

微纳米结构 MnO/C 材料的制备与储锂性能研究

周章华¹, 赵悟睿², 赵惠慧², 张丽娟²

(1. 中国船舶重工集团公司第七一二研究所, 湖北 武汉 430064)

(2. 北京工业大学 环境与能源工程学院绿色催化与分离北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要:以醋酸锰、乙二醇、草酸二水化合物为原料,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、葡萄糖、间苯二酚为碳源,通过沉淀法辅以热处理,制备出了碳包覆的微纳米结构 MnO/C 复合材料。利用 XRD、SEM、TEM 和电化学测试研究 MnO/C 复合材料的结构、形貌和电化学性能。研究表明,以 PVP 为碳源通过沉淀法制备的 MnO/C 材料具有微纳米复合结构且材料表面均匀包覆 3 nm 左右的碳层。该材料作为锂电负极材料在 100 mA/g 的恒流充放电下循环 50 次可逆容量达到 586 mAh/g,并且经过大电流充放电后仍然表现了优异的结构稳定性。

关键词:沉淀法; MnO; 微纳米结构; 锂离子电池

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1287-06

随着全球经济的迅猛发展及人们对生存环境的广泛关注,各个国家都投入了巨大的人力与物力开发环境友好的绿色可替代能源,推动了锂离子二次电池的发展。3d 过渡金属氧化物负极材料 M_xO_y (Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等),其理论比容量均远高于目前商业化的碳材料(如 MnO 的理论容量为 755 mAh/g,CoO 为 715 mAh/g,Fe₂O₃ 为 1005 mAh/g,CuO 为 674 mAh/g,NiO 为 718 mAh/g。)而根据能斯特方程计算得到的典型过渡金属氧化物半电池的自能能和电极电势可知,MnO 半电池的电极电势是其中最低的(1.032 V),能提供更大的输出电压。加之其来源丰富易于合成、无毒害等特点,使 MnO 材料在锂电池负极材料应用方面具有极大的潜力。但其实际应用受到金属氧化物电极材料倍率性能及循环性能较差等问题的制约。

提高过渡金属氧化物材料的导电性、抑制材料颗粒在循环过程中发生粉化或者团聚,是解决材料的上述缺陷的途径之一。目前的改性方法中,通常在负极材料中加入导电性良好的碳材料来提高整体材料的离子和电子导电率^[1-6]。或制备出具有一定特征结构的纳米材料,增加活性物质与导电材料的电接触,扩大电化学反应活性界面,缩短锂离子扩散路径,降低体积膨胀效应导致的粉化等从而使材料表现出良好的循环稳定性及倍率性能。但纳米材料表面易发生副反应且小颗粒在循环过程中容易发生团聚,使得循环性能大幅下降。将纳米结构颗粒有序排列在一起,形成微纳米结构材料,既能保留

材料纳米尺寸效应,又能防止颗粒团聚,提高了负极材料整体的电化学性能^[7]。利用微米结构和纳米结构的协同作用是发展锂离子电池负极材料的一个趋势。不但如此,易于制备的特点,使得微纳米结构的 MnO 材料非常适合作为大规模生产的商业化锂电负极材料。

本实验利用简单的沉淀法实现了 MnO 微纳米材料的制备,采用不同碳源进行表面修饰,利用现代测试方法对合成产物的物相结构和微观形貌特征进行了表征,同时研究了其电化学储锂性能。

1 实验

将 4.9 g Mn(AC)₂·H₂O 溶解于 120 mL 乙二醇中,分别加入 2.5 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、葡萄糖、间苯二酚,在搅拌条件下 80 °C 水浴加热 20 min,以 0.5 mL/min 的速率逐滴加入 0.83 mol/L 草酸二水化合物的乙二醇溶液,继续保持 80 °C 水浴加热 3 h,得到的沉淀用无水乙醇洗涤多次后,离心干燥, H₂/Ar 气氛下煅烧 4 h 得到最终产物 b1、b2、b3。

将 6 g Mn(AC)₂·H₂O 溶解于 100 mL 去离子水中,加入 3.25 g PVP,在搅拌条件下 80 °C 水浴加热至蒸干,得到的糊状物 60 °C 干燥后在 H₂/Ar 气氛下煅烧 4 h 得到最终产物 b4。此实验主要目的在于通过对比实验,探讨加入草酸进行沉淀反应这一步骤对产物的影响。

