

# 高性能长循环锌离子电池 双金属氧化物 $ZnMnO_3$ 正极材料

庄强强, 王保峰\*, 吴宝柱, 汪浩立, 吴茜凯

(上海电力大学环境与化学工程学院/上海市电力材料防护与新材料重点实验室, 上海 200090)

**摘要:**通过溶胶-凝胶法制备了一种锰基双金属氧化物  $ZnMnO_3$  纳米颗粒材料,首次将其应用于水系锌离子电池正极材料。在 300 mA/g 的电流密度下表现出高的放电比容量(175 mA·h/g)。在 1 000 mA/g 的电流密度下放电比容量仍然高达 134 mA·h/g。与单金属氧化物相比, $ZnMnO_3$  表现出更优异的循环稳定性和更好的倍率性能。通过非原位的电极表面扫描电子显微镜(SEM)形貌表征, $ZnMnO_3$ 在循环过程中能够保持结构的稳定性,从而具有稳定的长循环性能。通过非原位 X 射线衍射(XRD)分析表明, $ZnMnO_3$ 的储锌行为符合嵌入脱出机理。

**关键词:**水系锌离子电池; 正极材料; 双金属氧化物; 纳米材料

中图分类号: O646.21

文献标志码: A

文章编号: 1000-5463(2022)01-0030-06

## A Bimetallic Oxide $ZnMnO_3$ as a High-performance Long-cycle Cathode for Zinc Ion Batteries

ZHUANG Qiangqiang, WAN Baofeng\*, WU Baozhu, WANG Haoli, WU Xikai

(Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power/School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai Electric Power University, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** A bimetallic oxide ( $ZnMnO_3$ ) is synthesized with the sol-gel method and used as the cathode for zinc ion batteries for the first time. Electrochemical tests show that the  $ZnMnO_3$  exhibits a high specific discharge capacity (175 mA·h/g at 300 mA/g). At a current density of 1 000 mA/g, the specific discharge capacity is still 134 mA·h/g. Compared with monometallic oxides, the material exhibits more excellent cycling stability and better rate performance. The ex-situ scanning electron microscope (SEM) characterization of the electrode surface morphology shows that the morphology of  $ZnMnO_3$  can be well maintained during the cycling process so that it can have stable long-cycle performance. According to the results of ex-situ X-ray diffraction (XRD) analysis, the zinc storage mechanism of  $ZnMnO_3$  is the insertion and extraction reaction.

**Keywords:** aqueous zinc ion battery; cathode material; bimetallic oxide; nanometer materials

为适应电动汽车和各种智能装置的快速发展,人们开始寻找经济、可靠、高容量和安全的储能设备<sup>[1]</sup>。锂离子电池由于其能量密度高、无记忆效应、寿命长等优点已广泛应用于各个领域。尽管锂离子电池已经成为最受欢迎的二次储能器件,但仍存在安全性较差、锂的价昂贵的缺点,满足不了大规模储能系统对储能器件的要求<sup>[2]</sup>,因此需要开发高安全性、低成本的新型储能器件。水系锌离子电池因具有成本低、安全性高、易加工等优点,被认为是

最具潜力的大规模储能器件之一<sup>[3]</sup>。

水系锌离子电池商业化的关键之一是开发出高比容量、高倍率性能以及长循环寿命的正极材料<sup>[4]</sup>。诸如钒基材料<sup>[5]</sup>、锰基材料<sup>[6]</sup>、普鲁士蓝类物质<sup>[7]</sup>等作为锌离子电池正极材料已经得到了广泛的研究。虽然钒基材料具有较高的容量和良好的循环性能,但是,其电压相对较低(1.0 V),同时强烈的毒性和环境污染等缺点使其实际应用受到限制。普鲁士蓝虽然具有较高的电压范围,但是还存在放

