

CuO/ZnMn₂O₄ 锂离子电池负极材料的制备及电化学性能研究

储海蓉 朱律忠 潘 峰* 卑凤利*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要 以无水乙醇和去离子水的混合溶液作溶剂,采用混合溶剂热法,通过原位生长将锰酸锌(ZnMn₂O₄)负载在氧化铜(CuO)微米多孔球上,形成氧化铜/锰酸锌(CuO/ZnMn₂O₄)复合负极材料。CuO 相当于结构稳定剂,可以缓冲 ZnMn₂O₄ 充放电时较大的体积变化,抑制 ZnMn₂O₄ 的团聚,增加电极材料的导电性,从而获得稳定、高性能的锂离子电池负极材料。制得的 CuO/ZnMn₂O₄ 复合负极材料首次放电比容量为 1352mAh/g,经过 50 次循环后仍保持 890mAh/g,远高于纯 ZnMn₂O₄ 以及商用碳负极。CuO/ZnMn₂O₄ 材料对大电流充放电条件下电化学性能的改善有显著提高。

关键词 混合溶剂热法,锰酸锌,氧化铜,电化学

Synthesis and electrochemical performance of CuO/ZnMn₂O₄ cathode material for lithium ion battery

Chu Hairong Zhu Lvzhong Pan Feng Bei Fengli

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

Abstract A mixed solution of absolute ethyl alcohol and deionized water were used as solvent, CuO/ZnMn₂O₄ composite cathode material was formed on the copper oxide(CuO) by growth in situ. CuO was equivalent to a strong mechanical carrier, which can buffer the large volume change of ZnMn₂O₄ during charge and discharge process, inhibited the agglomeration of ZnMn₂O₄, increased the conductivity of electrode material, and obtain a stable and high performance cathode material for lithium ion batteries. The CuO/ZnMn₂O₄ material first discharge capacity was 1352mAh/g and remained at a high level of 890mAh/g after 50 cycles, much higher than pure ZnMn₂O₄ and commercial carbon cathode materials. The improvement of electrochemical performance of CuO/ZnMn₂O₄ under high current charge and discharge was significant.

Key words mixed solvothermal method, zinc manganate, copper oxide, electrochemistry

近年来,可充电锂离子电池(LIBs)作为储能设备,在混合动力汽车(HEV)、纯电动汽车(EVS)和插入式混合动力汽车(PHEVS)中得到了广泛的应用。然而,消费者希望车辆具有长的行驶里程和良好的安全性,这就要求锂离子电池在能量密度和安全性方面具有更好的性能。锂离子电池具有高功率密度和长循环寿命,被认为是一种有前景、绿色和多用途的储能装置,以满足电子设备日益增长的性能要求^[1-4]。商用石墨负极的理论容量有限,理论容量

为 372mAh/g,由于固体电解质界面的形成,锂插层电压较低以及电荷损耗很大,无法获得更高的容量,以满足人们对更高功率密度、能量密度的材料的需求^[5]。因此,对高容量锂离子电池的需求刺激了对石墨烯、碳纳米管、硅和氧化锡等新材料的研究与开发。

其中,过渡金属氧化物锰酸锌(ZnMn₂O₄)不仅具有理论比容量高(784mAh/g)、成本低和环境友好等优点,而且在锂之上也具有适当的工作电位,可

基金项目:国家自然科学基金(51472119,21474053)

作者简介:储海蓉(1993-),女,硕士,主要从事锂离子电池负极材料研究。

联系人:潘峰(1971-),男,博士,副教授,主要从事锂离子电池研究。

卑凤利(1973-),男,博士,副教授,主要从事锂离子电池研究。

以抑制锂枝晶的形成。然而, ZnMn_2O_4 有两个明显的缺点, 一个是导电性能差, 另一个是充放电过程中的结构稳定性差, 除非这两个问题得到解决, 否则 ZnMn_2O_4 的商业化很难实现。