按质量比 80:10:10 称取电极活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂(PVDF 为 5%的 PVDF/NMP

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 企事业委托项目(40005012201501); 15 研究生培养—产学研基地建设一面向首都需求的化学化工(005000541115091)

作者简介: 周章华,男,1974 年生,博士,高级工程师,中国船舶重工集团公司第七一二研究所,湖北 武汉 430064,电话: 027-68897456,

E-mail: zhou_z_h@126.com

溶液),混合均匀后将浆料均匀涂覆在圆形泡沫铜集流体上,置于真空烘箱中 80 °C 干燥 12 h,将干燥好的泡沫铜在压片机上用 20 MPa 的压强压制成片,放入真空烘箱中 80 °C 继续干燥 1 h,然后将干燥好的电极片立即转移到充满氩气保护气的手套箱中装配电池。金属锂片作为对电极,电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC:DMC (1:1, vol%),所装配电池为 CR2032 型扣式电池,恒电流充放电测试的电压范围为 0.01~3 V。

采用 X 射线粉末衍射分析仪 (BRUKER D8 ADVANCE, 德国) 进行物相分析。测试条件为: Cu 靶 K α 射线,靶电流 40 mA,靶电压 40 kV, 0.5°/min, 步长 0.02°。采用扫描电子显微镜 (Hitachi S-3400N, 日本) 及高分辨率透射电子显微镜 (JEOL JEM-2010, 日本) 进行形貌及结构观测。热重/差热分析仪 (Seiko Instruments 6300 TG-DTA, 中国) 分析包覆碳含量。

循环性能测试是以扣式电池在新威恒电流电位充放电仪上进行,电池充放电区间为 0.01~3 V。交流阻抗测试在 VMP3 多通道恒电位仪 (Bio-Ligic 科学仪器公司, 法国) 上进行,采用频率范围为 100 mHz 到 100 kHz,电压振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 复合材料物相分析与形貌表征

图 1 分别是 4 种产物 b1、b2、b3 和 b4 的 XRD 图谱。4 种产物都与纯相 MnO 保持一致,均可与 MnO 标准谱图一一对应,判定为纯相面心立方结构 MnO (JCPDS, 07-0230) 的特征衍射峰,空间群: Fm-3m。2 θ 值在 34.9°, 40.5°, 58.7°, 70.1°, 73.8°, 87.7° 分别对应的是 MnO (111), (200), (220), (311), (222), (400) 晶面的特征衍射峰。没有其他衍射峰的出现,说明 4 种碳源在高温热处理下都分解为无定形的碳。b1~b3 中,草酸锰和其多水化合物,在保护性气氛下可以得到 MnO (MnC₂O₄ → MnO + CO₂ ↑)。乙酸锰也可以通过在还原性气氛下高温煅烧得到 MnO (MnC₄H₆O₄ → MnO + H₂O + CO₂ ↑)。所以,采用乙酸锰作为锰源,不论是采用沉淀法还是直接加热法,在实验中都不会引入其他杂质元素影响最终产物。

图 2 为 4 种产物的 SEM 照片。从图 2 可以看出,4 种产物中 b1 样品颗粒尺寸均一,形貌规整。所有颗粒都维持了微米级别的长方体块状形貌,尺寸在 5~10 μ m; 从 2a₃ 图看,颗粒酷似满族的食物“萨其马”。由放大的 2a₄ 可以看出,长方体颗粒是许多纳米级别的小颗粒组成,尺寸约为 50~200 nm。整个样品呈现均一的微纳米结构。b2-MnO/C 与 b3-MnO/C 的结构中,只有少部分形成了完整的长方体颗粒,没有统一的形貌,大部分为尺寸不一的长条状,次级的小颗粒也有很多团聚现象,

