

锰氧化物/碳氮三维网络结构复合材料的制备及锂电性能

杨 蓉^{*,1} 刘绪望¹ 彭路明^{*,2}

(¹ 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621000)

(² 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要: 通过硝酸锰和乙醇的水热反应在三聚氰胺泡棉(MF)上生成三氧化二锰颗粒, 氮气下高温处理后形成锰氧化物负载碳氮三维网络结构的复合物。碳氮网络结构提高了充放电过程中材料结构的稳定性及导电性, 且烧结过程中产生的孔道结构有利于锂离子传输, 使得该复合材料作为负极在锂离子电池中表现出优异的充放电性能和循环稳定性。材料的比容量和循环稳定性大大提高, 经 500 °C 处理后的 MnO/CNws-500 材料在 160 次循环后仍然保留 590 mAh·g⁻¹ 的比容量, 达到氧化亚锰理论容量 755 mAh·g⁻¹ 的 78%。

关键词: 锰氧化物; 三聚氰胺泡棉; 碳氮三维网络; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: O614.71[†] 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)02-0210-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.025

Synthesis and Electrochemical Properties of Manganese Oxides/Carbon-Nitrogen Three-Dimensional Networks Composite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries

YANG Rong^{*,1} LIU Xu-Wang¹ PENG Lu-Ming^{*,2}

(¹China Academy of Engineering Physics, Institute of Chemical Materials, Mianyang, Sichuan 621000, China)

(²Department of Chemistry, Nanjing University, Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Nanjing 210093, China)

Abstract: Sesquioxide coated on melamine foams (MF) were prepared by hydrothermal method using manganese nitrate and ethanol. After calcinating the resulting material at different temperatures in N₂ atmosphere, manganese oxides loaded on C-N three-dimensional networks were obtained. Due to the presence of C-N networks, the structure stability and conductivity of the materials have been increased. The pores and channels generated during the calcination processes facilitate the lithium ions transportation. The composites present excellent charge/discharge ability and cycling stability as anode materials for lithium ion batteries. Therefore, the specific capacity and cycling stability have been greatly enhanced. MnO/CNws-500 can maintain a specific capacity of 590 mAh·g⁻¹ after 160 cycles which accounts for 78% of theoretical capacity (755 mAh·g⁻¹) of manganese monoxide (MnO).

Keywords: manganese oxide; melamine foams; C-N three-dimensional networks; lithium ion batteries; anode materials

0 引 言

金属氧化物作为锂离子电池负极材料的反应机理分为三类: 即二氧化钛的脱嵌机理, 二氧化锡的合

金机理, 以及铁氧化物、锰氧化物、钴氧化物的转化机理。过渡金属氧化物 Fe₂O₃、Co₃O₄、MnO₂ 等作为负极材料发生转化反应, 相较于石墨类碳材料而言, 通常具有更高的体积能量密度和质量密度, 更容易实

收稿日期: 2016-08-17。收修改稿日期: 2016-10-21。

国家重大科学研究计划青年科学家专题(No.2013CB934800); 国家自然科学基金(No.21222302)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yangrong@caep.cn, luming@nju.edu.cn; 会员登记号: S06N8799M1204。

现大能量功率电源的要求,是非常具有发展前景的锂电负极材料,因此受到研究者的广泛关注^[1-4]。锰氧化物因具有理论容量高且储量丰富、价格低廉、环境友好等商业化特质更是倍受青睐^[5]。然而锰氧化物在充放电过程中与大多数过渡金属氧化物存在同样的问题^[6-7]:(1)反应中涉及多种固相结构重组,巨大的体积膨胀导致结构坍塌,最终产生电极极化;(2)金属氧化物及其转化中间产物的电导率较低,易引发容量快速衰减,阻碍循环转化过程的进行,尤其在较高的倍率下难以实现可逆的充放电行为。上述问题的存在导致锰氧化物的实际应用受到了极大阻碍,因此对纯的锰氧化物进行改性处理来提高其电化学性能显得尤其重要。

常见的改善电极性能的方法一般是通过减小颗粒尺寸或者合成一些多孔通道缩短离子传输距离^[8-9],或者是设计具有孔道结构的材料提高离子的传输能力^[10],或通过碳包覆、石墨烯、碳纳米管复合等方式来提高材料导电性从而提高其电化学性能^[11-13]。上述工作对锰氧化物的性能有所提升,但是大部分的合成过程较为复杂,制备工序要求较高,如何选用一种简单且实用的改性方法来制备锰氧化物的复合材料并有效改善其电化学性能是研究者们关注的方向。

Ji 等^[14]直接将市售 MoO_3 材料在氨气氛围中进行简单地焙烧处理后,得到的 $\text{MoO}_{2.31}\text{N}_{0.24}$ 化合物的电化学性能相比原纯相的 MoO_3 材料有大幅度提升。而同样在氨气中一定温度区间处理高价态锰氧化物仅获得较低价态的锰氧化物,无法得到电化学性能提升的锰氮化合物。经研究发现,间接复合嵌氮的方法也有助于提高材料的电化学性能。Lu 等^[15]将嵌氮的碳均匀地覆盖在 MnO 表面,提高了复合材料的导电性,使 MnO 电化学性能提升;Liu 等^[16]通过嵌氮石墨烯和 Fe_3O_4 的简单复合来提高四氧化三铁的电化学性能,该材料在 100 次循环后还保留有约 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。Li 等^[17]通过水热反应将 TiO_2 与嵌氮石墨烯进行复合,得到的材料在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下充放电,拥有首次放电 $369 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。陈旭等^[18]的研究结果证明,通过石墨烯掺氮可以打开能带隙并调整导电类型,改变石墨烯的电子结构,提高石墨烯的自由载流子密度,从而提高石墨烯的导电性能和稳定性。因此,构建锰氧化物与嵌氮材料的复合物也同样可能通过改善导电性和结构的稳定性来提升其电化学性能。