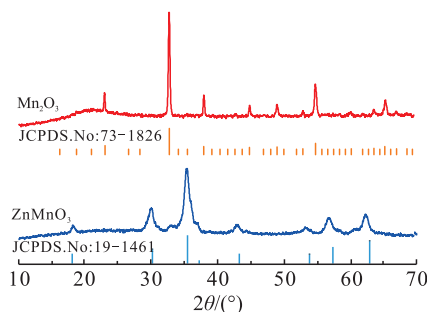
电容量较低的问题<sup>[7]</sup>。锰基材料由于其合适的工作电位、较高的比容量、资源丰富、价格低廉和环境友好等优势,已经受到科研工作者的广泛关注<sup>[8]</sup>。目前锰基材料的研究主要集中在  $\text{MnO}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[10-11]</sup>、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[13]</sup> 等锰基单金属氧化物方面,然而,这些单金属氧化物存在着电导率较低、在充放电过程中会发生锰溶解和结构崩塌以及循环稳定性较差等问题,因此寻找合适的新型水系锌离子正极材料仍然是当前的主要目标。与单金属氧化物相比,双金属氧化物具有更丰富的氧化还原反应位点、更高的电化学活性、更强的导电性以及双金属阳离子之间良好的协同效应等优点,从而受到了研究者的广泛关注<sup>[14]</sup>。

本研究通过溶胶-凝胶法制备了一种锰基双金属氧化物  $\text{ZnMnO}_3$  纳米材料,并首次将其作为锌离子电池的正极材料研究了储锌行为,双金属  $\text{ZnMnO}_3$  具有优秀的长循环稳定性,通过非原位 X-射线衍射 (XRD) 分析探究了  $\text{ZnMnO}_3$  的储锌机理。

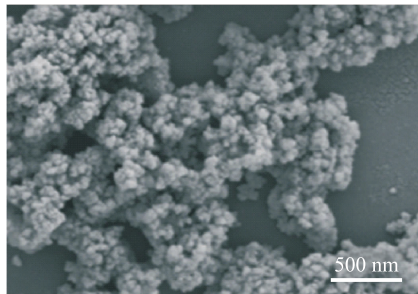
## 1 研究方法

### 1.1 材料制备

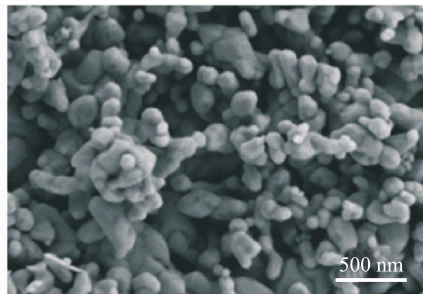
将 2.231 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.685 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  以及 1.198 g 蔗糖溶于 5 mL 去离子水中,将溶液转移至容积为 200 mL 的烧杯中,在 80 °C 下磁力搅拌 30 min 形成凝胶,然后在 140 °C 下保温 3 h 获得前驱体。将前驱体蓬松粉末在 600 °C、空气中煅烧 2 h,得到  $\text{ZnMnO}_3$  材料。



(A)  $\text{ZnMnO}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱



(B)  $\text{ZnMnO}_3$  的 SEM 图



(C)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 SEM 图

图1  $\text{ZnMnO}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱及 SEM 图

Figure 1 The XRD patterns and SEM images of  $\text{ZnMnO}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

### 2.2 $\text{ZnMnO}_3$ 材料的 XPS 分析

通过 XPS 分析了  $\text{ZnMnO}_3$  纳米材料的元素组成和价态分布。全谱扫描表明样品存在 Zn、Mn、O 这

### 1.2 材料表征

采用 XRD 衍射分析仪 (XRD, 日本 Rigaku) 在 10°~70° 范围内对材料的物相结构进行表征;材料的微观形貌通过扫描电子显微镜 (SEM, 德国 ZEISS) 进行观测;材料的元素组成和价态通过 XPS 测试仪 (K-Alpha, 美国 Thermo Scientific) 分析。

### 1.3 电化学测试

将材料组装成 CR-2025 型纽扣电池来探究合成材料的电化学性能。正极为  $\text{ZnMnO}_3$ , 负极为锌片, 隔膜为玻璃纤维, 电解液为 2 mol/L  $\text{ZnSO}_4$  和 0.5 mol/L  $\text{MnSO}_4$  的混合溶液。在 AUTOLAB 测试仪上进行循环伏安 (CV) 测试和交流阻抗 (EIS) 测试, 测试电压 0.80~1.80 V, 频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。在新威电池测试仪上进行恒电流充放电测试, 测试电压 0.80~1.80 V。所有的测试温度均为 25 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征分析