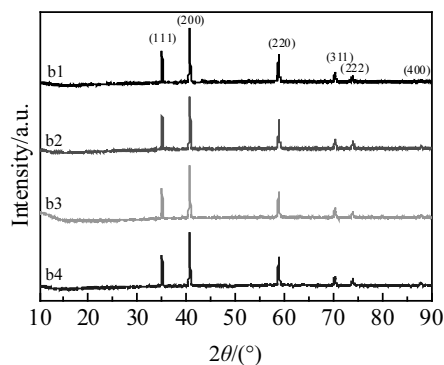


图 1 MnO/C 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MnO/C

机械强度较差。从制备过程中可以看出, b1~b3 3 种产物的制备过程的唯一不同之处在于选取了不同的碳源前驱体。b1-MnO/C 保持了均一的形貌,是由于 PVP 在反应体系中不仅仅是作为碳源,更是以表面活性剂(结构导向剂)的作用而存在。PVP 有 N-C=O 功能基团,容易吸附在晶体的表面,降低某些面的生长速度,从而阻止了金属纳米粒子的团聚,成为目前最为常用的包裹剂/稳定剂。由于不同晶体的晶面的吸附和解吸附作用是不同的,所以那些吸附包裹剂多的面要比吸附少的面生长慢,因此,通过控制不同晶面的生长速度,从而得到不同形状的多面体^[8]。PVP 重复单元的极性基团上的氮氧孤对电子可以贡献给金属离子的 2 个 sp 杂化轨道,从而形成配合物离子,这是其产生保护作用的主要原因。利用 PVP 做为表面活性剂与结构导向剂,对材料起到塑形貌、改性、保护等作用,使得材料形貌更加均一,机械性能更加稳定。与前三者不同的是, b4-MnO/C 由尺寸不同的 2 种椭圆球组成,两者尺寸不一,SEM 下亮度也不相同。为了探究 2 种球体的组成,我们对材料进行了 mapping 测试(图 2d₃),从图中可以看出各元素的分布情况,我们发现图片中颜色偏暗的尺寸较大的球体为碳球,而偏亮的尺寸较小的球体为 MnO。由此次实验做对比,我们知道与草酸的沉淀反应是形成微纳米结构的重要步骤。

为了进一步探究 b1-MnO/C 材料中无定形碳的存在形式,对材料进行 TEM 测试(图 3)。从图 3 可以看出,材料与 SEM 测试结果相同,为长方体微纳米结构。颗粒在超声的条件下维持 0.5 h,形貌依然保持得十分良好,说明材料的机械性能良好,小颗粒之间的连接十分牢固,材料的结构十分稳定。由高倍率 TEM(图 3b)可以看出在 MnO 表面,有一层 3 nm 厚的非晶物质,推断为无定形的碳层。碳层很薄且分布十分均匀,可以防止小

