

共沉淀法制备 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ 复合物 及其电化学性能研究

余毛省 于洪珺 张玉环 陈均青 卑凤利*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要 采用共沉淀法和高温煅烧结合的方式, 制备出介孔棒状结构的锰酸锌(ZnMn_2O_4 , 简称为 ZMO), 其首次放电比容量为 1423mAh/g 。为进一步优化 ZMO 的电化学性能, 通过改进传统方法制备了纳米银粒子, 通过 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO), 再利用盐平衡法, 合成了 Ag/GO 复合物。基于共沉淀法, 高温下 GO 被还原成还原氧化石墨烯(RGO), 进而形成 ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 复合物。纳米银粒子的添加提高了 ZMO 的电导率, 改善了其倍率性能。GO 的添加提高了 ZMO 的比容量且循环性能、倍率性能都有了不同程度的改善。Ag/GO 复合物的添加, 进一步提高了 ZMO 的比容量和电导率。ZMO/Ag/RGO 复合物首次放电比容量高达 1637mAh/g , 在电流密度 1000mA/g 条件下, 其平均放电比容量高达 710mAh/g 。

关键词 共沉淀法, 锰酸锌, 复合物, 电化学

Electrochemical performance of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ synthesized by coprecipitation

Yu Maosheng Yu Hongjun Zhang Yuhuan Chen Junqing Bei Fengli

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract ZnMn_2O_4 (ZMO) with mesoporous rod-like structure was synthesized by coprecipitation method combined with high-temperature calcination. The initial discharge specific capacity was 1423mAh/g . In order to further optimize, nanosilver sol was synthesized by improved traditional method, graphene oxide (GO) was synthesized by hummers method and then Ag/GO composite was synthesized by salt balance method. Based on the coprecipitation method, graphene oxide was reduced to reduced graphene oxide (RGO) at a high temperature to form ZMO/Ag, ZMO/Ag/RGO composites. The addition of nanosilver particles enhanced the conductivity of ZnMn_2O_4 and improved the rate performance. The addition of GO improved the specific capacity, the cycle and rate performance in various degrees. The addition of the Ag/GO further increased the specific capacity and the conductivity. The first discharge capacity of ZMO/Ag/RGO was as high as 1637mAh/g , and the average discharge capacity was up to 710mAh/g at the large current of 1000mA/g .

Key words coprecipitation method, zinc manganate, composite, electrochemistry

煤炭、石油等化石燃料储量日趋枯竭, 这就意味着需要锂离子电池储能装置将其产生的能量先存储起来以备不时之需。近年来正极材料发展迅速, 其比容量不断提高, 理论比容量只有 372mAh/g 的碳材料表现出不足, 因此需要寻找容量更高、性能更好的负极材料与之匹配, 于是硅基材料、锡基材料、过渡金属氧化物等其他非碳负极材料成为研究热点^[1]。自从 Poizot 等^[2]报道了过渡金属氧化物在

锂离子电池负极材料领域的应用之后, 人们对过渡金属氧化物的研究愈来愈多。锰基氧化物成本低廉、毒性小、无污染、容量大。与钴基金属氧化物相比, 锰基金属氧化物的工作电压仅为 $1.3\sim 1.5\text{V}$, 而钴基金属氧化物的工作电压可以达到 $2.2\sim 2.4\text{V}$ ^[3-5]。锰酸锌(ZnMn_2O_4 , 简称为 ZMO)作为一种锰基复合金属氧化物在充放电过程中仍存在体积变化大, 材料容易粉化从集流体上脱落, 导致容量衰

基金项目: 国家自然科学基金(51472119); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(21474053)

