

高性能锂离子电池负极材料—氧化锰/石墨烯复合材料的合成

苗小飞¹⁾, 刘永川¹⁾, 张祥昕¹⁾, 陈素晶¹⁾, 陈远强¹⁾, 张易宁^{1) 2)} ✉

1) 中国科学院光电材料化学与物理重点实验室, 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002 2) 中国科学院大学, 北京 100049

✉通信作者, E-mail: ynzhang@fjirsm.ac.cn

摘要 通过冻干-煅烧合成了一氧化锰/石墨烯(MnO/rGO)复合材料,并将其用作锂离子电池负极材料。在500 mA·g⁻¹的电流密度下,MnO/rGO复合材料表现出高达830 mAh·g⁻¹的可逆容量,且在充放电循环160圈后,其可逆容量依然高达805 mAh·g⁻¹。倍率测试结果显示,循环225圈后,在2.0 A·g⁻¹的电流密度下,其可逆容量高达412 mAh·g⁻¹。复合材料中的石墨烯在提高材料导电性的同时有效地缓解了一氧化锰充放电过程中的体积膨胀。通过对比容量-电压的微分分析,发现复合材料超出一氧化锰理论容量的部分是由形成了更高价态的锰引起的。MnO/rGO复合材料比纯一氧化锰(p-MnO)更容易出现高价态的锰,可能是因为rGO上残留的氧为电极反应提供了额外所需的氧源。该一氧化锰/石墨烯复合材料因其简单绿色的合成过程及优异的电化学性质,有望在未来的锂电负极中得到广泛的实际应用。

关键词 一氧化锰; 石墨烯; 锂离子电池; 负极材料

分类号 TM912.9

Synthesis of MnO/reduced graphene oxide composites as high performance anode materials for Li-ion batteries

MIAO Xiao-fei¹⁾, LIU Yong-chuan¹⁾, ZHANG Xiang-xin¹⁾, CHEN Su-jing¹⁾, CHEN Yuan-qiang¹⁾, ZHANG Yi-ning^{1) 2)} ✉

1) Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

2) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

✉Corresponding author, E-mail: ynzhang@fjirsm.ac.cn

ABSTRACT MnO/reduced graphene oxide (MnO/rGO) composites synthesized through freeze-drying following annealing were used as anode materials for lithium ion batteries. At 500 mA·g⁻¹, the MnO/rGO composite exhibits a reversible capacity as high as 830 mAh·g⁻¹ and the specific capacitance remains at 805 mAh·g⁻¹ after 160 discharge/charge cycles, demonstrating excellent cycling stability. It also shows good rate capacities and delivers a specific capacity of 412 mAh·g⁻¹ at 2.0 A·g⁻¹ after 225 cycles at different rates. The rGO increases the electrical conductivity and provides space to accommodate the volume expansion of MnO during charge/discharge. The extra capacity, over the theoretical value of MnO, is attributed to the formation of higher oxidation state manganese according to the charge-voltage derivative analysis of the galvanostatic charge-discharge curves. A higher tendency to further oxidize Mn(II) in the MnO/rGO composite maybe result in the extra oxygen source provided by rGO during the electrode reaction. The simple and green synthetic protocol and the excellent electrochemical performance demonstrate the great potential of the MnO/rGO composite anode in large scale production and applications.

KEY WORDS manganese monoxide; graphene; lithium ion batteries; anode materials

收稿日期: 2016-05-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51602310); 福建省科学技术资助项目(2014H2008); 福建省重点引导性资助项目(2015H0052, 2016H0047)

智能手机的应用完全改变了我们的生活、工作和日常交流,给我们带来了前所未有的方便。然而,几乎每一个使用者都会遇到给手机一天一充电的困扰。锂离子电池作为储能器件,使智能手机的发展成为现实,但是现在却成为智能手机进一步发展的瓶颈。除了智能手机,其他一些移动电子设备的发展目前也普遍受到储电器件容量、安全性、造价等方面的限制。例如,智能手机电池伤人事件屡见不鲜,同时,行程大于 500 km 的纯电动汽车依然是很多人无法负担的。因此,提高电池能量密度和安全性的同时降低材料造价依然是目前锂离子电池关注的焦点。

最近的研究表明,锂离子电池的下一代突破有可能是在负极材料方面^[1]。石墨作为最常用的锂离子电池负极材料,只有 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量,而且在快速充放电下产生的锂枝晶给电池带来了不可忽视的安全问题。最近,很多工作都集中在研究金属氧化物作为锂离子电池负极材料方面^[2]。其中一氧化锰来源丰富、环境友好而且具有高达 $756 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量^[3-4],相对于 Li^+/Li 只有 1.032 V 的电动势^[5]和小于 0.8 V 的滞后电压^[6]。因此,一氧化锰作为负极材料备受关注。然而,一氧化锰不良的导电性和充放电过程中的体积膨胀都直接影响到了材料的倍率性能和循环稳定性,这些都制约着一氧化锰进一步的实际应用^[2,7]。

为了能够使一氧化锰材料进入实际应用,各种各样的一氧化锰/碳复合材料,如:一氧化锰/介孔碳、一氧化锰/石墨烯和一氧化锰/碳纳米管等,都已经被合成出来,而且表现出了较好的电化学性能^[8-13]。石墨烯作为一种二维碳材料,具有良好的导电性、热稳定性、高的机械强度和化学稳定性^[8,14-17]。在一氧化锰/石墨烯复合材料中,石墨烯在提高材料整体导电性的同时,也给一氧化锰提供了足够的空间以缓解其体积膨胀^[18-20]。和纯的一氧化锰相比,一氧化锰/石墨烯复合材料一般都表现出较高的容量和良好的循环稳定性。

然而,在大多数已报道的一氧化锰/石墨烯复合材料的制备过程中,会用到高毒性的水合肼作为氧化石墨烯的还原剂^[20-22],或者合成过程中会产生一些不必要的副产物,产品需要进一步的离心、过滤纯化等^[12,23]。而且,在一些报道中,一氧化锰/石墨烯复合材料中石墨烯的质量分数高达 30%^[12,24-25],由于石墨烯目前价格相对较高,这不可避免的会增加材料的生产成本。因此,开发一种简单、环保的方法来合成低石墨烯含量并具有优异电化学的一氧化锰/石墨烯复合材料是一氧化锰电极材料实际应用中迫切需要的。

