与方案

### 1.1 Mo掺杂 $\text{MnO}_2$ 材料制备

采用水热法制备掺杂 $\text{MnO}_2$ 材料, 所涉及药品均直接使用并无前处理步骤, 具体操作步骤如下。首先, 将 $126.4 \text{ mg KMnO}_4$ 、 $21.2 \text{ mg} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和一定量的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 溶解于 $40 \text{ mL}$ 去离子水中, 超声使药品溶解后转移至 $100 \text{ mL}$ 水热釜内衬中, 在 $180^\circ\text{C}$ 下保持 $8 \text{ h}$ 。待水热釜冷却后将样品洗涤后抽滤, 随后将样品置于 $70^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥过夜。不同 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 添加量( $0$ 、 $8.2$ 和 $82.4 \text{ mg}$ )的样品分别标记为 $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 、 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 。

### 1.2 材料表征与电化学测试

利用X射线衍射仪(XRD, D-max-2500/PC)分析不同材料内部晶体结构差异, 使用拉曼光谱仪(Raman, Fischer DXR)分析材料内部化学键信息, 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55)和透射电子显微镜(TEM, H-7650)分析不同材料表面与内部形貌差异, 采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250XI)确定不同材料内元素种类与化学态。

将制备的不同Mo掺杂 $\text{MnO}_2$ 与导电剂(Super-P)和聚四氟乙烯水分散液(PTFE)按照质量比 $8:1:1$ 分散在乙醇中, 超声混合均匀后干燥, 利用轧机将材料压制成薄膜, 利用模具裁剪出 $0.8 \text{ cm}^2$ 的电极片, 利用压片机将电极片压到钛网集流体上。除对称型器件外, 所有电化学测试均采用三电极测试体系, 工作电极为待测材料, 铂片( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ )为对电极,  $\text{Ag/AgCl}$  ( $3 \text{ mol/L}$ )为参比电极。三电极体系与对称型器件均采用 $1 \text{ mol/L NaCl}$ 作为电解液。利用电化学工作站(Biologic, SP200)对电极片进行循环伏安曲线(CV, cyclic voltammetry)、计时电位法(CP, chronopotentiometry)和电化学阻抗谱(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)等电化学测试。

## 2 结果与讨论

不同量Mo诱导 $\delta\text{-MnO}_2$ 的合成示意图如图1(a)所示, 在其形成过程中Mo的存在将明显改变 $\delta\text{-MnO}_2$ 的形貌, 为更清晰地探索Mo对 $\text{MnO}_2$ 的生长影响, 三种代表性的Mo浓度被选择成为观测对象。其中, 未掺杂的 $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ )为参照基准; 微量掺杂样品( $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ )旨在探索低浓度Mo掺杂对晶体生长与表面缺陷的调节作用; 过量掺杂样品( $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ )则用于揭示高浓度Mo对于晶体生长机制转变作用。利用跨数量级的浓度设计放大各样品的形貌特征差异, 从而更清晰可靠地阐明Mo含量对 $\text{MnO}_2$ 生长路径的调控规律。

对于无Mo添加的 $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 粉末样品而言, 其由共享边和角的 $[\text{MnO}_6]$ 晶胞单元组成, 合成初期, 晶胞单元合成中间体, 中间体通常为小的片层结构, 进而沿平面方向自由生长形成纳米片状的 $\delta\text{-MnO}_2$ , 大量纳米片在一起堆叠形成纳米花结构。而对于痕量Mo掺杂样品 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 粉末而言, Mo四面体

将首先在聚合产生与 $[\text{MnO}_6]$ 晶胞单元相似的 $[\text{MoO}_6]$ 晶胞，并非由四面体聚合产生 Mo-O 化合物晶体，因后续表征中未出现与 Mo 有关的晶体结构单元<sup>[15]</sup>。 $[\text{MoO}_6]$ 的存在将阻止  $\delta\text{-MnO}_2$  的完全组装，因为  $[\text{MoO}_6]$  晶胞参数与  $[\text{MnO}_6]$  晶胞参数完全不同，将使中间体被迫中断组装，停留在 L-T 转变过程，处于非热力学稳定的部分中间体在  $\text{NH}_4^+$  的存在下卷曲形成热力学稳定的  $\alpha\text{-MnO}_2$ <sup>[16]</sup>，而对于含有大量 Mo 的  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$  粉末而言，中间体生长受到进一步的限制，将转而生成为不规则的颗粒。总体而言， $[\text{MoO}_6]$  单元有效地改变了  $[\text{MnO}_6]$  的组装，对于形貌而言，痕量添加  $[\text{MoO}_6]$  将使结构由纳米片堆叠形成的纳米花变为了含有卷曲纳米棒和部分无定形纳米片，大量添加  $[\text{MoO}_6]$  会几乎完全破坏  $[\text{MnO}_6]$  的生长，形貌将变为无规则的小颗粒。随着  $[\text{MoO}_6]$  的添加，样品的形貌将更加利于离子在材料内的传输，同时将在材料的近表面区域暴露更多的储能活性位点。

上述示意过程可被 SEM 以及 TEM 直接证明，如图 1(b)~(g) 所示。可以看出  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$  自由生长成纳米花形貌，这与常见的  $\delta\text{-MnO}_2$  形貌对应良好<sup>[17]</sup>，同时观测到纳米花的尺寸较大，达到  $2.3\ \mu\text{m}$ ，虽然纳米花形貌将暴露更多的面积，但较大的尺寸

也将阻碍离子的进一步传输。而对于痕量 Mo 添加的  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  而言，纳米花结构被纳米棒与纳米片取代，其中纳米棒尺寸与常见的  $\alpha\text{-MnO}_2$  一致<sup>[18]</sup>，大部分纳米棒长度相较于  $\alpha\text{-MnO}_2$  常见的  $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$  相比更短，这种小尺寸的纳米结构相较于纳米花而言更有利于离子在晶体内的传输。而对于大量添加  $[\text{MoO}_6]$  的  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$  而言，大量尺寸小于  $50\ \text{nm}$  的微型颗粒更加缩短离子传输至晶体表面的距离。上述结果证明  $[\text{MoO}_6]$  成功干扰了  $[\text{MnO}_6]$  的组装，3 种样品的形貌发生了明显的改变，并且随着  $[\text{MoO}_6]$  含量的增加，离子在晶体内部扩散距离显著降低。

整体而言，Mo 的引入将彻底影响  $\text{MnO}_2$  的组装过程，能够实现  $\text{MnO}_2$  形貌、结晶度及缺陷的整体调控。

为了更好地了解  $[\text{MoO}_6]$  晶胞对  $\text{MnO}_2$  生长的影响，对  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  粉末样品进行了高分辨透射测试，结果如图 2(a) 所示。从中可以明显地观测到有序的晶格条纹，这说明其中含有有序的晶体结构，这有助于离子在材料中顺利的迁移。与此同时也能关注到部分晶格混乱无序，这部分无序晶格降低了  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  的结晶度，但可能暴露更多的储能活性表面，这一结果证明  $[\text{MoO}_6]$  在晶体结构层面干

