第 9 卷◆第 1 期◆版本 1.0◆2026 年
文章类型：论文 | 刊号（ISSN）：2630-4686 /（中图刊号）：380GL020

先进二氧化锰正极材料的合成及其储锌性能研究教学实验设计

赵逸 徐猛 刘硕*
北京化工大学化学学院
DOI:10.12238/er.v9i1.6736

[摘 要] 本文采用可放大化机械研磨工艺，成功设计制备羧基碳纳米管改性纳米 α -MnO_2 正极，并应用于水系锌锰电池探究其电化学性能的综合教学实验。利用线性循环伏安曲线、恒电流充放电测试、恒电流间歇滴定分析等电化学性能测试分析方法，培养学生的科学实验技能和创新能力。借助扫描电镜、XRD 等现代检测分析方法，提升学生结合能源化学和无机化学相关理论知识解决实际问题的能力。通过水系二次锌锰电池中改性正极的形貌与界面调控设计相关的学术前沿课题，设计此兼具创新性和可操作性的综合性实验，可使学生们在开阔学术视野同时，培养自身的创新实践能力，有利于达成高素质创新应用复合型人才培养目标。
[关键词] 水系锌二次电池；二氧化锰正极；能源化学；综合实验
中图分类号：G642.4 文献标识码：A

Teaching Experiment Design on the Synthesis of Advanced Manganese Dioxide Cathode Materials and Its Zinc Storage Performance Research

Yi Zhao, Meng Xu, Shuo Liu*
Beijing University of Chemical Technology, College of Chemistry

Abstract: In this paper, a scalable mechanical grinding process was adopted to successfully design and prepare carboxyl carbon-nanotube modified α-MnO_2 cathode in aqueous Zn batteries, exploring its electrochemical performance in a comprehensive teaching experiment. Through electrochemical performance tests and analyses, such as linear cyclic voltammetry, constant current charge-discharge, and galvanostatic intermittent titration techniques, scientific experimental skills and innovation abilities of students can be cultivated. With the aid of modern detection and analysis methods, students can greatly enhance their abilities to solve practical problems by integrating relevant theoretical knowledge from energy chemistry and inorganic chemistry. By designing this comprehensive electrochemical experiment related to the morphology and interface regulation of MnO_2 cathodes in aqueous Zn batteries, students can broaden their academic horizons as well as improve their research abilities, cultivating high-quality innovative and applied composite talents.
Keywords: Aqueous Zn battery; MnO_2 cathode; Energy chemistry; Comprehensive experiment

1 背景

水系可充锌二次电池（AZBs）因其高成本效益、本质安全性、低氧化还原电位（−0.76 V vs. 标准氢电极）以及锌阳极的超高理论容量（820 mAh g^{-1}）而备受关注，被视为极具前景的下一代储能设备[1-2] 。当前，大多研究集中在锰基化合物、钒基化合物、普鲁士蓝类似物、卤素及部分有机物[3-4]。但是，实现快速反应动力学和结构稳定性的高性能正极设计仍面临巨大挑战[5-6]。其中，二氧化锰（MnO_2）因其多样的晶体结构和较高的理论能量密度成为研究热点[7]。然而，Jahn-Teller 效应和 Mn^{3+}歧化会导致 MnO_2 不可逆的结构转变及 Mn^{2+}的溶解，从而显著降低循环稳定性和反应动力学。此外，不明确的储能机制限制了锌锰电池的实际应用，尤其是在深度放电和高质量负载（>20 mg cm^{-2}）条件下[8]。

为解决这些问题，研究者们提出了过渡金属掺杂、缺陷工程和优化电解质添加剂等策略[9-11]。其中，三维碳纳米管（CNT）作为 MnO_2 的沉积基底，通过丰富的离子扩散通道实现了高倍率且稳定的 MnO_2@CNT 复合正极[12-13]。质子插层化学和碳纳米管的三维结构协同作用，可增强 MnO_2/MnOOH 反应的可逆性和反应活性，提升水系锌//二氧化锰电池的稳定性[14]。$MnSO_4$ 作为电解质可部分抑制 Mn^{2+}溶解，但循环中 Mn^{2+}穿梭及副产物“死”$ZnMn_2O_4$ 生成仍导致容量衰减。电沉积和水热法是最常见的 MnO_2 制备方法，