为了解决该问题, 人们尝试采用各种方法改进 ZnMn_2O_4 电化学性能, Yang 等^[6]采用聚合物裂解法合成了 ZnMn_2O_4 纳米晶作为锂离子电池的负极材料, 50 次循环后容量为 569mAh/g。Courtell 等^[7]采用共沉淀法合成了尺寸为 75~150nm 的纳米粒子, 在 0.1C 放电速率条件下, 其容量为 690mAh/g。Xiong 等^[8]研究了一种化学合成的复合 ZnMn_2O_4 /石墨烯纳米片, 采用简易的两步法, 显示出明显增强的锂储存能力。Sekhar 等^[9]通过 pH 控制驱动, 制备了 ZnMn_2O_4 与氮掺杂石墨烯的复合材料(ZMO/NG), 在 100mA/g 电流密度条件下, 首次放电容量仅能达到 1025mAh/g, 第二次放电容量仅为 410mAh/g。由此可见, ZnMn_2O_4 复合材料的制备及改性研究还有很长一段路要走。

由于氧化铜(CuO)具有价格低廉、稳定性好、安全性好和储量丰富等优点, 被公认为是储能器件、光催化和太阳能电池电极材料的优良选择。然而, 一些缺陷阻碍了 CuO 电极在锂离子电池中的应用。如锂(或电解质)离子和电子的缓慢传输以及电化学活性位点的降低。本研究采用混合溶剂热法制备出氧化铜/锰酸锌($\text{CuO}/\text{ZnMn}_2\text{O}_4$)复合负极材料。CuO 相当于结构稳定剂, 可以缓冲锂离子嵌入脱出时的体积膨胀收缩, 降低应力, 从而保持电极材料结构的稳定性, 同时由于 ZnMn_2O_4 和 CuO 的协同作用, 促进了锂离子的快速传质, 电导率增加, 首次放电比容量为 1352mAh/g, 经过 50 次循环后仍保持 890mAh/g 的高水平, 远高于纯 ZnMn_2O_4 的容量(623mAh/g)。少量 CuO 的添加, 在提高 ZnMn_2O_4 比容量的同时, 还改善了 ZnMn_2O_4 的倍率性能和循环性能, 尤其是对大电流条件下的充放电性能有显著的改善。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、四水合乙酸锰 $[\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 尿素、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、无水乙醇, 均为分析纯, 南京化学试剂有限公司; 氯化铜(CuCl_2 , 分析纯), 上海新宝精细

化工厂; 聚偏二氟乙烯(PVDF, 化学纯), 山东西亚化学服务有限公司。

磁力搅拌器(JB-3 型), 江苏澳华有限公司; 聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型), 上海凌科实业发展有限公司; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 高速离心机(CR22G 型), 日本日立公司; 管式炉(KTL-1400 型), 南京大学仪器厂; 电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型), 上海精宏仪器设备有限公司; 冲片机(MRX-CP 型), 深圳铭锐祥自动化设备有限公司; 手套箱(GBL-1 型), 长沙天创粉末技术有限公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国布鲁克公司; 场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800 II 型), 日本 Hitachi 公司; 电化学工作站(CHI660D 型), 上海辰华仪器公司; LAND 电池测试系统(BT2013A 型), 武汉市蓝博测试设备有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 ZnMn_2O_4 的制备

称取 0.01mol $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、0.02mol $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶于乙醇和去离子水的混合溶液中, 形成溶液 A。称取 0.1mol 尿素溶于去离子水中形成溶液 B。采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)进行搅拌, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中。滴加结束后, 将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型, 上海凌科实业发展有限公司)200℃反应 20h。然后水洗、醇洗数次, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)真空干燥 12h, 得到前驱体。将前驱体采用聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型, 上海凌科实业发展有限公司)600℃烧结 5h, 控制升温速率为 5℃/min, 得到棕色粉末即 ZnMn_2O_4 , 产物记为 ZMO。