然而,在确定对锰氧化物间接嵌氮的过程中,如何寻找一种更为简单且具有普适性的,能够扩展到其他过渡金属氧化物的改性方法仍然是个难题。不断的寻找和尝试中,我们发现,Liu 等^[19]利用三聚氰胺泡棉载体经过高温处理后,能直接掺入 Co 源水热得到 Co_3O_4 复合碳氮网络结构复合物。本文中采用简单的水热方法在三聚氰胺泡棉上生长三氧化二锰颗粒,再经过高温焙烧使三聚氰胺分解得到锰氧化物/碳氮三维网络结构的复合材料,将其作为锂离子电池负极材料进行了研究,发现在高温下处理后的复合材料具有较为优越的电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料制备

取 4 mL 的硝酸锰溶液(50%水溶液,上海试四赫维化工有限公司)加入到含 56 mL 无水乙醇(分析纯)的 100 mL 烧杯中,磁力搅拌均匀后,将裁剪好的 0.15 g 约 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的三聚氰胺泡棉(河南濮阳绿宇泡棉有限公司)浸入到含硝酸锰的乙醇溶液中,接着将混合物转移至高压釜,于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 4 h,自然冷却后在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h。称取烘干后的产物约 0.3 g ,在管式炉氮气氛围中 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 的流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,自然冷却后即得到系列复合材料。

1.2 材料表征

采用粉末 X 射线衍射仪(XRD,6000,岛津)对材料物相进行分析,在 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154 \text{ nm}$)下操作,电压 40 kV ,电流 40 mA ,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。场发射扫描电子显微镜及 EDX 能量散射谱(S-4800,Hitachi)用于观察复合材料处理前后的微观形貌及 Mn、C、N 元素的分布。C、N 元素的含量使用元素分析仪进行测定(Elementar Vario MICRO),其测量误差不大于 0.3%。采用红外光谱仪(NICOLET iS10,热电)对不同温度下烧结的样品进行测试,来了解三聚氰胺泡棉的分解情况。使用热分析仪(Pyris 1 DSC,PerkinElmer)对材料加热情况下的质量变化进行分析,操作条件为:氮气氛围,温度区间为 $20 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过 N_2 吸脱附实验来测试不同材料的比表面积,采用的仪器是 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径测试仪,测试条件为: $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下活化 2 h,液氮温度 77 K 。采用拉曼光谱仪(Optics Senterra R200-L,Bruker)来分析复合材料中碳的存在状态,操作条件为: Ar 离子

激光器为光源,激发光源波长为 514.5 nm,功率为 200 mW。利用光电子能谱仪 (ESCALAB 250 X, Thermo)对 Mn、C 和 N 元素状态进行分析,选用的条件是:单色 Al $K\alpha$ 辐射($h\nu=1\ 486.6$ eV),加速功率为 150 W。结合能通过调整 C1s 谱到 284.5 eV 进行校正,使用软件 XPS Peak 4.1 对 Mn、C 及 N 元素的 XPS 图谱进行分峰拟合。

1.3 极片制备及电化学性能测试

将制备的复合材料、粘结剂 PVDF 以及导电剂乙炔黑按质量比(7.5:1.5:1)混合均匀调制成粘稠的浆料,涂布在铜箔上,干燥后选用冲片机将大块极片冲压成直径为 15 mm 的圆形电极片。120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h 后,称取极片的重量,按比例得到极片上的活性物质含量约为 1.5 mg,干燥称量后迅速将极片放进 Ar 气手套箱中等待组装成电池。采用 CR2032 纽扣电池作为模拟电池,以上述极片作为工作电极,金属锂片作为对电极,电解液采用 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF₆ 的 DMC(碳酸二甲酯)/EMC(碳酸甲乙酯)/EC(碳酸乙烯酯)(质量比为 1:1:1)有机溶液(LB315)(国泰华荣化工新材料有限公司),Celgard 2300 PP/PE/PP 三层微孔复合隔膜作为电池隔膜,以不锈钢垫片和弹簧片为电池填充物来增加极片与电池壳之间的接触,用封口机将电池封口。整个纽扣电池的组装过程均在氩气手套箱中完成,相关参数的控制通过手套箱设定(威格高纯气体设备科技有限公司,设定质量分数:Ar,>99.99%;H₂O,< 1×10^{-6} ;O₂,< 1×10^{-6})。

恒电流充放电测试采用 Land-CT2001A 型电池性能测试系统,电压范围为 0.005~3 V 之间。循环伏安测试采用电化学工作站 CHI660D 对扣式电池进行扫描,扫描速度为 $0.5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压范围为 0.005~3 V 之间。电化学交流阻抗谱(EIS)选用 CHI660D 电化学综合测试仪进行测试,操作条件为:振幅为 5 mV,测试频率范围为 0.01 Hz~100 KHz。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构及形貌分析