作者简介: 余毛省(1990-), 女, 硕士研究生, 从事锂离子电池负极材料研究工作。

联系人: 卑凤利(1973-), 男, 副教授, 从事锂离子电池电极材料研究工作。

减慢以及电导率较低、高倍率性能较差的问题。针对这些问题,学者考虑从控制粒径、石墨烯包覆、与贵金属粒子复合、与过渡金属氧化物复合等方面解决。Sekhar 等^[6]通过 pH 控制驱动,制备了 ZMO 与氮掺杂石墨烯的复合材料(ZMO/NG),在电流密度 100mA/g 条件下,ZMO/NG 首次放电容量仅能达到 1025mAh/g,第二次放电容量更是衰减到 410mAh/g。Alfaruqi 等^[7]通过热解的方法,合成了 ZMO/C 复合物,碳网络在一定程度上提高了电导率,但是其初始充电容量仅为 666.1mAh/g,经过 50 次循环后充电容量为 539.4mAh/g。由此可见,ZMO 复合物的电化学性能需进一步提高。

共沉淀法是制备 2 种及以上多金属复合氧化物常用的方法^[8]。与 Yang 等^[9]采用的静电纺丝法、冯钊^[10]采用溶胶-凝胶法制备的 ZMO 相比,共沉淀法工艺简单,成本低廉,制备条件易于控制,合成周期较短,产量大,能够实现商业化生产。纳米 Ag 粒子导电性能优异,少量的添加并不会对成本造成太大的影响,同时能改善 ZMO 导电性能较差的问题。石墨烯比表面积大,导电性好^[11-12]。在 ZMO 中引入 Ag 和还原氧化石墨烯(RGO)有利于锂离子的存储及其结构的稳定,可以减少容量损失,改善 ZMO 的倍率性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

共沉淀法制备 ZMO:按锌盐与锰盐摩尔比 1:2 称取乙酸锌和硫酸锰,配制成水溶液。称取适量草酸,配制成乙醇溶液。乙酸锌、草酸的浓度分别为 0.1,1.5mol/L。在剧烈的磁力搅拌下,将乙酸锌和硫酸锰的水溶液缓慢滴加至草酸的乙醇溶液中,滴加速度为 5mL/min。滴加完毕后,将混合液离心,用水和乙醇清洗数次,将产物进行真空干燥得到白色前驱体,然后在马弗炉中高温煅烧,煅烧温度为 600℃,煅烧时间 3h,得到棕色 ZMO 粉体。

纳米 Ag 粒子的制备:对 Lee 和 Meisel 传统合成方法进行改进,先将 45mg 硝酸银溶于 25mL 去离子水中,油浴加热至沸腾。溶液沸腾后加入 4.5mL 质量分数为 1% 的柠檬酸三钠水溶液,于 98~100℃加热 5min,此时溶液颜色开始变成浅黄色,加入 25mL 去离子水,迅速将溶液温度降到 90~92℃,加热 50min,得到改进的纳米 Ag 粒子。

氧化石墨烯(GO)的制备:采用改进 Hummers 法制备 GO^[13]。

ZMO/Ag 复合物的制备:按锌盐与锰盐摩尔比为 1:2 称取乙酸锌和硫酸锰,配制成水溶液。称取适量草酸,配制成乙醇溶液。乙酸锌、草酸的浓度分别为 0.1,1.5mol/L。在剧烈的磁力搅拌下,将乙酸锌和硫酸锰的水溶液缓慢滴加至草酸的乙醇溶液中,滴加速度为 5mL/min,与此同时滴加纳米 Ag 粒子。滴加完毕后,将混合液离心,用水和乙醇清洗数次,将产物进行真空干燥得到前驱体。把前驱体放入管式炉中,在氮气保护下于 600℃煅烧 3h,得到 ZMO/Ag 复合物。

盐平衡法制备 Ag/GO 复合物:取 100mL 纳米 Ag 粒子,加入 5mL 质量浓度为 0.5mg/mL 的 GO 溶液中,混合均匀,在超声条件下加入 1mol/L NaCl 溶液适量,使 NaCl 的最终浓度达到 0.2mol/L,超声处理至颜色不再变化,在 7000r/min 转速下离心 15min。去除上清液后,将沉淀分散于少量的去离子水中。