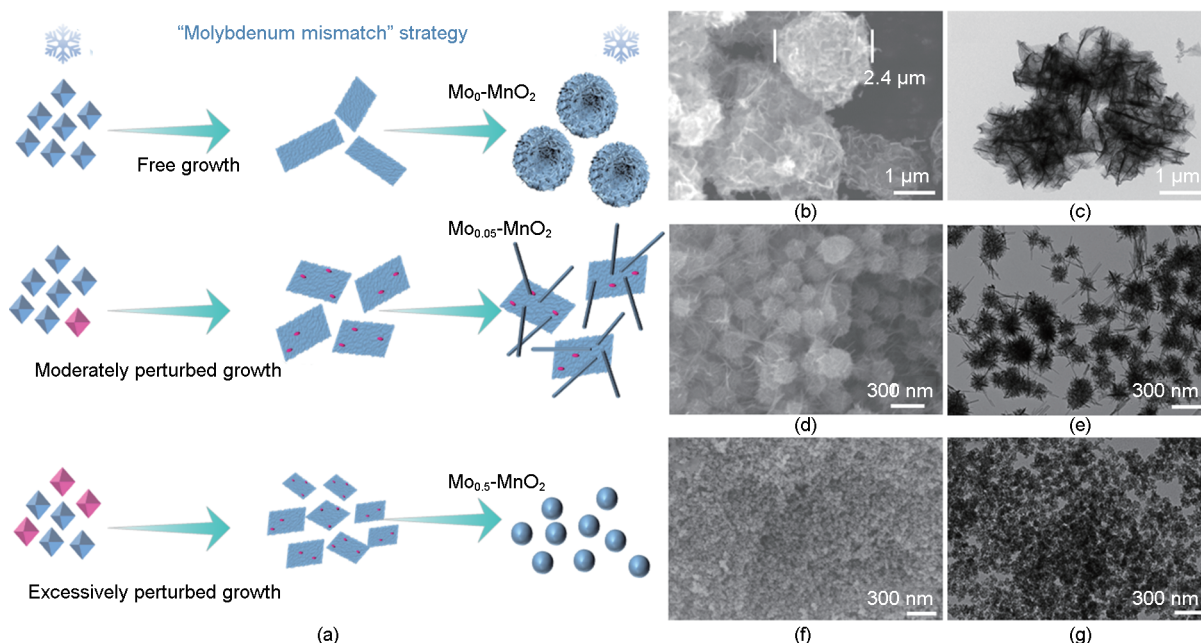


图 1 (a) 不同 Mo 添加量对  $\text{MnO}_2$  生长影响示意图； $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 、 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  和  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$  的 SEM 图像：(b) (d) 和 (f)；以及对应的 TEM 图像：(c) (e) 和 (g)

Fig. 1 (a) Schematic illustration of the effect of different Mo addition amounts on the growth of  $\text{MnO}_2$ ; SEM images of  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ , and  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ : (b) (d) and (f); and their corresponding TEM images: (c) (e) and (g)

扰了 $[\text{MnO}_6]$ 的有序组装。XRD测试结果有助于了解Mo添加量对 $\text{MnO}_2$ 晶体结构的影响,如图2(b)所示。可以看出,在不添加Mo的情况下, $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 与 $\delta\text{-MnO}_2$ (JCPDS 80-1098)对应一致<sup>[19]</sup>,强烈且尖锐的衍射峰表明其内部结晶度高,长程有序性强。而对于微量Mo添加的 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 而言,衍射峰出现明显变化,由层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 转变为隧道结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-0141)<sup>[20]</sup>,表明微量Mo的引入诱导了 $[\text{MnO}_6]$ 八面体连接方式的重构。同时衍射峰变宽且不再强烈,说明其内部晶体有序程度降低,但依旧保留晶体结构。而 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 的XRD结果与上述两种样品不同,衍射峰几乎完全消失,仅保留指向 $[\text{MnO}_6]$ 八面体基本结构单元的短程有序散射,证实了高浓度Mn的引入严重破坏了 $\text{MnO}_2$ 的长程晶体结构。值得注意的是,在不同Mo添加量的样品中均未检测到与 $[\text{MoO}_6]$ 相关的衍射峰,这一点表明其仅干扰 $\text{MnO}_2$ 的生长而非形成其自身的晶体结构。上述结果证明 $[\text{MoO}_6]$ 在晶体结构层面干扰了 $[\text{MnO}_6]$ 的有序组装,适量添加将促使 $\text{MnO}_2$ 的部分晶体发生畸变,而大量添加则导致长

程晶体结构的瓦解。

拉曼技术有助于了解 $[\text{MnO}_6]$ 对 $\text{MnO}_2$ 产生的内部化学键变化,结果如图2(c)所示。可以清晰看出3种样品均在约 $635\text{ cm}^{-1}$ 显示出振动峰,这是 $\text{Mn-O-Mn}$ 的弯曲振动导致的。但 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 在约 $995\text{ cm}^{-1}$ 出现新的振动峰,这与 $\text{Mo=O}$ 键的振动相符,说明 $[\text{MoO}_6]$ 晶胞已经成功掺入到 $\text{MnO}_2$ 材料中<sup>[21]</sup>, $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 样品则未检测到相同位置的振动峰,可能是该键强度过于微弱导致并未被检测到。除化学键信息外, $[\text{MoO}_6]$ 的引入也将改变 $\text{MnO}_2$ 的表面化学状态,为更深入地了解其内部变化,对3种Mo掺杂 $\text{MnO}_2$ 进行了XPS检测,结果如图2(d)和(f)所示。其中, $\text{Mn 3s}$ 光谱能够通过自旋分离能计算Mn的平均价态<sup>[22]</sup>,从而分析 $[\text{MoO}_6]$ 对 $\text{MnO}_2$ 产生的影响。 $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 、 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 的自旋分离能分别为4.1、3.6和3.3 eV。这表明随着 $[\text{MoO}_6]$ 的增加,Mn的平均价态由 $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 的4.1下降至 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的3.6,最后变为 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 的3.3。导致这一现象发生的原因可能是 $\text{Mo-O}$ 键与 $\text{Mn-O}$ 键之间的竞争,导致轴向的 $\text{Mn-O}$

