



# 二氧化锰纳米材料在锂离子电池负极材料中的应用

顾鑫<sup>①</sup>, 徐化云<sup>①</sup>, 杨剑<sup>①\*</sup>, 钱逸泰<sup>①②\*</sup>

① 山东大学化学与化工学院, 济南 250100;

② 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

\* 联系人, E-mail: yangjian@sdu.edu.cn; yqtian@ustc.edu.cn

2013-06-15 收稿, 2013-08-12 接受

国家重点基础研究发展计划(2011CB935901)、国家自然科学基金重点项目(91022033)、国家自然科学基金(51172076, 21203111)、山东省自然科学基金(JQ201205)和山东大学自主创新基金(2012ZD007)资助

**摘要** 锂离子电池作为清洁、高效、便携的储能方式之一, 在很多领域都具有广阔的应用前景. 如何实现高容量、大功率和长寿命的锂离子电池, 依赖于其中各核心部件的结构设计和性能提升.  $\text{MnO}_2$  由于其较高的理论比容量、较低的放电平台、价格低廉和环境友好等优点, 在锂离子电池负极材料的应用上具有很大的潜力. 针对  $\text{MnO}_2$  作为负极材料可能存在的问题, 可以通过纳米化、孔洞化和增强导电性等多种策略, 改变电极材料的结构和成分以适应充放电过程, 实现锂电性能的不断改善和提高. 本文总结了近年来基于  $\text{MnO}_2$  纳米材料的锂离子电池负极材料的研究成果, 并对其未来的研究方向进行了展望.

## 关键词

锂离子电池  
负极材料  
二氧化锰  
纳米结构

当前, 随着新兴经济的快速发展, 全球能源消耗量急剧增长. 为了满足日益增长的能源需求, 同时避免全球资源耗竭和对环境的长期破坏, 寻求高性能、低成本以及环境友好的能源体系成为目前急需解决的问题. 在各种新型储能器件中, 二次电池尤其是锂离子电池被寄予了很高的期望. 与铅酸、镍氢电池相比, 锂离子电池具有高能量密度、持久的循环性能以及绿色环保等优点, 更能够满足大功率设备(如电动汽车)的需求.

电极材料性能的提高对于锂离子电池整体性能的提高至关重要. 对于负极材料而言, 除了目前已经商业化的碳材料以外, 单质硅以及金属氧化物等拥有更大储锂容量, 但是较差的导电性和充放电过程中巨大的体积效应是其作为锂电负极材料的致命缺点<sup>[1]</sup>. 二者之中, 过渡金属氧化物可以选择的种类众多且体积效应较小, 成为研究热点之一. 相对于其他过渡金属氧化物的负极材料,  $\text{MnO}_2$  的优势主要在于: (1) 具有较高的理论比容量(1232 mAh/g). 该容量不

仅远高于目前商用碳材料的理论比容量(372 mAh/g), 而且也优于其他许多过渡金属氧化物的理论比容量(如:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1007 mAh/g;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 924 mAh/g;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 890 mAh/g;  $\text{CuO}$ , 673 mAh/g 等). 较高的理论比容量将为开发大容量的锂电负极材料提供可能. (2)  $\text{MnO}_2$  具有较低的放电平台(约 0.40 V)<sup>[2-4]</sup>. 该电压明显低于其他过渡金属氧化物负极材料的电压平台(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7~0.9 V<sup>[5]</sup>;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 约 0.6 V<sup>[6]</sup>;  $\text{CuO}$ , 约 0.9 V<sup>[7]</sup>). 作为负极材料, 较低的放电平台将有助于提高电池整体的电压和功率. (3)  $\text{MnO}_2$  具有多样的晶体结构可供选择(如  $\alpha$  相,  $\beta$  相,  $\gamma$  相等<sup>[8]</sup>). 多样化的晶体结构单元组装方式将有利于理解电极材料的结构与性能之间的关联. (4)  $\text{MnO}_2$  还具有丰富的自然储量、低廉的价格、环境污染较小等许多优点. 这些都使得  $\text{MnO}_2$  在锂离子电池负极材料应用上具有巨大的潜力.