ZMO/Ag/RGO 复合物的制备:制备方法同 ZMO/Ag 复合物,只是将纳米 Ag 粒子换成 Ag/GO 混合溶液。

1.2 分析测试

X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国 Bruker 公司,测试条件:角度重现性 $\pm 0.02^\circ$, Cu 靶射线,测角仪半径 $\geq 200\text{mm}$,最小步长 0.0001° ,角度范围为 360° ,绝对精度为 $\pm 0.005^\circ$,单马达驱动,最大扫描速度 $200(^\circ)/\text{min}$ 。透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型),日本 JEOL 公司,加速电压 200kV。

1.3 电化学性能测试

将活性材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 7:2:1 混合。首先称取适量 PVDF 溶解到 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,磁力搅拌直至完全溶解。将干燥的乙炔黑和活性材料在研钵中研磨均匀,加入 PVDF 的 NMP 溶液中,继续磁力搅拌,直至形成均匀的浆料,把浆料涂覆在经乙醇清洗的铜箔上,于 70℃鼓风干燥 5h,压片冲片后得到负极片。将负极片放入手套箱中,以锂片作为对电极,电解液采用 1mol/L 的六氟磷酸锂[LiPF₆], (碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯),体积比为 1:1],隔膜为 Celgard2400 型,组装成 CR2032 型扣式电池。组装完成后于手套箱中陈化 24h 待测。

采用电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华仪器公司)测试 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的循环伏安曲线;采用 LAND 电池测试系统

(BT2013A 型,武汉市蓝博测试设备有限公司)测试电池充放电曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的 XRD 谱图及 ZMO 标准谱图。从图可以看出:ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 出峰位置均与标准谱图一一对应,出峰尖锐,没有杂峰,说明没有杂质,结晶度高;ZMO/Ag/RGO 的峰宽略微大于 ZMO,说明 RGO 的添加一定程度上抑制了晶体的生长和团聚。纳米 Ag 粒子以及 GO 的添加并未影响 ZMO 的晶体结构。因为添加量过少,在 XRD 谱图中未发现纳米 Ag 粒子和 GO 的特征峰。

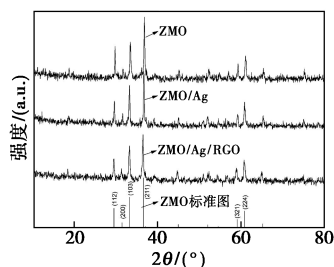


图 1 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的 XRD 谱图及 ZMO 标准谱图

2.2 TEM 分析

图 2 为 ZMO、纳米 Ag 粒子、Ag/GO、ZMO/Ag 及 ZMO/Ag/RGO 的 TEM 图。图 2(a)为前驱体经 600°C 煅烧得到的 ZMO 的 TEM 图。从图可以看出,ZMO 由 20nm 左右的纳米颗粒团聚而成,具有一定方向性,形成介孔棒状结构。这是由于使用的沉淀剂草酸具有线性特性,因此对 ZMO 结构的形成具有导向作用。图 2(b)为纳米 Ag 粒子的 TEM 图。由图看出:纳米 Ag 粒子呈现出规则多面体、类球型、棒状等不同的形状,粒径较为均匀在 70nm 左右,分散性良好,没有团聚现象。图 2(c)为 Ag/GO 的 TEM 图。从图可以看出,纳米 Ag 粒子均匀而分散地负载在 GO 片层上。图 2(d)为 ZMO/Ag 的 TEM 图。从图可以明显地观察到晶格条纹,将 2 个虚线方块中的图像截图,放大后得到插图。经过计算得到晶面间距 $d_1=0.286\text{nm}$, $d_2=0.235\text{nm}$,分别对应 ZMO 的(200)晶面以及 Ag 的(111)晶面。添加纳米 Ag 粒子以后,虽然不像图 2(a)中有明显的介孔棒状结构,但是可以看出,纳米 Ag 粒子还是存在线性生长的趋势。图 2(e)为 ZMO/Ag/RGO 的 TEM 图。从图中白色方块圈出

