

基于水溶性煤沥青的 MnO@C 复合材料的 制备及储锂性能研究

刘渤^{1a}, 周卫民^{1a}, 陈燕^{1b}, 王坤^{1a}, 张殿浩², 张文武²,
孟祥安², 王士戈², 安百钢^{1a}, 徐桂英^{1a}

(1. 辽宁科技大学 a. 辽宁省能源材料与电化学重点实验室 b. 机械工程和自动化学学院,
辽宁 鞍山 114051; 2. 海城申合科技有限公司, 辽宁 鞍山 114200)

摘要: **目的** 制备出具有高容量、良好的倍率性能和循环稳定性的 MnO@C 复合电极材料。**方法** 使用水溶性煤沥青及 KMnO₄ 为原料, 通过水热法制备出 Mn₃O₄@C 前驱体。然后经过高温碳热还原制备 MnO@C 复合电极材料。通过 SEM、XPS、XRD 和 Raman 等分析技术对 MnO@C 复合材料的形貌、表面、结构等进行表征, 并使用循环伏安、恒流充放电和电化学阻抗等电化学分析技术对其电化学性能进行了评价。**结果** TEM 和 SEM 结果表明, 制备的水溶性煤沥青表面丰富的含氧官能团与 MnSO₄ 溶液中的 Mn²⁺ 之间有较强的相互作用, 提供成核位点, 进而促进了后续 MnO@C 材料中纳米颗粒的形成和均匀生长。这些纳米粒子的形成又起到了提升 MnO@C 电化学性能的作用。XRD、Raman 和 XPS 结果表明, Mn₃O₄@C 前驱体经过高温碳热还原反应生成 MnO@C 后, 在 MnO 表面和包覆的碳材料之间生成了大量的 Mn—O—C 键。电化学结果表明, MnO@C 电极在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 圈后具有 606.47 mAh/g 较高的储锂容量, 即使是在 0.5 A/g 大电流密度下循环 400 圈后仍具有 293.83 mAh/g 的储锂容量。同时, 电化学测试也表明, MnO@C 复合材料具有非常好的倍率性能。**结论** 使用鞍钢产的煤沥青根据混酸法制备了水溶性煤沥青。通过使用水溶性煤沥青和 KMnO₄ 成功地制备了 Mn₃O₄@C 前驱体。以 Mn₃O₄@C 前驱为原料, 通过高温碳热还原法制备了 MnO@C 复合材料。在 MnO 表面包覆碳层不仅提供活性位点而且起到限制在充放电过程中 MnO 体积膨胀的作用。特别值得注意的是, Mn—O—C 键构筑了 MnO 和碳层之间的快速导电通道, 提升了电极反应动力学。

关键词: 一氧化锰; 水溶性煤沥青; Mn—O—C 键; 界面阻抗; 锂离子电池; 负极

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)01-0298-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.030

收稿日期: 2021-12-28; 修订日期: 2022-04-14

Received: 2021-12-28; Revised: 2022-04-14

基金项目: 辽宁省教育厅项目 (LJKQZ2021126)

Fund: The Liaoning Province Education Department of China (LJKQZ2021126)

作者简介: 刘渤 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电化学储能。

Biography: LIU Bo (1998-), Male, Postgraduate, Research focus: electrochemical energy storage.

通讯作者: 周卫民 (1971—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米材料制备及其电化学能源贮存与转换中的应用。

Corresponding author: ZHOU Wei-min (1971-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion.

通讯作者: 徐桂英 (1975—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为煤基功能碳材料的制备及其储能领域的应用。

Corresponding author: XU Gui-ying (1975-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: coal-based functional materials for energy storage applications.

引文格式: 刘渤, 周卫民, 陈燕, 等. 基于水溶性煤沥青的 MnO@C 复合材料的制备及储锂性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 298-305.

LIU Bo, ZHOU WEI-min, CHEN Yan, et al. Preparation and Lithium Storage Properties of MnO@C Composites Based on the Water Soluble Pitches[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 298-305.

Preparation and Lithium Storage Properties of MnO@C Composites Based on the Water Soluble Pitches

LIU Bo^{1a}, ZHOU Wei-min^{1a}, CHEN Yan^{1b}, WANG Kun^{1a}, ZHANG Dian-hao², ZHANG Wen-wu², MENG Xiang-an², WANG Shi-ge², AN Bai-gang^{1a}, XU Gui-ying^{1a}

(1. a. Key Laboratory of Energy Materials and Electrochemistry Research Liaoning Province, b. School of Mechanical Engineering and Automation, University of Science and Technology Liaoning, Liaoning Anshan 114051, China; 3. Haicheng Shenhe Technology Co., Ltd., Liaoning Anshan 114200, China)

