

生物模板法制备 MnO/C 复合材料及其储锂性能研究

朱文均¹, 胡跃辉¹, 余永志²

(1. 景德镇陶瓷大学 机械电子工程学院, 江西 景德镇 333403)

(2. 景德镇陶瓷大学 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001)

摘要: 以天然的柚子皮为生物模板, 高锰酸钾为锰源, 通过化学浴 (CBD) 方法和后续煅烧处理制备 MnO/碳 (MnO/C) 复合材料。采用 X 射线衍射 (XRD), 热重-差热分析法 (TG-DTA), 拉曼 (Raman), 扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对材料的物相组成、形貌和微结构进行表征。结果表明, 柚子皮模板原位转变为碳基体, 同时 MnO 颗粒均匀负载于碳基体形成 MnO/C 复合材料, 其中碳含量约为 30%。电化学测试表明该复合材料具有优异的储锂性能, 在 0.2 A/g 电流密度下循环 100 次后可逆容量依旧保持在 664 mAh/g, 在 3 A/g 大电流密度下, 可逆容量仍有 441 mAh/g。

关键词: 生物模板; MnO/C; 复合材料; 负极; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1273-04

锂离子电池作为一种绿色能源存储装置被广泛应用于便携式电子设备、新能源汽车、智能电网等领域^[1,2]。传统碳负极材料理论比容量只有 372 mAh/g, 难以满足新一代高性能锂离子电池的发展需求。3d 过渡金属氧化物是一类基于转化反应机制负极材料, 具有较高的理论比容量, 表现出极大的潜在应用价值^[3-6]。

锰因具有廉价、来源广、无毒等特点引起了广泛研究。其中, MnO 的理论比容量高达 756 mAh/g, 同时工作电压较低(1.032 V), 被认为是一种很有应用前景的负极材料^[2,3,6]。但是, MnO 电导率低, 不利于快速的充放电, 倍率性能差。同时, 在不断的电化学反应过程中发生较大的体积变化, 材料结构不稳定, 导致容量的快速衰减, 造成循环稳定性不佳。为了克服上述问题, 目前对 MnO 负极材料进行了大量的改性研究。其中一种有效的方法是进行纳米结构的构建, 具有纳米尺度的 MnO 有利于获得较快的电子和离子传输, 改善倍率性能^[7-9]。另外一种策略是将 MnO 活性物质均匀分散在碳基体中构筑复合材料。这种碳基体可以有效改善 MnO 的电子传输, 同时有效缓解体积变化, 增强材料的结构稳定性, 提升循环稳定性^[3,6,10-12]。

大自然提供了各种各样结构复杂, 形貌精致, 尺寸丰富的生物材料。采用生物模板与功能材料相结合, 可获得具有独特多尺度, 新奇形貌和性能优异的无机

功能材料。同时, 生物模板法也是一种材料结构和形貌可控合成的最有效、最直接方法。目前, 生物模板技术也被成功应用于氧化物、硫化物、碳化物和金属材料等生物遗态功能材料的制备合成^[2,13-16]。

本研究采用天然柚子皮为模板, 通过 CBD 方法成功负载锰前驱体, 后续在惰性气氛中进行热处理得到 MnO/C 复合材料, 并对所制备材料进行一系列的结构表征和储锂性能测试研究。

1 实验

首先, 将天然柚子皮的黄色表层剔除, 得到类海绵状疏松多孔的白色层, 孔结构来源于片状组成的相互交联, 同时片状组成也存在一定的孔结构, 形成一种自组装微/纳多孔结构。将其切成尺寸为 2 cm×2 cm 的块状材料, 进行清洗后在 80 °C 烘箱中烘干 6 h 得到白色块状产物。称取 0.79 g KMnO₄ 和 0.425 g NaNO₃ 溶解于 100 mL 去离子水, 形成前驱体化学镀液。随后取约 0.2 g 上述白色块体加入上述化学镀液中, 在室温下浸泡 1 h 处理, 然后经过多次离心、洗涤得到棕色沉淀物, 在烘箱中 80 °C 烘干 12 h, 最后在管式炉中氮气气氛下 500 °C 煅烧 4 h 得到最终 MnO/C 复合材料。