本文中,介绍了一种简单环保的方式来合成具有

优异电化学性质和良好循环稳定性的一氧化锰/石墨烯复合材料。通过溶液法合成草酸锰/氧化石墨烯悬浊液,无需纯化直接冻干,然后在 N_2 气氛下煅烧得到一氧化锰/石墨烯复合材料。复合材料中石墨烯质量分数只有 11.3%,其中石墨烯片层像糖衣一样包裹在糖葫芦状的一氧化锰表面。与用相似方法合成的纯一氧化锰相比,复合材料也呈现出了完全不同的形貌。而且,合成的一氧化锰/石墨烯复合材料也表现出了较高的可逆容量和优异的循环稳定性。在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, MnO/rGO 复合材料表现出高达 $830 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,而且循环 160 圈后可逆容量依然高达 $805 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,倍率测试结果显示,在循环 225 圈后,复合材料在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下可逆容量高达 $412 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过对比容量-电压的微分分析,可以看到复合材料超出一氧化锰理论容量的部分是由于形成了更高价态的锰引起的。 MnO/rGO 复合材料比 p-MnO 更易形成高价态的锰,这可能是因为在石墨烯上残留的含氧基团为电极反应提供了额外所需的氧源。

1 实验

1.1 MnO/rGO 复合材料的合成

氧化石墨烯是通过氧化剥离石墨粉(阿拉丁,8000目)制备而来的,合成方法参照文献报道的 Hummer 法^[26]。合成过程一律使用去离子水。首先,配置 100 mL 质量浓度 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氧化石墨烯溶液,超声分散 1 h 待用。然后配置 50 mL $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸锰(国药,分析纯)溶液和 50 mL $0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸(国药,分析纯)溶液。将配置好的乙酸锰溶液加入到分散好的氧化石墨烯溶液中,氧化石墨烯溶液胶体的稳定态被打破,溶液发生聚沉,将聚沉的溶液置于超声分散器中得到均匀的分散液。取出分散液置于搅拌器上,剧烈搅拌,将配置好的草酸溶液快速加入到上述分散液中,反应 4~5 min,迅速用液氮将反应混合液冷冻,紧接着放入冷冻干燥器中干燥得到草酸锰/氧化石墨烯($\text{MnC}_2\text{O}_4/\text{GO}$)前驱体。最后将得到的干燥前驱体置于氮气气氛保护下的管式炉内 800°C 煅烧 1 h,最终得到 MnO/rGO 复合材料。

1.2 p-MnO 的合成

首先配制 100 mL $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸(国药,分析纯)溶液和 100 mL $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸锰(国药,分析纯)溶液。然后,将乙酸锰溶液置于剧烈搅拌状态下,紧接着将草酸溶液快速倒入搅拌状态下的乙酸锰溶液中。搅拌 4~5 min 后迅速抽滤得到白色粉末草酸锰(MnC_2O_4)。将白色粉末置于冷冻干燥器中去除多余的水分。最后将得到的干燥白色粉末置于 N_2 气氛下的管式炉中 800°C 煅烧 1 h,得到浅绿色粉末,即 p-MnO

粉末.

1.3 材料表征方法

X 射线粉末衍射 (XRD) 数据是在配备有 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线的 Miniflex600 衍射仪上收集的. 样品的扫描电镜图片 (SEM) 是通过 SU-8010 型场发射扫描电镜收集的. 高分辨透射电镜照片 (HRTEM) 和电子选区衍射 (SAED) 花样是在 Tecnai F20 型透射电镜上采集的. X 射线光电子能谱 (XPS) 是在 Thermo Fisher ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪上测试的. 同步热重分析 (TGA) 是在 NETZCH STA449C 型热重分析仪上进行的. 空气气氛下升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.4 电化学测试

样品的电化学性能是利用 CR2025 型半电池进行表征的. 半电池组装按以下步骤进行. 把活性物质、导电剂、聚偏氟乙烯 (预先配制聚偏氟乙烯质量分数 10% 的氮-甲基吡咯烷酮溶液) 按质量比 8:1:1 称量好放入球磨罐中, 加入适量的氮甲基吡咯烷酮, 然后用高能球磨机球磨 2 h 配制成均匀的浆料. 接着将浆料涂敷在裁剪好的圆形铜箔 ($\phi = 1.6\text{ cm}$) 上, 然后置于 80°C 恒温箱内烘干 2 h, 待浆料均匀成膜后, 将恒温箱温度调至 120°C 并抽真空烘干 12 h 得到最终的电极片. 根据称量涂覆前后电极片的质量, 得出每片电极片上含有活性物质的质量大约为 2.5 mg. 然后将制备好的电极片、预先裁剪好的聚丙烯隔膜 (celgard 2325) 和 2025 型纽扣电池配件 (电池壳、弹片、垫片) 放入充满氩气的手套箱内. 在手套箱内把正极外壳/电极/聚丙

烯隔膜/锂片/垫片/弹片由下至上依次放好, 然后加入预先放入手套箱内的六氟磷酸锂电解液, 扣上负极外壳后用封口机压合密封. 最后将制成的电池转移出手套箱, 并用酒精擦去电池外表多余的电解液, 静置 12 h 待测. 恒流充放电测试 (GCD) 是在新威电池测试系统上进行的. 测试电压范围为 $0.01 \sim 3.00\text{ V}$. 循环伏安 (CV) 测试和交流阻抗 (EIS) 测试是在辰华 CHI660 型电化学工作站上进行的. 循环伏安扫速为 $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 交流阻抗频率范围为 $0.1\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$, 扰动信号振幅为 10 mV .

2 结果和讨论

2.1 材料物理表征

图 1 分别给出了前驱体和最终样品的 X 射线粉末衍射图谱. 从煅烧前后的图谱变化可以看出, 前驱体在煅烧过程中已经完全分解. 从图 1(a) 中可以看出, $\text{MnC}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 图谱中 2θ 为 11° 附近有一个微弱衍射峰, 而在纯 MnC_2O_4 的图谱中观察不到这个峰. 该微弱的衍射峰证实了氧化石墨烯的存在. 从图 1(b) 中可以清楚地看出, 经过煅烧得到的两个样品 MnO/rGO 和 p-MnO , 所含 MnO 都为立方相 MnO (JCPDS NO. 75-1090). 但是两个样品相应的特征峰强度有所不同, 说明氧化石墨烯的加入改变了 MnC_2O_4 或 MnO 的结晶环境. 最后, 在 MnO/rGO 复合材料的谱图上, 11° 附近并没观察到任何衍射峰, 说明煅烧后氧化石墨烯已经被热还原为石墨烯^[27].

