

基于不同晶型二氧化锰和锌复合金属的 锌离子电池电化学性能研究

常子文^{1,2} 康 庄^{1,2} 刘文宝^{1,2} 牟 建^{1,2} 徐成俊^{1*}

(1.清华大学深圳研究生院,深圳 518055;2.清华大学材料科学与工程学院,北京 100084)

摘 要 为了进一步提高锌离子电池的性能,同时对电池正极和负极进行设计。首先以过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 与硫酸锰 (MnSO_4) 为原料,通过调节原料不同浓度比,利用液相共沉淀法合成了不同晶型的二氧化锰 (MnO_2) ,研究发现随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{MnSO}_4$ 摩尔浓度比的增大, MnO_2 晶型由海胆状 $\gamma\text{-MnO}_2$ 逐渐转变成细棒状 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。通过将 MnO_2 粉末样品制成锌离子电池正极材料,并组装电池测试电化学性能后发现,海胆状 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相比于细棒状 $\alpha\text{-MnO}_2$ 具有更高的比容量,在 0.1 A/g 的电流密度下 $\gamma\text{-MnO}_2$ 可达到 354 mAh/g 的高放电比容量,而 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的放电比容量为 200 mAh/g 。其次以锡为基底通过电沉积锌制备了锡/锌 (Sn/Zn) 金属复合负极改进了负极性能。最后选取高容量的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为正极并匹配 Sn/Zn 负极装配成 $\gamma\text{-MnO}_2||\text{Sn/Zn}$ 锌离子电池,其在 1 A/g 的电流密度下循环 1000 圈依旧维持 125 mAh/g 的容量。

关键词 液相共沉淀法,二氧化锰,晶型转变,锡/锌负极,锌离子电池

中图分类号 TQ035

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0107-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.024

Study of Zn-ion battery based on MnO_2 with different crystalline and Zn composite metal anode

Chang Ziwen^{1,2} Kang Zhuang^{1,2} Liu Wenbao^{1,2} Mou Jian^{1,2} Xu Chengjun¹

(1.Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055;

2.School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In order to further improve the performance of zinc-ion batteries, the cathodes and anodes of the battery were designed at the same time. Manganese dioxide (MnO_2) with different crystallines was synthesized by liquid-phase coprecipitation with different proportions of ammonium persulfate $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ and manganese sulfate (MnSO_4) . It was found that with the increase of the molar concentration ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{MnSO}_4$, the crystalline of MnO_2 gradually changed from urchin-like $\gamma\text{-MnO}_2$ to fine rod-like $\alpha\text{-MnO}_2$. The specific capacity of $\gamma\text{-MnO}_2$ was higher than that of $\alpha\text{-MnO}_2$. Under the current density of 0.1 A/g , the specific capacity of Zn-ion batteries with $\gamma\text{-MnO}_2$ cathode can reach 354 mAh/g , while the specific capacity of Zn-ion batteries with $\alpha\text{-MnO}_2$ cathode was 200 mAh/g . Then Sn/Zn composite metal anode was prepared by electrodeposition of zinc on Sn substrate. Finally, the high capacity of $\gamma\text{-MnO}_2$ was selected as the cathode, and matched with Sn/Zn anode to assemble the $\gamma\text{-MnO}_2||\text{Sn/Zn}$ Zn-ion batteries. The capacity of 125 mAh/g was maintained after 1000 cycles under the current density of 1 A/g .

Key words liquid-phase coprecipitation, manganese dioxide, crystalline transformation, Sn/Zn anode, zinc-ion battery

随着科学技术的不断发展,能源与环境问题日益成为人们关注的焦点,一些新能源电池不断推出,其中,锂离子电池因其较高的理论比容量而得到广

泛的应用^[1-5]。相对于备受青睐的有机系锂离子电池,水系锌离子电池具有多价态储能、资源廉价丰富、安全环保的优点,同样受到了人们的广泛关

收稿日期:2020-02-09;修回日期:2021-02-19

基金项目:中美国际科技合作项目(2016YFE0102200);深圳市技术计划项目(JCYJ20160301154114273)

作者简介:常子文(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为锌离子电池,E-mail:changzw17@163.com。