1.2.2 CuO 的制备

(1) CuC_2O_4 前驱体的制备。分别称取 0.02mol CuCl_2 、0.02mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶于去离子水中, 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)在连续磁力搅拌条件下, 将 2 种溶液混合均匀, 然后将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型, 上海凌科实业发展有限公司)中, 120℃反应 24h, 升温速率为 5℃/min。然后水洗、醇洗数次, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)真空干燥 12h, 得到前驱体。

(2) CuO 的制备。称取 1.5g CuC_2O_4 分散在 30mL 去离子水中, 然后将 CuC_2O_4 的水溶液匀速

滴入 0.025 mol 的 50 mL NaOH 溶液中, 室温条件下采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)磁力搅拌 10 min, 采用高速离心机(CR22G 型, 日本日立公司)离心收集沉淀物, 水洗、醇洗数次, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥 12 h, 干燥后的粉末采用管式炉(KTL-1400 型, 南京大学仪器厂)350℃反应 0.5 h, 升温速率为 10℃/min, 得到黑色粉末 CuO。

1.2.3 CuO/ZnMn₂O₄ 的制备

称取 0.01 mol Zn(Ac)₂、0.02 mol Mn(Ac)₂ 溶于无水乙醇和去离子水的混合溶液中, 形成溶液 A。称取 0.1 mol 尿素溶于去离子水中形成溶液 B。将溶液 A 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)在连续磁力搅拌条件下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中。滴加结束后, 加入 0.2393 g 制备好的 CuO, 继续搅拌 1 h, 分散均匀后转移至聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型, 上海凌科实业发展有限公司)200℃反应 20 h。然后水洗、醇洗数次, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥 12 h, 得到前驱体。将前驱体采用管式炉(KTL-1400 型, 南京大学仪器厂)600℃烧结 5 h, 控制升温速率 5℃/min, 得到产物 CuO/ZnMn₂O₄, 产物记为 CuO/ZMO。

1.2.4 扣式电池的组装

将活性材料、乙炔黑、PVDF 以 7:2:1 的质量配比进行混合。首先称取适量 PVDF 溶解到 NMP 中, 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)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, 加入到 PVDF 的 NMP 溶液中, 继续磁力搅拌, 直至形成均匀的浆料, 将浆料涂覆在经乙醇清洗过的铜箔上, 采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型, 上海精宏仪器设备有限公司)70℃鼓风干燥 5 h, 采用冲片机(MRX-CP 型, 深圳铭锐祥自动化设备有限公司)压片冲片后得到负极片。以锂片作为对电极, 电解液采用 1 mol/L 的 LiPF₆(EC:DEC 的体积配合比为 1:1), 隔膜为 Celgard 2400 型, 组装成 CR2032 型扣式电池。组装完成后采用手套箱(GBL-1 型, 长沙天创粉末技术有限公司)陈化 24 h, 待测。

1.3 样品的测试

1.3.1 形貌和结构测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司)对样品进行测试, 角度重现性

±0.02°, Cu 靶, 测角仪半径 ≥ 200 mm, 最小步长 0.0001°, 角度范围为 360°, 绝对精度 ±0.005°, 单马达驱动, 最大扫描速度 200°/min。采用场发射扫描电镜(FESEM, S-4800 II 型, 日本 Hitachi 公司)对样品进行形貌表征, 放大倍率为 20~800 000 倍, 最大分辨率为 1 nm, 加速电压 0.5~30 kV。

1.3.2 电化学性能测试

采用电化学工作站(CHI660D 型, 上海辰华仪器公司)测试电池的循环伏安曲线。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

ZMO、CuO/ZMO 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, ZMO、CuO/ZMO 的特征峰与 ZnMn₂O₄ 的标准谱图(JCPDS No. 24-1133)的特征峰相一致, 说明 ZMO、CuO/ZMO 样品的主要成分是 ZnMn₂O₄, 之所以没有出现 CuO 的特征峰, 主要原因是 CuO 含量过少, 没有检测出来, 而且 CuO 的添加在一定程度上降低了 ZMO 的结晶度。