图 1 为合成的双金属氧化物  $\text{ZnMnO}_3$  和商业  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱和 SEM 图。合成材料的衍射峰与  $\text{ZnMnO}_3$  的标准卡片 (JCPDS. No.: 19-1461) 一致, 说明所得到的材料为纯相  $\text{ZnMnO}_3$ <sup>[15]</sup> (图 1A)。  $\text{ZnMnO}_3$  为均匀纳米球形颗粒 (图 1B), 而商业的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  则为不规则的纳米颗粒 (图 1C)。与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  相比,  $\text{ZnMnO}_3$  的纳米球颗粒粒径更小且更均匀, 这使其在充放电过程中能够与电解液充分浸润, 同时可露出更多活性位点, 缩短离子的传输路径, 增加材料表面和近表面的电容行为。

3 种元素 (图 2A)。由图 2B 可知, 在 Zn 2p 光谱中存在  $\text{Zn}^{2+}$  的 2 个特征峰 (结合能分别位于 1 021.5、1 044.6 eV), 两者结合能之差为 23.1 eV, 这与文献

[15]的报道一致。由图2C可知,Mn 2p XPS光谱中 Mn 2p<sub>1/2</sub>和 Mn 2p<sub>3/2</sub>峰的结合能之差为11.8 eV,对应于 Mn<sup>4+</sup>。从高分辨率的O 1s光谱(图2D)可以观察

到2个峰:在531.3 eV的峰是 ZnMnO<sub>3</sub>表面的吸附 H<sub>2</sub>O,在529.8 eV的峰属于典型的 Zn—O和 Mn—O键(图2D)<sup>[14]</sup>。

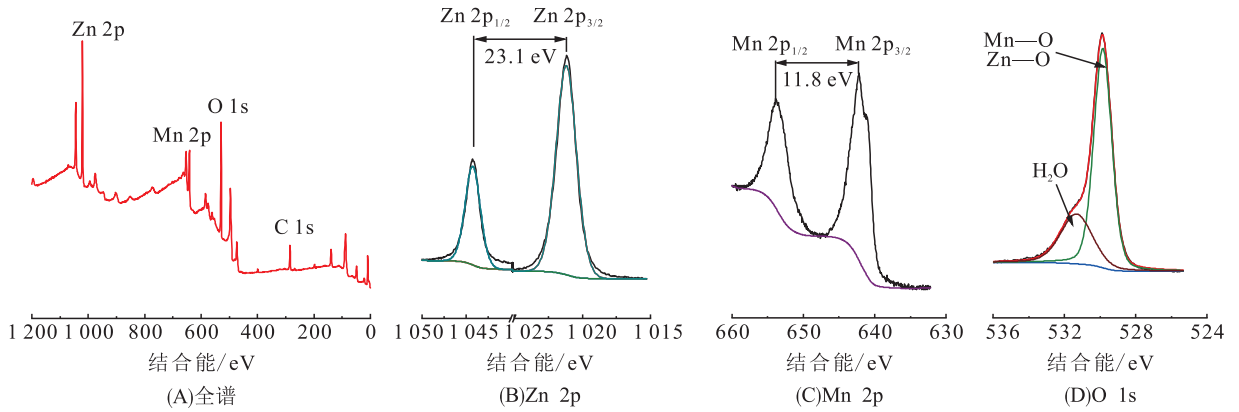


图2 ZnMnO<sub>3</sub>的XPS光谱

Figure 2 The XPS spectra of the ZnMnO<sub>3</sub>

### 2.3 ZnMnO<sub>3</sub>材料的电化学性能

图3A为在0.2 mV/s扫描速率下(R-2025型纽扣电池)ZnMnO<sub>3</sub>电极的CV曲线,可以看到ZnMnO<sub>3</sub>的氧化还原峰的位置与图3B中Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的位置相近,这说明ZnMnO<sub>3</sub>材料非常适合作为锌离子正极。在阴极扫描期间,可以在1.22~1.40 V观察到2个还原峰,这归因于副产物的生成和Zn<sup>2+</sup>的逐