ABSTRACT: The aim of this research is to realize the constructions of Mn—O—C bonds by covering the coal tar pitch based carbon materials on the surface of MnO. The formations of Mn—O—C bonds play the main role to construct the conductive network so as to diminish the interfacial resistance, which causes that the prepared MnO@C materials possesses the excellent electrochemical performances such as high Li⁺ storage capacity, excellent rate performances and long cycle performances. Based on the hydrothermal method, the Mn₃O₄@C precursors are synthesized by using the water soluble coal tar pitches (WSP) and KMnO₄. The MnO@C materials are synthesized by the carbothermic reduction reaction methods using the Mn₃O₄@C precursors. The morphologies, surface characteristics and detailed structures of MnO@C materials are verified by the TEM, SEM, XPS, XRD and Raman measurements. TEM and SEM results indicate that plenty of oxygen-containing functional groups existing in the WSP possess the interactions with the Mn²⁺ of MnSO₄ solution, which is able to facilitate the formations of cores which are beneficial to accelerate the formations and uniformly growing of nano particles in MnO@C materials. Formations of nano particles are also play the role to enhance the electrochemical performances of MnO@C materials. The XRD, Raman and XPS results indicate that a lot of Mn—O—C bonds formed between the surface of MnO and carbon materials in the MnO@C materials. The electrochemical performances of MnO@C materials were evaluated by cyclic voltammetry, charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy measurements. As a result, it is found that MnO@C shows the storage capacity at 606.47 mAh/g after cycling charge-discharge 100 cycles at a current density of 0.1 A/g. Although the current density was increased to 0.5 A/g, the MnO@C composite materials still show the storage capacity at 293.83 mAh/g after 400 cycles. Additionally, the fact that MnO@C materials have the tremendous rate performances was also determined in these presented studies. In summarization, the WSP were successfully prepared mixed acid methods using the coal tar pitches from ANGANG STEEL. The Mn₃O₄@C precursors were successfully synthesized by using WSP and KMnO₄. The MnO@C composite materials are successfully synthesized by using the Mn₃O₄@C precursors. The electrochemical evaluations show that covering the carbon materials on the surface of MnO is the effective way to enhance the electrochemical performances of MnO, for covering the carbon materials on the surface of MnO provides the active sides not only, but also can restrain the volume expansion of MnO in charge-discharge process. Especially, the constructions of Mn—O—C bonds between the carbon materials and MnO play the main role to enhance the transfer abilities of electronic and ions between the carbon materials and MnO, which proves the electrode reaction kinetics. Considering the fact that coal tar pitches are the bulk commodities, the Mn₃O₄@C should have the significant cost advantage in fabrication processes.

KEY WORDS: manganous oxide; water soluble coal tar pitches; Mn—O—C bond; interface impedance; lithium ion batteries; anodes

锂离子电池因其工作电压高、能量密度大和循环寿命长等特点,已经占据了商用充电电池市场。然而,随着电动汽车、混合动力汽车、便携式电子设备和智能电网等大规模的应用,对锂离子电池提出了更高能量密度的要求。但传统的商用石墨负极因其较低的理

论容量(372 mAh/g)已很难满足当今需求^[1-3],为了解决这一问题,人们致力于开发新一代锂离子电池负极材料。

过渡金属氧化物(TMOs),如锰基氧化物,其凭借较高的理论容量(>700 mAh/g)和丰富的自然储量,

得到了研究者们广泛关注。但是,单纯的锰基氧化物作为电极材料时,容量会发生快速地衰减,这一方面是由于其电导率较低,易产生较大的极化;另一方面是由于锂离子在锰基氧化物晶格内部的嵌入/脱出过程中产生的巨大体积膨胀/收缩效应,不但极易使其从集流体上剥落,无法接触外电路电子,而且还会导致晶格结构的破坏,从而造成容量快速衰减^[4-6]。因此,如何构筑稳定且快速的导电网络至关重要。目前,表面碳包覆被认为是提高复合材料电导率和稳定性的有效方法之一。理想情况下,在电化学反应过程中,活性材料产生的电子通过表面碳层传递到外电路,反之亦然。在此过程中,表面碳层既能够保护中心活性材料,缓解其在充放电过程中的体积膨胀,还可以为 Li^+ 存储提供更多的电化学活性位点^[7-8]。Zhu 等^[9]为了提升 MnO 电极材料的结构稳定性,进而提高其电化学性能,设计了一种槟榔状、核壳结构的 $\text{MnO}@\text{C}$ 复合材料。 MnO 核与外部碳壳的协同作用,极大地提升了复合材料的电导率和结构稳定性,在 1.0 A/g 电流密度下经过 900 次充放电循环后, $\text{MnO}@\text{C}$ 复合材料仍具有 314.3 mAh/g 的储锂容量。同样, Sun 等^[10]为了解决 MnO 电极材料的循环稳定性和速率性能差等问题,将纳米 MnO 颗粒负载在石墨烯纳米片上,制备了 MnO/Graphene 复合材料。得益于石墨烯纳米片极高的电导率, MnO/Graphene 复合材料表现出了优异的速率性能和较长的循环寿命,在 2 A/g 电流密度下经过 400 次充放电循环后,其储锂容量高达 843.3 mAh/g 。然而,传统的碳包覆方法构建的导电网络往往忽略了中心活性材料和表面碳层之间导电通路,二者通常是以物理方式互连而不是化学键共连,这样使得电子需要克服较大的界面阻抗才能够从表面碳网络传递至中心活性材料,难以构建通畅的导电网络。

为了解决这一问题, Hao 等^[11]受人类神经元结构的启发,设计了一种类神经元结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C/RGO}$ 复合材料。 Fe_3O_4 被表面碳层保护并通过 $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ 键共连在一起,反应开始时,电子可以通过氧桥快速转移,使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C/RGO}$ 复合材料在 2 A/g 电流密度下经过 1 000 次充放电循环后仍具有 715 mAh/g 的储锂容量。Jia 等^[12]采用水热和 PECVD 相结合的方法制备了核壳型 $\text{MnO}_2@\text{RGO}$ 复合材料,同样发现 $\text{Mn}-\text{O}-\text{C}$ 键的存在赋予了复合材料超强的导电性和循环稳定性。遗憾的是,到目前为止,如何在 $\text{MnO}_x@\text{C}$ 材料中构筑 $\text{Mn}-\text{O}-\text{C}$ 键的方法仍然没有被明确提出。此外, $\text{MnO}_x@\text{C}$ 材料多采用价格昂贵的碳纳米管、氧化石墨烯和分子化合物等作为表面修饰碳层^[13-14],不利于实际应用。

鉴于此,本研究采用价格低廉的煤焦油沥青为碳源,采用水热法制备了 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{C}$ 前驱体,后续经过高温碳热还原,针对性地制备出了富含 $\text{Mn}-\text{O}-\text{C}$ 键的 $\text{MnO}@\text{C}$ 复合材料,相较于单纯的 MnO 电极,