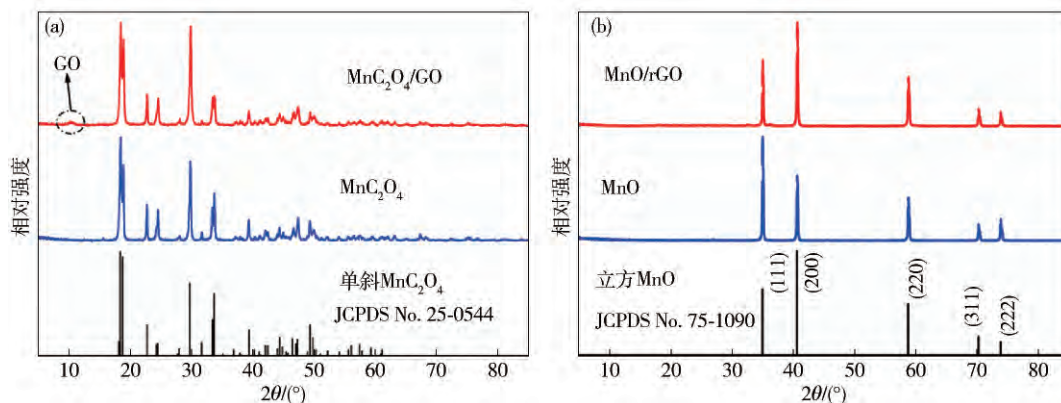


图 1 分别为前驱体 (a) 和最终样品 (b) 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of precursors (a) and samples (b)

如图 2 所示, 通过扫描电镜分别得到了 (a) MnC_2O_4 、(b) $\text{MnC}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 、(c) MnO 、(d~f) MnO/rGO 的电镜照片. 从图中可以清楚地看到, (c) MnO 的前驱体 (b) MnC_2O_4 煅烧前呈现出八面体的形状, 煅烧后得到的 (c) MnO 形状基本保持了前驱体的形状. 同时还可以看出, 八面体的 MnO 颗粒是由 $500\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 大小的一次粒子组成的 $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 大小的二次粒子. 另一方面, 从图 2(b) 可以看出, 在合成过程中加入氧化石墨

烯得到 MnO/rGO 的前驱体 $\text{MnC}_2\text{O}_4/\text{GO}$, 呈堆叠的条状. 氧化石墨烯片层则包裹在条状 MnC_2O_4 的外侧. 经过煅烧之后得到 MnO/rGO , 形貌发生了比较明显的变化: 从图 2(d) 中可以观察到很多糖葫芦状的 MnO 链. 从局部放大的图片 (e) 中可以看出, 糖葫芦状的 MnO 外紧紧裹着一层薄薄的石墨烯层. 局部放大的图 (f) 也说明部分小于 300 nm 的 MnO 颗粒是以嵌在石墨烯片层上的方式存在的. 对比图 (c)、(d) 可以看出, 氧

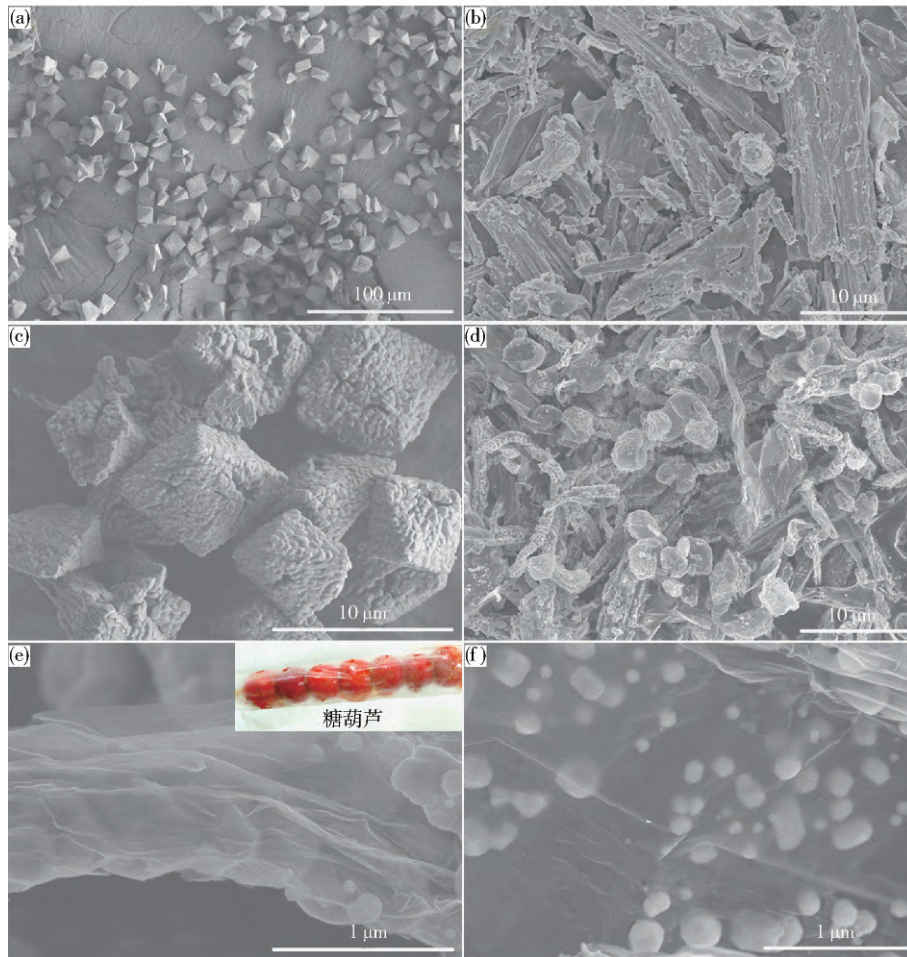


图 2 MnC₂O₄ (a)、MnC₂O₄/GO (b)、MnO (c) 和 MnO/rGO (d ~ f) 的扫描电镜图

Fig. 2 Typically SEM images of MnC₂O₄ (a) , MnC₂O₄/GO (b) , MnO (c) and MnO/rGO (d ~ f)

化石石墨烯的加入对最终 MnO 的形貌产生了巨大影响.