渐嵌入<sup>[16]</sup>。在阳极扫描中,2个氧化峰出现在1.55、1.60 V,分别对应于副产物的消失和Zn<sup>2+</sup>的逐步脱出<sup>[16]</sup>。同时,氧化还原峰的峰值电流随着循环次数的增加而逐渐增加,表明电极材料在初始电化学反应过程中是一个逐渐活化的过程。另外,ZnMnO<sub>3</sub>和Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>充放电曲线的电位平台与二者的CV曲线峰位置一致(图3C、图3D)。

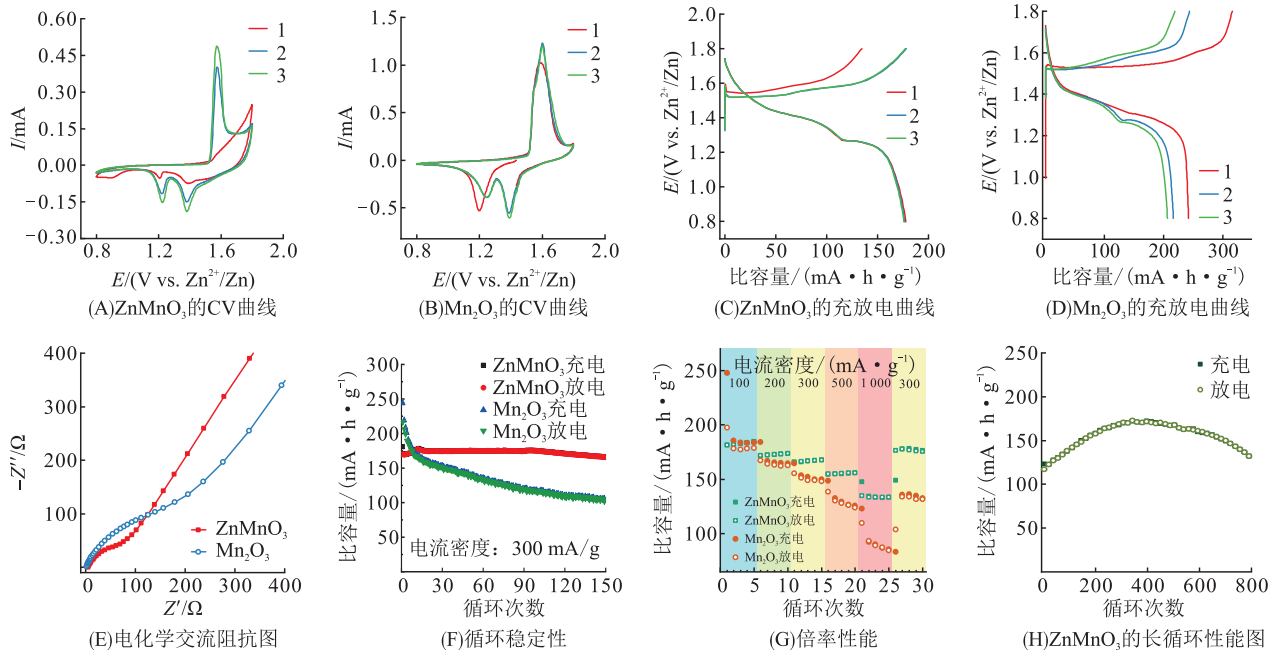


图3 ZnMnO<sub>3</sub>和Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的电化学性能

Figure 3 The electrochemical performance of ZnMnO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

通过电化学交流阻抗测试,ZnMnO<sub>3</sub>电极的 $R_{ct}$ (传质阻抗)在高频区域的半圆直径远比Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的

小。这表明,与单金属Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相比,双金属氧化物ZnMnO<sub>3</sub>具有更小的交流阻抗(图3E)。ZnMnO<sub>3</sub>和