但是  $\text{MnO}_2$  作为锂离子电池的负极材料, 也面临着其他过渡金属氧化物负极材料类似的问题. (1)  $\text{MnO}_2$  在充放电的过程中, 容易发生显著的体积变化.

**引用格式:** 顾鑫, 徐化云, 杨剑, 等. 二氧化锰纳米材料在锂离子电池负极材料中的应用. 科学通报, 2013, 58: 3108–3114

Gu X, Xu H Y, Yang J, et al. Applications of  $\text{MnO}_2$  nanomaterials as an anode for lithium ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3108–3114, doi: 10.1360/972013-712

这样就会导致电极材料粉化,彼此之间连接减少,体系电阻增加;或者从集流体表面脱落,造成活性物质损失。(2)  $\text{MnO}_2$  本身的导电性较差,因而不利于充放电过程中的电荷传递。针对这些问题,可以通过合成  $\text{MnO}_2$  纳米材料,以缩短锂离子扩散路径,增加表面储锂容量;引入孔洞结构,以容忍充放电过程中的体积变化;与碳纳米管、石墨烯等具有优秀导电性能的材料复合,以提高电荷输运性能等手段进行改进。而要实现这些纳米化、孔洞化和复合化的策略,就必须对电极材料的结构、尺寸和成分进行有效控制,这正是化学和材料科学所面临的机遇与挑战。

## 1 多孔 $\text{MnO}_2$ 纳米材料

基于孔洞化和纳米化的策略,谢毅研究组<sup>[9]</sup>通过低温液相还原反应成功地制备出海胆状的  $\alpha\text{-MnO}_2$  空心颗粒。以之作为锂电负极材料的测试结果发现,海胆状的  $\alpha\text{-MnO}_2$  空心颗粒相对于所制备的纳米棒及实心颗粒而言,具有更高的首次充放电容量。在 270 mA/g 的电流密度下,海胆状的  $\alpha\text{-MnO}_2$  空心颗粒循环 40 圈以后,可逆比容量为 481 mAh/g。该结果可以归结为空心纳米结构的存在有效地缩短了充放电过程中锂离子至电极材料中心的扩散距离;提供了内部空间以适应充放电过程中的体积变化,从而维持电极材料的结构稳定性;增加了电极材料与电解液的接触面积,有利于实现增加储锂容量等。类似的结果在之后的研究也有报道。例如:陈军研究组<sup>[10]</sup>通过碳酸盐的分解反应制备出具有纳米孔洞的  $\gamma\text{-MnO}_2$  颗粒空心微球和立方块。锂电测试结果发现,  $\gamma\text{-MnO}_2$  空心微球和立方块在 100 mA/g 的电流密度

下,循环 20 圈以后,可逆比容量分别为 656 和 602 mAh/g。最近,彭卿和李亚栋研究组<sup>[11]</sup>以花状的  $\delta\text{-MnO}_2$  (MOF)为原料,加入四丁基氢氧化铵,通过层间的剥离和卷曲过程,形成  $\alpha\text{-MnO}_2$  纳米管(图 1(a))。这些纳米管的尺寸比较均匀,壁厚仅有 7 nm。在 800 mA/g 的电流密度下,其可逆比容量在 20 圈左右先下降至 400 mAh/g,循环 300 圈以后增加到 612 mAh/g (MOT, 图 1(b))。Kim 等人<sup>[12]</sup>则通过超声辅助合成的方法,在未使用任何模板的情况下,合成出介孔  $\gamma\text{-MnO}_2$  纳米颗粒。该材料在 70 mA/g 的电流密度下,循环 50 圈以后,可逆比容量仍然维持在 400 mAh/g。