来的区域,可以明显观察到存在棒状以及不规则多面体纳米 Ag 粒子,此外还可以看到存在卷曲的 RGO 片层。

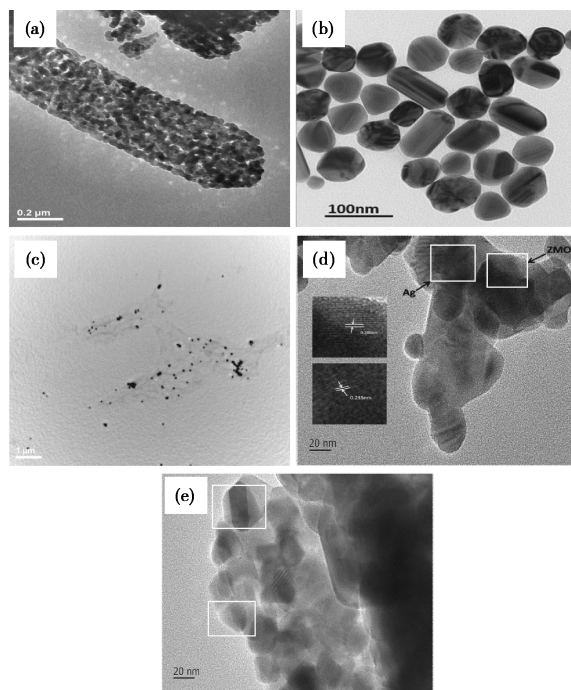


图 2 ZMO、纳米 Ag 粒子、Ag/GO、ZMO/Ag 及 ZMO/Ag/RGO 的 TEM 图

[(a) ZMO; (b) 纳米 Ag 粒子; (c) Ag/GO; (d) ZMO/Ag; (e) ZMO/Ag/RGO]

2.3 N_2 吸附-脱附曲线测定

使用全自动静态化学吸附仪对 ZMO 样品的介孔结构、粒径、比表面积和孔径等进行测试,根据测试数据作图得到 ZMO 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线图及孔径分布图(见图 3)。根据形状的不同,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将吸附等温线分成 6 种类型。通过对比可知,ZMO 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线属于第 IV 型吸附等温线,从图中看出发生了毛细管凝聚,存在明显的滞后现象,从而呈现出滞后环,这说明 ZMO 样品中存在孔径小于 2nm 的微孔以及孔径在 2~50nm 之间的介孔。利用 BET 计算模型,得到 ZMO 样品比表面积为 $32.24\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.09\text{cm}^3/\text{g}$ 。通过 BJH 计算模型得出 ZMO 样品平均孔径为 22.85nm。根据孔径分布曲线图(见图 3 插图)可以看出,ZMO 样品孔径分布在 1.2~65nm,仅有少数孔径分布大于 50nm 或者小于 2nm,也就是说 ZMO 样品中介孔结构是主体结构。负极材料的介孔结构一方面可以保证材料的机械强度,同时,较大的空隙可以给材料充放电过程的体积膨胀收缩一个缓冲,从而减小相应

的应力,避免结构的塌陷和材料的失活;另一方面,介孔结构又有利于电解液的渗透,电解液与电极材料的充分接触有利于电容量的提升。除此之外,介孔结构给 Li^+ 的嵌入脱出提供了更多的路径,同时还缩短了距离,提高了反应速率。

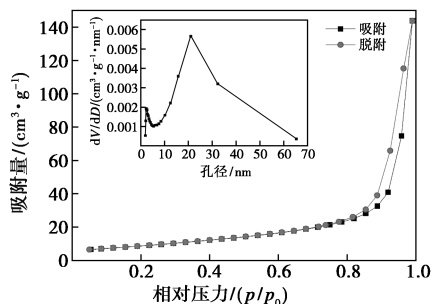


图 3 ZMO 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布图

2.4 恒流充放电测试

在电流密度为 100mA/g 、循环 50 次条件下, ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的恒流充放电曲线图见图 4。从图 4(a)可以看出: ZMO 的首次充放电曲线中有 2 个明显的放电平台, 分别在 0.5V 和 1.4V 左右处。ZMO 首次放电比容量为 1423mAh/g ,