但存在工艺复杂和改性效率低等问题。因此，水系锌锰电池的大规模应用关键在于开发高效二氧化锰改性与制备策略。

基于此，本教学团队利用以羧基化的碳纳米管（CNTs）作为导电骨架材料，通过简单的机械球磨策略来构筑异质结构 MnO_2/CNTs，并作为水系锌电池的改性正极材料开展电化学综合实验教学改革，拟达到如下教学目标：

（1）通过广泛阅读文献，掌握水系锌二次电池的基本工作原理和二氧化锰正极的储能机制以及性能提升方法；

（2）通过电极材料制备、电极片涂覆和纽扣电池组装，掌握水系锌//二氧化锰电池的内部结构以及组装工艺；

（3）通过了解线性循环伏安、恒电流充放电以及倍率循环等系列电化学测试的方法和原理，掌握电池性能分析方法与其关键指标意义；

（4）通过测试改性二氧化锰正极的微观形貌、物相组分等，掌握电极材料结构组分与电池性能构效关系，提升电池性能。

本综合实验旨在使高年级本科生体验“电极材料合成-物化性能标准-电化学性能测试-电池反应机制研究”的完整科研过程。本科生通过调节材料配比，完成改性二氧化锰制备以及随后的电池组装测试等实验内容，深入且系统地讨论实验数据，探索影响锌//二氧化锰电池性能的主要因素，明晰二氧化锰正极的反应机制与性能提升原因。通过本综合实验，学生们可以在开阔科研视野的同时提高电化学理论水平和实验操作技能，显著提高学生发现问题、提出问题以及解决问题的能力，使其更好的理论结合实际，提升高校本科生的基础科研素养[15-16]。

2 实验部分

2.1 实验药品和相关仪器

（1）实验药品材料：商业二氧化锰（纳米级，MnO_2），羧基化碳纳米管（多壁型，CNTs），亲水碳布（台湾碳能，WOS1009），隔膜（Whatman，玻璃纤维滤纸），聚偏氟乙烯（分析纯，PVDF），乙炔黑（电池级），锌箔（高纯型，60 微米厚），N-甲基吡咯烷酮（分析纯，NMP），CR2032 型电池壳，电解液为 2 mol •L^{-1} $ZnSO_4$+ 0.2 mol •L^{-1} $MnSO_4$。

（2）实验仪器：真空干燥箱，鼓风干燥箱，高精密型电子天平（精度 0.01 mg），机械搅拌器，电极涂覆仪，切片机，纽扣电池封口机，电池充放电测试系统（新威，CT-4008T），电化学工作站（武汉科斯特，CS350M），X 射线衍射仪（赛默飞世尔科技公司），扫描电镜（蔡司 Supra 55）。

2.2 改性二氧化锰制备

在球磨机中，将纳米型 MnO_2 与羧基化 CNTs 按 3:1 的质量比进行均匀混合，随后通过高效机械搅拌将隧道结构 MnO_2 和羧基化碳纳米管（CNTs）进行长达 3 小时的球磨搅拌，最终合成均匀的羧基化 CNTs 包覆 MnO_2 复合材料，命名为 C-MnO_2。为便于研究羧基化 CNTs 作用，本实验用相同的球磨搅拌工艺制备得到纯 MnO_2。

2.3 电池组装

称取适量的 C-MnO_2 粉末、乙炔黑、PVDF 并将其按 7∶2∶1 的质量比，在研钵中搅拌 30 分钟以混和均匀。随后，加入少量有机分散剂 NMP，继续研磨得到黏度适中的油墨状正极浆料。将浆料用药匙转移到亲水型碳布集流体上并利用刮刀涂覆均匀，在 80 ℃真空干燥箱内过夜干燥。最后，使用切片机将其裁成直径为 12mm 的电极圆片，称重并作正极。浸有 120 μL 电解液电解液的玻璃纤维膜及锌箔（直径 14mm）分别作隔膜和负极。