## 2 碳复合 $\text{MnO}_2$ 纳米材料

基于增强电极材料导电性的策略,Ajayan 研究组<sup>[13]</sup>将碳纳米管引入到  $\text{MnO}_2$  纳米材料中。他们以阳极氧化铝(AAO)为模板,通过真空过滤和化学气相沉积相结合的方法,成功地制备出以碳纳米管为核,  $\text{MnO}_2$  为壳层的一维纳米结构。与单独的  $\text{MnO}_2$  和碳纳米管相比,一维核壳纳米结构具有较好的循环稳定性能,在 50 mA/g 的电流密度下循环 15 圈后,其可逆比容量为 500 mAh/g。该结果可以归结为碳纳米管优异的导电性能和良好的体积缓冲效应。Lu 研究组<sup>[14]</sup>利用  $\text{KMnO}_4$  与碳之间的氧化还原反应,于碳纳米管的表面生长出薄片状的  $\text{MnO}_2$  纳米结构。该结构在 200 mA/g 的电流密度下,循环 20 圈后可逆容量维持在 801<sup>[14]</sup>;但之后可逆比容量逐渐衰减,在 50 圈后仅为 620 mAh/g。黄志高研究组<sup>[15]</sup>通过液相反应在碳纳米尖锥(nanohorns)的表面上生长出  $\text{MnO}_2$  纳米片状结构,并对其锂电性能进行了研究。研究结果表

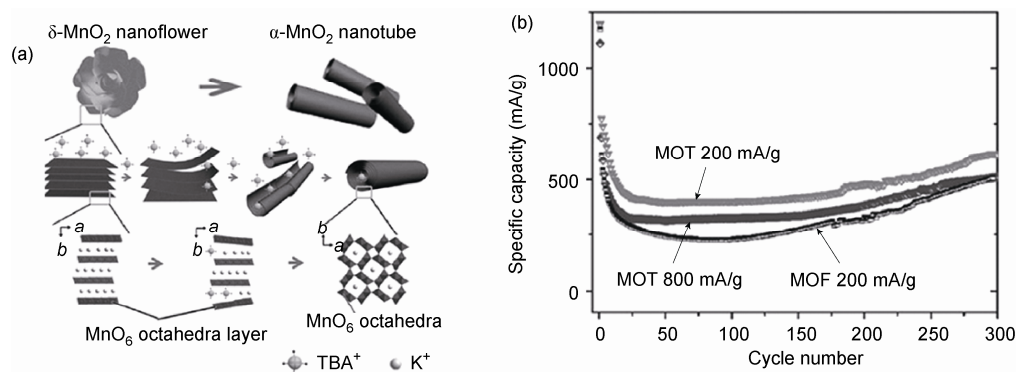


图 1  $\alpha\text{-MnO}_2$  纳米管的形成机理及锂电性能

Reprinted with permission from [11]. Copyright (2012) Royal Society of Chemistry

明, 该材料在 450 mA/g 的电流密度下循环 60 圈以后, 其可逆容量为 565 mAh/g, 远高于同样测试条件下单独  $\text{MnO}_2$  或者碳纳米尖锥(nanohorns)的表现. 由于石墨烯具有更优的导电性能, Chen 等人<sup>[16]</sup> 通过超滤的方法, 逐层累积(layer-by-layer)从而构建了石墨烯与  $\text{MnO}_2$  纳米管交替分布的薄膜. 该薄膜与单纯的  $\text{MnO}_2$  纳米管相比, 表现出明显提升的电化学性能, 其循环 70 圈后还能保持 500 mAh/g 的比容量. Li 研究组<sup>[17]</sup> 以石墨烯表面原位聚合的聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)为链接, 诱导  $\text{MnO}_2$  在表面生长一维纳米结构(图 2(a)). 所获得的复合材料具有良好的锂电活性. 在 50 mA/g 的电流密度下, 循环 15 圈以后, 可逆比容量仍可维持在 948 mAh/g(图 2(b)). 尽管其可逆容量很高, 但遗憾的是, 其电流密度非常小, 且循环圈数非常有限, 不足以反映出电极材料是否具有优异的循环性能和倍率性能.