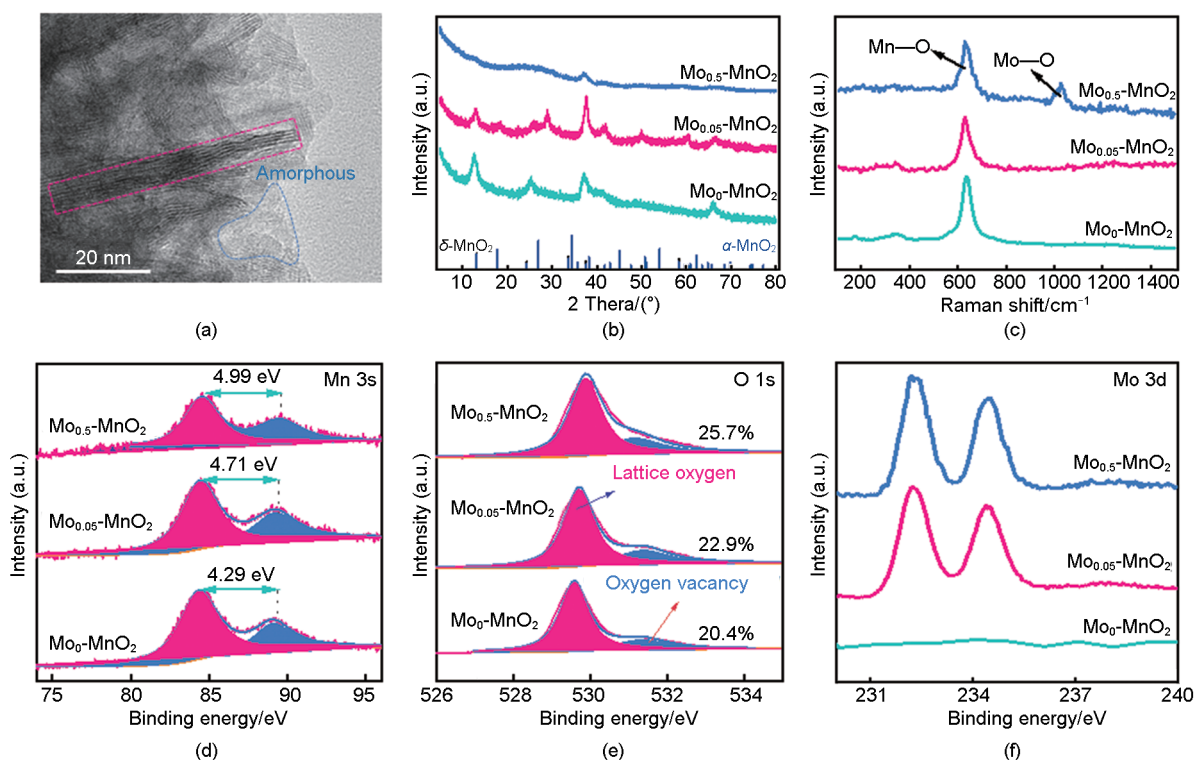


图2 (a)  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的HRTEM图像;  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 、 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 的(b) XRD图谱; (c) Raman图谱; XPS图谱: (d) Mn 3s轨道; (e) O 1s轨道; (f) Mo 3d轨道

Fig. 2 (a) HRTEM image of  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ ; (b) XRD patterns, (c) Raman spectra, XPS spectra: (d) Mn 3s, (e) O 1s, and (f) Mo 3d of  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ , and  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$

O键拉伸与减弱。此外，Mo引入 $\text{MnO}_2$ 晶格后，作为电荷补偿机制会诱导氧空位的形成，这些氧空位通过在费米能级附近产生缺陷态，显著调控局域电子结构，有效缩小带隙并提高Mn中心周围的电子云密度。这种电子结构重构促进了 $\text{Mn}^{4+}$ 向 $\text{Mn}^{3+}$ 的转化，从而增强极化子跃迁电导率，从而利于充放电过程中的电子传输，此外，富集的氧空位可作为额外的电活性位点并降低阳离子嵌入能垒，提升储能表现<sup>[23]</sup>。

O 1s 光谱的反褶积得到的氧空位含量也能证明这一观点。其中， $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 的氧空位含量由20.4%上升至 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的22.9%，最终上升至 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 的25.7%，上升的氧空位表明了 $[\text{MoO}_6]$ 的引入带来了更多的缺陷，这与XRD和HRTEM观测结果一致，说明 $\text{MnO}_2$ 的电子结构发生了改变，电子的传输效率将得到提升。同时，如图2(f)所示， $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 光谱在232.5 eV和234.5 eV出现两个峰，这可以归于 $\text{Mo}^{6+}$ 的 $\text{Mo } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ <sup>[24]</sup>，反映出 $[\text{MoO}_6]$ 在 $\text{MnO}_2$ 中的成功掺入。上述结果均证明了 $[\text{MoO}_6]$ 扰动了 $[\text{MnO}_6]$ 的自由组装，在样品形貌、晶体结构、表面化学状态与缺陷位点等方面均对 $\text{MnO}_2$ 进行了有效调整。

为了解 $[\text{MoO}_6]$ 对 $\text{MnO}_2$ 产生的形貌与晶体结构影响和电化学性能间的构效关系，在三电极体系下以三种不同Mo添加量样品为工作电极，进行电化学测试。CV测试结果如图3(a<sub>1</sub>)~(a<sub>3</sub>)所示，并将电极质量与容量间进行了归一化处理。其中， $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 样品的CV曲线封闭面积最小，表明其比电容值在3个样品中最低，在5 mV/s下，电容值为102.4 F/g，而且CV曲线呈现出标准的矩形，也暗示了其“空间受限”的双电层储能机制而非通常认为的氧化还原机制<sup>[25]</sup>。适量添加 $[\text{MoO}_6]$ 后， $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的CV曲线封闭面积出现明显提高，在相同条件下的比电容值为158.9 F/g，与 $[\text{MoO}_6]$ 对 $\text{MnO}_2$ 晶体结构的改变密切相关，Mo掺杂后暴露了 $\text{MnO}_2$ 更多的储能位点，从而增强了 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的储能表现。此外， $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的矩形程度更高，这可能与样品中存在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 有关，其独特的 $[2 \times 2]$ 的隧道结构有助于离子的快速传输，使其CV曲线的类矩形程度更高。而大量添加 $[\text{MoO}_6]$ 对于CV曲线封闭面积的提升影响最为明显，电容值达到179.8 F/g，这是由于更多活性位点的暴露将使材料能够储存更

多能量。

当扫速从5 mV/s提高到200 mV/s后， $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 样品的曲线发生了明显的形变，电容值下降至52.5和62.3 F/g。虽然 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 也受到相同的极化影响而产生变形，但其形变程度最低，此时比质量电容仍有107.9 F/g，封闭曲线面积最大的样品由 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 转变为 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ ，意味着 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 受动力学限制，输出功率将低于 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 。图3(c)给出3种材料在5~200 mV/s下的比质量电容，可以看出，当扫描速率超过20 mV/s后，具有最高比电容的材料由 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 转变为 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 。故而 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 被认为是其中最优秀的储能样品。