$\text{Mn}_2\text{O}_3$  电极的循环性能如图 3F 所示,对于  $\text{ZnMnO}_3$  电极,放电比容量随着充放电反应的进行逐渐增加,并在大约 15 次循环后稳定在  $175 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  左右。即使经过 150 次循环,仍然有很好的容量保持率,这表明  $\text{ZnMnO}_3$  电极具有良好的稳定性和较高的比容量。而  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  表现出迅速的容量衰减,一方面,由于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  材料的粒径相对较大;另一方面,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  在充放电过程中会伴随锰的部分溶解和结构的转变导致较差的稳定性。进一步对  $\text{ZnMnO}_3$  电极在不同电流密度下进行倍率性能测试,当在 100、200、300、500 和 1 000  $\text{mA/g}$  的电流密度下充放电时,  $\text{ZnMnO}_3$  电极的放电比容量分别为 183、173、166、157 和 134  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。当电流密度恢复到 300  $\text{mA/g}$  时,  $\text{ZnMnO}_3$  的放电比容量仍保持在 174  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 这说明  $\text{ZnMnO}_3$  具有较优异的倍率性能(图 3G)。另外,长循环稳定性也是电池性能的关键指标。如图 3H 所示,对于  $\text{ZnMnO}_3$  电极,放电比容量随着循环次数的增加而逐渐增加,在 1 000  $\text{mA/g}$  的电流密度下可以

稳定循环 800 次,这表明双金属锰酸锌具有优异的长循环能力。以上电化学测试结果表明,锰基双金属氧化物作为一种水系锌离子电池的新型正极材料具有良好的应用前景。

#### 2.4 $\text{ZnMnO}_3$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料的非原位 SEM 分析

图 4 为  $\text{ZnMnO}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  电极在循环前(初始)、循环 10 次、30 次后电极的表面形貌 SEM 图,通过分析材料在充放电循环前后引起的表面形貌变化进而分析双金属锰酸锌具有优异循环稳定性的原因。双金属  $\text{ZnMnO}_3$  电极在循环前后极片上的活性物质的颗粒保持了良好的结构稳定性(图 4A~图 4C),这有利于提升电池的循环稳定性。然而  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  在循环后,极片上活性物质由颗粒状转变为片状结构(图 4D~图 4F),在后续的循环过程中片状逐渐变厚不利于  $\text{Zn}^{2+}$  的嵌入与脱出<sup>[17]</sup>。与锰基单金属氧化物相比(表 1),本文的双金属  $\text{ZnMnO}_3$  水系锌离子电池正极材料具有优异的循环稳定性和高的可逆容量。

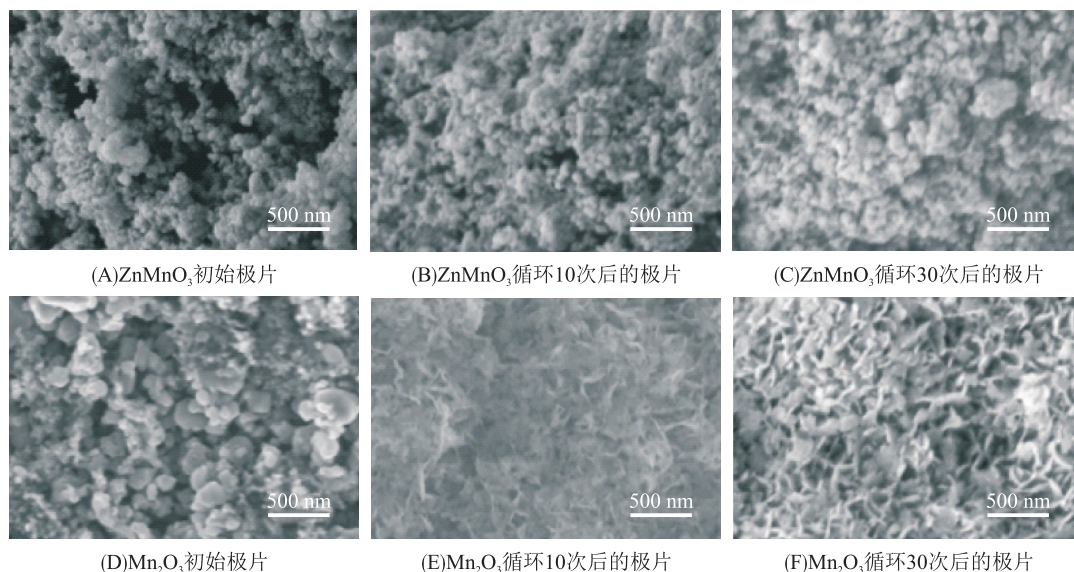


图 4 不同循环次数下  $\text{ZnMnO}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  极片的 SEM