### 3 其他 $\text{MnO}_2$ 复合纳米材料

除了常见的碳材料外, 导电聚合物和金属材料也被用于提高电极材料的导电性. 楼雄文研究组<sup>[18]</sup> 通过一步法合成了聚噻吩导电聚合物包覆  $\text{MnO}_2$  超细纳米片的纳米结构. 该结构在 500 mA/g 的电流密度下循环 100 圈以后, 可逆容量还能保持 500 mAh/g. 该优异性能主要得益于导电聚合物的优良导电性以及良好的体积缓冲作用. 三维的 Ni 金属框架也被用作导电骨架来构建 Ni/ $\text{MnO}_2$  核壳结构, 该结构表现出优异的倍率性能, 其在 7380 mA/g 电流密度下还能保持 269 mAh/g 的容量<sup>[19]</sup>. 类似的结果也发生在泡沫镍/介孔  $\text{MnO}_2$  纳米片的复合材料上<sup>[20]</sup>. 在 100 mA/g 的电流密度下循环 100 圈后, 其可逆容量为 1690 mAh/g; 即使在 1000 mA/g 的电流密度下循环 200 圈后, 仍可维持在 900 mAh/g. 以上两种  $\text{MnO}_2$  与金属

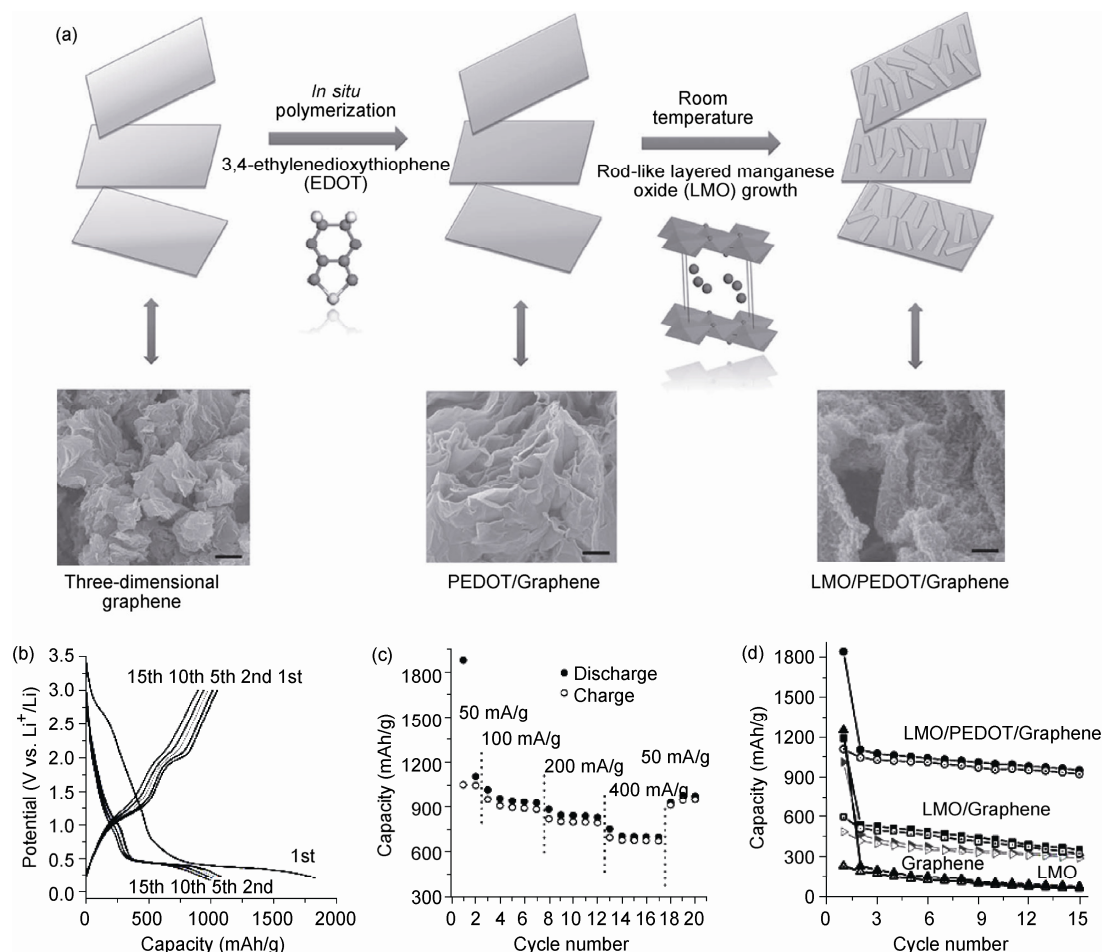


图 2 石墨烯/PEDOT/ $\text{MnO}_2$  的形成机理(a)及锂电性能(b)~(d)