基于 X 射线粉末衍射和扫描电子显微镜的数据 , 两种样品的合成过程大致按照以下所述发生. 对于纯 MnO 的合成 , 溶液中不存在氧化石墨烯片层 , Mn²⁺ 遇到 C₂O₄²⁻ 时在短时间内快速结晶成核 , 抽滤后 , 晶核生长停止 , 最终得到了小于 10 μm 的八面体 MnC₂O₄ 颗粒 , 煅烧后并保留原有的形状得到 MnO 颗粒. 然而 , 当加入氧化石墨烯后 , 氧化石墨烯会吸附 Mn²⁺ 并提供更多的成核位点 , 同时氧化石墨烯会阻碍晶核的自由

移动 , 迫使结晶形成条状. 当用液氮急速冷冻时 , 反应终止 , 冷冻干燥后得到 MnC₂O₄/rGO , 再通过煅烧得到最终的 MnO/rGO. 合成过程中用到的试剂不会污染环境而且都会在煅烧过程中完全分解. 合成过程示意图如图 3 所示.

为了进一步了解 MnO/rGO 复合材料的形貌特征 , 对 MnO/rGO 做了透射电镜观测如图 4 所示 , 给出了 MnO/rGO 样品的透射电镜照片、MnO 晶体的高分辨相和 MnO/rGO 样品的电子选区衍射花样. 图 4 (a) 为

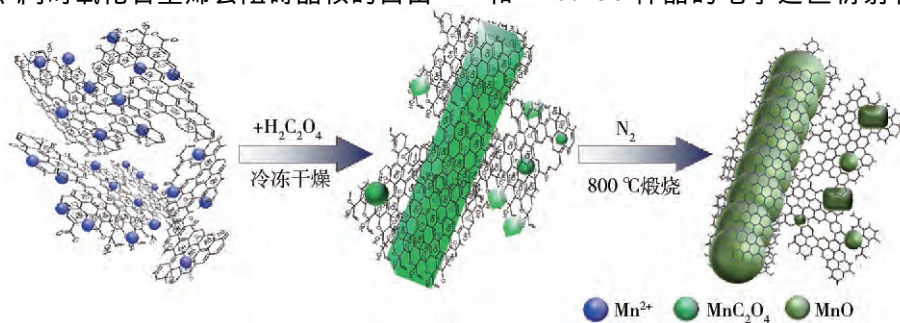


图 3 MnO/rGO 的合成过程示意图

Fig. 3 Schematic illustration of formation process of the MnO/rGO composite

MnO/rGO 样品的透射电镜图,可以看出部分 MnO 呈现糖葫芦状,并被还原氧化石墨烯包裹起来,而部分 MnO 呈现颗粒状,散落嵌在还原氧化石墨烯片层上.这和扫描电镜表征观察到的现象是一致的.图 4 (b) 是 MnO 晶体的高分辨相透射电镜,可以看出颗粒

的晶格间距为 0.257 nm,对应着一氧化锰的(111)晶面.图 4 (c) 是 MnO/rGO 样品的电子选区衍射花样,半圆标注线上的明亮散点说明多晶一氧化锰的存在,1/4 半圆标注线占据的两个明亮的连续衍射环证明了还原氧化石墨烯的存在^[28].

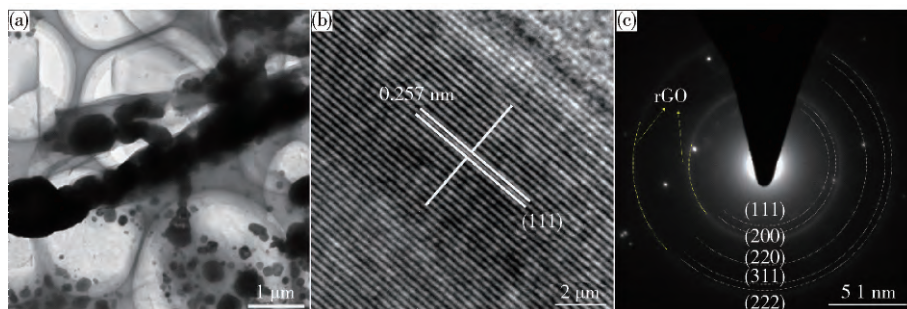


图 4 MnO/rGO 的透射电镜 (a)、MnO 晶体的高分辨相 (b) 和 MnO/rGO 的电子选区衍射花样 (c)

Fig. 4 TEM image of the MnO/rGO (a), HRTEM image of the MnO (b) and SAED pattern of the MnO/rGO (c)

为了确定 MnO/rGO 复合材料中各种元素的存在方式,对 MnO/rGO 复合材料进行了 X 射线光电子能谱表征.测试结果如图 5 所示.图 5 (a) 给出了 X 射线光电子能谱测试的全谱结果,比较标准 X 射线能谱手册可以看出,测试样品主要含有碳 (C 1s: 284.7 eV)、氧 (O 1s: 531.8 eV)、锰 (Mn 2p: 641.1 和 653.2 eV)^[29] 3 种元素.图 5 (b) 给出的是 Mn 2p 的精细能谱,从图中可以看出 Mn 2p 的两个自旋分裂引起的特征峰 Mn 2p_{1/2}: 653.2 eV 和 Mn 2p_{3/2}: 641.1 eV,自旋分裂能级相差 12.1 eV 证明了 +2 价锰的存在^[30].此外,图 (c) 给出了 Mn 3s 的特征信号峰进一步证实了锰

是以一氧化锰的形式存在的.图 5 (d) 给出了 C 1s 的光电子能谱特征峰,经过分峰对比标准 X 射线光电子能谱手册可以得到 3 个峰 (284.8、285.8 和 287.3 eV),分别对应着 C—C、C—O 和 O—C=O^[31].从特征峰的强度可以看出,氧化石墨烯经过热还原已经除去了一大部分的含氧官能团.尽管如此,从图 5 (d) 的内含图给出的 O 1s 能谱图可以看出,石墨烯上依然有一定的含氧基团^[32].