$\text{MnO}@\text{C}$ 复合材料电极表现出良好的倍率性能和优异的循环稳定性。

1 试验

1.1 原料

鞍钢生产的中温煤焦油沥青。高锰酸钾 (KMnO_4)、硫酸锰一水合物 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫酸 (98%)、硝酸 (98%)、氢氧化钠均购买于阿拉丁工业公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 $\text{MnO}@\text{C}$ 复合材料的制备

首先以煤焦油沥青为原料 (CP) 采用混酸氧化法制备了水溶性煤沥青 (WSP)^[15]。 $\text{MnO}@\text{C}$ 的制备过程如下。

将 3 mmol KMnO_4 与 20 mL 去离子水混合,并将得到的混合溶液标记为 A 溶液。将 1.0 g WSP 分散于 30 mL 去离子水中并逐滴加入 1 mol/L NaOH 溶液至 $\text{pH}=10$,而后加入 $4.5 \text{ mmol MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,对得到的混合溶液常温下磁力搅拌 30 min ,并标记该混合溶液为 B 溶液。将 B 溶液缓慢加入到 A 溶液中,搅拌混合均匀后将该溶液转至 100 mL 高压反应釜中。将高压反应釜放置于 150°C 恒温干燥箱中,反应 12 h 。取出后待其冷却至室温,将得到的黑色固体产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次,并在 80°C 干燥箱中干燥 12 h ,得到 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料。将 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料在氮气气氛下,经过 400°C 炭化 5 h 得到 $\text{MnO}@\text{C}$ 复合材料。在不添加水溶性煤沥青的条件下,采用同样的方法再制备 MnO_2 材料。材料制备流程见图 1。

1.2.2 MnO 材料的制备

将上述得到的 MnO_2 材料在氮气氛围下,经过 700°C 炭化 2 h 制备 MnO 材料。控制不同价态氧化物发生的化学反应方程式见式 (1) — (4)^[16]。

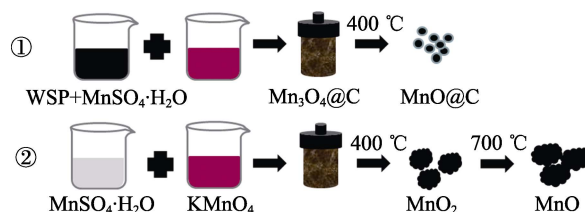
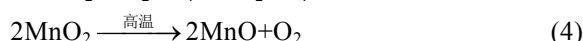
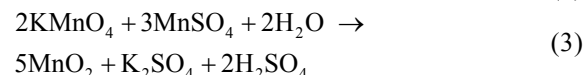
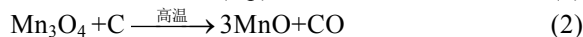
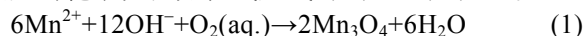


图 1 材料制备流程

Fig.1 The synthetic process of materials

1.3 电池的组装

将所制备的样品、聚偏氟乙烯 (PVDF) 和乙炔黑按 8:1:1 的质量比混合均匀, 滴加适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 在玛瑙中研磨均匀后涂覆在铜箔上, 然后将铜箔置于 80 °C 下预干燥 1 h 以除去绝大部分 NMP 溶剂, 再将其放入真空干燥箱中, 120 °C 下干燥 12 h。待铜箔冷却至室温, 裁剪成直径为 11 mm 的圆形电极片。最后在充满氩气 ($O_2 < 0.1\%$, $H_2O < 0.1\%$) 的手套箱中, 按负极壳、锂片、隔膜、电解液、电极片、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成 CR2032 型纽扣半电池。

1.4 样品表征

采用 D8 ADVANCE (德国布鲁克公司) X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 分析样品的物相结构, 扫描角度 2θ 范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。样品的分子结构采用法国 Horiba JobinYvon 公司的 HR800 型激光拉曼光谱仪进行分析测试, 激光波长为 532 nm。样品表面的化学状态分析采用 Thermo Scientific K-AlphaX 射线光电子能谱仪 (XPS)。样品的表面形貌采用德国卡尔蔡司公司的场发射扫描电镜 (ZEISS IGM/HD) 进行观察和分析。

1.5 电化学性能测试

采用武汉蓝电 CT 2001A 型测试系统对样品进行了倍率性能和循环性能测试, 截止电压为 0.01~3.0 V。采用上海辰华 CHI 660E 电化学工作站对样品进行循环伏安性能测试, 扫速为 0.2 mV/s, 电压范围为 0.01~

3.0 V。采用上海辰华 CHI 660E 电化学工作站对样品进行交流阻抗测试, 测试频率为 100 kHz~0.01 Hz。

2 结果及分析

2.1 结构分析

首先利用 XRD 对各个阶段的样品结构进行表征, 如图 2a 所示。在添加水溶性煤沥青的条件下, 采用水热法, 首先成功制备了 $Mn_3O_4@C$ (ICOD NO.01-089-4837) 材料 (Mn_3O_4 为四方晶系尖晶石结构), 后续经过 400 °C 炭化 5 h, 成功制备了立方紧密堆积结构的 MnO@C (ICOD NO.01-077-2363) 材料, 表明高温炭化过程中, Mn_3O_4 转变为 MnO 材料。而在不添加水溶性煤沥青的条件下, 同样的高温处理, 只能制备出价态更高且为隧道结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 材料 (ICOD NO.00-044-0141), 这表明水溶性煤沥青在高温炭化过程中起到了还原作用, 促进了 MnO 相的生成。为了后续进一步研究 MnO 表面包覆碳层对复合材料的影响, 将 MnO_2 材料在氮气氛围下, 进一步经过 700 °C 炭化 2 h 制备了 MnO 材料, 可以看到, 与单纯的 MnO 相比, MnO@C 材料在 34.9° 、 40.5° 、 58.7° 、 70.18° 、 73.80° 处的特征峰半高宽明显增加, 这说明 MnO@C 材料中的 MnO 趋向于无定形结构, 这利于进一步增加储锂位点, 提升电化学性能^[17]。