Reprinted with permission from [17]. Copyright (2011) Wiley

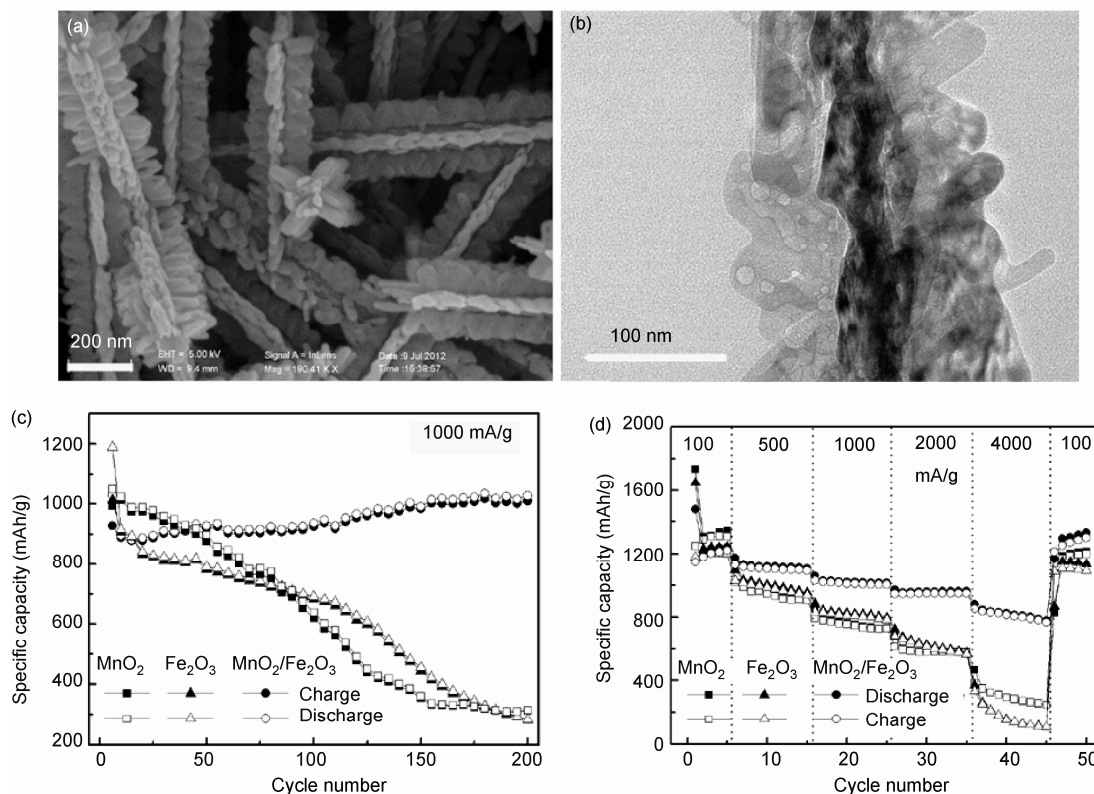


图3  $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米结构的 SEM 照片(a)、TEM 图(b)以及锂电循环性能(c)和倍率性能(d)<sup>[21]</sup>