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X'Pert Pro, $\lambda=0.15418$ nm), Raman 分析 (Themo Fisher DXR Smart-

收稿日期: 2019-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51802131); 江西省青年基金 (20171BAB216015); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ170782)

作者简介: 朱文均, 男, 1988 年生, 博士, 讲师, 景德镇陶瓷大学机械电子工程学院, 江西 景德镇 333403, E-mail: zwj2730038@126.com

Raman), 场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800), 透射电子显微镜(TEM; FEI, Tecnai G2 F20)和热重分析仪(TGA, TA Q500)对所制备材料进行表征测试。

将 MnO/C 复合材料与乙炔黑在 200 °C 真空干燥箱中烘干过夜 (12 h), 然后将 MnO/C 复合材料与乙炔黑 (导电剂) 和 PVDF (粘结剂) 按质量为 8:1:1 进行均匀混合, 后将上述混合浆料均匀地涂覆在圆形铜箔上, 在 80 °C 下烘干 6 h, 再用油压机在 18 MPa 压力下压片。随后在恒温真空干燥箱中 120 °C 真空干燥 24 h, 真空冷却至室温后制得待测电极片。采用 1 mol/L 体积比为 1:1 的 LiPF₆ 的碳酸二甲酯 (DMC) 与碳酸乙烯酯 (EC) 混合溶液 (张家港国泰华荣化工新材料有限公司) 为电解液, 以具有微孔结构的 Celgard 2300 复合膜为隔膜, 将电池片在真空手套箱 (水含量、氧含量均小于 1 μL/L) 中组装成扣式电池。采用深圳新威尔电子有限公司的二次电池性能检测装置 (TC51) 对所组装的电池进行恒电流充放电测试。

2 结果与讨论

图 1a 为所制备产物的 XRD 图谱, 通过 Jade 软件进行峰位匹配分析, 其中在约 30° 处有 1 个馒头峰来源于生物碳 (JCPDS no 50-0926), 其他所有峰位全部对应于立方晶系的 MnO (JCPDS no 07-0230)^[17], 没有发现其他杂峰, 表明所得产物纯度较高。另外, 明显的结晶峰表明产物的结晶性较好。图 1b 为产物的拉曼图谱, 可以观察到 4 个明显的特征峰, 其中, 位于 541 和 643 cm⁻¹ 峰位的 2 个峰对应于 MnO, 另外位于 1359 和 1593 cm⁻¹ 的 2 个峰对应于无定型碳 D 峰和结晶碳 G 峰^[6,18,19]。XRD 和拉曼结果表明 MnO/C 复合材料被成功制备。

图 2 为 MnO/C 复合材料的 SEM 照片。从低倍 SEM 图 (图 2a) 可以看到所制备产物具有较均匀的“纸片状”结构, 其长度约为 100 μm, 厚度为纳米级别, 这种片状结构来源于柚子皮碳化过程中的层状剥离作用。图 2b 为高倍的 SEM 照片, 我们可以清楚地观察到这些片状结构上面均匀负载着一层纳米颗粒, 并伴有许多独立的纳米颗粒, 这些纳米颗粒可以有效缩短电子和离子的传输路径, 促进电化学反应的进行。

图 3 是所制备 MnO/C 复合材料的 TEM 照片。从图 3a 中可以观察到纳米颗粒的堆垛现象比较明显, 可能来源于纳米颗粒的高比表面能和 TEM 样品制备过程中的超声处理。同时, 这些纳米颗粒的尺寸主要分布在 50~180 nm。图 3b 为图 3a 中红色区域的 HRTEM 图片, 可以观察到清晰的晶格条纹, 表明材料的结晶性较好, 0.25 nm 的晶面间距对应于立方相 MnO 的 (111) 晶面, 与 XRD 结果相一致。