图 2b 为样品 $Mn_3O_4@C$ 、MnO@C 和 MnO 的拉曼光谱图。由图 2 可知, MnO@C 在 635.91、1 364、1 607 cm^{-1} 处同时观察到 3 个振动峰, 分别对应着

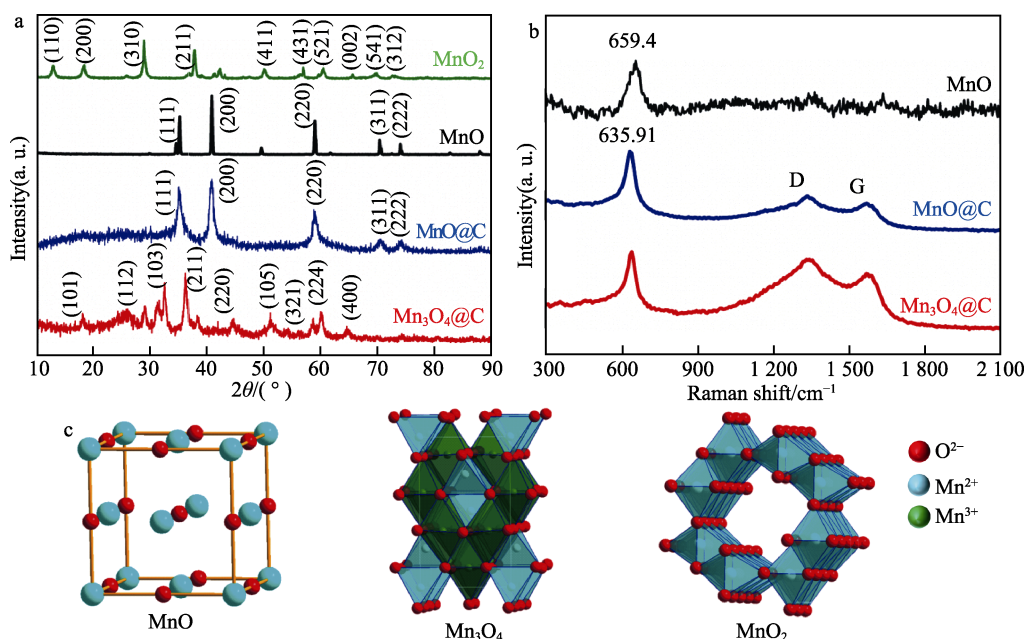


图 2 MnO_2 、MnO、MnO@C 和 $Mn_3O_4@C$ 的 XRD 谱图 (a), MnO、MnO@C 和 $Mn_3O_4@C$ 的拉曼谱图 (b), MnO、 Mn_3O_4 和 MnO_2 的晶型结构 (c)

Fig.2 XRD patterns of MnO_2 , MnO, MnO@C and $Mn_3O_4@C$ (a); Raman spectra of MnO, MnO@C and $Mn_3O_4@C$ (b); crystal structures of MnO, Mn_3O_4 and MnO_2 (c)

MnO 中的 Mn—O 振动峰以及碳材料中的 D 峰和 G 峰,这说明碳成功地包覆在 MnO 表面。此外,与单纯的 MnO 相比,样品 MnO@C 的 Mn—O 特征峰明显向低波数偏移,表明 MnO 与表面碳层有较强的相互作用^[18]。MnO@C 材料的 D 峰和 G 峰比值为 1.71,明显低于 Mn₃O₄@C 材料(D 峰和 G 峰比值为 2.44),这说明高温炭化过程提升了锰氧化物表面碳层的石墨化度,这有利于提高复合材料的导电性,从而提升倍率性能。

为了证实拉曼分析的结果,利用 XPS 对样品 MnO@C 和 Mn₃O₄@C 进行分析,结果如图 3 所示。图 3a 是样品 MnO@C 的 Mn 2p 精细谱,在结合能为 653.4 eV 和 641.7 eV 处可以明显地发现 2 个特征峰,分别对应着 Mn²⁺ 的 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 轨道,结合能差值为 11.7 eV,这说明锰元素是以正二价的形式存

在复合材料中^[19]。图 3b 分别是样品 Mn₃O₄@C 和 MnO@C 的 C 1s 精细谱,从 C 1s 精细谱中可以看出,样品在结合能 284.8 eV 和 286.3 eV/286.1 eV、288.3 eV 和 290.4 eV 处可以明显地发现 4 个特征峰,分别对应着 C=C、C—O、C=O 和 C=O—OH^[20]。此外,值得注意的是,与样品 Mn₃O₄@C 相比,样品 MnO@C 的 C—O 键峰位置发生明显偏移,这可能与 Mn—O—C 键的形成有关^[21]。为了进一步讨论 Mn—O—C 的形成,图 3c 给出了样品的 O 1s 精细谱,从图中可以看出,样品在结合能为 531.7 eV、533.3 eV/533.2 eV 处都可以发现 2 个明显的特征峰,分别对应着 Mn—O—Mn、C=O^[22]。但不同的是,样品 MnO@C 在 530.4 eV 处出现 1 个新的特征峰,对应 Mn—O—C^[23],结合 XRD 分析可知,高温碳热还原反应有效地促进了 Mn—O—C 键的生成。