镍复合结构优秀的锂电性能主要得益于金属镍的良好导电性,有效地促进了反应过程中的电荷转移。

最近,我们通过水热反应与高温分解相结合的方法,在  $\text{MnO}_2$  纳米棒的表面成功地生长多孔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  枝状结构(图 3(a)和(b)<sup>[21]</sup>)。选择氧化铁对二氧化锰进行改性,主要是因为氧化铁的循环稳定性很好,可以有效地避免可逆比容量的迅速下降,且氧化铁自身的理论容量也较高,不会导致复合材料整体容量下降太多。就我们所知,这是首次使用其他的过渡金属氧化物对  $\text{MnO}_2$  进行复合,之前的研究大都集中在各种类型的碳纳米材料上。选择  $\text{MnO}_2$  纳米棒则是由于一维纳米材料具有良好的电荷输运通道,有利于提高电极材料的倍率性能。在合成过程中,先通过低温水热反应,在  $\text{MnO}_2$  纳米棒的表面生长  $\text{FeOOH}$ 。由于  $\text{MnO}_2$  纳米棒是沿着  $c$  轴生长的四方相结构,其 4 个侧面为等效晶面,且与  $\text{FeOOH}$  晶格匹配,故在纳米棒表面生长出来许多  $\text{FeOOH}$  枝状结构,具有 4 次对称性。然后进行高温煅烧,  $\text{FeOOH}$  分解形成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 其结构基本保持不变,但脱水反应致使  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  中具有很多孔洞结构。

随后,我们测试了所获得氧化锰/氧化铁杂化枝状纳米棒的电化学性质与锂电性能(图 3(c)和(d))。结果发现,杂化枝状纳米棒在 CV 和充放电曲线上,同时呈现出  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的电化学活性特征。杂化枝状纳米棒在 1000 mA/g 的电流密度下,循环 200 圈后,可逆比容量为 1028 mAh/g, 接近其理论容量 1071 mAh/g, 且远高于相同条件下的  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。杂化枝状纳米棒在 4000 mA/g 的电流密度下,可逆比容量仍可维持在 880 mAh/g 左右。该结果远高于以往文献中所报道的  $\text{MnO}_2$  纳米材料作为锂电负极材料之性能(见表 1)。杂化枝状纳米棒之所以具有如此优异的锂电性能,可能有以下几点原因: (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{MnO}_2$  之间的协同效应,可以有效降低  $\text{MnO}_2$  氧化电位,减少电极极化。(2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{MnO}_2$  之间的协同效应,使之在彼此充放电时,作为缓冲介质,消弱体积变化的负面效应。(3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的存在显著促进了在充放电过程中电极材料上的电荷转移。

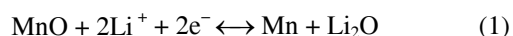
除了上述  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{MnO}_2$  改性取得较好的效果之外,最近的报道发现,  $\text{SnO}_2/\text{MnO}_2$  复合材料也取得了一定的效果。该  $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-SnO}_2$  三明治结构的纳米

表 1 纳米  $\text{MnO}_2$  及其复合材料作为锂电负极材料的循环性能

| 材料                                        | 电流密度(mA/g) | 循环圈数 | 比容量(mAh/g) | 文献   |
|-------------------------------------------|------------|------|------------|------|
| $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 空心海胆            | 270        | 40   | 481        | [9]  |
| $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 空心微球            | 100        | 20   | 656        | [10] |
| $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 纳米立方块           | 100        | 20   | 602        | [10] |
| $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 纳米管             | 800        | 300  | 512        | [11] |
| $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 介孔纳米球           | 70         | 50   | 400        | [12] |
| $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /碳纳米管同轴阵列       | 50         | 15   | 500        | [13] |
| $\text{MnO}_2$ 纳米片/碳纳米管                   | 200        | 50   | 620        | [14] |
| $\text{MnO}_2$ /碳纳米尖锥                     | 450        | 60   | 565        | [15] |
| 聚噻吩包覆 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 纳米片       | 500        | 100  | 500        | [18] |
| $\text{MnO}_2$ 纳米管/石墨烯                    | 100        | 70   | 500        | [16] |
| $\text{MnO}_2$ /PEDOT/石墨烯                 | 50         | 15   | 948        | [17] |
| Ni/ $\text{MnO}_2$ 核壳复合机构                 | 7380       | —    | 269        | [19] |
| $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 枝状结构 | 1000       | 200  | 1028       | [21] |

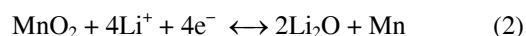
管在 0.2 C 的电流密度下循环 50 圈还能保持 716 mAh/g 的容量, 相对于单纯  $\text{MnO}_2$  纳米管 563 mAh/g 的容量有了明显的提高. 该性能的提升主要得益于该材料的管状结构以及内外层的  $\text{SnO}_2$  包覆层对体积变化的抑制<sup>[22]</sup>.