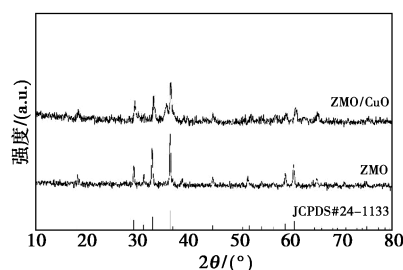


图 1 ZMO、CuO/ZMO 的 XRD 谱图

2.2 FESEM 分析

ZMO(a) 和 CuO/ZMO(b) 的 FESEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出, ZMO 是由粒径为 70~80 nm 的小颗粒团聚而成的球体, 颗粒比较均匀, 团聚体存在很多空隙, 有利于电解液的接触, 方便 Li⁺ 的嵌入、脱出。从图 2(b)可以看出, CuO/ZMO 中

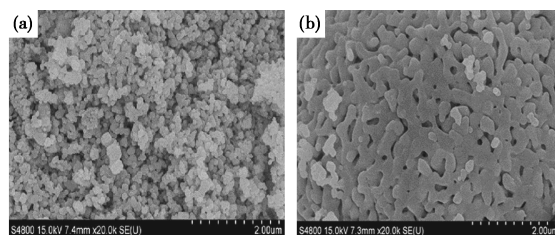


图 2 ZMO(a)和 CuO/ZMO(b)的 FESEM 图

的 ZnMn_2O_4 颗粒均匀分散在 CuO 微米球表面,颗粒比较均匀。

2.3 电化学性能分析

在扫描速度为 0.5mV/s ,测试电压为 $0.01\sim 3.0\text{V}$ 条件下, ZMO (a)和 CuO/ZMO (b)的循环伏安曲线见图 3。从图 3(a)可以看出, ZMO 电极的首圈循环与后续循环存在着很大的差异,这是因为首圈与后续循环存在不同的储锂机制,首圈阴极扫描曲线中主要在 1.22V 、 0.81V 和 0.17V 处有 3 个峰,其中 1.22V 处的峰表示 Mn^{3+} 还原生成 Mn^{2+} , 0.81V 处的峰表示电解液的不可逆分解和 SEI 膜的形成,而 0.17V 处的峰表示 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 还原生成 Mn 和 Zn 以及锂锌合金的形成;在之后的首圈阳极扫描曲线中主要在 1.31V 和 1.57V 处有 2 个峰,分别是 Mn 被氧化成 MnO 和 Zn 被氧化成 ZnO ;在后续的第二次和第三次循环中,阴极扫描曲线只有 2 个稳定的峰出现,分别位于 0.48V 和 0.67V 处,分别表示 MnO 和 ZnO 被还原为 Mn 和 Zn ,而在阳极扫描曲线中 2 个稳定的峰出现在 1.34V 和 1.60V 处,分别表示 Mn 和 Zn 被氧化为 MnO 和 ZnO 。从图 3(b)可以看出,与 ZMO 电极的循环伏安曲线相比, CuO/ZMO 在首圈循环时,阴极扫描曲线 0.63V 处出现 1 个峰,应该也是涉及到一些不可逆反应,此外就是第二次、第三次扫描的曲线重合度更好,说明 CuO/ZMO 的可逆性更好。