通讯作者:徐成俊,男,副研究员,主要从事多价态离子储能工作研究工作,E-mail:vivaxuchengjun@163.com。

注^[6-9]。锌离子电池的基本原理为 Zn^{2+} 在正极二氧化锰(MnO_2)隧道中的嵌入/脱出与 Zn^{2+} 在负极锌金属上的沉积/溶解^[10]。因此,当使用具有大隧道结构的 MnO_2 作为正极材料时,锌离子电池可以表现出良好的性能。 MnO_2 的合成方法有许多种,通过不同方法制备出来的 MnO_2 会有不同的晶型(α 、 β 、 γ 、 δ 等),其隧道结构也不尽相同,从而导致锌离子电池电化学性能的差异^[11]。Alfaruqi 等^[12]通过水热法制备出具有 2×2 隧道的 α - MnO_2 ,在电流密度为 83mA/g 的长循环下依旧保持 233mAh/g 的初始放电容量且库仑效率接近 100% 。Alfaruqi 等^[13]又通过简单的室温方法并于 200°C 低温退火制备出具有 1×1 和 1×2 隧道的 γ - MnO_2 ,在 0.05mA/cm^2 下可保持 285mAh/g 的初始放电容量。而对于负极来说,集流体的存在可为 Zn^{2+} 的沉积/溶解提供一定的结构支撑。Kang 等^[14]通过化学腐蚀法制备的多孔铜集流体为锌负极提供了稳定的内部支架和弹性空间,使 3D 锌负极在 0.4A/g 电流密度条件下,循环 300 圈后依然保持平稳的库仑效率,并保留了 173mAh/g 的容量。其次负极锌的性能对整体电池也有重要的影响,纯金属锌作为负极存在枝晶生长以及不稳定等因素。

为了进一步提高锌离子电池的性能,本课题组同时对电池正极和负极进行了设计,首先以过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 为氧化剂,以硫酸锰(MnSO_4)为还原剂,采用液相共沉淀法制得了结晶较好的 MnO_2 。此法中氧化剂不含金属离子(如 K^+),从而制备得到的 MnO_2 其隧道不会被金属离子占据,为 Zn^{2+} 的嵌入/脱出提供了更多的空间,故使电池具有较高的比容量和稳定的电化学性能。通过改变 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 MnSO_4 的比例($0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $1.5:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 、 $5:1$),实现了 MnO_2 晶型由海胆状的 γ 晶型到细棒状的 α 晶型的变化。针对不同晶型的 MnO_2 进行物相表征及性能测试,结果发现 γ - MnO_2 作为正极材料时,锌离子电池具有更为优异的电化学性能。接着以锡箔为集流体在其表面电沉积 Zn 作为 Sn/Zn 金属复合负极,并匹配性能较好的 γ - MnO_2 为正极。在 1A/g 的电流密度下, γ - $\text{MnO}_2 \parallel \text{Sn/Zn}$ 锌离子电池循环 1000 圈仍保持 125mAh/g 的容量。

1 实验部分

1.1 MnO_2 粉末的制备及结构表征

通过液相共沉淀法制备 MnO_2 粉末样品的实

验步骤描述如下:①在室温下分别配制 500mL $1\text{mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和 MnSO_4 溶液。②取适量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液与 MnSO_4 溶液,分别稀释到所需浓度,使两种溶液的摩尔浓度比分别为 $0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $1.5:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 和 $5:1$ 。③将以上 6 组溶液分别混合,在 80°C 恒定温度和 400r/min 的转速下,加热搅拌 6h ,最终得到棕黑色沉淀物质。④将制备得到的混合物静置分层后,6 组沉淀物分别经过抽滤、干燥以及研磨并过 200 目筛,最终得到 6 组不同原始活性物质粉末。通过使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku 2500 型)测试并分析样品的物相成分,使用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS SUPERA 55 型)观察样品的微观形貌。将合成的正极活性物质、导电剂乙炔黑、粘结剂 LA133 按质量比 $7:2:1$ 均匀混合后,均匀涂布在不锈钢箔上,并干燥 12h ,最后利用压片机制得直径为 12mm 的正极片。