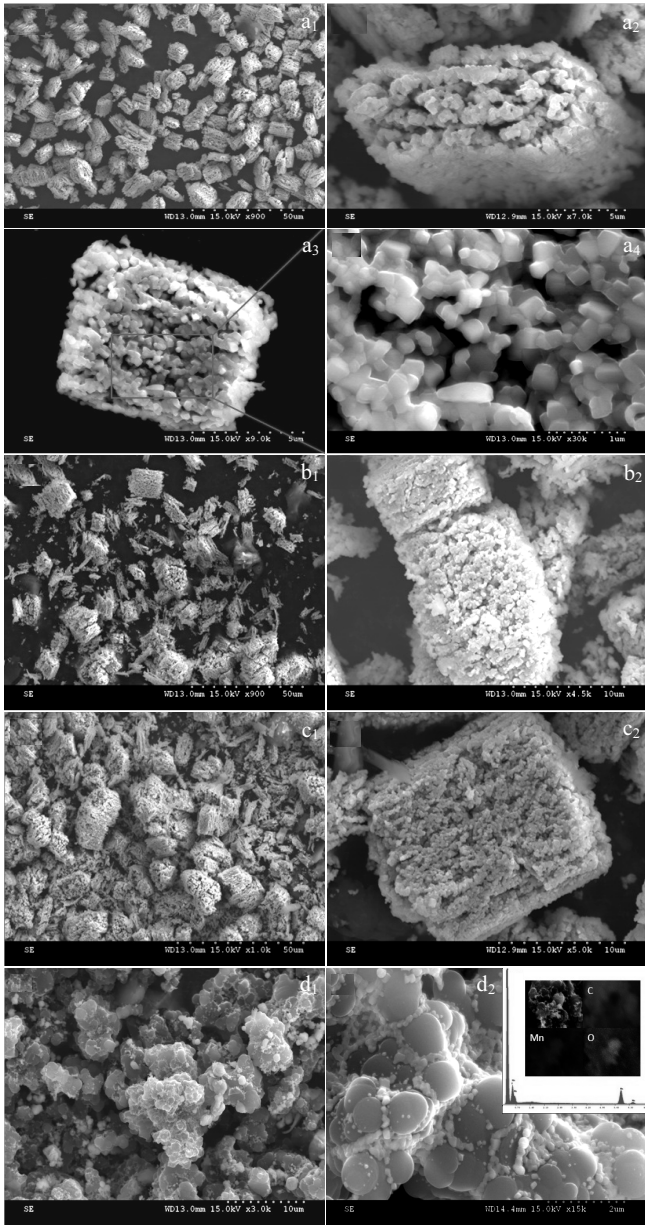


图 2 4 种 MnO/C 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of MnO/C samples: (a₁~a₄) b1-MnO/C, (b₁, b₂) b2-MnO/C, (c₁, c₂) b3-MnO/C, and (d₁, d₂) b4-MnO/C

颗粒的团聚，还能缓解内应力，以免材料在充放电过程中由于体积变化而发生粉化。碳层内包覆的材料明显为晶体，晶格条纹清晰，测量得到晶格间距为 0.227 nm，与纯相标准 MnO(PDF#75-1090)中，(200)晶面的晶格间距 0.2223 nm 十分接近，进一步断定了材料为 MnO

2.2 电化学性能测试

图 4 为不同前驱体煅烧后所得样品的首次充放电曲线，4 种材料都通过恒电流充放电来测试，充放电的电流密度都为 100 mA/g。从图 4 可以看出 4 种不同材料呈

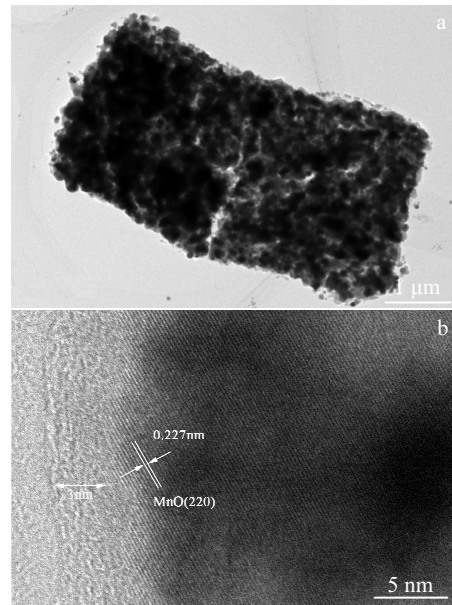


图 3 样品 b1-MnO/C 的 TEM 图

Fig.3 TEM images of b1-MnO/C sample

现了相似的充放电特征，说明这 4 种材料具有相同的脱/嵌机制。但是它们的首次充放电比容量和首次库伦效率有着显著的差别。b1-MnO/C、b2-MnO/C、b3-MnO/C 和 b4-MnO/C 的首次放电比容量分别为 1478.1、1644.1、1235.1 和 601.3 mAh/g，首次库伦效率分别为 62.7%、57.7%、68.9%和 36.6%。高出 MnO 理论比容量的容量来源于首次充放电过程中 SEI 膜的生成^[9]，SEI 膜的不可逆分解是造成过渡金属氧化物材料首次库伦效率低的主要原因^[10]。与前三者不同，b4-MnO/C 首次充放电容量比较低，是由于 MnO 在活性物质材料中所占比例较低。根据热重结果（图略），b1 到 b4 材料中碳含量分别为 2.97%、2.42%、3.17%和 72.1%。在 b4 样品中，活性物质 MnO 质量比约为 27.9%，最终导致材料容量低。