将制备的材料进行 XRD 测试,测试结果如图 1 所示。经对比分析后得知,未经过高温处理直接水热得到的是 Mn_2O_3 (PDF#65-7467),而在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下氮气氛围处理 2 h 后,部分 Mn_2O_3 被还原,生成了 Mn_3O_4 (PDF#24-0734) 和 Mn_2O_3 的混合相。在经过更高的 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理 2 h 后, Mn_2O_3 全部被还原,得到了均相的 MnO (PDF#07-0230)。经过 XRD 分析后

将不同温度下处理得到的材料分别记为 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 、 $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ (400 $^{\circ}\text{C}$ 下处理)、 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ (500 $^{\circ}\text{C}$ 下处理)及 $\text{MnO}/\text{CNnws-600}$ (600 $^{\circ}\text{C}$ 下处理)。

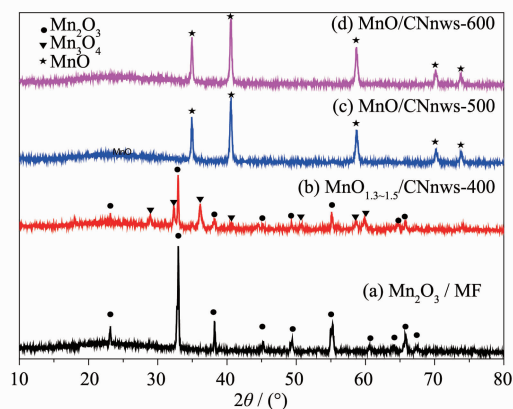


图 1 不同温度下处理后得到的复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the different composites after treatment under different temperature

选用 SEM 对不同处理条件下得到的材料的结构和表面形貌进行分析,结果如图 2 所示,分别为 MF (a)、 Mn_2O_3 (b)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ (c)、 $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ (d)、 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ (e) 及 $\text{MnO}/\text{CNnws-600}$ (f), $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 与 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 高分辨 SEM 图见 S1。从扫描电镜图片中可见, Mn_2O_3 沿着三聚氰胺网络结构外表面生长,二者形成这种结构的原因是,硝酸锰和乙醇水热反应的过程中不仅生成 Mn_2O_3 ,还会产生部分 HNO_3 ,三聚氰胺在酸化的条件下表面形成活性基团吸附锰离子,使 Mn_2O_3 沿着三聚氰胺网络结构表面生长,最终形成核壳结构的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 。表面负载 Mn_2O_3 的三聚氰胺网络结构在 400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ 氮气氛围中烧结 2 h 后,内部三聚氰胺逐渐分解并还原 Mn_2O_3 ,最后形成了含微纳米孔道的 MnO 管式结构。

采用 EDX-Mapping 对 MF 还未分解完全的 $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ 复合材料进行分析,来进一步了解三氧化二锰的生长方式及 Mn、C、N 元素的分布,结果如图 3 所示。从图 3 可以看到,中间的圆头部分主要为 C 和 N 元素,结合 SEM 确定此为未完全分解的三聚氰胺泡棉。Mn 元素主要分布在外表面,C 和 N 元素在高温处理后在外围也有少量的分布。经此分析证明了水热合成的复合材料确实是表面负载锰氧化物的三聚氰胺核壳结构。

采用氮气吸脱附实验来测试 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 和 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 的比表面积,所得结果如图 4 所示。经过

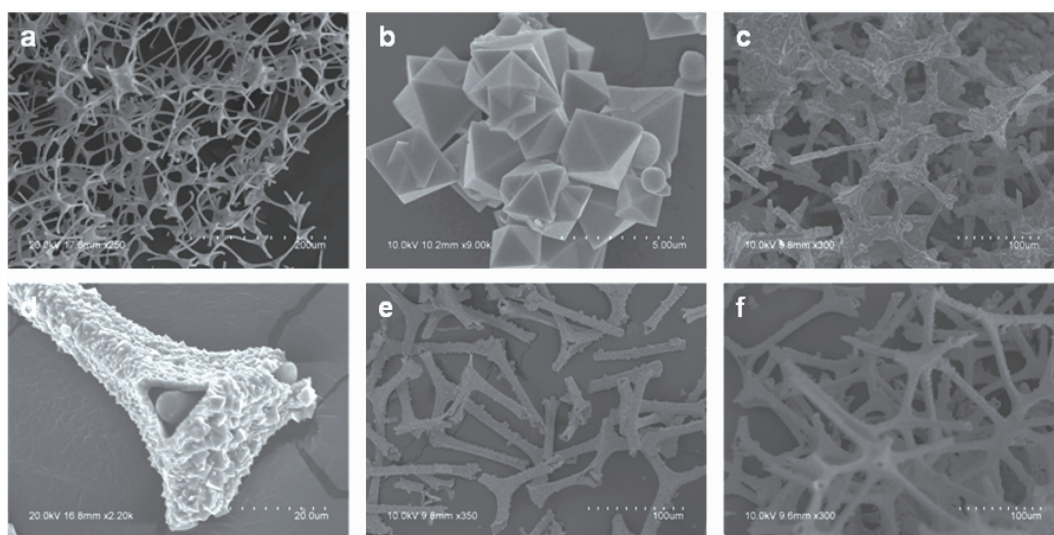


图 2 (a)三聚氰胺泡棉的 SEM 图;(b) 直接水热生成的 Mn_2O_3 的 SEM 图;(c) $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 复合材料的 SEM 图;(d) $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ 复合材料的 SEM 图;(e) $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 复合材料的 SEM 图;(f) $\text{MnO}/\text{CNnws-600}$ 复合材料的 SEM 图