MnC₂O₄/GO 前驱体在氮气气氛下经过 800 °C 煅烧后,转化为 MnO/rGO,其锰含量由于氧化石墨烯的存在而无法准确计算,因此必须通过热重分析测定

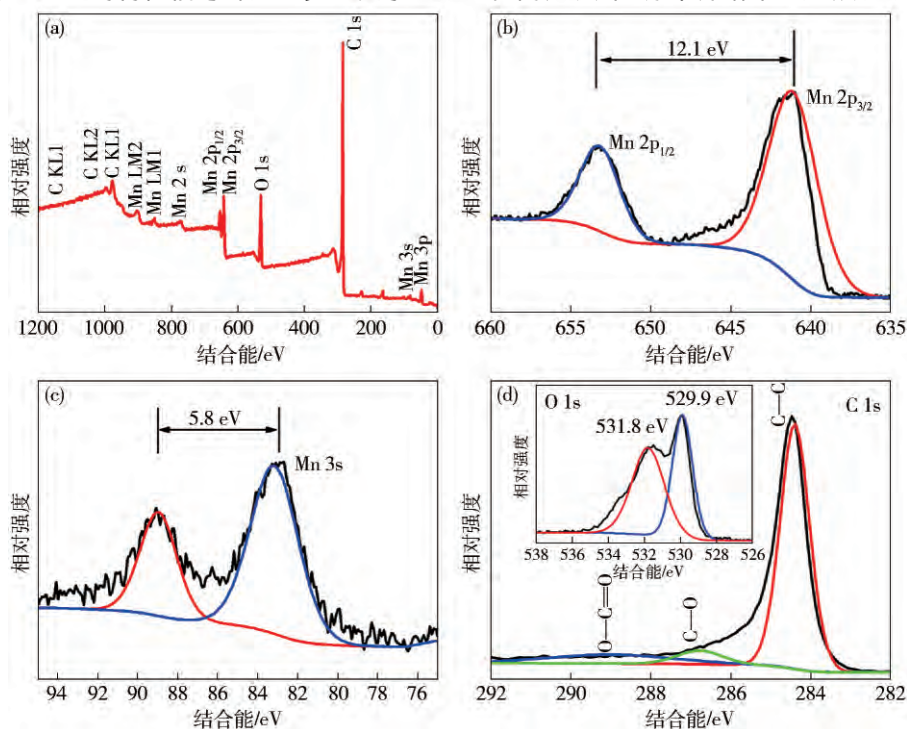


图 5 MnO/rGO (a)、Mn 2p (b)、Mn 3s (c) 及 C 1s 和 O 1s (d) 的高分辨 X 射线光电子能谱

Fig. 5 XPS survey spectrum of the MnO/rGO composite (a), Mn 2p (b), Mn 3s (c), C 1s and O 1s (d)

MnO/rGO 中各组分的含量. MnO/rGO 的同步热重分析曲线如图 6 (a) 示. 结果显示 MnO/rGO 的质量在 320 ~ 530 °C 之间不降反增, 这对应着样品中 MnO 变成 Mn₂O₃ 的过程. 当温度达到 600 °C 时, 样品质量开始出现急剧的下降, 这对应石墨烯的燃烧分解. 当温度达到 744 °C 时, 样品质量趋于平稳, 标志着石墨烯的完全

分解. 热重分析后的样品经 X 射线粉末衍射测定, 结果表明煅烧后只剩下由 MnO 氧化得到的 Mn₂O₃. 由于 800 °C 时 Mn₂O₃ 为初始质量的 98.69%, 通过计算得到一氧化锰的质量分数为 88.7%, 相应的石墨烯质量分数为 11.3%.

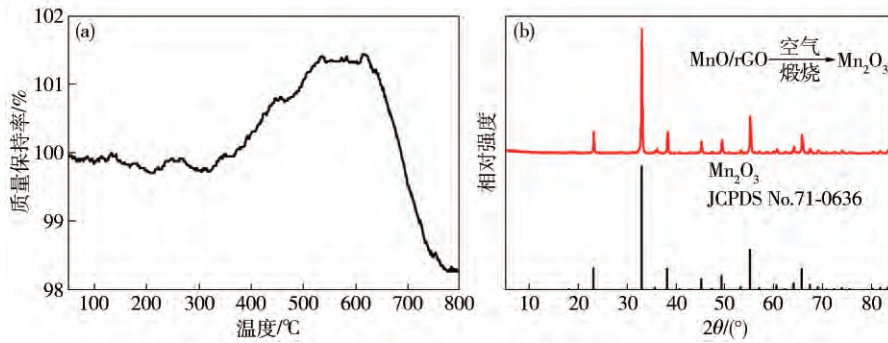


图 6 MnO/rGO 复合材料的同步热重曲线 (a) (TGA) 及空气中 800 °C 段烧后的 X 射线粉末衍射花样 (b)

Fig. 6 TGA curve (a) of MnO/rGO composite and XRD pattern (b) of the product of MnO/rGO composite after annealing at 800 °C in air

2.2 材料电化学性能

图 7 分别给出了 p-MnO 和 MnO/rGO 样品在 0.01 ~ 3.0 V 范围内、0.5 mV · s⁻¹ 扫速下前 4 圈的循环伏安曲线. 在第一圈扫描中, p-MnO 和 MnO/rGO 分别在 0.79 V 和 0.76 V 有一个还原峰, 对应着电解质的不可逆还原及固态电解质界面层的形成. 这两个峰在随后

的扫描中都未出现. 同时, 这两种样品第一圈的扫描曲线中还分别存在着另一个还原峰: p-MnO 的在 0.23 V, MnO/rGO 的在 0.13 V. 它们都是由多晶一氧化锰发生电极反应生成单质锰和多孔 Li₂O 引起的, 其对应的反应方程式如下式所示,

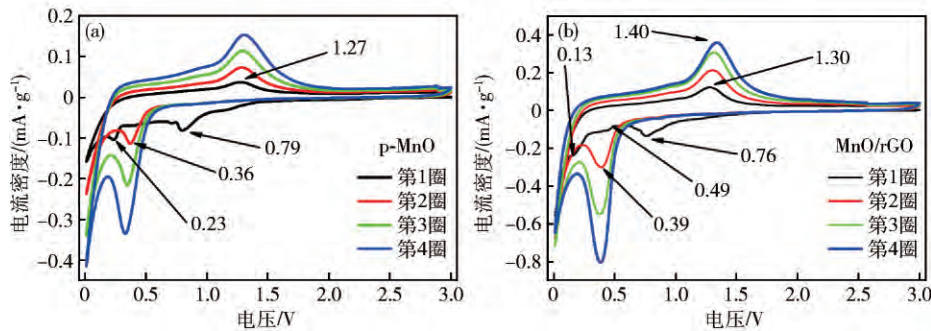
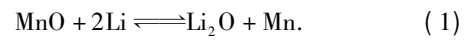


图 7 p-MnO (a) 和 MnO/rGO (b) 样品前四圈的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of p-MnO (a) and MnO/rGO composite (b) for the first four consecutive CV sweeps

从第二圈的扫描曲线上发现, 两个样品第一圈中 0.2 V 附近的峰都发生了移动, p-MnO 的峰移动到了 0.36 V, MnO/rGO 复合材料的峰移动到了 0.39 V, 这种现象意味着材料经第一圈插锂反应后材料微观结构发生了变化并导致反应能垒降低^[33]. 同时, 两种样品的所有氧化峰都出现在 1.27 V 附近, 这是由于脱锂反应生成 MnO 引起的^[34]. 两种样品中相应氧化还原峰的位置都十分接近, 这说明两种材料活性物质都是一氧化锰, 而 MnO/rGO 复合材料中所含的石墨烯并未对一氧化锰的电化学性能起到任何影响.