计时电位法也被用来评估不同掺杂程度 $\text{MnO}_2$ 的储能性能，相应的充放电曲线如图3(b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>)所示，可以看出3种材料在各个电流密度下都展现出电位与时间线性相关的曲线，与电池型材料由相变而产生的平台型曲线不同，体现3种材料的电容行为<sup>[26]</sup>，与CV曲线反映出一致的储能行为。

当钠离子在电场作用下在 $\text{MnO}_2$ 晶体中形成双电层，此时 $\text{MnO}_2$ 晶相并不发生改变，其电势将随钠离子的嵌入/脱出而发生改变，根据能斯特方程得到电位与时间线性变化的时间-电位曲线。结合在不同电流密度下的放电时间，计算出它们的比质量电容值，在1 A/g的电流密度下，不同Mo掺杂 $\text{MnO}_2$ 的比质量电容分别为 $\text{Mn}_{0.5}\text{-MnO}_2$  (188.2 F/g) >  $\text{Mn}_{0.05}\text{-MnO}_2$  (162.2 F/g) >  $\text{Mn}_0\text{-MnO}_2$  (101.4 F/g)，结果与低扫速CV曲线得到的结果趋势一致。相同地，当电流密度提升至5 A/g后， $\text{Mn}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 的比容量在3种样品中上升到最大，此时的比质量电容值排序变换为 $\text{Mn}_{0.05}\text{-MnO}_2$  (147.1 F/g) >  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$  (119.5 F/g) >  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$  (84.5 F/g)。此外，Mo的引入并未破坏 $\text{MnO}_2$ 良好的循环性能，从图3(e)可以看出，不同掺杂程度的 $\text{MnO}_2$ 在经过10000次长期充放电循环后，依旧分别有88.5% ( $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ )、92.5% ( $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ )和86.1% ( $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ )，均展现出超过85%的容量保持率，结合循环前后XRD数据对比，如图4(a)所示，可以看出，3种样品的晶体结构都较为稳定，并未在长时间使用中发生明显结构坍塌现象。同时，3种样品的电导率差异也可揭示其各自倍率性能不同的原因，结果如图4(b)所示，可以看出，适量Mo掺杂的 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 相较

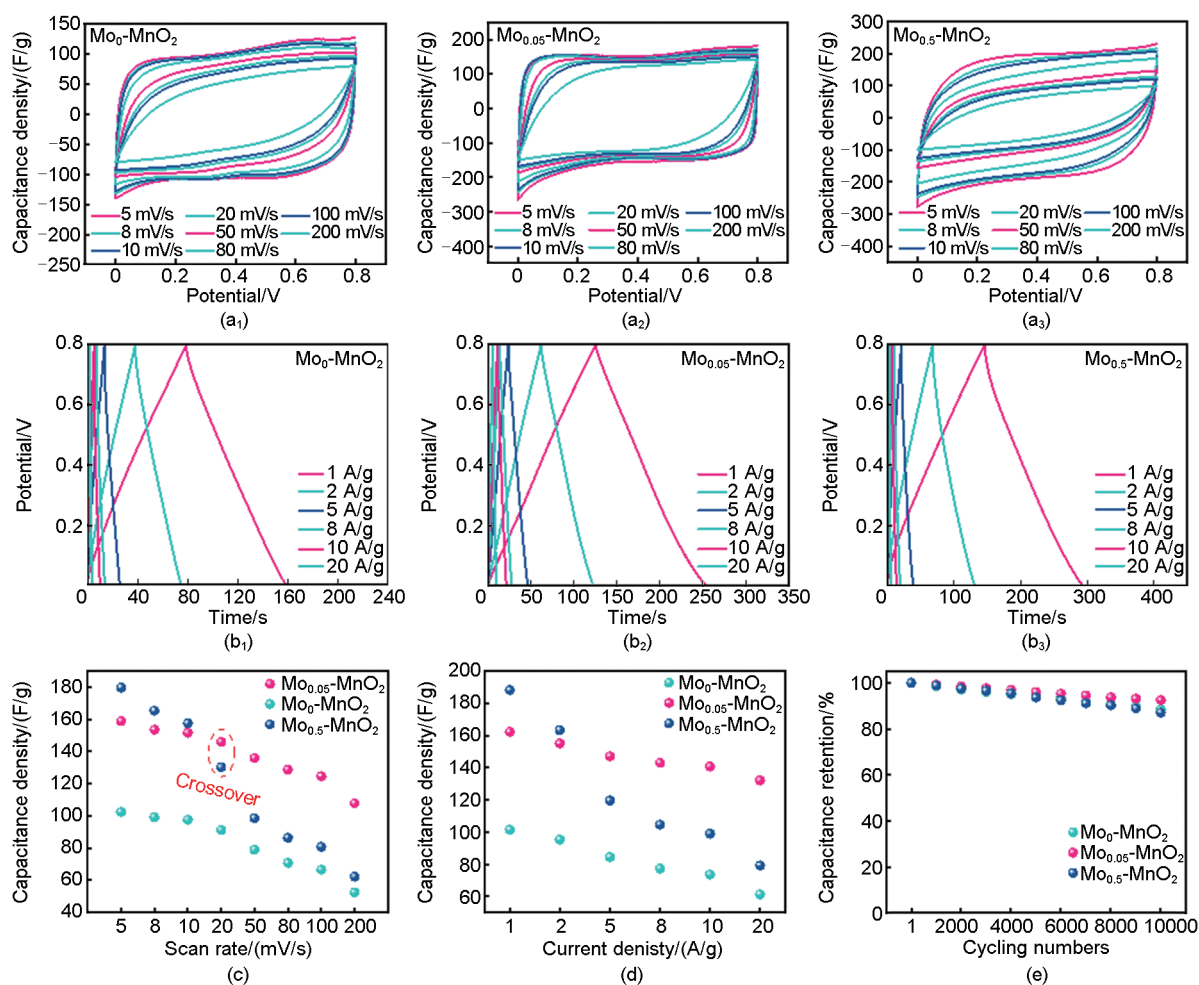


图3 (a<sub>1</sub>) Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>; (a<sub>2</sub>) Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>; (a<sub>3</sub>) Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub> CV曲线; (b<sub>1</sub>) Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>; (b<sub>2</sub>) Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>; (b<sub>3</sub>) Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub> CP曲线; 3种样品的倍率性能图: (c) 不同扫速; (d) 不同电流密度; (e) 3种样品的循环性能图

Fig. 3 CV curves of (a<sub>1</sub>) Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>, (a<sub>2</sub>) Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>, and (a<sub>3</sub>) Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>; CP curves of (b<sub>1</sub>) Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>, (b<sub>2</sub>) Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>, and (b<sub>3</sub>) Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>; rate capability of the three samples: (c) at various scan rates, (d) at different current densities; (e) cycling performance of the three samples