本实验采用 CR2032 型不锈钢电池壳在空气中组装水系锌//二氧化锰纽扣电池，具体步骤如下：将正极壳—垫片—正极片—含电解液隔膜—锌片—垫片—弹片—负极壳依次对齐放置。最后，通过自动型电池封口机对纽扣电池进行密封。静置 30 分钟后，将其放置于电池测试仪和电化学工作站，进行系列电化学测试。

2.4 物化表征和电池性能测试

对于制备得到的改性前后二氧化锰电极分别利用 X 射线衍射仪（XRD）和场发射扫描电镜（SEM）进行物相和表面形貌观测。将组装好的水系锌锰纽扣电池在武汉科斯特电化学工作站上进行线性循环伏安测试（CV）。其中，CV 测试电压范围为 0.8~1.8V，扫描速率为 0.2~1.0 mV • s^{-1}。采用新威电池测试系统对锌锰纽扣电池的比容量、倍率性能、循环性能和离子扩散系数进行测试。其中，离子扩散系数采用恒流间歇滴定（GITT）技术进行测试。

3 实验结果与讨论

3.1 改性二氧化锰的结构形貌分析

对比羧基化 CNTs 加入前后二氧化锰的 XRD 图谱分析可知，C-MnO_2 中的 MnO_2 晶体结构信息与隧道型 α -MnO_2（PDF#00-044-0141）的（110）、（200）、（220）、（310）和（431）等晶面匹配良好，且无明显峰位偏移，如图 1 所示。除了羧基化 CNTs 的（002）和（100）特征峰外，C-MnO_2 没有检测到明显的杂质相峰，表明高纯度且混合均匀的 C-MnO_2 材料已经成功合成。

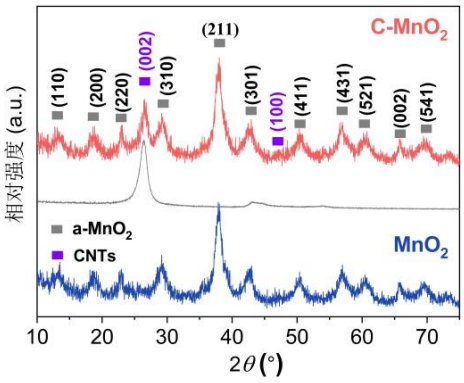

图 1 MnO_2 和 C-MnO_2 材料的 XRD 图

通过对 SEM 图像进行分析发现，纯 MnO_2 和羧基化 CNTs 的微观形貌分别为纳米线型和纳米管型，如图 2（a，b）所示。将两者进行均匀机械球磨后，C-MnO_2 的形貌呈现为以羧基 CNTs 导电网络骨架搭建的均匀三维互联结构，如图 2（c，d）所示。这种结构使得 C-MnO_2 具有更短的离子扩散路径和更多的质子吸附活性位点，利于 C-MnO_2 的快速电子传递和可逆结构演化。