Fig.2 (a) SEM of Pure MF; (b) SEM of Pure Mn_2O_3 ; (c) SEM of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ composites; (d) SEM of $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ composites; (e) SEM of $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ composites; (f) SEM of $\text{MnO}/\text{CNnws-600}$ composites

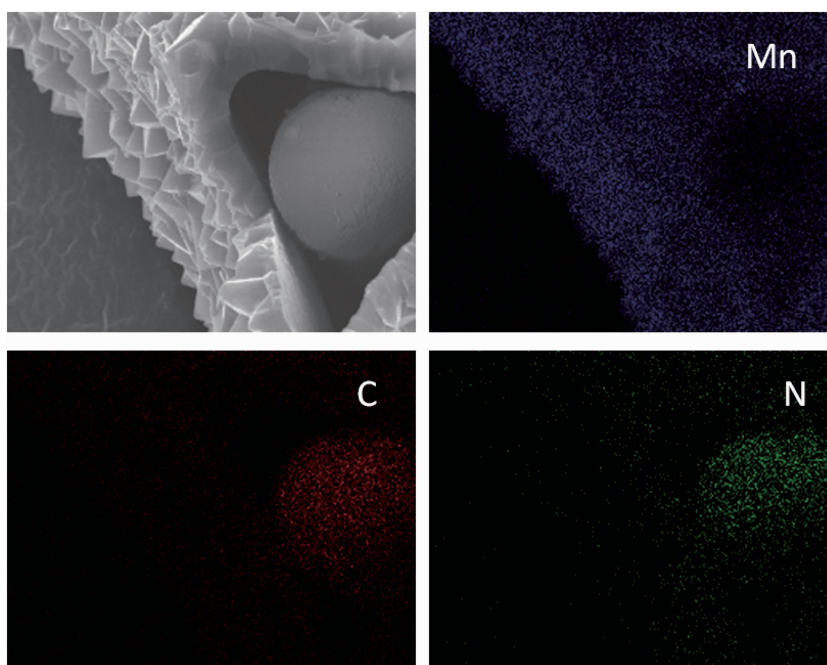


图 3 $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ 的 SEM 及元素 Mn、C 和 N 的 Mapping 图

Fig.3 SEM images and corresponding manganese, carbon and nitrogen elemental mapping of $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$

计算得到图 4a 中 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 的比表面积为 $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而图 4b 中 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 的比表面积为 $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积有较大的提高, 证明三聚氰胺泡棉除去的过程中产生了部分孔道, 与 SEM 观测的结果一致。

元素分析用于了解在不同温度处理后复合材料中碳氮元素的含量, 测试结果如表 1 所示。未处理的

复合材料中氮和碳元素的质量分数为 7.61% 和 5.96%, 经过 400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 氮含量依次减小为 2.58%、0.78% 及 0.34%。而碳的含量也随处理温度的升高而降低, 分别为 5.35%、4.34% 及 3.38%。

采用拉曼光谱对 500 $^{\circ}\text{C}$ 下处理的 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 样品进行测试, 来分析样品中残留的碳的状态, 所得结果如图 5a 所示。从图中可以明显的观测到碳

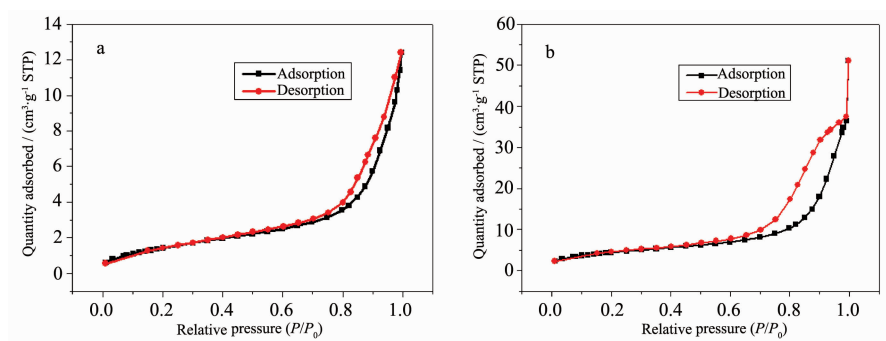


图 4 (a) $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 的氮气吸/脱附曲线; (b) $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 的氮气吸/脱附曲线

Fig.4 (a) Nitrogen ads/des profiles of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$; (b) Nitrogen ads/des profiles of $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$

表 1 不同条件下处理得到的复合物的 C、N 元素含量的分析

Table 1 Element analysis of carbon and nitrogen of the composites under different treatment condition

Samples Elements	$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$	$\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$	$\text{MnO}/\text{CNnws-500}$	$\text{MnO}/\text{CNnws-600}$
N / %	7.61	2.58	0.78	0.34
C / %	5.96	5.35	4.34	3.38

