

# 生物模板法制备 $Mn_2O_3$ 及其用于锂/钠离子电池负极材料研究

王超群 陈艳丽 颜文超

(临沂大学 材料科学与工程学院, 山东临沂 276000)

**摘要** 为提高动力电池的能量密度,以树叶模板法制备了具有多孔分级结构的  $Mn_2O_3$  材料.通过 X 射线电子衍射技术和扫描电子显微技术分别对材料的晶体结构和表面形貌进行了研究,结果表明制备的 G- $Mn_2O_3$  材料具有丰富的孔结构和较小的一次粒径.将制备材料作为锂离子电池和钠离子电池负极材料应用,并对材料的电化学性能进行了研究,与粉末  $Mn_2O_3$  材料相比,模板法制备的  $Mn_2O_3$  材料在锂离子电池中具有优异的电化学性能.

**关键词** 锂离子电池;钠离子电池; $Mn_2O_3$  材料;多孔结构;电化学性能

**中图分类号** O611.4

**文献标识码** A

## 0 引言

随着大型储能装置和电动汽车的迅猛发展,发展高性能动力电池成为未来发展的趋势<sup>[1-3]</sup>. {Gür, 2018 #415; Susai, 2018 #2} 在众多的过渡金属材料中,氧化锰( $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) 材料由于具有组成多样和应用广泛等优点得到了广泛的研究<sup>[4,5]</sup>. 同时,  $Mn_2O_3$  材料储量丰富,价格低廉,对环境友好并且作为锂离子电池负极材料理论容量能达到  $1018 \text{ mAh g}^{-1}$ , 因此,该材料有希望成为下一代商业化的锂离子电池负极材料之一<sup>[6]</sup>. 但是,该材料在充放电过程中存在体积膨胀,导致容量衰减较为严重 {Liu, 2015 #434; Shaojun Shi, 2017 #438}<sup>[7]</sup>. 为了缓解该缺点,研究者发现电极材料中存在特殊的纳米孔结构能够提高锂离子电池的电化学性能,特别是对过渡金属氧化物负极材料<sup>[8,9]</sup>. 基于此思路,通过改变水热过程中乙醇与水的比例制备了多孔  $Mn_2O_3$  纳米材料,电化学性能结果表明材料具有优异的循环性能<sup>[10-12]</sup>. 大自然为人们提供了丰富多样的生物模板剂,这些材料结构内部存在大量的孔结构. 研究者以玉米秆为模板剂,制备了具有特殊孔道结构的尖晶石材料,且具有优异的电化学性能<sup>[13]</sup>. 此外,相比于锂元素,钠元素在地球上的储量较为丰富,发展钠离子动力电池也是目前动力电池发展的方向之一<sup>[14,15]</sup>. 目前商业化的负极材料主要是碳材料,开发新型的钠离子负极材料也是未来动力电池的发展趋势<sup>[16]</sup>.

本文选取银杏树叶为模板剂,通过化学方法去除树叶中多于组分,然后将处理后的树叶浸泡到醋酸锰的溶液中,经吸附、烘干、高温烧结,得到结构独特的  $Mn_2O_3$  材料. 为了进一步研究制备材料作为锂离子电池和钠离子电池的负极材料性能,将制备材料组装为扣式电池,通过电化学性能检测设备进行了研究,并研究了形貌和结构对电化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 多孔 $Mn_2O_3$ 材料的制备

称取一定质量的银杏树叶(0.5 g)置于 1M 的 HCl 溶液中(0.5 L)搅拌 24 h,将处理的银杏叶烘干,称取 0.3 g 上述物质置于 0.5 M 的醋酸锰溶液搅拌 24 h. 将吸附醋酸锰的银杏叶置于恒温烘箱中  $120^\circ\text{C}$  放置 8 h. 最后,将上述物质置于马弗炉中  $600^\circ\text{C}$ , 煅烧 3 h, 获得目标  $Mn_2O_3$  材料(简称为 G- $Mn_2O_3$ ).

收稿日期:2018-11-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21805124);山东省自然科学基金项目(ZR201702170209)资助

通讯作者:颜文超,男,汉族,博士,讲师,研究方向:锂离子电池材料,E-mail:yanwenchao@lyu.edu.cn.