1.2 Sn/Zn 金属复合负极的制备及锌离子电池的组装

通过电沉积法制备 Sn/Zn 负极的实验步骤描述如下:①将 $62.5\text{g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $62.5\text{g Na}_2\text{SO}_4$ 和 $10\text{g H}_3\text{BO}_3$ 溶解在 500mL 去离子水中制备成锌的电沉积液;②将锡箔浸入电沉积液中,在 40mA/cm^2 的电流密度下沉积 9min 的锌金属,制成 Sn/Zn 金属复合负极。锌离子电池分别使用直径为 12mm 纯锌片和 Sn/Zn 作为负极并匹配上述所制备的活性物质为正极,并分别使用 2mol/L ZnSO_4 和 $2\text{mol/L ZnSO}_4 + 0.5\text{mol/L MnSO}_4$ 水溶液作为电解液,直径为 19mm 的无尘纸作为隔膜,在空气中常温下用电池封口机封装扣式电池。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 粉末样品的物相表征分析

图 1 为不同摩尔浓度比下($0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $1.5:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 和 $5:1$)所制 MnO_2 粉末的 XRD 谱图。

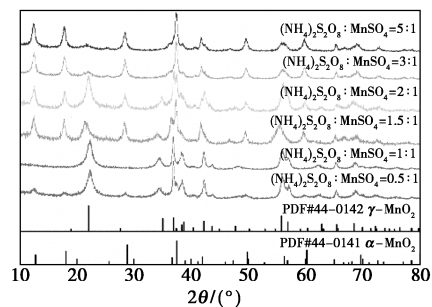


图 1 不同摩尔浓度比下($0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $1.5:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 和 $5:1$)所制 MnO_2 粉末的 XRD 谱图

由图可见,从6组粉末样品的XRD谱图可以确定该样品为 MnO_2 。摩尔浓度比为0.5:1与1:1时,所得 MnO_2 粉末在 22.0° 、 36.9° 以及 55.8° 处均出现明显的衍射峰,与 $\gamma\text{-MnO}_2$ (PDF # 44-0142)相匹配,分别对应着晶面(101)、(210)和(212),即为 $\gamma\text{-MnO}_2$;摩尔浓度比为3:1与5:1时,所得 MnO_2 在 28.8° 、 37.5° 及 60.3° 处均出现明显的衍射峰,与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF # 44-0141)相匹配,分别对应着晶面(310)、(211)和(521),即为 $\alpha\text{-MnO}_2$;摩尔浓度比为1.5:1与2:1时,所得 MnO_2 为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 两相混合,即混相- MnO_2 。因此,可以得出结论由液相共沉淀法制备 MnO_2 时,随着 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液与 MnSO_4 溶液摩尔浓度比的增大, MnO_2 晶型发生了从 γ 晶型到 α 晶型的一个转变。

确定了上述6组 MnO_2 粉末样品的晶型后,从中选取了 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液与 MnSO_4 溶液摩尔浓度比为1:1($\gamma\text{-MnO}_2$)、3:1(混相- MnO_2)与5:1($\alpha\text{-MnO}_2$)这3种 MnO_2 样品,通过SEM进行微观形貌的表征,结果见图2。由图可见,所制 MnO_2 均为纳米级,其中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为团簇的海胆状, $\alpha\text{-MnO}_2$ 为细长棒状,混相- MnO_2 则表现为较杂乱的长短棒状。

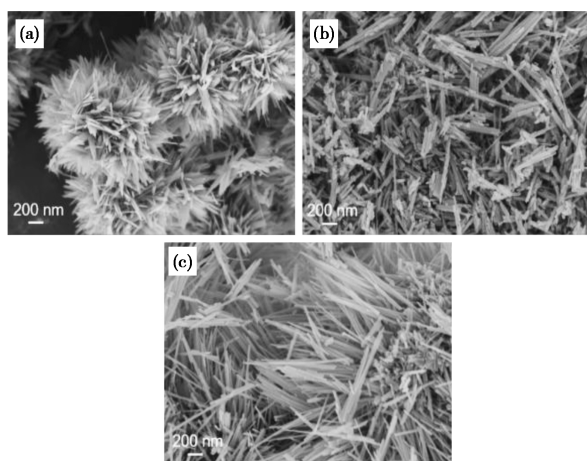


图2 1:1($\gamma\text{-MnO}_2$, a)、3:1(混相- MnO_2 , b)与5:1($\alpha\text{-MnO}_2$, c)这3种 MnO_2 样品的SEM图