的双峰 D 带(1341 cm^{-1})和 G 带(1593 cm^{-1}),再次证明复合材料体系中含有碳元素。D 带由无定型碳的石墨缺陷和无序诱导产生,G 带归因于石墨晶格中碳环中的 sp^2 原子对的拉伸运动,图 5a 中 I_G/I_D 的值大于 1,证明石墨碳占主导,这有利于电子和离子传输过程^[20]。利用红外来分析不同温度处理后的复合材料中三聚氰胺的分解情况,结果如图 5b 所示,未经高温处理的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 在 3480 、 1650 和 1380 cm^{-1}

处有 3 个峰,分别代表了 N-H 键、C=N 键和 C-N 键的吸收峰,证明了 MF 的存在。结合 SEM 进行分析,400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 处理 2 h 后 MF 基本分解完全,少量存在于内部无法探测,因此未出现以上 3 个峰。TG 测试用于了解 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 中 MF 的含量,结果见图 S2,如果忽略第一阶段水的蒸发量,则 MF 在复合物中的质量分数约为 16%。

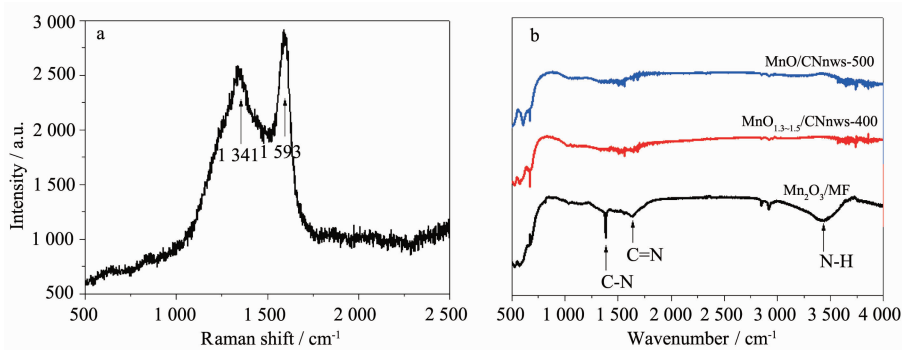


图 5 (a) $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 的拉曼光谱图; (b) 不同条件下处理得到的复合材料的红外曲线

Fig.5 (a) Raman spectrum of $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$; (b) FTIR spectrum of the composites under different treatment condition

采用光电子能谱 (XPS) 来进一步了解材料 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 中的各元素的状态,所得结果如图 6 所示。在 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 的 XPS 全谱图 6a 中,可以对应的找到 $\text{C}1s$ 、 $\text{N}1s$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Mn}2p$ 的峰,证明材料中的确存在 C、N、O、Mn 4 种元素。高分辨的 $\text{Mn}2p$ 如图 6b 所示,根据 $\text{Mn}2p$ 轨道之间的间隔为 11.6 eV ^[21],面积比为 2:1,可分为 641.3 和 652.9 eV

2 个峰,分别对应 Mn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ ^[22]。C 的 $1s$ 的谱图 (图 6c) 经过分峰处理后可得到 284.2 、 285.1 、 287.4 eV 3 个峰,分别对应单质碳、C-N 以及 C=O。N 的 $1s$ 轨道 (图 6d) 经过 XPS Peak 4.1 分峰处理后得到位于 400.1 、 398.3 、 400.6 eV 的 3 个峰,分别对应吡啶氮、吡咯氮和石墨氮^[22],3 种氮的结构如图 S3 所示^[18]。

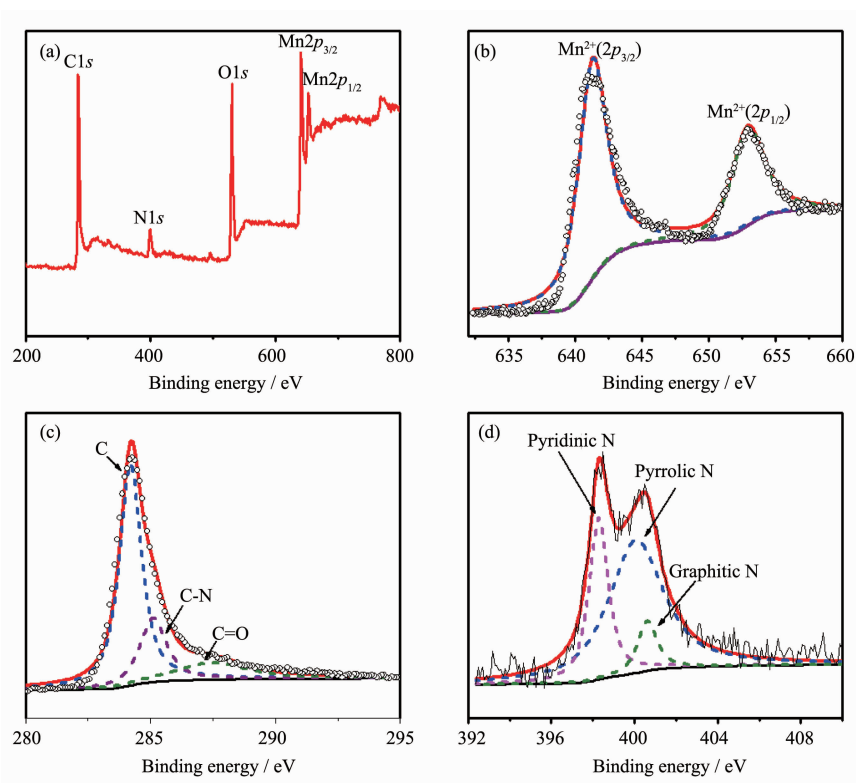


图 6 (a) MnO/CNnws-500 的 XPS 全谱; (b~d) MnO/CNnws-500 的 Mn2p、C1s、N1s 的 XPS 图谱

Fig.6 (a) XPS spectrum of MnO/CNnws-500; (b~d) XPS spectrum of Mn2p, C1s and N1s of MnO/CNnws-500