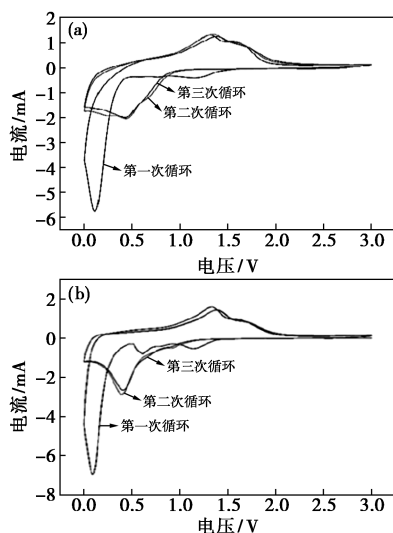


图 3 ZMO (a)和 CuO/ZMO (b)的循环伏安曲线图

在扫描速度为 0.5mV/s ,测试电压为 $0.01\sim 3.0\text{V}$ 条件下, ZMO (a)和 CuO/ZMO (b)的恒流充放电曲线见图 4。从图 4(a)可以看出,在电流密度为 100mA/g 条件下, ZMO 的首次放电比容量为

1126mAh/g ,第 2 次放电比容量为 700mAh/g ,第 50 次放电比容量为 634mAh/g ,容量保持率为 90% ,处于一个普通水平。从图 4(b)可以看出,在电流密度为 100mA/g 条件下, CuO/ZMO 的首次放电比容量为 1352mAh/g ,第 2 次放电比容量为 826mAh/g ,第 50 次放电比容量为 890mAh/g ,第 50 次的容量相较于第 2 次容量的保持率为 107.7% ,显示出了较好的结构稳定性,循环性能良好,由此可知,添加了 CuO 的 ZnMn_2O_4 电极材料的容量有一个很大的提高,首次放电比容量比较,添加了 CuO 的 ZnMn_2O_4 是纯 ZnMn_2O_4 的 1.2 倍,容量保持率也有很大的提升,循环了 50 次后 CuO/ZMO 比容量是纯 ZMO 的 1.4 倍。这说明 CuO 作为结构稳定剂,可以很好缓冲膨胀、收缩相关应力,减低了材料粉化从集流体上脱落的可能性。

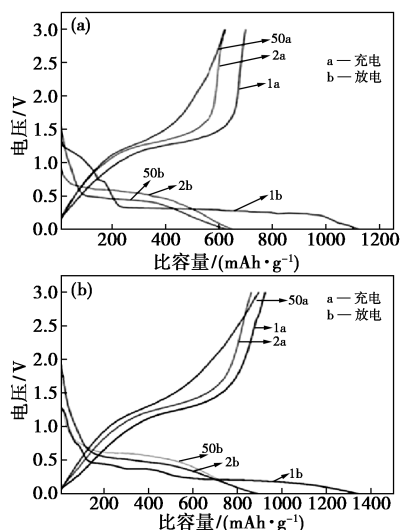


图 4 ZMO (a)和 CuO/ZMO (b)的恒流充放电曲线图

ZMO 、 CuO/ZMO 的循环性能曲线见图 5。从图可以看出,在电流密度为 100mA/g 条件下, CuO/ZMO 在经过一个相对短的活化过程,部分结构被活化, CuO/ZMO 与 ZMO 相比, CuO/ZMO 容量有一个较大的提升,整体容量变化比较平缓, CuO/ZMO 具有良好的结构稳定性。