为了比较两种材料的电化学性质, 将组装的半电池在 0.01 ~ 3.0 V 电压范围内、500 mA · g⁻¹ 的电流密度

下进行恒流充放电测试, 所得结果如图 8 (a) 所示. 从图中可以看出, p-MnO 和 MnO/rGO 复合材料的初始容量分别为 1361 mAh · g⁻¹ 和 975 mAh · g⁻¹, 对应的初始库伦效率分别为 61% 和 60%. 然而, MnO/rGO 复合材料从第 2 圈到第 80 圈循环过程中, 材料的可逆容量持续上升, 并在第 55 圈循环时放电容量达到了一氧化锰的理论容量 (756 mAh · g⁻¹). 从 80 ~ 160 圈的循环过程中, 材料的可逆容量一直维持在 800 ~ 830 mAh · g⁻¹ 范围内. 另一方面, p-MnO 的容量在前 50 圈就出现了比较严重的下降, 接着在循环至第 107 圈的过程中容量有所回升, 但是之后容量再次持续下降. p-MnO 容量的衰减可能是因为恒流充放过程中一氧

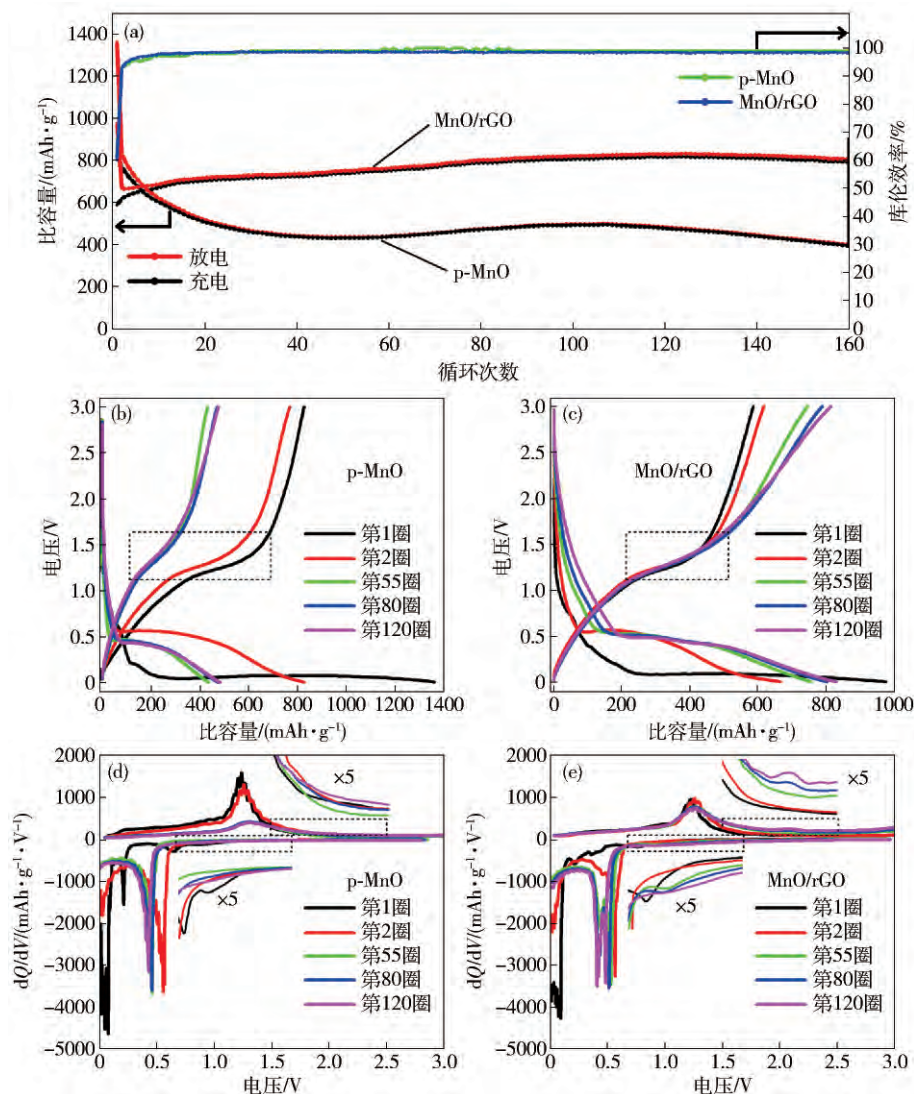


图8 在0.01~3.0 V范围内 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下p-MnO//Li和MnO/rGO//Li纽扣型电池的循环稳定性测试。(a)两种材料的恒流充放电循环及库伦效率变化曲线;(b,c)相应的第1、2、55、80和120圈的充放电曲线;(d,e)分别为(b,c)曲线的一次微分曲线

Fig. 8 Cycling stability test of the p-MnO//Li and the MnO/rGO//Li coin cells under $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ between 0.01 and 3.0 V: (a) variation of discharge/charge capacities and coulombic efficiency with cycle number; (b, c) charge and discharge curves of the 1st, 2nd, 55th, 80th, and 120th cycles of p-MnO//Li and MnO/rGO//Li, respectively; (d, e) charge-voltage derivative curves of cycles shown in (b) and (c), respectively

化锰颗粒的体积膨胀导致活性物质从集流体上剥落。相反的, MnO/rGO没有明显的容量衰退。这是因为包裹在一氧化锰外面的石墨烯片层,一方面在充放电过程中起到了缓解一氧化锰体积膨胀的作用,另一方面极大的提高了材料的导电性,这两个方面的因素使得复合材料的容量和循环寿命都得到了极大改善。

为了进一步了解MnO/rGO复合材料和p-MnO的电化学性能,图8(b,c)分别给出了p-MnO和MnO/rGO恒流充放电过程中第1、2、55、80和120圈循环时的充放电曲线。在p-MnO和MnO/rGO的首次放电曲线中,电压在0.75~0.20 V都急剧下降,但是在0.10 V左右两个样品展现了一个很稳定的电压平台。0.75~0.20 V的急剧变化是由于固态电解质界面层的初始过