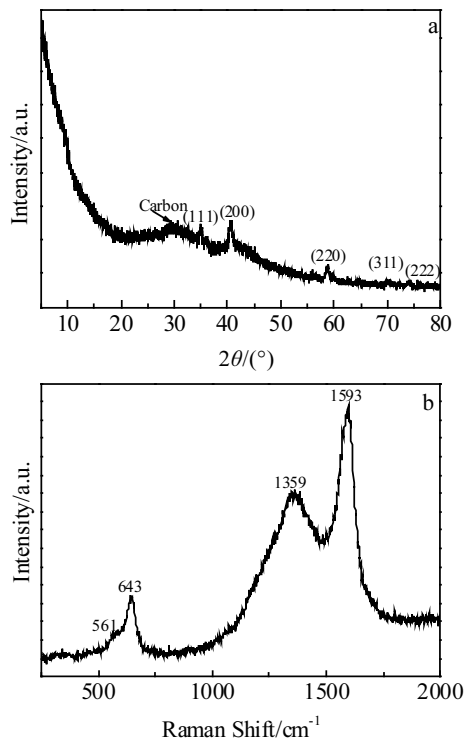


图 1 MnO/C 复合材料的 XRD 图谱和拉曼图谱
Fig.1 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of MnO/C composite

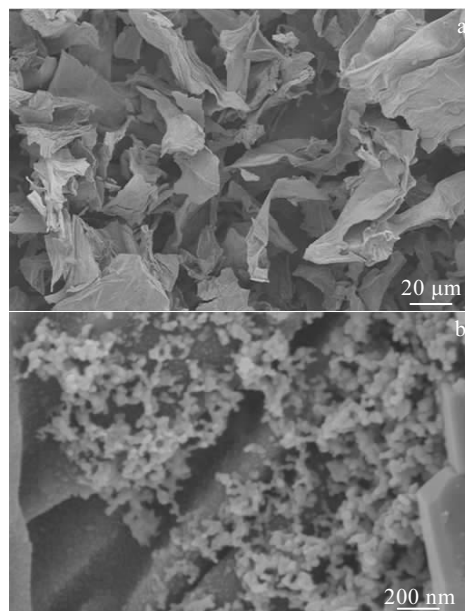


图 2 MnO/C 复合材料的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of MnO/C composite

通过 TG-DTA 测试对 MnO/C 复合材料中的成分及含量进行研究。如图 4 所示, 可以看到在 200 °C 前

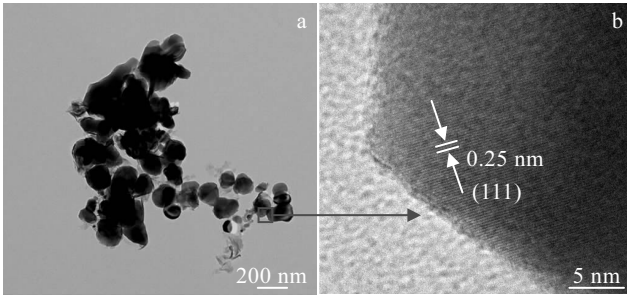
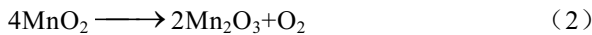
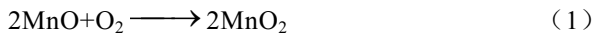


图 3 MnO/C 复合材料的 TEM 照片

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of MnO/C composite

有 1 个约为 13% 的失重，对应于 DTA 曲线的吸热峰，这部分失重主要为材料中吸附水的丧失。另外，从 200 °C 到 700 °C 之间的失重量约为 22%，伴随 DTA 曲线中较大的放热峰，这部分失重来源于 2 个方面。一方面是碳化的柚子皮模板的燃烧，产生失重。另一方面为 MnO 的氧化反应（式(1)，式(2)），这一过程将会造成 11.28% 的增重。故此，可以计算出 MnO/C 复合材料中碳的质量分数为 30%。