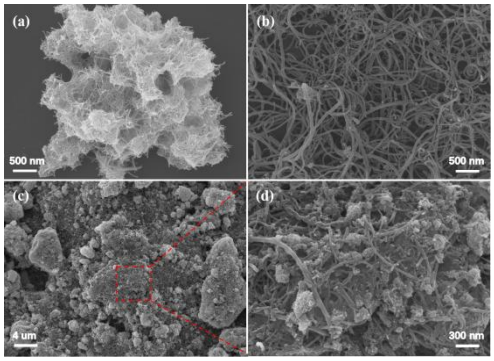

图 2 （a）MnO_2，（b）羧基化 CNTs，以及（c，d）C-MnO_2 材料的 SEM 图

3.2 改性二氧化锰的电池性能

为研究 C-MnO_2 改性前后的电化学行为，本实验针对这两种正极材料开展了 CV 和恒电流充放电（GCD）测试。在图 3（a）中，这两种 MnO_2 电极均在 1.36 和 1.26 V 处观察到因 H^+和 Zn^{2+}可逆嵌入 MnO_2 隧道产生的还原峰[7]。对应的反应机制为：$H^+ + e^- + MnO_2 \rightarrow MnOOH$ 和 $Zn^{2+} + 2e^- + 2MnO_2 \rightarrow ZnMn_2O_4$。除放电比容量更高外，C-$MnO_2$ 充放电曲线的极化电位差相比纯-MnO_2 明显减小，见图 3（b）。此外，C-MnO_2 在 1.27V 以上具有更高的放电比容量，表明 CNTs 所含电负性羧基可高效吸附 H^+以加快 Zn//C-MnO_2 电池的比容量和反应动力学。

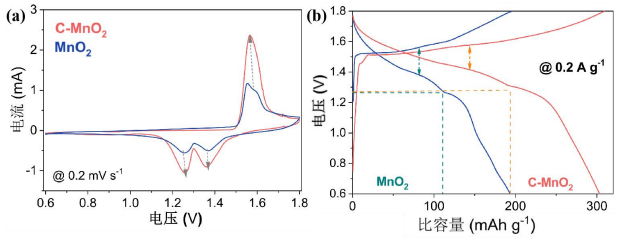

图 3 MnO_2 和 C-MnO_2 正极的（a） CV 曲线和（b） GCD 曲线图

根据倍率性能图 4 可知，相比 MnO_2，C-MnO_2 电极的放电容量均明显提高。当电流密度再次回到 0.2 A g^{-1} 时，C-MnO_2 的比容量相比初始有所增加，这可能由电负性羧基对电解液中 Mn^{2+}的吸附并诱导沉积为 MnO_2。因此，羧基化 CNTs 的引入对于 C-MnO_2 正极的倍率性能和比容量提高均有作用。

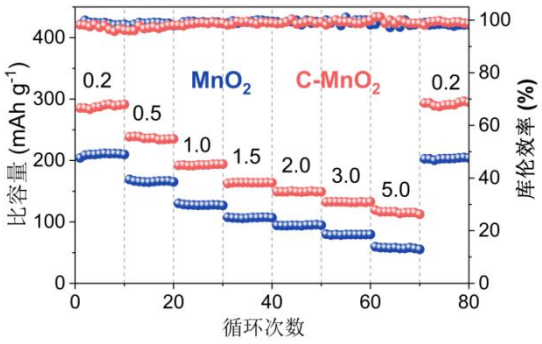

图 4 MnO_2 和 C-MnO_2 正极的（a） CV 曲线和（b） GCD 曲线图

在不同电流密度下，C-MnO_2 正极均展现出更加优异的比容量与更高的容量保持率。尤其在 0.2 A g^{-1} 并经 120 次循环后，C-MnO_2 的比容量反而略微上升至 302 mAh g^{-1}，见图 5a。在 3.0 A g^{-1} 下，C-MnO_2 正极经 5000 次循环后，仍表现出 105 mAh g^{-1} 容量保持，而纯 MnO_2 正极仅为 45 mAh g^{-1}，见图 5b。结果表明，羧基化 CNTs 使得 C-MnO_2 的稳定性显著增强。

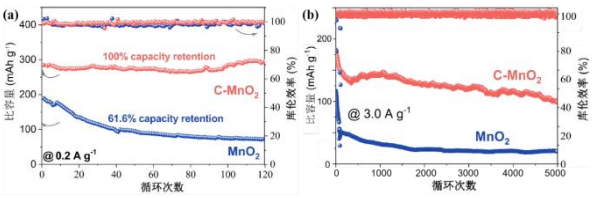

图 5 MnO_2 和 C-MnO_2 正极在（a） 0.2 和（b） 3.0 A g^{-1} 下的循环图

3.3 改性二氧化锰的动力学分析

借助恒流间歇滴定技术（GITT）测试，能够精确地计算出 H^+和 Zn^{2+}在 C-MnO_2 与 MnO_2 中的扩散系数，见图 6（a）。对比可知，C-MnO_2 正极展现出比 MnO_2 更高的离子嵌入/脱