程引起的;而0.10 V的平台主要体现了两个反应过程:(1)放电过程中 Mn^{2+} 到Mn的还原;(2)初始一氧化锰的大颗粒非晶化破碎后暴露出新的表面,导致新的固态电解质界面层的持续形成。第1部分对应的是可逆容量,第2部分则是不可逆容量,不可逆容量的存在直接决定了首次循环库伦效率的大小^[6, 35]。在后续循环曲线中,以上两个电压特征未再次出现,同时由于 Mn^{2+} 还原动力学的变化,其还原电压平台转移到0.4 V附近。从图8(b)、(c)虚线框中的充电曲线可以看出,p-MnO和MnO/rGO循环稳定性明显不同。从第1圈到第120圈,p-MnO材料充电曲线在1.2 V左右的平台逐渐变短,然而MnO/rGO相应的平台几乎保持不变,同时随着循环次数增加,2.1 V左右出现了另一个微弱的平台。

通过对图 8 (b, c) 图中所示循环的比容量-电压进行微分得到图 8 (d, e). 从 MnO/rGO 第 80 和 120 圈的循环微分曲线中 (纵坐标放大 $\times 5$ 倍) 可以清楚地发现 2.1 V 出现了新的氧化峰, 并且相应的还原峰出现在 0.9 V 附近. 这一新的氧化还原对在 p-MnO 材料中并未被观察到. 该氧化峰意味着 Mn^{2+} 被氧化到了更高的价态^[22,36], 例如 Mn^{3+} ^[37]. 根据前述 X 射线光电子能谱测试结果, 石墨烯片层上依然残存有部分含氧基团. 由于 Mn^{2+} 被氧化到更高价态的过程中, 体系需要额外的氧原子来生成相应的氧化物, 因此可能是石墨烯的存在导致了复合物中 Mn^{2+} 更容易被氧化到高价态, 该反应的详细机理仍然有待深究. 对比 p-MnO 材料, 复合材料容量超出一氧化锰理论容量的部分可能主要来自新出现的氧化还原反应.

图 9 给出了 p-MnO 和 MnO/rGO 两种电极的倍率测试曲线. 如图所示, p-MnO 材料的可逆容量首先表现出轻微的上升, 然后随着循环急剧下降; 第 150 圈循

环之后, p-MnO 在 $0.2 A \cdot g^{-1}$ 下的容量从第 160 圈时的 $531 mAh \cdot g^{-1}$ 降到 240 圈时的 $477 mAh \cdot g^{-1}$; 在 $2.0 A \cdot g^{-1}$ 下的容量从 150 圈时的 $209 mAh \cdot g^{-1}$ 降到第 225 圈时的 $130 mAh \cdot g^{-1}$. 另一方面, MnO/rGO 电极的可逆容量几乎在所有电流密度下都保持稳定上升: 在 $0.2 A \cdot g^{-1}$ 下的容量, 从第 10 圈时的 $528 mAh \cdot g^{-1}$ 升到第 240 圈时的 $882 mAh \cdot g^{-1}$; 在 $2.0 A \cdot g^{-1}$ 下的容量, 从第 75 圈时的 $337 mAh \cdot g^{-1}$ 升到第 225 圈时的 $412 mAh \cdot g^{-1}$. 更重要的是, 即使在 $2.0 A \cdot g^{-1}$ 高电流充放电过程中, MnO/rGO 的容量在大于石墨理论容量 ($372 mAh \cdot g^{-1}$) 的同时, 几乎是 p-MnO 容量的三倍. MnO/rGO 之所以能展现如此良好的倍率性能, 主要得益于石墨烯有效弥补了一氧化锰充放电时的不足. 值得注意的是, 在小电流充放电循环中, MnO/rGO 容量增加更加明显. 这主要是因为大电流情况下电极的极化比较严重, 阻碍了 Mn^{2+} 向更高价态的转变, 从而导致了不同电流密度下电极的电化学行为不同.

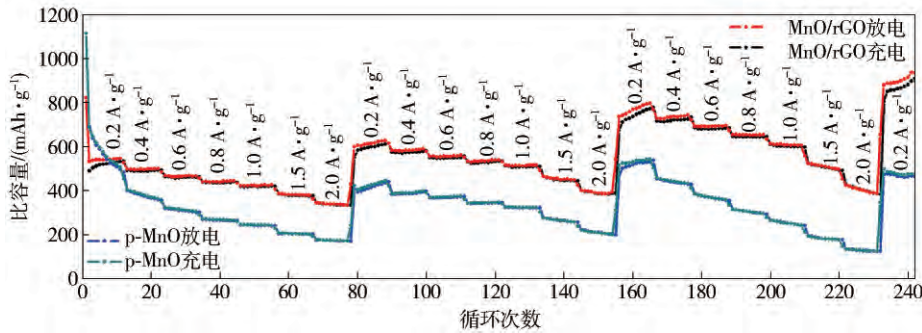


图 9 p-MnO 和 MnO/rGO 材料的倍率性能
Fig. 9 Rate performance of the p-MnO and the MnO/rGO composite

图 10 给出了 p-MnO 和 MnO/rGO 材料电极的电化学交流阻抗谱. 由交流阻抗 Nyquist 图可以看出, 在高频阶段, 两种材料的图谱呈半圆弧状, 这是由器件的电容性阻抗引起的; 在低频阶段, 两个样品的图谱都呈

斜线, 这是器件的扩散阻抗引起的. 由两个半圆弧直径可以看出, MnO/rGO 复合材料的电极等效电阻大约只有 p-MnO 的三分之一. 因此, 和石墨烯复合后, 电极材料的导电率明显提高. 良好的导电性加上石墨烯的空间缓冲作用共同弥补了一氧化锰的两大缺点, 即体积膨胀和导电性差, 使得复合后的材料表现出良好的电化学性能及循环稳定性.

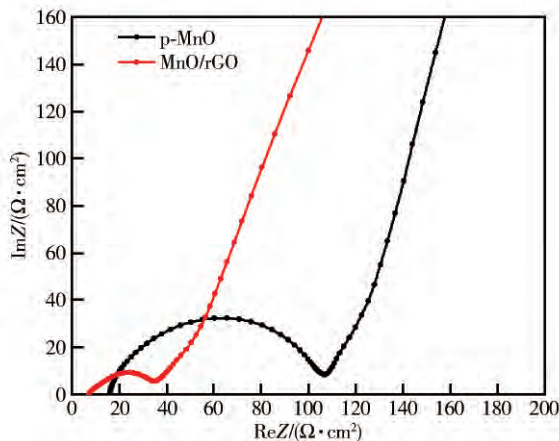


图 10 p-MnO 和 MnO/rGO 材料的 Nyquist 图
Fig. 10 Nyquist plots of the p-MnO and the MnO/rGO composite

3 结论

(1) 通过冷冻干燥-热处理合成了 MnO/rGO 复合材料, 其中二氧化锰多呈现糖葫芦状并被石墨烯片层包裹. 该复合材料石墨烯质量分数仅有 11.3%, 合成过程中没有用到高毒试剂且产物纯净无需提纯.