对 MnO/C 复合电极材料进行电化学储锂性能测试。

图 5a 是为 MnO/C 电极材料在 0.1 A/g 下的前 3 次充放电曲线，可以看到第 1 次放电过程中在 0.25 V 处有一个很长的电压平台，其对应于 Mn^{2+} 离子转变为 Mn^0 和形成固体电解质界面 (SEI) 膜^[3,8,17]。这个平台在后续的循环过程中向高电位 (约 0.6 V) 迁移，这是因为在首次循环中过渡金属氧化物存在不可逆相转变并造成一定极化^[2,20]。在充电过程中，MnO/C 复合材料在电压范围 1.0~1.5 V 内存在一个长而倾斜的充电平台，对应于 Mn^0

氧化成 Mn^{2+} 的过程。MnO/C 复合材料首次放电容量为 979 mAh/g，充电容量为 704 mAh/g，库伦效率只有 71.9%，其 28.1% 不可逆容量损失主要归因于电解液的分解与形成不可逆 SEI 膜^[6,7,21]。在随后的循环过程中充放电曲线基本重合，表现出很高的电化学可逆性。图 5b 为在 0.2 A/g 电流密度下 MnO/C 复合材料的循环性能图，可以观察在前 20 次循环中样品容量有一定的衰减，在后续的循环中容量几乎保持不变，表现出优异的循环稳定性。经过 100 次循环后可逆容量依旧保持在 664 mAh/g，大于 MnO/C 复合材料的理论比容量 ($0.7 \times 745 + 0.3 \times 372 = 633$ mAh/g)，这主要归因于片状结构生物质碳和 MnO 颗粒材料之间的协同作用。图 5c 为 MnO/C 复合材料的倍率循环性能图，在 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 和 3.0 A/g 电流密度下循环 10 次的可逆容量分别为 651, 602, 519, 463 和 441 mAh/g，即使在 3 A/g 大电流密度下，可逆容量依旧可保持在 441 mAh/g。同时，经过 50 次循环后，当电流密度回到 0.1 A/g 小电流密度时，可逆容量几乎可以完全恢复，表现出优异的倍率性能和电化学可逆性。

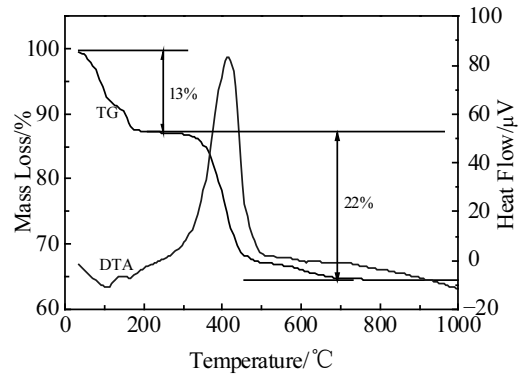


图 4 MnO/C 复合材料的热重-差热曲线

Fig.4 TG-DTA curves of MnO/C composite

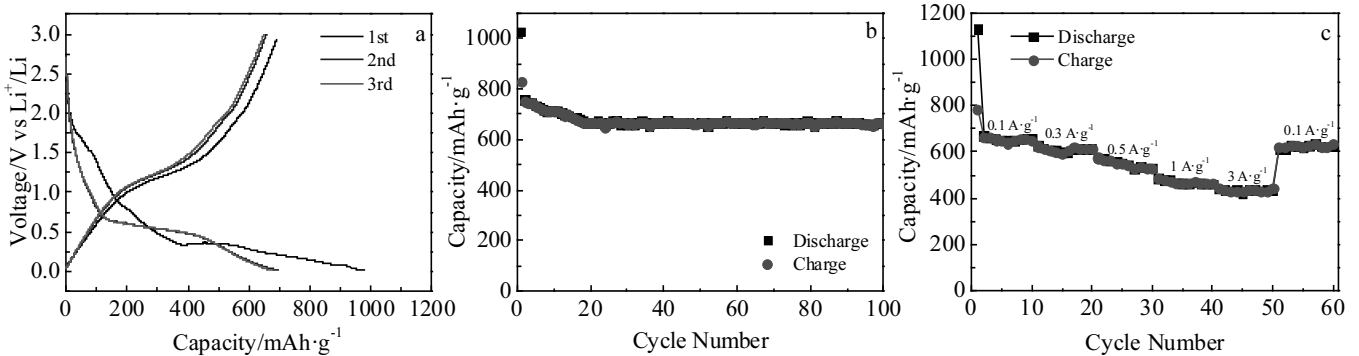


图 5 MnO/C 复合材料的电化学性能图

Fig.5 Electrochemical performance of MnO/C composite: (a) initial three charge-discharge curves of MnO/C composite at a current density of 0.1 A/g, (b) cycling performance of MnO/C composite at a current density of 0.2 A/g, and (c) rate performance of MnO/C composite at various current densities