图 5 为 4 种样品在电流密度为 100 mA/g 时的恒电流充放电曲线。从图中可以看出，b4-MnO/C 材料的容量非常低，这是由于材料中 MnO 含量非常少的缘故。b2-MnO/C 和 b3-MnO/C 在第 10 次循环中就分别衰减到了 680 和 700 mAh/g，50 次循环后 2 种材料的可逆比容量为 315.8 和 397.4 mAh/g，容量保持率只有 34.9%和 43.2%。而形貌均一且具有微纳米结构 b1-MnO/C 在 100 mA/g 电流下循环 50 次，可逆容量可以达到 586 mAh/g，容量保持率达到了 68.8%，远高于 b2-MnO/C 与 b3-MnO/C，在 30 次循环之后，容量更是趋于平稳。图 5 中可以看出，b2-MnO/C 与 b3-MnO/C 前几次循环都与 b1-MnO/C 保持同一水平，甚至还要高于 b1-MnO/C，然而随着循环次数的增加，b1-MnO/C 的循环稳定性逐渐

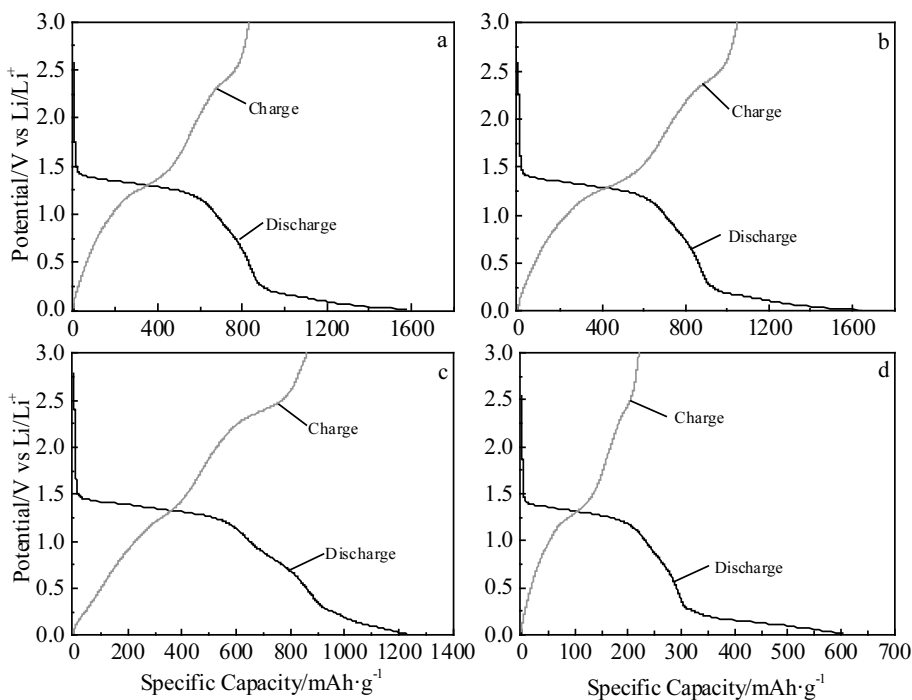


图 4 不同 MnO/C 样品的首次充放电曲线

Fig.4 First charge/discharge curves of different MnO/C samples: (a) b1-MnO/C, (b) b2-MnO/C, (c) b3-MnO/C, and (d) b4-MnO/C

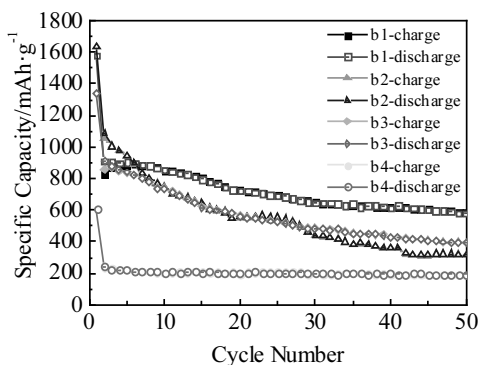


图 5 不同 MnO/C 样品在电流密度为 100 mA/g 时的循环性能曲线

Fig.5 Cycling performance of different MnO/C samples at current density of 100 mA/g