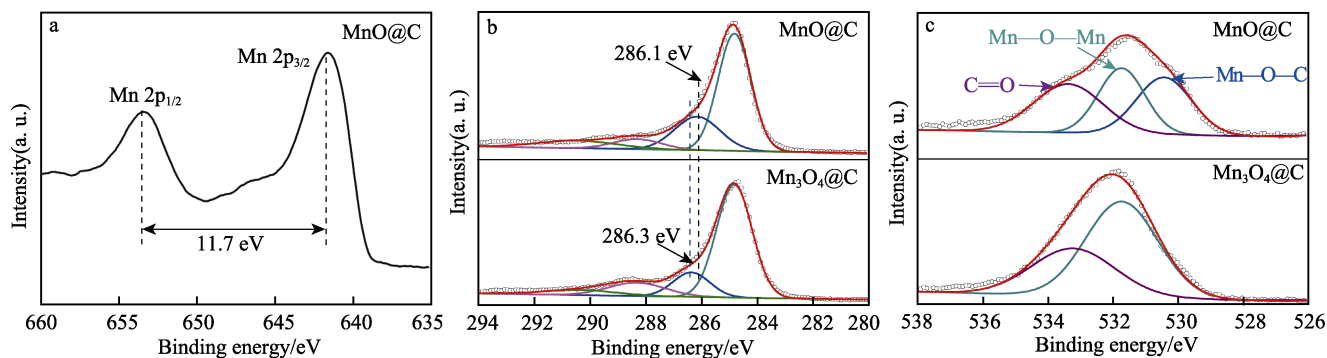


图 3 样品 MnO@C 的 Mn 2p 精细谱 (a), 样品 Mn₃O₄@C 和 MnO@C 的 C 1s 精细谱 (b), 样品 Mn₃O₄@C 和 MnO@C 的 O 1s 精细谱 (c)

Fig.3 Mn 2p spectra of MnO@C (a), C 1s spectra of Mn₃O₄@C and MnO@C (b), O 1s spectra of Mn₃O₄@C and MnO@C (c)

2.2 表面形貌分析

图 4 为 MnO 和 MnO@C 材料的 SEM 和 TEM 图。由图可知,单纯的 MnO 材料尺寸较大,颗粒发生明显团聚,呈不规则块状结构。而 MnO@C 材料的 SEM 图可以清晰地看到大小均一的 MnO 纳米颗粒均匀地分布在碳层中,MnO 颗粒尺寸也由 1.2 μm 下降至 21.2 nm,这利于增大电极/电解质界面并缩短 Li⁺ 的扩散路径,有效促进复合材料氧化/还原反应动力学的提升。

图 5 为沥青 (CP) 和水溶性煤沥青 (WSP) 的红外光谱图。如图 5 所示,经过强酸氧化后,WSP 红外光谱图在 1 045、1 345、1 720 cm⁻¹ 处出现了新的特征峰,分别对应 C—O、C—OH、C=O 官能团,在 3 420 cm⁻¹ 处的 —OH 峰明显增强,这表明在沥青表面修饰了大量的含氧官能团,这有助于其在水溶液中均匀分散^[24-25]。同时,进一步将 1.0 g WSP 分散于 30 mL 去离子水,测定其 Zeta 电位为 -25.7 mV,这不但进一步说明水溶性煤沥青在水中具有良好的分散性,而且可以通过静电相互作用捕获带正电的

Mn²⁺。此外,Zhang 等^[26]通过理论计算和试验证明了炭材料表面的含氧官能团能够有效地吸附金属离子,进而抑制后续纳米氧化物的团聚,实现纳米氧化物在碳层中的高度分散。基于以上信息,可以推断出水溶性煤沥青表面丰富的含氧官能团与 MnSO₄ 溶液中的 Mn²⁺ 之间有较强的吸附作用,提供成核位点,进而促进了后续纳米颗粒的形成和均匀生长。

2.3 电化学分析

为了证明 MnO@C 样品锂存储性能的改善,将 MnO、Mn₃O₄@C 和 MnO@C 样品组装成纽扣电池并评估这些样品的电化学性能。图 6a 为各样品的倍率性能。通过对比可知,MnO@C 在 0.1、0.2、0.5、1.0 A/g 的不同电流密度下循环 10 圈后,放电比容量分别为 500.83、381.64、251.64、136.65 mAh/g。在不同的电流密度下,MnO@C 样品具有最高的储锂容量。当电流密度重新回到 0.1 A/g 时,其仍具有 511.68 mAh/g 的储锂容量,这都表明 MnO@C 材料具有较好的倍率性能。

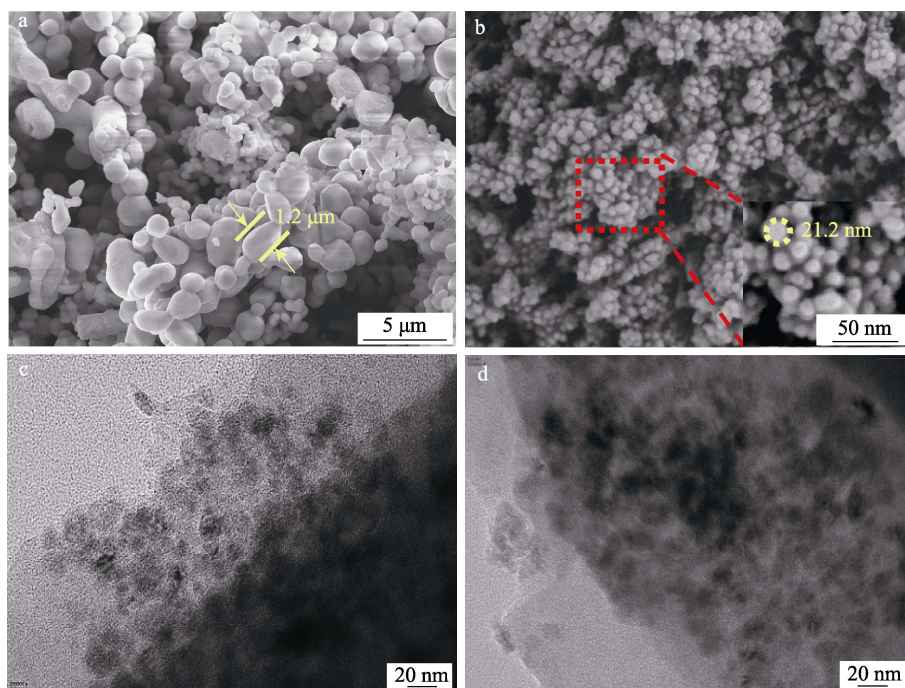


图 4 MnO (a) 和 MnO@C (b) 材料的 SEM 图, MnO@C (c、d) 材料的 TEM 图
Fig.4 SEM images of MnO (a) and MnO@C (b), TEM images of MnO@C (c, d)