Figure 4 The SEM images of  $\text{ZnMnO}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  under different times of cycle

表 1  $\text{ZnMnO}_3$  与锰基单金属氧化物的电化学性能

Table 1 The electrochemical properties of  $\text{ZnMnO}_3$  and some manganese-based monometallic oxides

电极	电流密度/ ( $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )	循环 次数	比容量/ ( $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )	来源
$\beta\text{-MnO}_2$	100	50	150	[10]
$\delta\text{-MnO}_2$	100	100	133	[11]
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	100	30	128	[12]
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	500	300	100	[13]
$\text{ZnMnO}_3$	1 000	650	162	本文

#### 2.5 $\text{ZnMnO}_3$ 材料的动力学分析

$\text{ZnMnO}_3$  具有高的倍率性能,为此进一步分析其原因,研究  $\text{ZnMnO}_3$  电极的扩散动力学性质(图 5)。随着扫描速率从 0.2  $\text{mV/s}$  增加到 0.6  $\text{mV/s}$ ,循环伏安图(图 5A)中的氧化和还原峰的电位峰值逐渐增加并略有偏移。通常认为,峰值电流( $i$ )和扫描速率之间的关系如下:

$$i = av^b, \quad (1)$$

其中,  $v$  为扫描速率( $\text{mV/s}$ ),  $a$  和  $b$  是可变参数。 $b$  在 0.5~1.0 变化,当  $b=0.5$  时,动力学过程为  $\text{Zn}^{2+}$  嵌

入的扩散过程控制;当  $b=0.5\sim 1.0$  时,表示动力学过程为扩散控制和电容共同控制;当  $b=1.0$  时,动力学过程为表面氧化还原为主的电容控制<sup>[7]</sup>。

通常电流  $i$  和扫描速率  $v$  之间的关系:

$$i = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

其中,  $k_1 v$  表示表面电容贡献(赝电容),  $k_2 v^{\frac{1}{2}}$  表示扩散贡献<sup>[18]</sup>。采用  $\lg i$  对  $\lg v$  作图并进行赝电容拟合

分析,可以得到峰 1、2 和 3 的  $b$  分别确定为 0.565、0.884 和 0.687,这表明  $\text{ZnMnO}_3$  电极的动力学过程不仅与扩散有关,而且与电容效应有关(图 5B)。通过计算,在  $v=0.5 \text{ mV/s}$  时,赝电容贡献率为 72.1%(图 5C)。图 5D 为不同扫描速度下的赝电容贡献率。赝电容控制为主的储锌过程使  $\text{ZnMnO}_3$  电极具有高的倍率性能<sup>[19]</sup>。