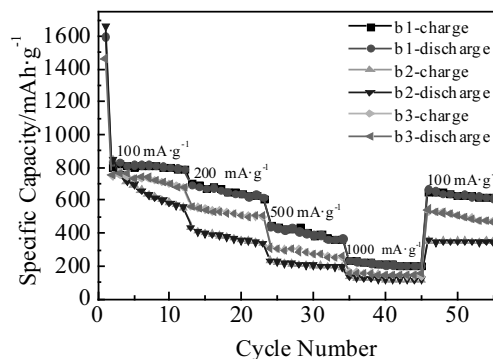


图 6 b1-MnO/C、b2-MnO/C 和 b3-MnO/C 样品的倍率性能曲线

Fig.6 Rate performance of b1-MnO/C, b2-MnO/C and b3-MnO/C

体现出来，这要归功于微纳米材料结构的稳定性。在微纳米结构材料当中，纳米结构颗粒有序排列在一起，形成机械强度优异的微米级别结构并且保留大部分纳米颗粒的形貌，这样既可以保留材料纳米尺寸效应，还可以防止颗粒团聚和材料粉化。

图 6 是 b1-MnO/C、b2-MnO/C 和 b3-MnO/C 3 种材料的倍率性能曲线。可以发现 b1-MnO/C 在 3 种材料中表现出较好的性能，当经过大电流多次充放电再次回到

100 mA/g 的电流密度下，样品依然具有 589.7 mAh/g 的放电比容量。说明经过倍率性能测试后，材料的结构并未因巨大的体积变化而发生破坏^[11]，均一的微纳米结构以及均匀的碳包覆起到了关键的作用。

图 7 是 b1-MnO/C 复合材料电极前 3 圈循环伏安扫描曲线，扫描电压范围为 0~3 V，扫描速率为 0.5 mV/s。第 1 圈伏安曲线中，b1-MnO/C 微纳米复合材料在 1.5 和 0.6 V 处出现不可还原峰，该峰的出现可能是由于电解液与电极发生不可逆反应以及 SEI 膜的形成等因素，这与文献中的报道一致^[12]。0.11 V 处出现的还原峰，该峰

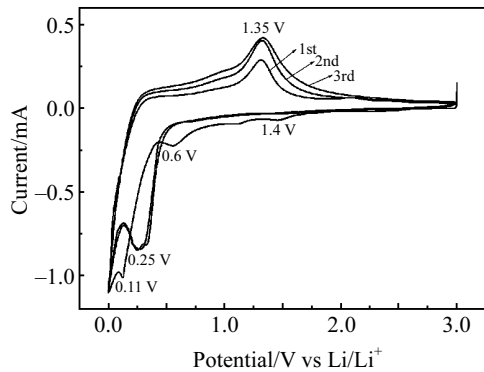


图7 b1-MnO/C 电极的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammetry curves of b1-MnO/C electrodes

位是由 Mn^{2+} 被还原为 Mn 造成的。随后两圈伏安曲线中, 在 0.25 V 处出现了可逆还原峰, 峰位由 0.11 V 迁移到了 0.25 V, 可能是由 Li_2O 和金属锰的形成造成结构和组织改变而引起的。在 1.35 V 处出现的可逆氧化峰是由于 Mn 被氧化为 Mn^{2+} 。后两圈中 b1-MnO/C 电极在 1.3 和 0.25 V 左右处出现的氧化还原峰对表现出良好可逆性, 这可能与 b1-MnO/C 微纳米复合材料稳定的结构与均匀的碳包覆有关。

图 8 为电极的电化学阻抗谱曲线。可以看出, b1-MnO/C 所对应的图谱中频区半圆的半径最小, 因此它的电荷转移阻抗最小, 极化也是最小的。b4-MnO/C 的碳含量为 4 种材料里最大的, 也就是说 b4-MnO/C 中导电剂加入的是最多的, 然而测试中我们发现它在中频区的半圆反而是最大的。我们认为, 正常的充放电过程需要锂离子和电子的共同参与, 这就要求锂离子电池的电极必须是离子和电子的混合导体, 电极反应只能够在电解液、导电剂、活性材料的接合处进行^[13]。电子在电极中的输运过程应该包含 2 个不同的步骤: 电子首