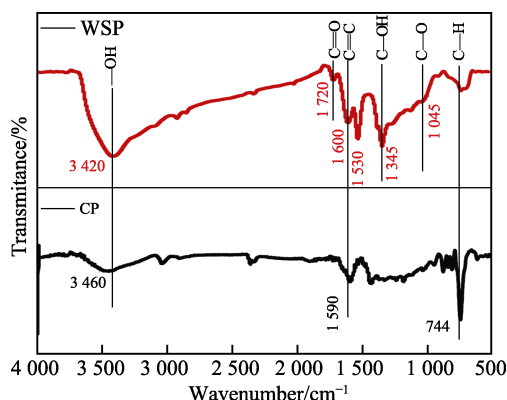


图 5 CP 和 WSP 的红外光谱图
Fig.5 FT-IR spectra of CP and WSP

图 6b 给出了样品在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 圈的循环性能。从图中可以看出, 经 100 次充放电循环后, MnO、Mn₃O₄@C 和 MnO@C 的放电比容量分别为 329.27、243、606.47 mAh/g, 容量保持率分别为 67.26%、67.19%、99.31%, 样品 MnO@C 具有最高的储锂容量和容量保持率。值得注意的是, MnO@C 循环曲线在前 15 圈容量逐渐衰减, 15 圈之后容量逐渐上升, 最后趋于稳定。前期的容量衰减主要归因于电解液分解产生的 SEI 膜及部分副反应产生的不可逆容量。为了考察容量增加的原因, 对 15~100 圈期间的充放电曲线进行分析, 如图 6c 所示, 在嵌锂过程中, 随着循环圈数的增加, 在 1.0 V 左右出现了明显的电压平台, 与其对应的是, 在 2.0 V 左右也出现了新的电压平台, 从而引发了容量的增加。为了进一步验证新氧化还原反应的产生, 对样品 MnO@C 进行

循环伏安分析, 如图 6d 所示, 与循环 15 圈后的 CV 曲线相比, 循环 100 圈的 CV 曲线在 2.0 V 和 1.0 V 处出现了一对新的氧化还原峰, 分别对应 Mn²⁺被氧化为 Mn⁴⁺和 Mn⁴⁺被重新还原为 Mn²⁺, 此氧化还原峰的出现主要是因为 Mn—O—C 键为电子提供了快速转移通道, 促进了 Mn²⁺的氧化还原反应, 使少量的 Mn²⁺被进一步氧化为 Mn⁴⁺, 从而促使电极材料存储了更多的锂离子^[10]。此外, 值得注意的是, Mn²⁺ ⇌ Mn 氧化还原峰对的电压差值由循环 15 圈时的 1.15 V 降低至 100 圈时的 0.95 V, 表明该固态组分的非均相反应的动力学得到提升。总的来说, MnO@C 优异的倍率性能和循环性能都得益于 MnO 表面碳层有效抑制了循环过程中 MnO 晶格的破坏、Mn—O—C 键构筑了 MnO 和碳层之间的快速导电通道, 保证了电荷“自外到内”的快速传输, 降低了界面阻抗以及前期循环过程中形成的稳定 SEI 膜, 促进了离子扩散^[27], 提升了电极反应动力学。

图 6e 给出 MnO@C 电极在电流密度为 0.5 A/g 下循环 400 圈的长循环性能。由图可知, MnO@C 电极即使在 0.5 A/g 大电流密度下循环 400 圈后仍具有 293.83 mAh/g 的放电比容量, 容量保持率接近 100%, 这也表明 MnO@C 具有优异的结构稳定性。

此外, 为进一步研究 MnO@C 样品的电化学性能, 对样品进行电化学阻抗分析。图 7a 为样品 MnO、MnO@C 在 100 kHz 至 0.01 Hz 频率范围内的 Nyquist 图, 主要由高频区代表电荷转移阻抗 (R_{ct}) 的半圆和低频区代表锂离子扩散速率的倾斜直线组成, MnO 与 MnO@C 的 R_{ct} 值分别为 261.3、29.15 Ω。通过对