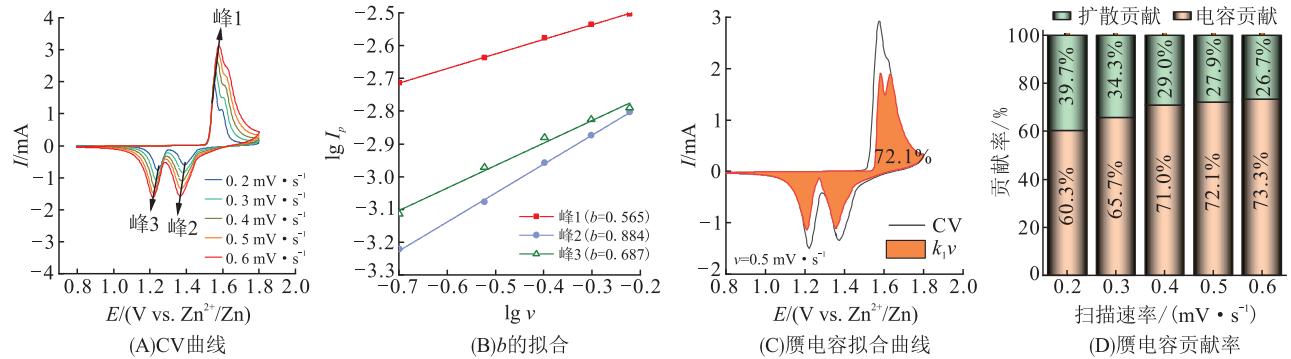


图 5  $\text{ZnMnO}_3$  的动力学分析

Figure 5 The kinetic analysis of  $\text{ZnMnO}_3$

## 2.6 $\text{ZnMnO}_3$ 材料的储锌机理分析

为了揭示  $\text{ZnMnO}_3$  的储锌机理,通过非原位 XRD 对不同充放电状态下的  $\text{ZnMnO}_3$  进行了研究。图 6 为  $\text{ZnMnO}_3$  材料在第一次放电到第三次充电循环中不同充电和放电条件下的充放电曲线以及  $\text{ZnMnO}_3$  的 XRD 图谱。可以看到  $\text{ZnMnO}_3$  的晶体结构在充放电过程中没有发生转变,说明  $\text{ZnMnO}_3$  储锌方式为嵌入脱出型。当放电到 0.8 V 时,电极反

应生成  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,这与文献[9]、[10]报道的锰基材料在充放电过程中副产物的产生过程相似。由  $2\theta = 17^\circ \sim 19^\circ$  范围内放大的 XRD 图谱(图 6C)可知:在放电过程中,这种副产物逐渐消失,该衍射峰在放电过程中移至低角度,说明  $\text{Zn}^{2+}$  的插入引起晶格间距增加;在充电过程中,该衍射峰向高角度移动,说明  $\text{Zn}^{2+}$  逐步脱出。总之, $\text{ZnMnO}_3$  的储锌反应符合嵌入脱出机理。

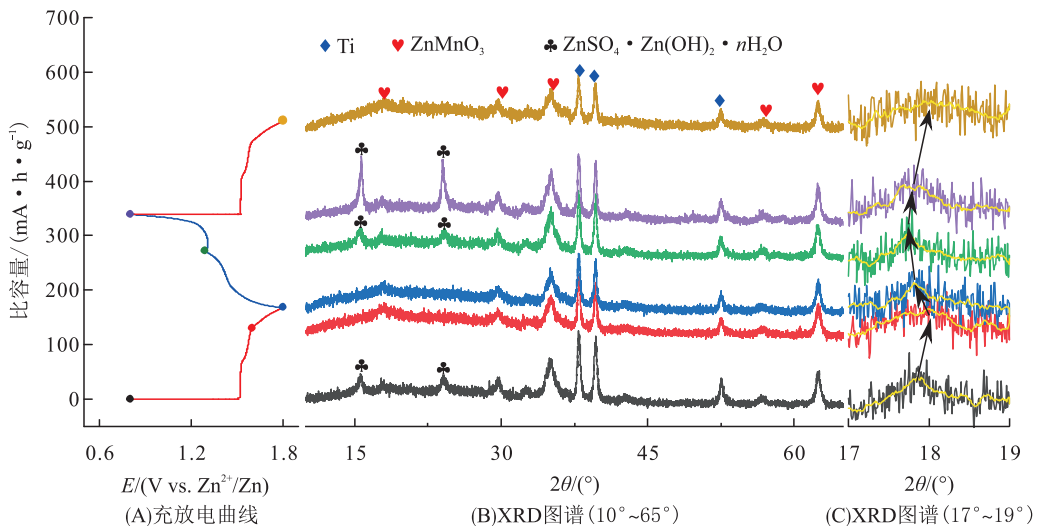


图 6 第二个循环中不同充电/放电状态下  $\text{ZnMnO}_3$  的非原位 XRD 图谱

Figure 6 The ex-situ XRD patterns of  $\text{ZnMnO}_3$  at different charge/discharge states during the second cycle

### 3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了一种双金属氧化物  $\text{ZnMnO}_3$  纳米颗粒,并首次将其应用于水系锌离子正极材料的研究。与单金属氧化物  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  相比,双金属氧化物  $\text{ZnMnO}_3$  具有高的放电比容量和优异的循环稳定性,在  $300 \text{ mA/g}$  的电流密度下经过 150 次循环后仍有  $175 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的可逆比容量。 $\text{ZnMnO}_3$  具有很好的倍率性能,即使在  $1000 \text{ mA/g}$  的大电流密度下仍然保持高的可逆比容量 ( $134 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )。这归因于材料较小的颗粒,使得电解液能够与电极材料充分接触,缩短了离子传输的路径。通过非原位的电极表面形貌 SEM 表征表明,  $\text{ZnMnO}_3$  在循环过程中能保持良好的结构稳定性,使  $\text{ZnMnO}_3$  具有较好的电池循环稳定性。同时,通过非原位 XRD 验证了  $\text{ZnMnO}_3$  的储锌过程符合嵌入脱出机理。