2.2 复合材料的电化学性能分析

将 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 、 $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ 、 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 、 $\text{MnO}/\text{CNnws-600}$ 及 Mn_2O_3 分别制备成极片,并组装成电池进行电化学循环,测试结果如图 7 所示。可以发现 100 次循环后,材料的比容量保留值为: $\text{MnO}/\text{CNnws-500} > \text{MnO}/\text{CNnws-600} > \text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 。结合材料的形貌及结构分析,推测 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 和 $\text{MnO}/\text{CNnws-600}$ 复合

材料烧结后保留的适当的碳氮有利于提高导电性,且生成的管道结构有利于电荷传输,因此比容量高于含有部分未分解 MF 的 $\text{MnO}_{1.3-1.5}/\text{CNnws-400}$ 复合材料,而由于 MF 为非导电物质,所以 Mn_2O_3 的容量高于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 。为了进一步证实孔道存在有利于电荷传输从而提高材料的比容量,将三聚氰胺泡棉先在 500°C 下处理,再加入硝酸锰水热反应得到混合均匀的复合材料 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CNnws-500}$,与 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 的电化学性能进行比较,结果如图 S4 所示,事实证明先复合再烧结产生的孔道结构对材料的容量提升有帮助。

接下来将材料 $\text{MnO}/\text{CNnws-500}$ 组装为纽扣电池,并在 $0.005 \sim 3\text{ V}$ 之间,电流密度 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下做充放电循环的测试,经过不同循环次数得到的充放电曲线如图 8a 所示。从图中可以看出,在第一次循环时,放电容量为 $961\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充电容量为 $619\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电容量高于 MnO 材料的理论容量;第二次放电和充电容量分别为 658 和 $634\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;在第 10 次循环时仍保留有 $564\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量和 $581\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充电容量;在第 100 次循环时充放电容量衰减至 533 与 $530\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相比第二次

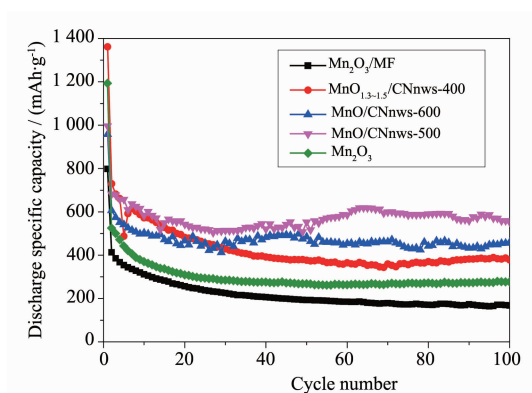


图 7 经过不同处理得到的材料的循环性能的比较

Fig.7 Cycling performance comparison of materials under different treatment condition

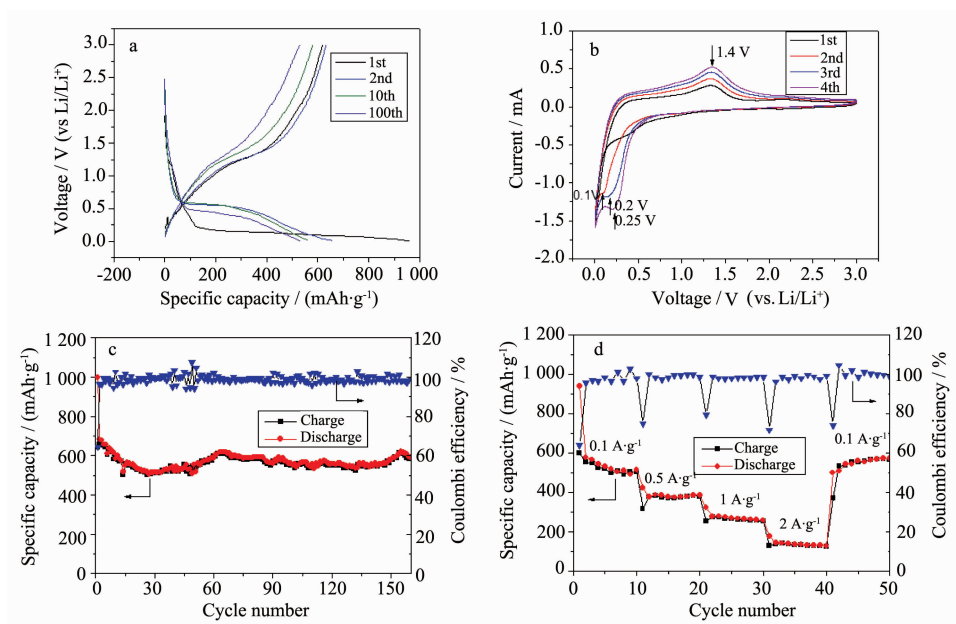


图 8 (a) MnO/CNnws-500 在第 1、2、10、100 次循环的充放电曲线; (b) MnO/CNnws-500 在电压范围 0.005~3 V(vs Li/Li⁺), 扫描速度为 0.5 mV·s⁻¹ 下的循环伏安曲线; (c) MnO/CNnws-500 在电压范围为 0.005~3 V, 电流密度为 100 mA·g⁻¹ 时材料的循环曲线; (d) MnO/CNnws-500 在不同电流密度下的循环曲线