于 Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub> 而言, 电导率略有提升, 这是由于 [MoO<sub>6</sub>] 晶胞的引入改变了 [MnO<sub>6</sub>] 周围的电子云排布, 而大量 Mo 掺杂的 Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub> 则由于晶体结构被完全破坏而展现出较为恶化的低电导特性。此外, 为更清晰地了解掺杂对于电极比表面积的影响, 对 3 种电极进行了 BET 测试, 结果如图 4(c) 所示, 可以看出, Mo 的引入改变了 MnO<sub>2</sub> 形貌, 从而暴露更多比表面积, 进而在储能过程中提供更多储能位点。同时孔径分布结果表明, 3 种样品中均含有大量介孔, 这些介孔有助于提高材料比表面积从而增加电极/电解液接触界面, 进一步加强材料储能表现<sup>[27-28]</sup>。以上电化学测试结果均证明适度掺杂的 Mn<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub> 在高功率输出条件下储能表现最佳, 这与其内部晶体结构和缺陷位点的平衡密切相关, 缺

陷位点的适量增加使其比质量电容超越 MnO<sub>2</sub> 电极, 整体尺寸的减小将缩短离子在晶体内部的传输距离, 结合晶体结构的部分保持二者协同提高内部离子扩散表现, 使其能满足超级电容器所需的使用需求。

为了进一步了解 [MoO<sub>6</sub>] 对 MnO<sub>2</sub> 储能动力学的影响, 采取动态电化学阻抗技术对不同 Mo 掺杂 MnO<sub>2</sub> 进行测试, 在其工作电压窗口即 0~0.8 V 内, 频率设定为 100 kHz~0.01 Hz, 观测 3 种样品的阻抗谱差异。3 种样品在不同电位下的 Nyquist 图如图 5(a)~(c) 所示。在 0~0.8 V 范围内, 3 种样品表现出类似的曲线, 曲线包含高频区的半圆形与低频区的倾斜直线。不同样品在高频区的半圆均未随测试电位的变化发生改变, 证明其代表材料与集流体间的接触电阻, 而非阳离子与 MnO<sub>2</sub> 晶体间发生电荷

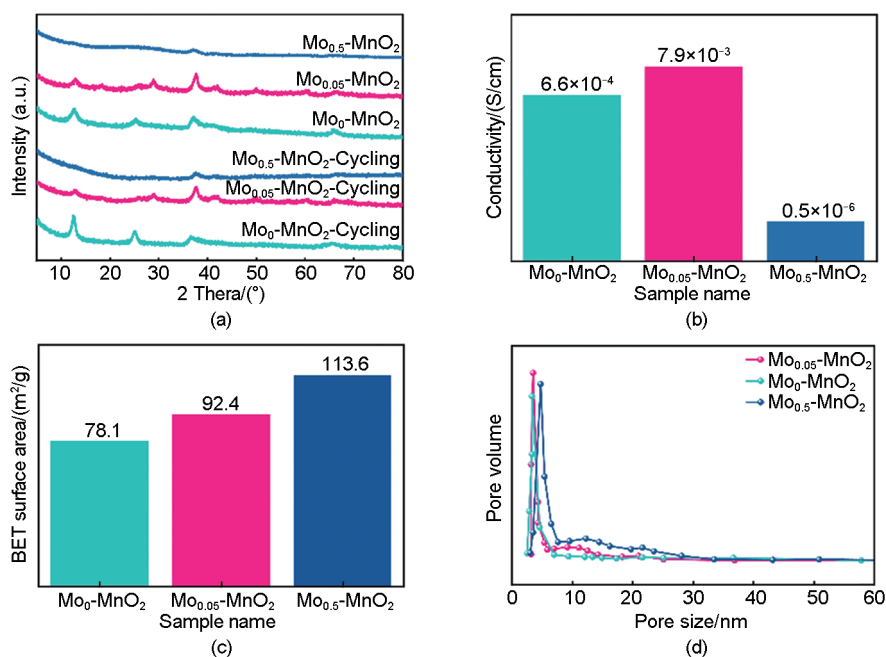


图 4 (a) 3 种样品循环前后 XRD 谱线对比; 3 种样品的 (b) 电导率; (c) 比表面积; (d) 孔径分布差别  
 Fig. 4 (a) Comparison of XRD patterns of the three samples before and after cycling; (b) conductivity; (c) specific surface area; (d) differences in pore size distribution of the three samples

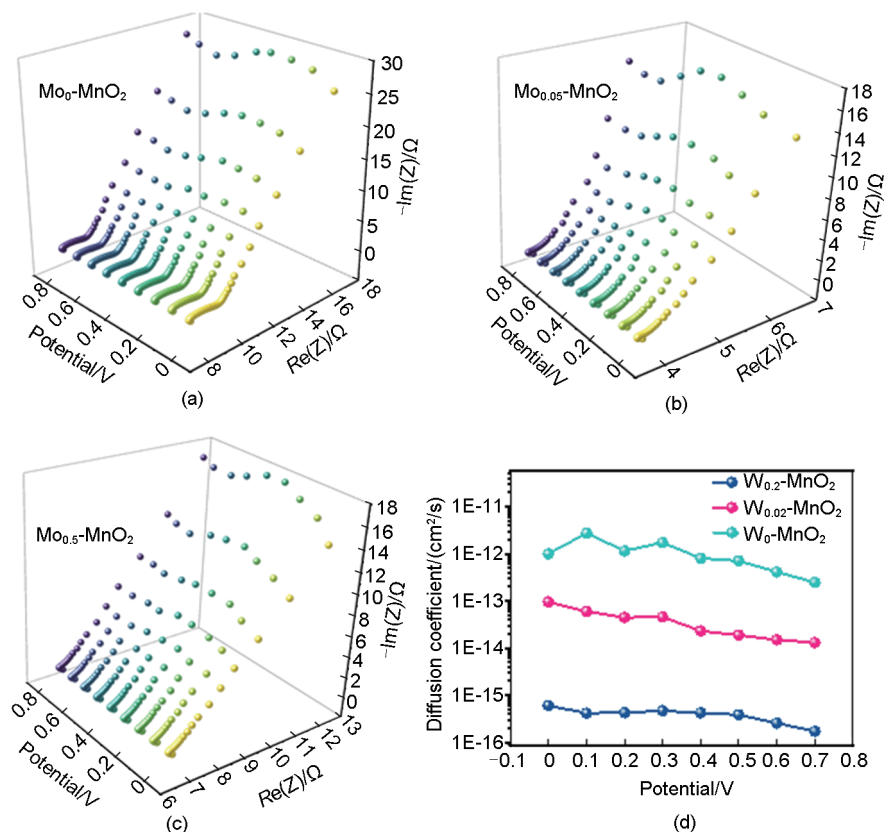


图 5 (a)  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ ; (b)  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ ; (c)  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$  动态阻抗谱; (d) 不同 Mo 掺杂  $\text{MnO}_2$  电极的扩散系数  
 Fig. 5 In-situ electrochemical impedance spectra of (a)  $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ , (b)  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ , and (c)  $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ ; (d) ion diffusion coefficients of the  $\text{MnO}_2$  electrodes with different Mo doping levels