2.2 电化学性能分析

为了探究 MnO_2 正极的晶型对锌离子电池性能的影响,将 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、混相- MnO_2 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极极片与纯锌片负极组装成的扣式电池进行电化学性能测试。这3种 MnO_2 正极锌离子电池在不同电流密度下(0.1A/g、0.2A/g、0.5A/g、1A/g、2A/g、0.1A/g、0.5A/g)的倍率性能曲线,及在电流密度为0.5A/g下的循环性能曲线见图3。由图可见,

$\gamma\text{-MnO}_2$ 正极的锌离子电池具有较高的容量,并在0.1A/g电流密度下,首圈放电比容量可达354mAh/g。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极的锌离子电池容量略低,为200mAh/g。混相- MnO_2 正极锌离子电池则表现出居中的电化学性能。针对于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极锌离子电池的性能差异现象进行了氮的吸脱附测试(BET),结果发现 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的比表面积为 $53.631\text{m}^2/\text{g}$,略高于比表面积为 $41.433\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。高的比表面积可使活性物质与电解液良好接触,从而加快离子扩散速率,且隧道中含水量较少,因此活性物质的利用率大大提高。

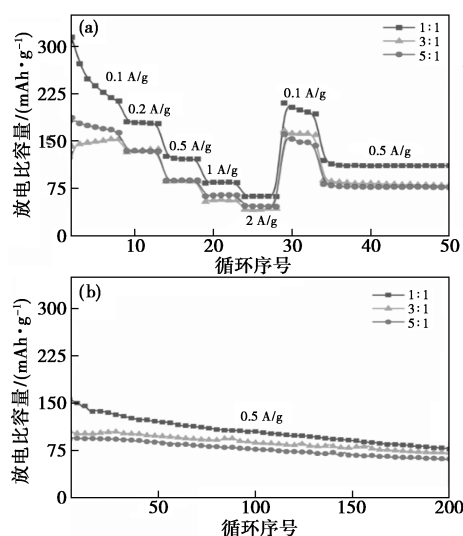


图3 3种 MnO_2 正极锌离子电池在不同电流密度下(0.1A/g、0.2A/g、0.5A/g、1A/g、2A/g、0.1A/g、0.5A/g)的倍率性能曲线图(a)及在电流密度为0.5A/g下的循环性能曲线图(b)

2.3 3种晶型的 MnO_2 正极对锌离子电池性能的影响

为了进一步探究不同晶型 MnO_2 电化学性能差异的原因,对 $\gamma\text{-MnO}_2$ 与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 循环过程进行了深入分析。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极锌离子电池的循环伏安曲线见图4(a),扫描速率为0.5mV/s,扫描区间为1.0~1.9V。由图可见, $\gamma\text{-MnO}_2$ 正极的循环伏安曲线在1.63V和1.68V处存在两个氧化反应峰,此时锌离子从 MnO_2 隧道中脱出,锰离子因被氧化而价态升高。在1.33V和1.19V处存在两个还原反应峰,此时锌离子重新嵌入 MnO_2 隧道中,此时锰离子因被还原而价态降低。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 作为正极的锌离子电池,其氧化峰和还原峰之间的电压差(293mV)小于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 氧化峰和还原峰之间的电压差(311mV),这表明 $\gamma\text{-MnO}_2$ 作为正极时锌离子电池的可逆性更好。

图 4(b)为 γ - MnO_2 正极与 α - MnO_2 正极充电放电 100 圈后放电至 1V 的 XRD 谱图。由图可见, γ - MnO_2 与 α - MnO_2 均生成了两种物质: $\text{Zn}_{1+x}\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF # 47-1825) 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF # 39-0688)。其中 α - MnO_2 正极在放电状态下还存在少量 α - MnO_2 (PDF # 44-0141), 即极片上的活性物质还没有被完全利用。因此, γ - MnO_2 作为锌离子电池正极材料时表现出比 α - MnO_2 更优异的电化学性能。