3 结 论

1) 柚子皮模板原位转变为具有片状结构碳基体。同时, 结晶性较好、尺寸分布在 50~180 nm 的 MnO 颗粒均匀负载于生物质碳基体。

2) MnO/C 复合材料具有优异的循环稳定性和倍率性能, 这主要得益于其独特的结构: 片层状生物碳有利于提高 MnO 材料的电子传输; 同时, 纳米颗粒有助于电化学反应的快速进行, 改善材料的倍率性能; 另外, 这种片状生物碳基体能够缓解 MnO 材料在充放电过程中产生的应力, 提高材料结构稳定性, 改善循环稳定性。

参考文献 References

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 359
- [2] Xia Y, Xiao Z, Dou X *et al.* *ACS Nano*[J], 2013, 7(8): 7083
- [3] Zhu W J, Huang H, Zhang W K *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 152: 286
- [4] Xu S M, Hessel C M, Ren H *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(2): 632
- [5] Yin L, Gao Y J, Jeon I *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 356: 60
- [6] Sheng L Z, Jiang H, Liu S P *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2018, 397: 325
- [7] Kong X Z, Pan A Q, Wang Y P *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(26): 12316
- [8] Sheng L Z, Liang S C, Wei T *et al.* *Energy Storage Materials* [J], 2018, 12: 94
- [9] Guo Y Y, Zheng L M, Lan J L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2018, 269: 624
- [10] Zhu G Y, Wang L, Lin H N *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(18): 1 800 003
- [11] Zhang F C, Wang Y, Guo W B *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 360: 1509
- [12] Zhang W, Li J N, Zhang J *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(14): 12 680
- [13] Zhang W Y, Zhang B Y, Jin H X *et al.* *Ceramics International* [J], 2018, 44(16): 20 441
- [14] Gan Y P, Xu F Q, Luo J M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 209: 201
- [15] Tao X Y, Dong L X, Wang X N *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22(18): 2055
- [16] Bromley K M, Patil A J, Perriman A W *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18(40): 4796
- [17] Cui Z, Liu Q, Xu C T *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(41): 21 699
- [18] Gou Q Z, Li C, Zhong W L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 296: 730
- [19] Wei H, Xia Z H, Xia D G. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(50): 43 657
- [20] Liu D S, Liu D H, Hou B H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2018, 264: 292
- [21] Ma X H, Wei Y Y, Ding W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 717: 69

Biotemplate Synthesis of MnO/C Composite and Its Lithium-Storage Property

Zhu Wenjun¹, Hu Yuehui¹, Yu Yongzhi²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

(2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: MnO/carbon (MnO/C) composite was synthesized by a facile biotemplating method combined with chemical bath deposition (CBD) method followed by calcination treatment. The natural pomelo peel and potassium permanganate were used as the biotemplate and manganese source, respectively. The phase composition, morphology and microstructure were investigated by XRD, TG-DTA, Raman, SEM and TEM. The results indicate that the pomelo peel is transformed to in-situ carbon matrix with a quality content of 30%, and MnO nanoparticles are uniformly dispersed onto the carbon matrix. The MnO/C composite presents excellent lithium-storage property, which exhibits a high reversible specific capacity of 664 mAh/g at a current density of 0.2 A/g after 100 cycles. Even at a high current density of 3 A/g, a remarkable reversible capacity of 430 mAh/g could still be maintained.

Key words: bio-template; manganese monoxide/carbon; composite material; anode; lithium-ion batteries

Corresponding author: Zhu Wenjun, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, P. R. China, E-mail: zwj2730038@126.com