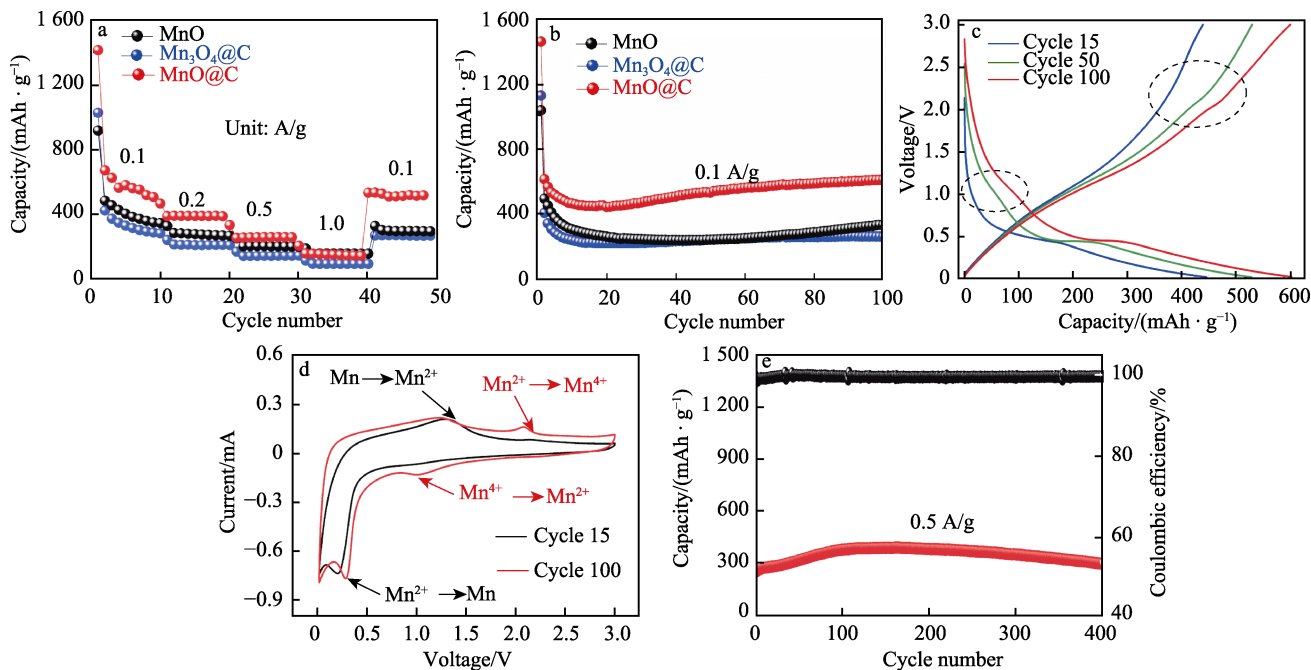


图6 MnO、MnO@C 和 Mn₃O₄@C 的倍率性能 (a), MnO、MnO@C 和 Mn₃O₄@C 在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能 (b), MnO@C 的容量电压曲线 (c), MnO@C 的循环伏安曲线 (d), MnO@C 在 0.5 A/g 电流密度下的循环性能 (e)

Fig.6 Rateperformance of MnO, MnO@C and Mn₃O₄@C (a); cycle performance of MnO, MnO@C and Mn₃O₄@C at 0.1 A/g (b); the charge and discharge profiles of MnO@C (c); CV curves of MnO@C (d); cycle performance of MnO@C at 0.5 A/g (e)

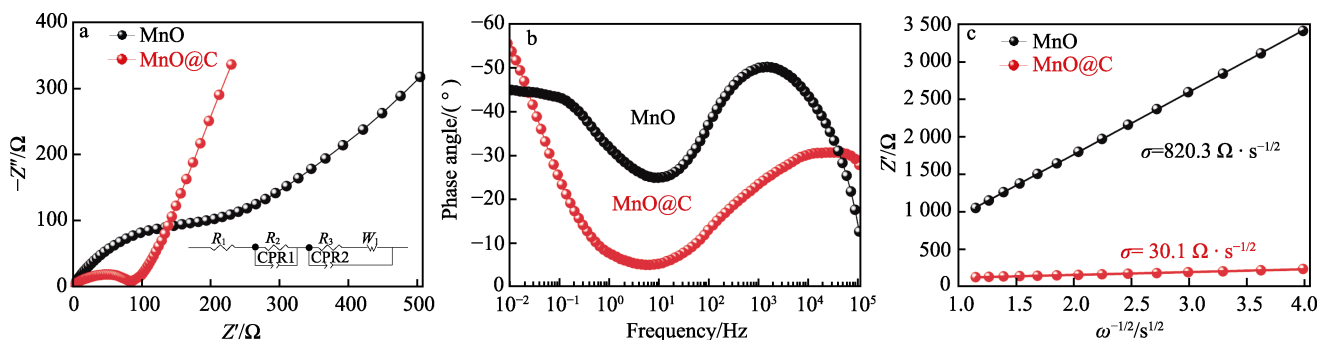


图7 MnO 和 MnO@C 的交流阻抗图 (a), MnO 和 MnO@C 的 Bode 图 (b), MnO 和 MnO@C 中的 Z'' 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性关系 (c)

Fig.7 EIS spectra of MnO and MnO@C (a); Bode spectra of MnO and MnO@C (b); the linear relation between Z'' and $\omega^{-1/2}$ of MnO and MnO@C (c)

比可以得出, MnO@C 具有较小的电荷转移电阻, 这表明碳包覆后能够明显地改善 MnO 的电子电导率和电荷转移能力。锂离子的扩散能力与 Bode 图低频区域的相角有关, 相角越小, 锂离子扩散能力越强^[28]。如图 7b 所示, MnO@C 电极在低于 0.1 Hz 频率下的相位角更小, 具有更强的锂离子扩散能力。此外, MnO 与 MnO@C 样品的锂离子扩散能力可由 Warburg 系数 σ 进一步证实, σ 值越小表明锂离子扩散能力越强^[29-30]。 σ 值根据公式 (5) 进行计算。由图 7c 可知, MnO 与 MnO@C 样品的 σ 值分别为 820.27、30.08 $\Omega \cdot s^{1/2}$, 这说明 MnO@C 样品具有更佳的锂离子扩散性能。

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma \cdot \omega^{-1/2} \quad (5)$$

3 结论

1) 以水溶性煤沥青作为 MnO 纳米颗粒的表面修饰碳层, 通过水热和高温碳热还原制备了 MnO@C 复合材料。Raman、XPS 和 SEM 结果表明, 本研究实现了对 MnO 表面的均匀碳包覆, 并且 MnO 与表面碳层之间存在较强的相互作用, 形成了 Mn—O—C 键。

2) 电化学测试表明, MnO 表面碳层和 Mn—O—C 键构筑了 MnO 和碳层之间的快速导电通道, 保证了电荷“自外到内”的快速传输, 并能够有效抑制 MnO 的晶格膨胀。MnO@C 在 0.1 A/g 电流密度下经过 100 次充放电循环后具有 606.47 mAh/g 的储锂容量, 在