转移过程<sup>[29]</sup>，与CV结果观测一致，辅助证明本研究制备的Mo掺杂MnO<sub>2</sub>材料储能机制为双电层吸附而非氧化还原反应。大量研究证明MnO<sub>2</sub>材料引入适量的其他原子可有效提高材料整体的电导率，这很好地揭示了Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>相较于Mo掺杂MnO<sub>2</sub>而言，其高频区的半圆半径更大的原因。对于阻抗谱整体而言，高频区的半圆弧仅占谱线的一小部分，大部分是代表离子扩散与电容器储能行为的低频区倾斜直线。因此，控制3种样品能量存储速率的控制步骤主要是离子在晶体内部的扩散。

为了得到3种样品在不同电位下的扩散速率，从动态阻抗谱中提取Warburg系数，计算了各样品在不同电位下的扩散系数，将结果绘制于图5(d)中。其中，Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>的扩散系数最高，整体范围在10<sup>-12</sup>~10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/s之间。[MoO<sub>6</sub>]单元的引入将影响[MnO<sub>6</sub>]单元的组装，内部晶体结构不可避免地出现紊乱，导致Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>的扩散系数分布在10<sup>-13</sup>~10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>/s之间，虽然离子扩散速率下降，但其整体尺寸的缩小将缩短离子整体扩散距离，同时内部依旧保留大量有序结构可供离子快速传输，使其在高功率输出条件下免受离子扩散控制。内部几乎无序的Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>的扩散系数远小于另外两种样品，仅有10<sup>-15</sup>~10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/s，虽然大量暴露的活性位点有助于掺杂MnO<sub>2</sub>电极本征容量的提升，但缺少长程有序的晶体结构使离子无法快速传输使其储能表现难以发挥。

结合表征部分和电化学部分共同探究，可以看出，材料的倍率性能同时取决于离子传输速率与传输距离。[MoO<sub>6</sub>]的引入成功改变了MnO<sub>2</sub>的形貌，从纳米花(Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>)调整成更小的纳米棒与纳米片(Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>)，进而变为无规则的纳米颗粒(Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>)。不难看出，随着[MoO<sub>6</sub>]含量的增加，离子传递到材料内部的距离大大减小。结合活性位点共同分析，[MoO<sub>6</sub>]含量的增加虽然增加了活性位点数量，提升了材料在长工作时域内的工作表现，但缩短的离子传输距离并不能掩盖晶格无序导致的离子扩散缓慢问题，高[MoO<sub>6</sub>]添加量样品难以在短工作时域内保持优秀的储能表现，导致Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>难以提供优秀的功率密度和能量密度。适量[MoO<sub>6</sub>]的引入将对MnO<sub>2</sub>的形貌、结晶度及缺陷实现整体调控，产生的协同效应最终使MnO<sub>2</sub>在储能应用中的表现得到了全面提高。

为进一步了解[MoO<sub>6</sub>]添加量对MnO<sub>2</sub>电极晶体结构-性能关系的影响，对3种样品进行了有限元分析，结合计算出的扩散系数与电子显微镜提供的结构模型，可以有效模拟离子在晶体中的扩散情况，在扩散模拟中，模型尺寸与电镜观测尺寸一致，对于已建立模型的外部边界设置了狄利克雷边界条件，离子浓度为1 mol/L，电极内的离子质量传输通过下述的菲克第二定律进行计算：

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c) = 0$$

其中，*c*是离子浓度(mol/m<sup>3</sup>)，*t*是时间(s)，离子扩散率*D*(m<sup>2</sup>/s)的值是从阻抗表征中确定的，结果如图6所示。当离子弛豫时间达到10 s后，Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>和Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>已经将离子传递至晶体内部，此时Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>内部大部分区域依旧未有离子进入。当弛豫时间达到50 s时，Mo<sub>0</sub>-MnO<sub>2</sub>和Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>几乎完成扩散过程，几乎全部活性位点都能够参与到储能过程中，但Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>样品的中心部分依旧未能达到浓度平衡。模拟过程可以解释Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>在短工作时域内的储能表现优于Mo<sub>0.5</sub>-MnO<sub>2</sub>的原因，同时再次强调MnO<sub>2</sub>形貌、结晶度及缺陷间的协同调控需求。

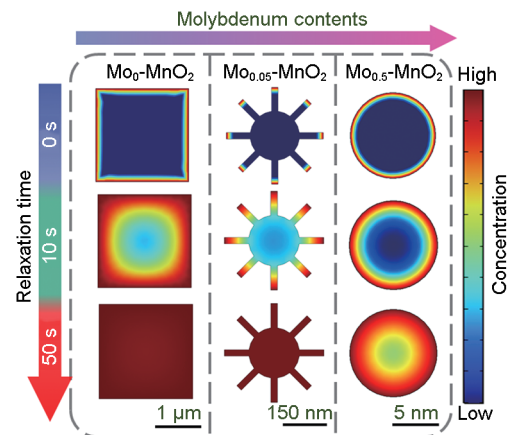


图6 有限元仿真模拟不同Mo掺杂电极在不同时域内的离子扩散情况

Fig. 6 Finite element simulation of ion diffusion behavior in electrodes with different Mo doping levels over various time intervals

为了验证Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>的实际应用情况，将Mo<sub>0.05</sub>-MnO<sub>2</sub>组装成对称型超级电容器，依旧使用1 mol/L的NaCl作为电解液。对该器件进行了CV测试，结果如图7(a)所示，可以看出，在5~200 mV/s扫速范围内，其可在0~1.8 V范围内工作，并且其

在三电极体系下的优秀工作表现成功保持到组装器件内，其矩形程度依旧较高，暗示其优秀的倍率性能。将不同扫速计算出的比质量电容值汇总至图 7(b)中，在 5 mV/s 测试下，其比质量电容值为 54.4 F/g，约为三电极体系中的 1/4，这意味着  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  在对称型超级电容器中正常工作而无多余损耗。而在 200 mV/s 的扫速下，比质量电容值依旧达到 27.4 F/g，保持了优秀的倍率性能。同时，器件的恒

流充放电曲线如图 7(c)所示，也体现出相同趋势，对称三角形的充放电曲线并无明显形变。 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  良好的循环性能也得到延续，在 200 mV/s 下，经过 10000 次循环使用后，仍保持有 90.4% 的高容量。此外，器件表现出了优秀的储能特性，如图 7(e)所示，该器件能提供 10.6 Wh/kg 的能量密度，在功率密度提高至 5086.3 W/kg 时，能量密度仍有 5.6 Wh/kg，远高于文献报道的同类型超级电容器<sup>[30-33]</sup>。