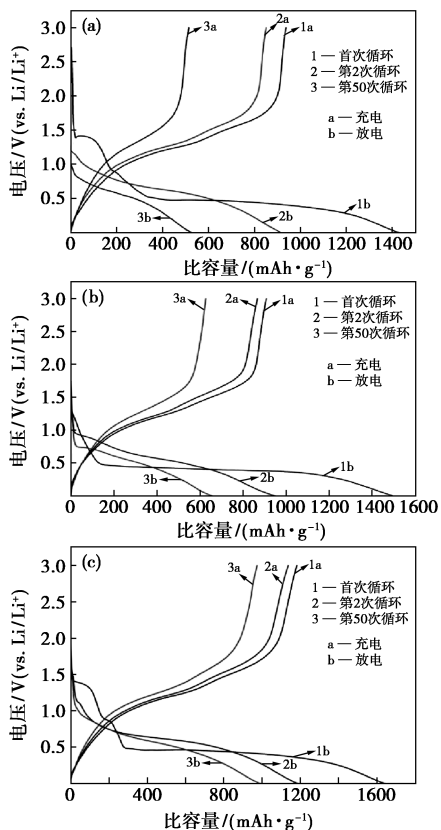


图 4 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的恒流充放电曲线图

[(a) ZMO; (b) ZMO/Ag; (c) ZMO/Ag/RGO]

高于其理论首次放电比容量 1008mAh/g ; ZMO 第 2 次放电比容量为 915mAh/g , 高于理论比容量 784mAh/g 。对比首次和第 2 次放电比容量, 发现第 2 次放电比容量有很大的容量损失, 主要原因是电解液的不可逆分解和固体电解质界面 (SEI) 膜的形成^[14]。图 4(b)、图 4(c) 分别为 ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的恒流充放电曲线图。与图 4(a) 对比发现: ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 三者的首次放电比容量分别为 $1423, 1498, 1637\text{mAh/g}$; 第二次放电比容量分别为 $915, 949, 1183\text{mAh/g}$, 可以看出在小电流放电条件下, 纳米 Ag 粒子的添加对比容量没有显著影响。GO 的添加使比容量有了一个较大的提升, 主要是因为增加了很多储锂活性位点; 循环 50 次后, ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的放电比容量分别为 $523, 656, 985\text{mAh/g}$, 容量保持率分别为 $57\%、69\%、83\%$ 。

2.5 循环性能分析

图 5 为 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的循环性能曲线图。从图中可以更直观看出: 纳米 Ag 粒子的添加对 ZMO/Ag 的循环性能有少许改善; GO 的添加大幅度提高了 ZMO/Ag/RGO 的循环性能, 主要是因为缓冲了体积效应。

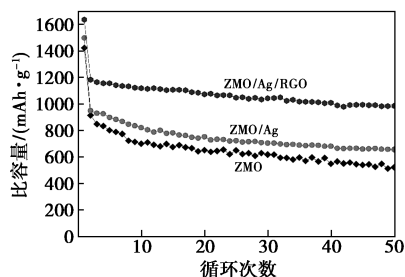


图 5 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的循环性能曲线图

2.6 倍率性能分析

图 6 为 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的倍率性能曲线图。从图可以看出: 在电流密度 1000mA/g 条件下, ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 平均放电比容量分别为 $114, 514, 710\text{mAh/g}$; 在实验最后阶段电流密度为 100mA/g 条件下, 三者的平均放电比容量分别为 $689, 785, 1024\text{mAh/g}$, 容量恢复率分别为 $77\%、81\%、96\%$ 。从图中可以直观看出, 在 1000mA/g 电流密度条件下, ZMO/Ag 的放电比容量是纯 ZMO 的 4.5 倍。这是因为大电流密度下电化学反应进程快, 纳米 Ag 粒子的添加提高了电子电导率, 加快了反应速率, 减少了因