(2) 石墨烯的引入改变了一氧化锰的形貌, 在提高其导电性的同时有效缓解了其充放电过程中的体积膨胀. 把 MnO/rGO 用作锂离子电池负极材料时, 恒流充放电测试显示, 在 $500 mA \cdot g^{-1}$ 的电流密度下, 其比容量可以达到 $830 mAh \cdot g^{-1}$; 循环 160 圈后, 比容量依然

维持在 $803 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经不同的电流密度下循环 225 圈后, 在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下, 比容量依然可以达到 $412 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 通过对恒流循环中比容量—电压的微分分析发现, 随着循环次数的增加, 在 MnO/rGO 中观察到了新的氧化还原峰, 该氧化还原峰在 p-MnO 中并未出现。新的氧化还原峰的出现使 MnO/rGO 实际容量超过了一氧化锰的理论容量, 石墨烯上残存的含氧基团可能为该氧化还原反应提供了所需的额外氧源。

参 考 文 献

- [1] Everts E C. Lithium batteries: To the limits of lithium. *Nature*, 2015, 526(7575): S93
- [2] Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Metal oxides and oxyalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem Rev*, 2013, 113(7): 5364
- [3] Li H, Balaya P, Maier J. Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(11): A1878
- [4] Yu X Q, He Y, Sun J P, et al. Nanocrystalline MnO thin film anode for lithium ion batteries with low overpotential. *Electrochem Commun*, 2009, 11(4): 791
- [5] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Rationalization of the low-potential reactivity of 3d-metal-based inorganic compounds toward Li. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(9): A1212
- [6] Zhong K F, Xia X, Zhang B, et al. MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195(10): 3300
- [7] Fang X P, Lu X, Guo X W, et al. Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries. *Electrochem Commun*, 2010, 12(11): 1520
- [8] Zang J, Qian H, Wei Z K, et al. Reduced graphene oxide supported MnO nanoparticles with excellent lithium storage performance. *Electrochim Acta*, 2014, 118: 112
- [9] Wang T Y, Peng Z, Wang Y H, et al. MnO nanoparticle@ mesoporous carbon composites grown on conducting substrates featuring high-performance lithium-ion battery, supercapacitor and sensor. *Sci Rep*, 2013, 3: 2693
- [10] Sun X F, Xu Y L, Ding P, et al. The composite rods of MnO and multi-walled carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 244: 690
- [11] Qiu D F, Ma L Y, Zheng M B, et al. MnO nanoparticles anchored on graphene nanosheets via in situ carbothermal reduction as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Mater Lett*, 2012, 84: 9
- [12] Mai Y J, Zhang D, Qiao Y Q, et al. MnO/reduced graphene oxide sheet hybrid as an anode for Li-ion batteries with enhanced lithium storage performance. *J Power Sources*, 2012, 216: 201
- [13] Zhang K J, Han P X, Gu L, et al. Synthesis of nitrogen-doped MnO/graphene nanosheets hybrid material for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(2): 658
- [14] Wu Z S, Zhou G M, Yin L C, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012, 1(1): 107
- [15] Srivastava M, Singh J, Kuila T, et al. Recent advances in graphene and its metal-oxide hybrid nanostructures for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2015, 7: 4820
- [16] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183
- [17] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev*, 2009, 110(1): 132
- [18] Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66
- [19] Yang M, Zhong Y R, Zhou X L, et al. Ultrasmall MnO@ N-rich carbon nanosheets for high-power asymmetric supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12519
- [20] Xu G B, Jiang F, Ren Z A, et al. Polyhedral MnO nanocrystals anchored on reduced graphene oxide as an anode material with superior lithium storage capability. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 10680
- [21] Zou B K, Zhang Y Y, Wang J Y, et al. Hydrothermally enhanced MnO/reduced graphite oxide composite anode materials for high performance lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2015, 167: 25
- [22] Sun Y M, Hu X L, Luo W, et al. Reconstruction of conformal nanoscale MnO on graphene as a high-capacity and long-life anode material for lithium ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(19): 2436
- [23] Zhao G X, Huang X B, Wang X K, et al. Synthesis and lithium-storage properties of MnO/reduced graphene oxide composites derived from graphene oxide plus the transformation of Mn(vi) to Mn(ii) by the reducing power of graphene oxide. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 297
- [24] Petnikota S, Srikanth V V S S, Nithyadharseni P, et al. Sustainablegraphenothermal reduction chemistry to obtain MnO nanonetwork supported exfoliated graphene oxide composite and its electrochemical characteristics. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2015, 3(12): 3205
- [25] Zhang S, Zhu L X, Song H H, et al. Enhanced electrochemical performance of MnO nanowire/graphene composite during cycling as the anode material for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2014, 10: 172
- [26] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806
- [27] Campos-Delgado J, Romo-Herrera J M, Jia X T, et al. Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano Lett*, 2008, 8(9): 2773
- [28] Gao W, Alemany L B, Ci L J, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem*, 2009, 1: 403
- [29] Moulder J F. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie: Physical Electronics, 1995
- [30] Hsieh C T, Lin C Y, Lin J Y. High reversibility of Li intercalation and de-intercalation in MnO-attached graphene anodes for Li-

- ion batteries. *Electrochim Acta*, 2011, 56(24): 8861
- [31] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem*, 2006, 16: 155
- [32] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 2006, 110(17): 8535
- [33] Delmer O, Balaya P, Kienle L, et al. Enhanced potential of amorphous electrode materials: Case study of RuO₂. *Adv Mater*, 2008, 20(3): 501
- [34] Xia Y, Xiao Z, Dou X, et al. Green and facile fabrication of hollow porous MnO/C microspheres from microalgae for lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7083
- [35] Zhong K F, Zhang B, Luo S H, et al. Investigation on porous MnO microsphere anode for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196(16): 6802
- [36] Luo W, Hu X L, Sun Y M, et al. Controlled synthesis of mesoporous MnO/C networks by microwave irradiation and their enhanced lithium-storage properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(6): 1997
- [37] Cao K Z, Jiao L F, Xu H, et al. Reconstruction of mini-hollow polyhedron Mn₂O₃ derived from MOFs as a high-performance lithium anode material. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500185