虽然基于  $\text{MnO}_2$  纳米材料的锂电负极材料性能已经有显著的提高, 但是对于  $\text{MnO}_2$  作为锂电负极材料的储锂机制, 目前仍有多种不同的解释. 例如, 陈立泉研究组<sup>[23]</sup>对  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒的充放电产物进行研究后发现, 当放电到 0 V 时, 电极材料的 X 射线粉末衍射峰可以指标为  $\text{Li}_2\text{O}$  和金属 Mn. 当充电到 3 V 时, 却只有一个 1.2 V 左右的平台. 结合电子衍射及高分辨晶格分析的结果, 他们认为充电产物是  $\text{MnO}$ . 即整个充放电过程中的可逆反应如下:



陈春华研究组<sup>[24]</sup>通过电子能量损失谱和电子衍射等手段对  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的放电产物进行分析. 他们发现, 当放电到 0 V 时,  $\text{MnO}_2$  没有被完全还原, 还有  $\text{LiMn}_3\text{O}_4$  存在. 陈军研究组<sup>[10]</sup> 在多孔  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  纳米材料的充放电过程中, 发现了位于 1.2 和 2.2 V 处的电压平台. 他们认为在充电过程中金属锰实际上经历

了两个氧化过程:  $\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ , 故其可逆反应可能是:



上述储锂机制的差异, 主要是由于电极材料在充放电过程中往往非晶化, 加上缺乏对非晶物质的准确和全面的表征手段, 所以难以形成统一的认识. 然而探明储锂机制非常重要, 这将有助于今后提升和设计电极材料的性能.

此外, 由于  $\text{MnO}_2$  存在多种晶体结构, 不同结构对于锂电性能的影响也尚未有定论. 虽然最近 Komarneni 等人<sup>[25]</sup>比较了不同晶体结构的  $\text{MnO}_2$  作为锂电负极材料的差异, 但是由于所报道的不同晶体结构的  $\text{MnO}_2$  外形、尺寸均差别较大, 很难明确该差异究竟是由晶体结构亦或是形状、尺寸差异所造成的, 因此还需要更细致的研究来加以明确. 而这些晶体结构为何在数次充放电过程后所形成的非晶材料会对电极性能有重要影响更是未见分析. 类似的问题在很多过渡金属氧化物负极材料中也很常见. 以  $\text{MnO}_2$  为例进行深入分析和探索, 将有助于其他过渡金属氧化物负极材料的改进, 为今后开发高容量、大功率和长寿命的锂离子电池提供指导和经验.

## 参考文献

- 1 Cabana J, Monconduit L, Larcher D, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Adv Mater*, 2010, 22: E170–E192
- 2 Wu M S, Chiang P C, Lee J T, et al. Synthesis of manganese oxide electrodes with interconnected nanowire structure as an anode material for rechargeable lithium ion batteries. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 23279–23284