Fig.8 (a) Charge/discharge profiles of MnO/CNnws-500 at 1st, 2nd, 10th, 100th cycle; (b) CV curves of MnO/CNnws-500 in the range of 0.005~3 V (vs Li/Li⁺) at a scan rate of 0.5 mV·s⁻¹; (c) Cycling performance profile of MnO/CNnws-500 materials tested in the range of 0.005~3 V at a current density of 100 mA·g⁻¹; (d) Cycling profile of MnO/CNnws-500 under different current density

表 2 不同 MnO 复合材料的电化学性能比较

Table 2 Comparison among different MnO composites

Materials	Current density / (mA·g ⁻¹)	Cycle Number	Capacity / (mA·g ⁻¹)
MnO/C core-shell rods ^[23]	200	40	600
MnO@C nanoplates ^[24]	200	30	563
MnO core@N-C shell ^[25]	100	60	578
MnO and N-C nanocomposites ^[26]	100	50	473
MnO nanoparticles @ N-doped carbon ^[27]	100	100	542
This work(MnO/CNnws-500)	100	160	590

而言, 容量保持率高于 80%。将材料 MnO/CNnws-500 组装为电池, 在电化学工作站上设置电压范围为 0.005~3 V(vs Li/Li⁺), 扫描速率为 0.5 mV·s⁻¹, 并进行循环伏安测试, 测试结果如图 8b 所示。在放电过程中, 前 4 次循环均只有 1 个还原峰位于 0.2 V 附近, 这个峰主要是 Mn²⁺还原为 Mn⁰ 的峰, 而充电过程中位于 1.4 V 左右的峰则为 Mn⁰ 向 Mn²⁺转化的氧化峰^[17]。在电压范围 0.005~3 V 间, 电流密度为 100 mA·g⁻¹ 时进行循环性能的测试, 测试结果如下图 8c 所示。在首次循环中, 放电容量为 997 mAh·g⁻¹, 充电容量为 642 mAh·g⁻¹。第二次循环后, 放充电

容量分别为 683 和 658 mAh·g⁻¹, 接下来的近 30 次循环中都有下降的趋势, 这可能是由于部分 MnO 未及时参与转化反应或是表面逐渐形成的 SEI(固体电解质中间相)阻碍锰的转化反应导致的。30 次循环后容量呈缓慢上升的趋势, 并最终稳定在 600 mAh·g⁻¹ 左右, 可能源于吸附在活性物质表面的电解质发生降解产生的赝电容的贡献^[28], 到 160 次循环时, 还保留有 590 和 587 mAh·g⁻¹ 的放电容量和充电容量, 放电比容量相当于 MnO 材料理论容量的 78%。结果证明 MnO/CNnws-500 复合材料的循环稳定性是比较好的。另一方面, 除第一次的库伦效率较低为

64%以外, 其余库伦效率大部分都在 100%左右, 证明 MnO/CNws-500 材料具有比较稳定的库伦效率。不同电流密度下的倍率性能测试结果如图 8d 所示, 在 0.1、0.5、1、2 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的平均放电比容量分别为 570、385、273、140 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 当回到 0.1 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的时候, 容量又反弹到 549 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 证明复合材料具有较好的倍率性能。

接下来, 将我们的工作和已发表的工作进行了对比, 结果如表 2 所示。综合表中的数据得到的结论是: 无论是循环次数还是比容量, MnO/CNws-500 复合材料的电化学性能都有不同程度的提升。

为了进一步了解 MF 高温处理后的碳氮网络结构的引入对氧化亚锰电极发生转换反应的阻抗影响, 将材料 MnO/CNws-500 和水热生成的 Mn_2O_3 材料组装成为电池, 并在不同循环次数后测试电化学阻抗谱, 测试结果如图 9(a,b) 所示。从图中可以看到, 所有曲线中均包含半圆和直线两部分。一般来说, 中

高频区域的半圆弧分别对应着电荷转移阻抗(R_{ct})和界面阻抗(R_f), 而低频区域的直线则和锂离子在活性材料的扩散过程(Z_w)有关。从图 9a 可以看出, 经过一定循环次数的 Mn_2O_3 相比未循环阻抗较小, 这说明循环后电荷转移阻抗和界面阻抗有所减小。同样的在图 9b 中 MnO/CNws-500 材料也是遵循循环次数增多, 阻抗变小的规律, 这是因为电解质的逐渐浸润使得锂离子传输阻力减小。比较图 9a 和图 9b, 可以看到在同样的循环次数下, MnO/CNws-500 具有更小的半圆值, 远小于 Mn_2O_3 的阻抗值。将市售 MnO 材料组装为电池测其阻抗曲线并与 MnO/CNws-500 进行对比, 结果如图 S5 所示, 首次循环后阻抗值后者更小。这是因为 MnO/CNws-500 相比较 Mn_2O_3 和 MnO 而言, 具有电荷转移的孔道结构, 更有利于 Li^+ 的传输, 因此具有更高的比容量和更好的循环性能。