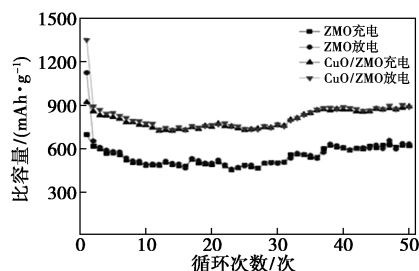


图 5 ZMO 、 CuO/ZMO 的循环性能曲线图

在电流密度从小电流 100mA/g 逐渐加大至 1000mA/g 大电流后,再逐渐恢复至初始的小电流条件下,研究 ZMO、CuO/ZMO 的容量恢复状况,考察材料的倍率性能。每个电流密度循环测试 10 次,得到结果。ZMO、CuO/ZMO 的倍率性能曲线见图 6。从图可以看出,在电流密度分别为 100mA/g、200mA/g、500mA/g 和 1000mA/g 条件下,经过一系列大电流 70 次循环后,ZMO、CuO/ZMO 在 100mA/g 电流条件下的平均容量分别达到 589.7mAh/g、810.8mAh/g,在 100mAh/g 电流条件下,CuO/ZMO 电极材料的比容量比纯 ZMO 的比容量增加了 37%,远高于同类商业化的碳负极材料;在 1000mA/g 大电流条件下,ZMO、CuO/ZMO 的平均容量分别达到 237.8mAh/g、431.8mAh/g,CuO/ZMO 电极材料的比容量比纯 ZMO 的比容量增加了 81%,CuO 的添加对改善 ZMO 大电流条件下的充放电性能有显著效果;经过一系列大电流的活化,CuO/ZMO 复合材料的容量非但没有衰减,还均有一定程度增长,表现出良好的倍率性能。CuO/ZMO 复合电极材料优异的倍率性能可能是因为二者的协同作用,形成了机械强度大的结构,在大电流下仍能保持稳定。

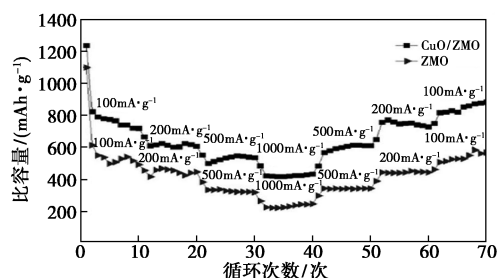


图 6 ZMO、CuO/ZMO 的倍率性能曲线图

3 结论

采用混合溶剂热法成功制得纯 ZMO、CuO/ZnMn₂O₄ 复合材料。CuO/ZnMn₂O₄ 复合材料表现出优异的电化学稳定性,首次放电比容量为 1352mAh/g,经过 50 次的循环,放电比容量仍能保

持 890mAh/g。少量 CuO 的添加,使 ZnMn₂O₄ 的容量有一个很大的提高,首次放电比容量约为纯 ZnMn₂O₄ 的 1.2 倍,CuO/ZnMn₂O₄ 复合材料的容量保持率及倍率性能也有很大的改善,尤其是在大电流条件下的充放电性能有显著的提升。

参考文献

- [1] Yang X G, Leng Y, Zhang G, et al. Modeling of lithium plating-induced aging of lithium-ion batteries: transition from linear to nonlinear aging [J]. Journal of Power Sources, 2017, 360: 28-40.
- [2] Kobayashi T, Kobayashi Y, Miyashiro H. Lithium migration between blended cathodes of a lithium-ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 8653-8661.
- [3] Mullaivananathan V, Sathish R, Kalaiselvi N. Coir pith derived bio-carbon: demonstration of potential anode behavior in lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2017, 225: 143-150.
- [4] Zhao K, Liu S, Ye G, et al. High-yield bottom-up synthesis of 2D metal organic frameworks and their derived ultrathin carbon nanosheets for energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(5): 2166-2175.
- [5] Li S, Huang J. A nanofibrous silver-nanoparticle/titania/carbon composite as an anode material for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8): 4354-4360.
- [6] Yang Y Y, Zhao Y Q, Xiao L F, et al. Nanocrystalline ZnMn₂O₄ as a novel lithium-storage material [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(8): 1117-1120.
- [7] Courtel F M, Abu-Lebdeh Y, Davidson I J. ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2012, (71): 123-127.
- [8] Xiong P, Liu B, Teran V, et al. Chemically integrated two-dimensional hybrid zinc manganate/graphene nanosheets with enhanced lithium storage capability [J]. ACS nano, 2014, 8(8): 8610-8616.
- [9] Sekhar B C, Packiyalakshmi P, Kalaiselvi N. Custom designed ZnMn₂O₄/nitrogen doped graphene composite anode validated for sodium ion battery application [J]. Rsc Advances, 2017, 7(32): 20057-20061.

收稿日期: 2018-05-09

修稿日期: 2019-07-28

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org