出扩散系数。但当放电进度达到 40%时，扩散系数显著下降。究其缘由，是因为此时电池正极材料发生转变，由 H^+ 嵌入切换为 Zn^{2+} 嵌入，进一步证明二氧化锰在高电压和低电压区域有不同的离子嵌脱机制，见图 6（b）。

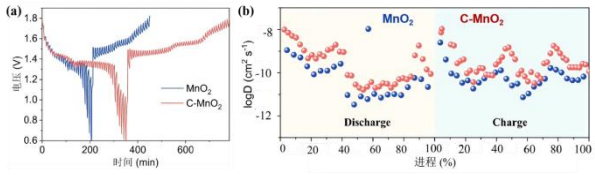

图 6 MnO_2 和 C-MnO_2 正极的（a）GITT 曲线和（b）离子迁移率对比图

为深入分析 Zn//C-MnO_2 电池的反应动力学机制，对 C-MnO_2 在 0.2~1.0 mV s^{-1} 系列扫描速度下的 CV 曲线进行分析。如图 7（a）所示，C-MnO_2 的 CV 曲线在不同扫速下均具有相似的形状和较小的峰位偏移，说明 C-MnO_2 具有良好的反应动力学。此外，C-MnO_2 的氧化还原峰值电流（i）随着扫速（v）增加而逐渐增加。值得注意的是，i 和 v 之间遵循 $i = a*v^b$ 的关系[9]。其中，b = 0.5 和 1.0 时分别表示电极电化学反应由扩散和表面电容过程控制。根据 log(i)和 log(v)之间的线性拟合关系得：C-MnO_2 氧化（O_1, O_2）和还原峰（R_1, R_2）的 b 值分别为 0.56、0.71 和 0.61、0.86，表明 C-MnO_2 的电荷存储过程由扩散反应和表面电容共同控制，见图 7（b）。

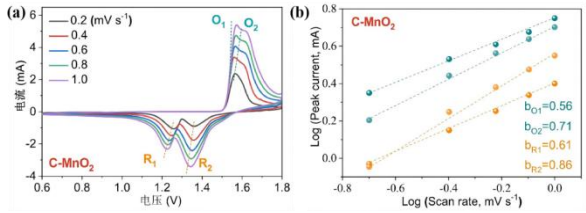

图 7 C-MnO_2 正极的（a）不同扫速下 CV 曲线和（b）拟合计算得到的 b 值

MnO_2 和 C-MnO_2 电极的电容贡献比可通过 $i = k_1v + k_2v^{0.5}$ 来计算。其中，k_1 和 k_2 为可以调整的参数，k_1v 和 $k_2v0.5$ 分别表示赝电容和扩散电容贡献[7]。由图 8 可知，C-MnO_2 的赝电容贡献率始终高于纯 MnO_2，说明羧基化 CNTs 所搭建的三维导电网络明显促进 C-MnO_2 反应动力学，加快储能过程中的表面氧化还原反应，提高 Zn//C-MnO_2 电池的倍率性能。

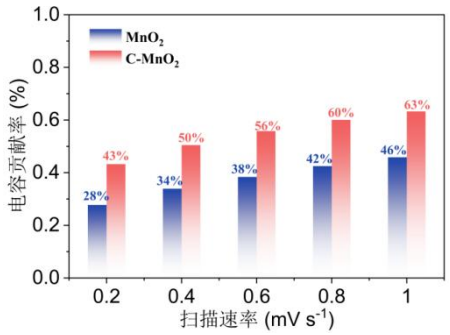

图 8 MnO_2 和 C-MnO_2 正极在不同扫速下的表面容量贡献占比

4 教学建议及实施方式

（1）本综合实验共 12 课时，C-MnO_2 合成 2 课时，电极制备及水系锌锰电池组装 3 课时，电极材料 XRD 和 SEM 测试 1 课时，电化学性能测试 2 课时，数据处理讨论 4 课时。在规定课时内，本科生可在教师指导下自主安排材料合成到检测分析在内的实验全过程。