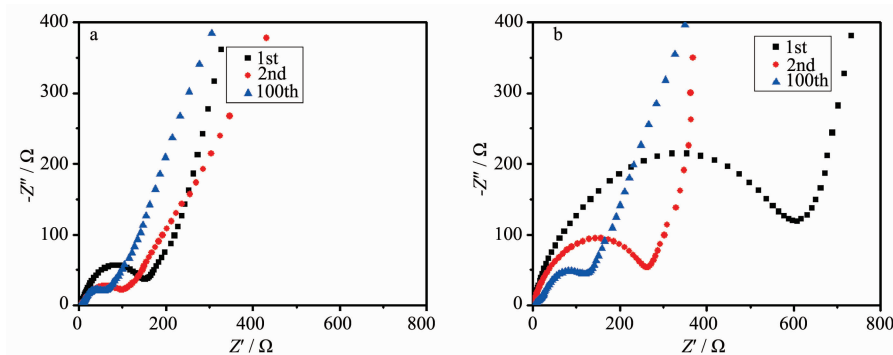


图 9 MnO/CNws-500 (a) 和 Mn_2O_3 (b) 在不同循环次数后的阻抗曲线

Fig.9 ESI curves of MnO/CNws-500 (a) and Mn_2O_3 (b) after different cycles

3 结 论

本文采用先水热再高温处理的简单方法制备了锰氧化物复合碳氮三维网络结构的材料, 并选用 XRD、XPS 和 SEM 等表征手段对材料的组成、结构及形貌进行了分析, 将得到的复合材料作为负极组装为电池进行了电化学性能测试。测试的结果显示, 将 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MF}$ 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行处理得到的 MnO/CNws-500 具有最优良的电化学循环性能和最高的容量, 160 次循环后还保留有 590 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量, 相比 MnO 的理论容量而言, 达到 78% 的容量保持能力。这种高的比容量及良好的循环能力可能源于三聚氰胺分解后残留的碳氮具有良好的导电性, 且在高温下处理后, 形成了更多有利于电荷传输的孔道, 因此提高了复合材料作为锂电负极的电化学

性能。这种将锰氧化物和三聚氰胺泡棉通过水热复合再烧结即得到目标材料的简单方法, 可以应用到其他过渡金属氧化物的改性上, 以提高其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**, **407**: 496-499
- [2] Wang B, Chen J S, Wu H B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:17146-17148
- [3] Cheng F, Liang J, Tao Z, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**:1695-1715
- [4] Gao J, Lowe M A, Abruna H D, et al. *Chem. Mater.*,

- 2011,23**:3223-3227
- [5] Jiang H, Hu Y J, Guo S J, et al. *ACS Nano*, **2014,8**:6038-6046
- [6] Guo S M, Lu G X, Qiu S, et al. *Nano Energy*, **2014,9**:41-49
- [7] Reddy M V, Rao G V S, Chowdari B V R. *Chem. Rev.*, **2013,113**:5364-5457
- [8] Jiao F, Bruce P G. *Adv. Mater.*, **2007,19**:657-660
- [9] Xia Y, Xiao Z, Dou X, et al. *ACS Nano*, **2013,7**:7083-7092
- [10] LIU Mei-Pin(刘美玘), HU Yu-Xiang(胡宇翔), DU Hong-Bin(杜红宾). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015,31**(12):2425-2431
- [11] LIU Xiao-Feng(刘晓峰), MI Chang-Huan(米常焕), ZHANG Wen-Qing(张文庆). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014,30**(2):242-250
- [12] Luo W, Hu X L, Sun Y M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013,6**:1997-2003
- [13] JI Wen-Xu(纪文旭), WU Di(吴迪), YANG Rong(杨蓉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015,31**(4):659-665
- [14] Ji W X, Shen R, Yang R, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014,2**:699-704
- [15] Lu G X, Qiu S, Lv H L, et al. *Electrochim. Acta*, **2014,146**:249-256
- [16] Liu Y P, Huang K, Luo H, et al. *RSC Adv.*, **2014,4**:17653-17659
- [17] Li Y M, Wang Z G, Lü X J. *J. Mater. Chem. A*, **2014,2**:15473-15479
- [18] CHEN Xu(陈旭), HE Da-Ping(何大平), MU Shi-Chun(木士春). *Prog. Chem.*(化学进展), **2013,25**(8):1292-1301
- [19] Liu M M, He S J, Chen W. *Nanoscale*, **2014,6**:11769-11776
- [20] Choi S, Jung D S, Choi J W. *Nano Lett.*, **2014,14**:7120-7125
- [21] Strohmeyer B R, Hercules D M. *J. Phys. Chem.*, **1984,88**:4922-4929
- [22] Aoki A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1976,15**:305-311
- [23] Sun B, Chen Z X, Kim H S, et al. *J. Power Sources*, **2011,196**:3346-3349
- [24] Zhang X, Xing Z, Wang L L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012,22**:17864-17869
- [25] Liu H, Li Z H, Liang Y R, et al. *Carbon*, **2015,84**:419-425
- [26] Qiu S, Wang X Z, Lu G X, et al. *Mater. Lett.*, **2014,136**:289-291
- [27] Lu G X, Qiu S, Lü H L, et al. *Electrochim. Acta*, **2014,146**:249-256
- [28] Wu D, Yang R, Sun Q X, et al. *Electrochim. Acta*, **2016,211**:832-841