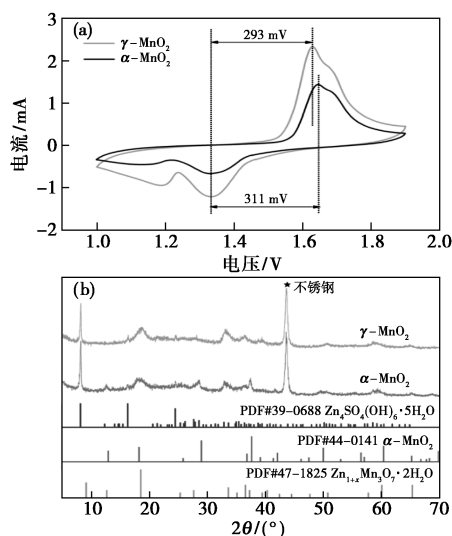


图 4 γ - MnO_2 与 α - MnO_2 正极的锌离子电池循环伏安曲线(a)和 γ - MnO_2 正极与 α - MnO_2 正极充放电 100 圈后放电至 1V 的 XRD 谱图(b)

2.4 γ - MnO_2 || Sn/Zn 锌离子电池的电化学性能分析

基于上述研究,通过在锡箔上电沉积锌金属制成了 Sn/Zn 金属复合负极,并匹配 γ - MnO_2 正极,使用 2mol/L ZnSO_4 + 0.5mol/L MnSO_4 水溶液为电解液,装配成 γ - MnO_2 || Sn/Zn 锌离子电池并在 1A/g 的电流密度下进行长循环测试,结果见图 5。由图可见,当以 Sn/Zn 为负极时,Sn 作为集流体为锌负极提供了结构支撑,使电池在循环了 1000 圈以

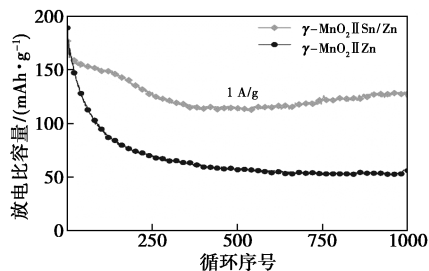


图 5 γ - MnO_2 || Sn/Zn 和 γ - MnO_2 || Zn 锌离子电池的循环性能

后仍保留 125mAh/g 的高比容量。而以纯锌箔作为负极的 γ - MnO_2 || Zn 锌离子电池虽然在循环的开始具有 180mAh/g 的放电比容量,但在循环 1000 圈后,其容量仅维持在 60mAh/g。因此 γ - MnO_2 || Sn/Zn 锌离子电池的性能更优异。

3 结论

通过液相共沉淀法并改变反应原料过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 与硫酸锰 (MnSO_4) 的比例,实现了 MnO_2 由 γ 晶型到 α 晶型的转变。海胆状的 γ - MnO_2 相比细长棒状的 α - MnO_2 具有较高的比表面积,从而可与电解液良好接触并加速离子扩散, γ - MnO_2 的利用率提高。因此当 γ - MnO_2 作为锌离子电池正极时,可使锌离子电池具有较高的比容量和稳定的电化学性能。并且通过 γ - MnO_2 正极的锌离子电池循环伏安曲线可以发现, γ - MnO_2 正极具有较高的循环可逆性,综合当 γ - MnO_2 作为锌离子电池正极时,可使锌离子电池具有较高的比容量和稳定的电化学性能。最后选取了 γ - MnO_2 作为正极并匹配了 Sn/Zn 负极,装配成 γ - MnO_2 || Sn/Zn 锌离子电池。该电池在 1A/g 的电流密度下,循环 1000 圈后仍具有 125mAh/g 的容量。

参考文献

- [1] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2949-2954.
- [2] Tu Z, Choudhury S, Zachman M J, et al. Fast ion transport at solid-solid interfaces in hybrid battery anodes[J]. Nature Energy, 2018, 3(4): 310-316.
- [3] Qiu W, Li Y, You A, et al. High-performance flexible quasi-solid-state Zn-MnO₂ battery based on MnO₂ nanorod arrays coated 3D porous nitrogen-doped carbon cloth[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(28): 14838-14846.
- [4] Liu W, Li W, Zhuo D, et al. Core-shell nanoparticle coating as an interfacial layer for dendrite-free lithium metal anodes[J]. ACS Central Science, 2017, 3(2): 135-140.
- [5] Li Q, Zhu S, Lu Y. 3D porous Cu current collector/Li-metal composite anode for stable lithium-metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(18): 1606422.
- [6] Lee B, Yoon C S, Lee H R, et al. Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 6066.
- [7] Konarov A, Voronina N, Jo J H, et al. Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10): 2620-2640.

(下转第 119 页)