（2）本综合实验涉及 MnO_2 复合材料制备、物相表征、电池工作原理、电池组装、性能测试及动力学分析等多环节，在数据处理过程中需使用 JADE 和 Origin 等完成电极结构和数据分析图绘制。建议能源化学专业相关大三学生开展此综合实验。

（3）可根据教学实际情况，进一步探究 CNTs 与不同晶型 MnO_2 材料的复合制备，及其相关的电化学性能测试和电化学反应机制研究，激发本科生的自主实验设计与科研思维能力，培养创新复合型人才。

5 结语

本综合实验设计旨在让高校学生能够完成从电极材料制备、物化表征、电池组装测试到电化学反应机制研究的科研全过程。通过这一综合实验，学生们可深入理解水系锌电池的工作原理和反应机制，明晰电极材料的结构形貌与电化学性能之间的构效关系，引导本科生综合运用所学“能源物理化学”“无机化学”“电化学测量”和“电极过程动力学”等课程的理论知识。本实验设计紧贴国家能源战略发展目标，融合化学电源材料合成开发、电化学理论分析和现代检测分析技术等内容，是对以往电化学实验的拓宽和完善，可显著提升实验教学质量和效果。通过此兼具综合性、创新性和可操作性的实验教学，学生可提高文献检索和电极材料设计等方面的科研创新和问题解决能力，提升学生从事能源材料开发设计和电池性能研究等方面的专业研究水平，实现高素质应用型人才的培养目标。

[参考文献]

[1]L. E. Blanc, D. L. Kundu, F. Nazar, Joule 2020, 4, 771–799.

[2]Y. Zhao, Y. N. Wang, Z. M. Zhao, et al., Energy Storage Mater. 2020, 28, 64–72.

[3]Y. Y. Wang, Q. Li, Q. Li, et al., Next Energy 2023, 1, 100061.

[4]C. Zhong, B. Liu, J. Ding, et al., Nat. Energy 2020, 5, 440–449.

[5]Z. H. Sun, F. X. Bu, Y. Y. Zhang, et al., Angew. Chem. Int. Edit. 2024, 63 (20), e202402987.

[6]Q. Chen, X. Lou, Y. F. Yuan, et al., Adv. Mater. 2023, 35, 2306294.

[7]Y. Zhao, R. K. Zhou, Z. H. Song, et al., Angew. Chem. Inter. Edit. 2022, 61 (49), e202212231.

[8]S. Bi, Y. Wu, A. Cao, et al., Mater. Today Energy 2020, 18, 100548.

[9]Z. Y. Peng, Y. T. Huang, A. G. Bannov, et al., Energy Environ. Sci. 2024, 17, 3384–3395.

[10]M. Y. Chuai, J. L. Yang, M. M. Wang, et al., eScience 2021, 1, 178–185.

[11]X. H. Zeng, J. T. Liu, J. F. Mao, et al., Adv. Energy Mater. 2020, 10, 1904163.

[12]Y. J. Ren, F. B. Meng, S. W. Zhang, et al., Carbon Energy 2022, 4 (3), 446–457.

[13]S. Bi, Y. Wu, A. Cao, et al., Mater. Today Energy 2020, 18, 100548.

[14]Y. R. Wang, C. X. Wang, W. Wang, et al., ACS Energy Lett. 2023, 8, 1390–1396.

[15]迟静,李敏,李志超,等.增材制造 NbC 增强金属基复合材料综合实验设计[J].实验技术与管理,2023,40(7):92–96.

[16]伊廷锋,张楠,朱彦荣,等.水系锌离子电池 MnO_2 正极材料的合成及其电化学性能研究综合教学实验设计[J].实验技术与管理，2024,41(12):162–169.

[17]Q. Li, M. Xu, S. Q. Wei, et al., Energy & Environmental Sci. 2025, 18, 7939–7949.

作者简介：

赵逸（1991.05–），女，汉族，河北邢台人，博士，副教授，研究方向为先进二次电池材料设计。