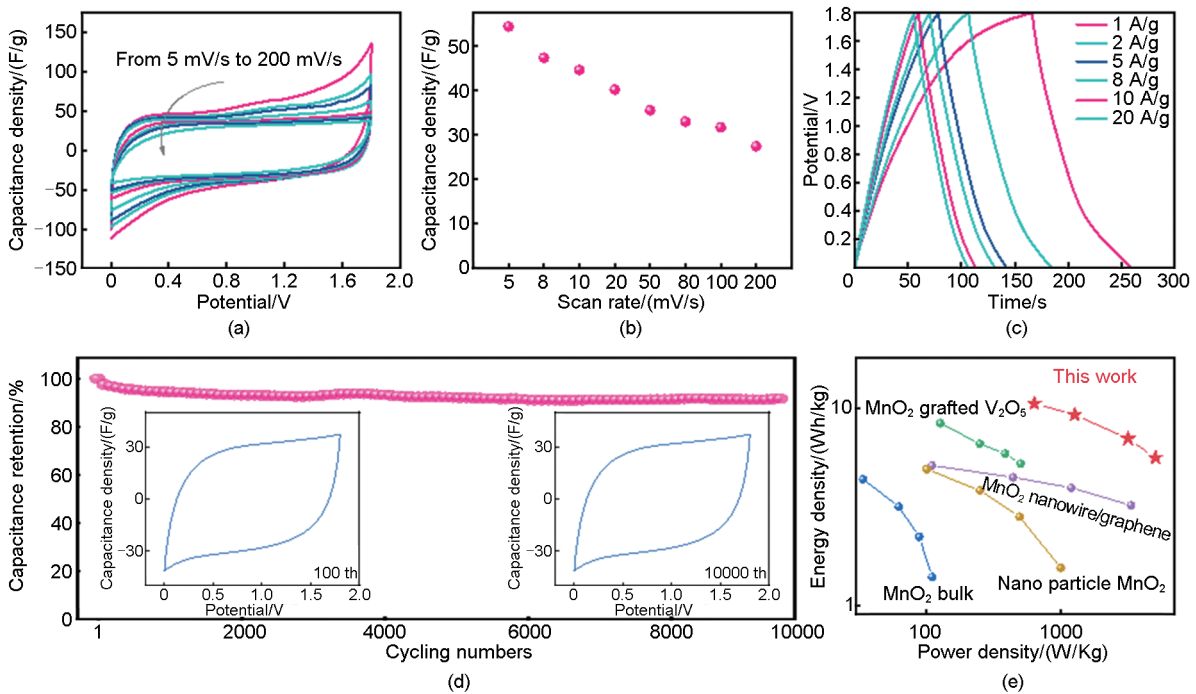


图 7  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  对称型器件的 (a) CV 曲线; (b) 倍率性能; (c) CP 曲线; (d) 循环性能; (e) Ragone 图  
 Fig. 7 Electrochemical performance of the  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  symmetric device: (a) CV curves; (b) Rate capability; (c) CP curves; (d) cycling performance; (e) Ragone plot

此外， $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  展现出较为宽泛的温度工作区间，在 5~60℃ 间均可良好工作，如图 8(a) (b) 所示，CV 曲线均展现出良好的类矩形，表明其工作

表现并未受温度影响而出现明显极化，比质量电容的变化则来自温度影响电解液的黏性与电导率等因素。

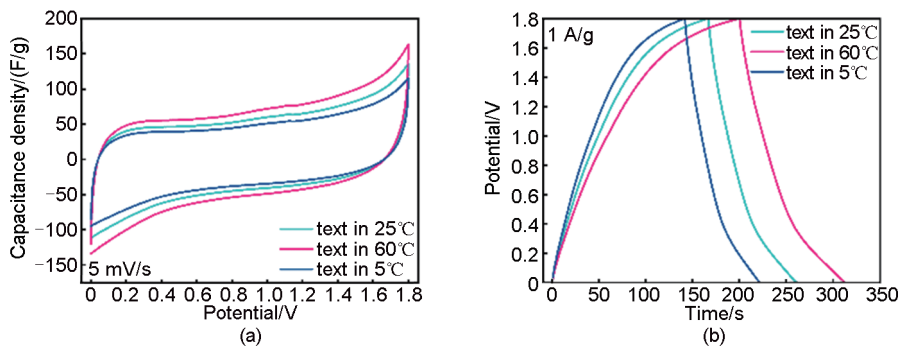


图 8  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  对称型器件在不同温度下的 (a) CV 曲线; (b) CP 曲线  
 Fig. 8 Electrochemical performance of the  $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$  symmetric device in different operation temperatures: (a) CV curves; (b) CP curves

### 3 结论

本研究利用“自下而上”的晶格错配方案,利用 $[\text{MoO}_6]$ 与 $[\text{MnO}_6]$ 具有相似的八面体结构且能结合到 $\text{MnO}_2$ 晶格中等特点,使其干扰并指导 $\text{MnO}_2$ 晶体的生长。在优化电极基底结构的基础上探究 $\text{MnO}_2$ 晶体结构对电极储能性能的影响,并且由于 $\text{Mo}^{6+}/\text{Mn}^{4+}$ 具有不同的晶格参数并且离子半径不同,可有效引发 $\text{MnO}_2$ 的晶格错配生长,根据 $[\text{MoO}_6]$ 的含量不同调节 $\text{MnO}_2$ 最终的形貌与晶体结构。与无 $[\text{MoO}_6]$ 添加的 $\text{Mo}_0\text{-MnO}_2$ 样品的102.4 F/g比质量电容相比,大量添加 $[\text{MoO}_6]$ 的样品 $\text{Mo}_{0.5}\text{-MnO}_2$ 在5 mV/s下展现出179.8 F/g的高比质量电容,但当扫速上升至200 mV/s时,两种样品分别仅能保留52.5和62.3 F/g。而适量添加 $[\text{MoO}_6]$ 的 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 则达到了低/高扫速的平衡,在5 mV/s下可以提供158.9 F/g的比质量电容,当扫速提升至200 mV/s时依旧保留有107.9 F/g。具有优秀倍率性能的 $\text{Mo}_{0.05}\text{-MnO}_2$ 则组装成对称型超级电容器后在5086.3 W/kg的功率密度下展示出5.6 Wh/kg的高能量密度,具有较强的储能优势。本研究在提出一种储能表现优异的Mo掺杂 $\text{MnO}_2$ 电极制备方案之外,还着重研究了 $[\text{MoO}_6]$ 晶胞对 $\text{MnO}_2$ 的缺陷、形态和离子扩散速率之间的关系,对 $\text{MnO}_2$ 后续的研究提供新见解,为下一代储能表现优异的电极材料制备提供可借鉴经验。