0.5 A/g 电流密度下经过 400 次充放电循环后仍具有 293.83 mAh/g 的储锂容量。

参考文献:

- [1] 孙梦璐, 陆萍, 张亦凡, 等. 钛表面硅复合微弧氧化膜负极的制备及其电化学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 120-127.
SUN Meng-lu, LU Ping, ZHANG Yi-fan, et al. Preparation of Silicon-Containing Micro-Arc Oxidation Film on Titanium and Related Electrochemical Performance Research[J]. Surface Technology, 2021, 50(9): 120-127.
- [2] 魏剑, 秦葱敏, 苏欢, 等. 包覆结构 Si/C 复合负极材料研究进展[J]. 新型炭材料, 2020, 35(2): 97-111.
WEI Jian, QIN Cong-min, SU Huan, et al. A Review of Silicon/Carbon Composite Anode Materials with an Encapsulated Structure for Lithium-Ion Rechargeable Batteries[J]. New Carbon Materials, 2020, 35(2): 97-111.
- [3] 马琳, 叶剑波, 黄国创, 等. SnS₂-SnO₂/石墨烯复合材料的合成及其电化学储锂性能的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 8-14.
MA Lin, YE Jian-bo, HUANG Guo-chuang, et al. Synthesis and Electrochemical Li-Storage Performance of SnS₂-SnO₂/Graphene Composites[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 8-14.
- [4] ZHANG Lei, SHEN Lian, LIU Yan-gai, et al. Urchin-Like MnO/C Microspheres as High-Performance Lithium-Ion Battery Anode[J]. Ionics, 2021, 27(4): 1423-1428.
- [5] 唐晓宁, 朱绍宽, 宁坚, 等. 二氧化锰基超级电容器的电荷储能机理研究进展[J]. 新型炭材料, 2021, 36(4): 702-710.
TANG Xiao-ning, ZHU Shao-kuan, NING Jian, et al. Charge Storage Mechanisms of Manganese Dioxide-Based Supercapacitors: A Review[J]. New Carbon Materials, 2021, 36(4): 702-710.
- [6] LI Se-si, ZHAO Yun-hao, LIU Zheng-wang, et al. Flexible Graphene-Wrapped Carbon Nanotube/Graphene@MnO₂ 3D Multilevel Porous Film for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. Small, 2018, 14(32): e1801007.
- [7] 陆地, 郑春满, 陈宇方, 等. 以酚醛树脂为碳源原位合成富锂层状相/尖晶石/碳核壳结构正极材料及其电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(7): 1684-1690.
LU Di, ZHENG Chun-man, CHEN Yu-fang, et al. Synthesis of Li-Rich Layers/Spinel/Carbon Composite Cathode Materials with Phenol Formaldehyde Resin and Its Electrochemical Performance[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(7): 1684-1690.
- [8] 林伟国, 孙伟航, 曲宗凯, 等. 锂离子电池负极材料纳米多孔硅/石墨/碳复合微球的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(6): 1216-1221.
LIN Wei-guo, SUN Wei-hang, QU Zong-kai, et al. Preparation and Performance of Nano-Porous Si/Graphite/C Composite Microspheres as Anode Material for Li-Ion Batteries[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(6): 1216-1221.
- [9] ZHU Ling-feng, WANG Yun, WANG Min-ji, et al. Areca-Inspired Core-Shell Structured MnO@C Composite towards Enhanced Lithium-Ion Storage[J]. Carbon, 2021, 184: 706-713.
- [10] SUN Yong-ming, HU Xian-luo, LUO Wei, et al. Reconstruction of Conformal Nanoscale MnO on Graphene as a High-Capacity and Long-Life Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(19): 2436-2444.
- [11] HAO Shu-meng, LI Qian-jie, QU Jin, et al. Neuron-Inspired Fe₃O₄/Conductive Carbon Filament Network for High-Speed and Stable Lithium Storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(21): 17923-17932.
- [12] JIA He nan, LIN Jing huang, LIU Yu lin, et al. Nanosized Core-Shell Structured Graphene-MnO₂ Nanosheet Arrays as Stable Electrodes for Superior Supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(21): 10678-10686.
- [13] LI Fen, QIN Teng-teng, SUN Yu-ping, et al. Preparation of a One-Dimensional Hierarchical MnO@CNT@Co-N/C Ternary Nanostructure as a High-Performance Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(39): 22533-22543.
- [14] CHENG Fang-yan, CHEN Yu-jie, SUN An-tao, et al. Graphene Encapsulated Porous Monodisperse MnO Microspheres as High-Performance Anode Material for Lithium Storage[J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 13556-13560.
- [15] 郑晓君, 高丽娟, 刘焕, 等. 混酸法制备水溶性沥青的实验条件研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2016, 39(5): 376-380.
ZHENG Xiao-jun, GAO Li-juan, LIU Huan, et al. Preparation of Water-Soluble Asphalt by Mixed Acid Method[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2016, 39(5): 376-380.
- [16] HUANG Hong-wen, YU Qing, PENG Xin-sheng, et al. Single-Unit-Cell Thick Mn₃O₄ Nanosheets[J]. Chemical Communications, 2011, 47(48): 12831-12833.
- [17] PARK J H, CHOI W Y, LEE Sang-min, et al. Graphene Intercalated Free-Standing Carbon Paper Coated with MnO₂ for Anode Materials of Lithium Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 348: 136310.
- [18] PANDEY G P, LIU Tao, BROWN E, et al. Mesoporous Hybrids of Reduced Graphene Oxide and Vanadium Pentoxide for Enhanced Performance in Lithium-Ion Batteries and Electrochemical Capacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(14): 9200-9210.
- [19] CHEN Jun-jie, YANG Ke, WANG Ji-qi, et al. Peanut-Like Yolk/Core-Shell MnO/C Microspheres for Improved Lithium Storage and the Formation Mechanism of MnCO₃ Precursors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156637.

(下转第 324 页)