反应速率慢而未来得及进行电子、离子交换的部分,反应进行得更完全,因此减少了放电比容量的损失,提高了倍率性能。同理,添加导电性能良好的 Ag、GO 后,可以发挥 Ag、GO、ZMO 三者的协同作用,更有利于导电网络的构建,使电子电导率进一步提高,大电流密度下放电比容量也随之提高。

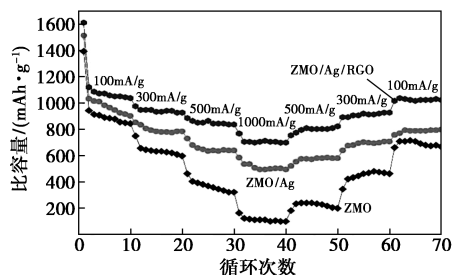


图6 ZMO、ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 的倍率性能曲线图

3 结论

(1)采用共沉淀法与高温烧结相结合,于 600°C 合成的 ZMO 是由 20nm 左右的粒子团聚成的介孔棒状结构。

(2)恒流充放电测试结果显示,ZMO 首次放电比容量为 1423mAh/g ,循环 50 次后放电比容量为 523mAh/g 。基于共沉淀法,制备了 ZMO/Ag、ZMO/Ag/RGO 复合物。纳米 Ag 粒子的添加,提高了复合物的电子电导率,改善了 ZMO 的倍率性能,在 1000mA/g 大电流密度条件下,ZMO/Ag 的放电比容量是纯 ZMO 的 4.5 倍。Ag/GO 的添加,提高了 ZMO 的放电比容量,改善了其循环性能,优化了其倍率性能。ZMO/Ag/RGO 首次放电比容量高达 1637mAh/g ,循环 50 次容量保持率为 83%,在 1000mA/g 大电流密度条件下,其平均放电比容量高达 710mAh/g 。

参考文献

[1] 马成海.锂离子电池负极材料硅-硅氧化物-锡/碳的制备及性能研究[D].南昌:南昌大学,2011.

- [2] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000, 407(6803): 496-499.
- [3] Zhou L, Wu H B, Zhu T, et al. Facile preparation of ZnMn_2O_4 hollow microspheres as high-capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(3): 827-829.
- [4] Zhang G, Yu L, Wu H B, et al. Formation of ZnMn_2O_4 ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2012, 24(34): 4609-4613.
- [5] Yang Y, Zhao Y, Xiao L, et al. Nanocrystalline ZnMn_2O_4 as a novel lithium-storage material[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(8): 1117-1120.
- [6] Sekhar B C, Packiyalakshmi P, Kalaiselvi N. Custom designed ZnMn_2O_4 /nitrogen doped graphene composite anode validated for sodium ion battery application[J]. RSC Advances, 2017, 7(32): 20057-20061.
- [7] Alfaruqi M H, Rai A K, Mathew V, et al. Pyro-synthesis of nanostructured spinel $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ as negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 151(2015): 558-564.
- [8] 陈学法. 锰酸锌的制备及其电化学行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [9] Yang G R, Xu X, Yan W, et al. Facile synthesis of interwoven ZnMn_2O_4 nanofibers by electrospinning and their performance in Li-ion batteries[J]. Materials Letters, 2014, 128(6): 336-339.
- [10] 冯钊. 锂离子电池负极材料 ZnMn_2O_4 的合成及其电化学性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.
- [11] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [12] Wu J, Pisula W, Müllen K. Graphenes as potential material for electronics[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(3): 718-747.
- [13] Zheng Z, Cheng Y, Yan X, et al. Enhanced electrochemical properties of graphene-wrapped ZnMn_2O_4 nanorods for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(1): 149-154.
- [14] Wei W, Yang S, Zhou H, et al. 3D graphene foams cross-linked with pre-encapsulated Fe_3O_4 nanospheres for enhanced lithium storage[J]. Advanced Materials, 2013, 25(21): 2909-2914.

收稿日期: 2018-03-13

修稿日期: 2019-03-22

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org