### 参考文献

- [1] HU Y T, WU Y, WANG J. Manganese-oxide-based electrode materials for energy storage applications: How close are we to the theoretical capacitance? [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): 1802569. DOI:10.1002/adma.201802569.
- [2] XIANG W C, LIU S Z, TRESS W. Interfaces and interfacial layers in inorganic perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(51): 26440-26453. DOI: 10.1002/anie.202108800.
- [3] LI Q, WANG Z L, LI G R, et al. Design and synthesis of  $\text{MnO}_2/\text{Mn}/\text{MnO}_2$  sandwich-structured nanotube arrays with high supercapacitive performance for electrochemical energy storage[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3803-3807.
- [4] ZHANG Y X, CUI X S, FU J C, et al. Commercial-level mass-loading  $\text{MnO}_2$  with ion diffusion channels for high-performance aqueous energy storage devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(33): 17945-17954. DOI:10.1039/d1ta04850c.
- [5] LIU J Y, BAO J L, ZHANG X, et al.  $\text{MnO}_2$ -based materials for supercapacitor electrodes: Challenges, strategies and prospects [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(55): 35556-35578.
- [6] SINGU B S, YOON K R. Porous manganese oxide nanospheres for pseudocapacitor applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 771-778. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.239.
- [7] COSTENTIN C, PORTER T R, SAVÉANT J M. How do pseudocapacitors store energy? theoretical analysis and experimental illustration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8649-8658.
- [8] BALL P. Cleaning the seas with blue diesel[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(12): 1588. DOI:10.1038/s41563-021-01164-3.
- [9] WANG J J, WANG J G, QIN X P, et al. Superfine  $\text{MnO}_2$  nanowires with rich defects toward boosted zinc ion storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 34949-34958. DOI:10.1021/acsami.0c08812.
- [10] MENG J X, XU L S, MA Q X, et al. Modulating crystal and interfacial properties by W-gradient doping for highly stable and long life Li-rich layered cathodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2113013. DOI:10.1002/adfm.202113013.
- [11] YAO S Y, WANG S Y, LIU R C, et al. Delocalizing the d-electrons spin states of Mn site in  $\text{MnO}_2$  for anion-intercalation energy storage[J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107391. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107391.
- [12] 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.
- [13] ZHANG N, JI Y R, WANG J C, et al. Understanding of the charge storage mechanism of  $\text{MnO}_2$ -based aqueous zinc-ion batteries: Reaction processes and regulation strategies[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 82: 423-463. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.03.052.
- [14] CHEN Y, LIN C, CHEN X, et al. Modulating the structure of interlayer/layer matrix on  $\delta\text{-MnO}_2$  via cerium doping-engineering toward high-performance aqueous zinc ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(35): 2304303.
- [15] CHRISTIANSEN A F, FJELLVÅG H, KJEKSHUS A, et al. Synthesis and characterization of molybdenum(VI) oxide sulfates and crystal structures of two polymorphs of  $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)$  [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001(6): 806-815.
- [16] WU Z K, PEACOCK C L, LANSON B, et al. Transformation of Co-containing birnessite to todorokite: Effect of Co on the transformation and implications for Co mobility[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 246: 21-40. DOI:10.1016/j.gca.2018.11.001.
- [17] LI K, CHEN C, ZHANG H B, et al. Effects of phase structure of  $\text{MnO}_2$  and morphology of  $\delta\text{-MnO}_2$  on toluene catalytic oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 496: 143662. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.143662.
- [18] GAO F Y, TANG X L, YI H H, et al. *In-situ* DRIFTS for the mechanistic studies of NO oxidation over  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$  and  $\gamma$

- MnO<sub>2</sub> catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 525-537. DOI:10.1016/j.cej.2017.04.006.
- [19] CHU K, LIU Y P, LI Y B, et al. Multi-functional Mo-doping in MnO<sub>2</sub> nanoflowers toward efficient and robust electrocatalytic nitrogen fixation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118525. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.118525.
- [20] ZHOU J, QIN L F, XIAO W, et al. Oriented growth of layered-MnO<sub>2</sub> nanosheets over  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotubes for enhanced room-temperature HCHO oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 233-243. DOI:10.1016/j.apcatb.2017.01.083.
- [21] UEMATSU T, MIYAMOTO Y, OGASAWARA Y, et al. Molybdenum-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> as an efficient reusable heterogeneous catalyst for aerobic sulfide oxygenation[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(1): 222-233.
- [22] ZHANG N Q, LI L C, GUO Y Z, et al. A MnO<sub>2</sub>-based catalyst with H<sub>2</sub>O resistance for NH<sub>3</sub>-SCR: Study of catalytic activity and reactants-H<sub>2</sub>O competitive adsorption[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118860. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118860.
- [23] ZHAO Y X, CHANG C, TENG F, et al. Defect-engineered ultrathin  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7 (18): 1700005. DOI:10.1002/aenm.201700005.
- [24] HE F Y, FENG W J, CHEN X R, et al. Flower-like polymorphic MnO<sub>x</sub> constructed by *in situ* L-T transition with superior performance in the catalytic ozonation of dimethyl sulfide under humid conditions[J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4(12): 3010-3020.
- [25] BOYD S, GANESHAN K, TSAI W Y, et al. Effects of interlayer confinement and hydration on capacitive charge storage in birnessite[J]. Nature Materials, 2021, 20(12): 1689-1694. DOI: 10.1038/s41563-021-01066-4.
- [26] BROUSSE T, BÉLANGER D, LONG J W. To be or not to be pseudocapacitive? [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(5): A5185-A5189. DOI:10.1149/2.0201505jes.
- [27] YANG W H, SU Z A, XU Z H, et al. Comparative study of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> on toluene oxidation: Oxygen vacancies and reaction intermediates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118150. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.118150.
- [28] XIA A, YU W R, YI J, et al. Synthesis of porous  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets and their supercapacitor performance[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 839: 25-31. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.02.059.
- [29] ALI G A M, YUSOFF M M, SHAABAN E R, et al. High performance MnO<sub>2</sub> nanoflower supercapacitor electrode by electrochemical recycling of spent batteries[J]. Ceramics International, 2017, 43(11): 8440-8448. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.195.
- [30] CAO J Y, WANG Y M, ZHOU Y, et al. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 689: 201-206. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.10.024.
- [31] HATZELL K B, FAN L, BEIDAGHI M, et al. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8886-8893.
- [32] SARAVANAKUMAR B, PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G. MnO<sub>2</sub> grafted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures: Formation mechanism, morphology and supercapacitive features[J]. CrystEngComm, 2014, 16(46): 10711-10720.
- [33] WU Z S, REN W C, WANG D W, et al. High-energy MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors[J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 5835-5842.