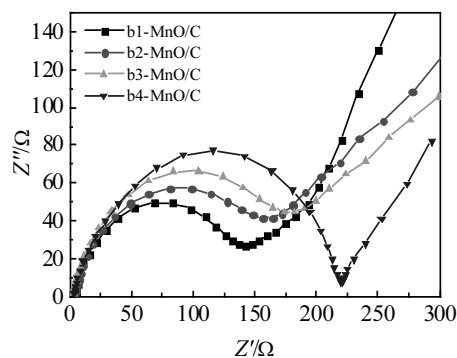


图8 MnO/C 电极的电化学阻抗谱曲线

Fig.8 Electrochemical impedance spectrum of MnO/C samples

先通过导电剂输运到导电剂与活性材料的接合处; 而后电子在活性材料颗粒内部扩散到达嵌锂位附近, 即在锂离子嵌入电极活性材料过程中, 电子的转移是通过导电剂和活性材料的颗粒接触处完成的^[14]。因此即使 b4-MnO/C 材料中碳含量很高, 但从 SEM 图中我们发现这些碳都是单独成球, 并没有与活性物质材料 MnO 进行良好的接触, 导致阻抗较大。

3 结论

1) MnO/C 复合材料具有尺寸均一、形貌规整的微纳米结构。将纳米结构颗粒有序排列在一起, 形成微米级别结构并且保留大部分纳米颗粒的形貌, 既可以保留材料纳米尺寸效应, 还可以防止颗粒团聚。材料表面还有着 3 nm 左右的均匀碳包覆, 有效缓冲充放电过程中材料体积的巨大变化。

2) 微纳米结构 MnO/C 具有非常好的循环稳定性, 在 100 mA/g 电流下循环 50 次, 可逆容量可以达到 586 mAh/g, 容量保持率达到了 68.8%。

参考文献 References

- [1] Liu Y M, Zhao X Y, Li F *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(18): 6448
- [2] Luo W, Hu X, Sun Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(6): 1997
- [3] Ding Y L, Wu C Y, Yu H M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(16): 5844
- [4] Liu J, Pan Q. *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2010, 13(10): A139
- [5] Xu G L, Xu Y F, Sun H *et al. Chemical Communications*[J], 2012, 48(68): 8502
- [6] Zhong K F, Xia X, Zhang B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(10): 3300
- [7] Chen Xin(陈欣), Zhang Naiqing(张乃庆), Sun Kening(孙克宁). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2011, 23(10): 2045
- [8] Kim F, Connor S, Song H *et al. Angew Chem Int Edit*[J], 2004, 43(28): 3673
- [9] Huang X H, Tu J P, Zhang C Q *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(12): 4177
- [10] Jin S L, Deng H G, Long D H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(8): 3887
- [11] Chen J S, Lou X W. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(9): 2905
- [12] Pang Haidong(庞海东), Yang Zunxian(杨尊先), Guo Tailiang(郭太良). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2014, 34(12): 1386

- [13] Zhuang Quanchao(庄全超), Wei Tao(魏涛), Wei Guozhen(魏国月丽) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2011, 27(10): 2353
祯) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2009, 67(19): 2184
- [14] Xu Shoudong(徐守冬), Zhuang Quanchao(庄全超), Shi Yueli(史

Synthesis and Lithium Storage Properties of MnO/C Micro-Nano Composites

Zhou Zhanghua¹, Zhao Wurui², Zhao Huihui², Zhang Lijuan²

(1. 712th Research Institute, China Shipbuilding Industry Cooperation, Wuhan 430064, China)

(2. Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The carbon-coated MnO/C micro-nano composites were fabricated via precipitation, followed by thermal treatment, with $\text{Mn}(\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ethylene glycol and oxalic acid dehydrate as the reactants, PVP, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ and $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ as carbon source. The structure, morphology and electrochemical properties of the MnO/C materials were characterized with X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope and electrochemical experiments. The results indicate that the prepared MnO/C composite with a 3 nm carbon-coated layer may be a good anode material for lithium-ion battery. It shows an excellent cycling stability of 586 mAh/g after 50 cycles and excellent structural stability after several high-current charge and discharge courses.

Key words: precipitation; MnO; micro-nano structure; lithium-ion battery

Corresponding author: Zhang Lijuan, Ph. D., Senior Engineer, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67396474, E-mail: zhanglj1997@bjut.edu.cn