### 参考文献:

- [1] 谭春林,周豪杰,许梦清,等. 铋修饰  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池正极材料研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2013,45(4):100-103.  
TAN C L,ZHOU H J,XU M Q, et al. Study on bismuth modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode of lithium ion battery[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2013,45(4):100-103.
- [2] 赖海,林颖,陈希,等. 纳米  $\text{SnO}_x$  的水热合成及其储锂电化学性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2021,53(2):21-28.  
LAI H,LIN Y,CHEN X, et al. Hydrothermal synthesis of nano- $\text{SnO}_x$  and its electrochemical performance for lithium-ions Storage[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2021,53(2):21-28.
- [3] XU C,LI B,DU H, et al. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012,51(4):33-35.
- [4] SELVAKUMARAN D,PAN A,LIANG S, et al. A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019,7(31):18209-18236.
- [5] XU D M,WANG H W,LI F Y, et al. Conformal conducting polymer shells on  $\text{V}_2\text{O}_5$  nano-sheet arrays as a high-rate and stable zinc-ion battery cathode[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019,6(2):1801506/1-8.
- [6] ZHU C,FANG G,ZHOU J, et al. Binder-free stainless steel@  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nano-flower composite: a high-activity aqueous zinc ion battery cathode with high-capacity and long-cycle-life[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(20):9677-9683.

- [7] CHEN L,BAO J L,DONG X, et al. Aqueous Mg-ion battery based on polyimide anode and prussian blue cathode[J]. ACS Energy Letters, 2017,2(5):1115-1121.
- [8] ZHANG D D,CAO J,ZHANG X Y, et al. Inhibition of manganese dissolution in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cathode with controllable  $\text{Ni}^{2+}$  incorporation for high-performance zinc ion battery[J]. Advanced Functional Materials, 2021,31(14):2009412/1-9.
- [9] TANG F,GAO J,RUAN Q, et al. Graphene-wrapped  $\text{MnO/C}$  composites by MOFs-derived as cathode material for aqueous zinc ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020,353:136570/1-9.
- [10] GUO C,LIU H,LI J, et al. Ultrathin  $\delta\text{-MnO}_2$  nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2019,304:370-377.
- [11] SAIFUL I,MUHAMMAD H A,VINOD M, et al. Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017,5(44):23299-23309.
- [12] JIANG B Z,XU C J,WU C L, et al. Manganese sesquioxide as cathode material for multivalent zinc ion battery with high capacity and long cycle life[J]. Electrochimica Acta, 2017,229:422-428.
- [13] HAO J,JIANG M,ZHANG J, et al. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery[J]. Electrochimica Acta, 2017,259:170-178.
- [14] CHEN L,YANG Z,QIN H, et al. Graphene-wrapped hollow  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres for high-performance cathode materials of aqueous zinc ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019,317:155-163.
- [15] CHEN H,DING L X,XIAO K, et al. Highly ordered  $\text{ZnMnO}_3$  nanotube arrays from a "self-sacrificial"  $\text{ZnO}$  template as high-performance electrodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016,4(42):18-23.
- [16] CHEN L,YANG Z,QIN H, et al. Advanced electrochemical performance of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{N}$ -doped graphene hybrid as cathode material for zinc ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2019,425:162-169.
- [17] GAO Y N,YANG H Y,BAI Y, et al. Mn-based oxides for aqueous rechargeable metal ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021,9:11472-11500.
- [18] LIU S,ZHU H,ZHANG B, et al. Tuning the kinetics of zinc ion insertion/extraction in  $\text{V}_2\text{O}_5$  by in situ polyaniline intercalation enables improved aqueous zinc ion storage performance[J]. Advanced Materials, 2020,32(26):2001113/1-10.
- [19] LIU J L,WANG J,XU C H, et al. Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design[J]. Advanced Science, 2018,5(1):1700322/1-19.