- 3 Wu M S, Chiang P C J. Electrochemically deposited nanowires of manganese oxide as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 383–388
- 4 Li J, Xi B, Zhu Y, et al. A precursor route to synthesize mesoporous  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  microcrystals and their applications in lithium battery and water treatment. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 9542–9548
- 5 NuLi Y, Zhang P, Guo Z, et al. Preparation of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  submicro-flowers by a hydrothermal approach and their electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4213–4218
- 6 Wang X, Wu X L, Guo Y G, et al. Synthesis and lithium storage properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheet-assembled multishelled hollow spheres. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1680–1686
- 7 Wang B, Wu X L, Shu C Y, et al. Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10661–10664
- 8 钱逸泰. 结晶化学导论. 第三版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009. 262–264
- 9 Li B X, Rong G X, Xie Y, et al. Low-temperature synthesis of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  hollow urchins and their application in rechargeable  $\text{Li}^+$  batteries. *Inorg Chem*, 2006, 45: 6404–6410
- 10 Zhao J, Tao Z, Liang J, et al. Facile synthesis of nanoporous  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  structures and their application in rechargeable Li-ion batteries. *Crystal Growth Design*, 2008, 8: 2799–2805
- 11 Li L, Nan C, Lu J, et al.  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanotubes: High surface area and enhanced lithium battery properties. *Chem Commun*, 2012, 48: 6945–6947
- 12 Kim J M, Huh Y S, Han Y K, et al. Facile synthesis route to highly crystalline mesoporous  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  nanospheres. *Electrochem Commun*, 2012, 14: 32–35
- 13 Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Coaxial  $\text{MnO}_2$ /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett*, 2009, 9: 1002–1006
- 14 Xia H, Lai M, Lu L. Nanoflaky  $\text{MnO}_2$ /carbon nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6896–6902
- 15 Lai H, Li J, Chen Z, et al. Carbon nanohorns as a high-performance carrier for  $\text{MnO}_2$  anode in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 2325–2328
- 16 Yu A, Park H W, Davies A, et al. Free-standing layer-by-layer hybrid thin film of graphene- $\text{MnO}_2$  nanotube as anode for lithium ion batteries. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1855–1860
- 17 Guo C X, Wang M, Chen T, et al. A hierarchically nanostructured composite of  $\text{MnO}_2$ /conjugated polymer/graphene for high-performance lithium ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 736–741
- 18 Xiao W, Chen J S, Lu Q, et al. Porous spheres assembled from polythiophene (PTh)-coated ultrathin  $\text{MnO}_2$  nanosheets with enhanced lithium storage capabilities. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 12048–12051
- 19 Jiang J, Zhu J, Feng Y, et al. A novel evolution strategy to fabricate a 3D hierarchical inter-connected core-shell Ni/ $\text{MnO}_2$  hybrid for Li-ion batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 7471–7473
- 20 Kundu M, Petrovykh D Y, Liu L F, et al. Nickel foam supported mesoporous  $\text{MnO}_2$  nanosheet arrays with superior lithium storage performance. *Chem Commun*, 2013, doi: 10.1039/c3cc44079f
- 21 Gu X, Chen L, Ju Z, et al. Controlled growth of porous  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  branches on  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanorods for excellent performance in lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 4049–4056
- 22 Xing L L, He B, Nie Y X, et al.  $\text{SnO}_2$ - $\text{MnO}_2$ - $\text{SnO}_2$  sandwich-structured nanotubes as high-performance anodes of lithium ion battery. *Mater Lett*, 2013, 105: 169–172
- 23 Fang X, Lu X, Guo X, et al. Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1520–1523
- 24 Chen C, Ding N, Wang L, et al. Some new facts on electrochemical reaction mechanism for transition metal oxide electrodes. *J Power Sources*, 2009, 189: 552–556
- 25 Chen K, Dong N Y, Li K, et al. Microwave-hydrothermal crystallization of polymorphic  $\text{MnO}_2$  for electrochemical energy storage. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10770–10779

## Applications of $\text{MnO}_2$ nanomaterials as an anode for lithium-ion batteries

GU Xin<sup>1</sup>, XU HuaYun<sup>1</sup>, YANG Jian<sup>1</sup> & QIAN YiTai<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Lithium-ion batteries as one of clean, portable and high-efficiency energy-storage devices, have exhibited promising potentials in many fields.  $\text{MnO}_2$  as an anode of lithium-ion batteries shows a lot of advantages, such as a high theoretical capacity, a low electrochemical motivation force, a high abundance, as well as a low contamination to environment. But  $\text{MnO}_2$  also faces to a couple of challenges, including a poor electronic conductivity and a severe volume change during the discharge/charge processes. In order to address these issues, several strategies have been applied to control the shape, size, structure and surface modification of  $\text{MnO}_2$  for the improved performances in lithium-ion batteries. The related studies have been summarized and discussed in this mini-review. Finally, there are still many ambiguous scenes for  $\text{MnO}_2$  as an anode, which deserves the future efforts on this topic.

**lithium-ion battery, anode materials,  $\text{MnO}_2$ , nanomaterials**

doi: 10.1360/972013-712