## 1.2 粉末 $Mn_2O_3$ 材料的制备

为了对比树叶模板剂在样品制备过程的作用,称取一定质量的醋酸锰粉末置于马弗炉中,在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结  $3\text{ h}$ ,获得对比  $Mn_2O_3$  材料(简称为 P- $Mn_2O_3$ )。

## 1.3 电化学性能评价

电极材料由制备的  $Mn_2O_3$  材料,导电助剂(super-p)和粘结剂(聚偏氟乙烯)按质量比  $70:20:10$  的比例混合,加入溶剂 N-甲基吡咯烷酮调成浆料,用自动涂布机涂覆于铜箔上.将上述混合物置于真空干燥箱,在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下放置  $12\text{ h}$ ,取出,用切片机制成直径为  $12\text{ mm}$  的电极片,平均面密度为  $2.1\text{ mg/cm}^2$ .上述材料为正极,锂金属为负极,Celgard 2500 为隔膜,电解液为  $1\text{ M LiPF}_6$  溶解在 EC/DMC(体积比为  $1:1$ )的混合液,将以上材料在手套箱中组装成 CR2032 扣式电池(手套箱内为无水无氧条件),组装电池用电化学测试系统进行评价.钠离子电池制备与锂离子相似,负极为钠金属,电解液为  $1\text{ M NaClO}_4$  溶解在 EC/DMC(体积比为  $1:1$ )的混合液。

## 1.4 样品性能测试

材料晶体结构由 X 射线衍射电子设备(Bruker AXS D8)表征,X 光源为  $\text{Cu K}\alpha$ ,扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ ,扫描角度  $10^\circ\text{--}80^\circ(2\theta)$ ;材料表面形貌由 Hitachi S-4800 场发射电子显微镜进行研究;电化学阻抗谱测试由上海辰华 CHI660E 设备测量,频率为  $10^6\text{--}0.1\text{ MHz}$ ,步幅为  $0.5\text{ mV}$ ;材料电化学性能检测由武汉蓝电 Land-2010 电池测试系统.材料在检测过程中,电流密度  $1\text{C}$  为  $1080\text{ mA g}^{-1}$ ,充放电范围为  $0.01\text{--}3.0\text{ V}$ 。

# 2 结果与讨论

## 2.1 样品的物相分析

图 1 所示为制备 G- $Mn_2O_3$  和 P- $Mn_2O_3$  的 XRD 图谱.从图中可以发现, $2\theta$  角在  $23.1^\circ, 32.9^\circ, 38.2^\circ, 45.2^\circ, 49.3^\circ, 55.2^\circ, 64.1^\circ, 65.8^\circ$  和  $67.5^\circ$  分别对应着 (211), (222), (400), (332), (431), (440), (541), (622) 和 (631) 晶面,这与立方相  $Mn_2O_3$  材料的结构相一致(PDF 卡号为 41-1442).同时,图谱中没有其它杂峰的出现,表明制备材料均为纯的  $Mn_2O_3$ 。

## 2.2 样品形貌

为研究树叶模板剂对制备材料形貌和结构的影响,通过电子扫描电镜对银杏叶模板剂和 G- $Mn_2O_3$  材料进行了研究,结果如图 2 所示.由于树叶中含有大量的元素如 Mg, K, Na, Fe, Cu, C, H, O 和 N,为了消除上述元素对制备材料性能的影响,将银杏叶先用盐酸溶液,去除大量的无机元素,剩余 C, H, O 和 N 元素,在随后的烧结过程中去除,该方法能够保持银杏叶原有的形貌.通过图 2(a) 中可以发现,将树叶放大后内部有许多凹凸不平的结构,主要为盐酸处理后剩余的 C, H, O 和 N 组成的结构.经过醋酸锰物理吸附后,表面附着大量的锰元素,经过高温烧结后, C, H 和 N 被去除,制备了 G- $Mn_2O_3$  材料,如图 2(b) 所示.通过低倍 SEM 图片发现,材料中存在凹凸不平的结构,表明该方法能够成功维持银杏叶的表面形貌。

图 3 为高倍率下电镜下  $Mn_2O_3$  材料的 SEM 图片.图 3(a) 为图 2(b) 的放大图片,图中可以看出 G- $Mn_2O_3$  材料存在大量的褶皱结构,该结构的存在能够增加材料的比表面积;同时,一次粒径间存在大量的孔隙,该结构能够增加循环过程中电解液的存储.图 3(b) 为 P- $Mn_2O_3$  材料,材料一次粒径间团聚较为严重.对比二者的一次粒径发现,树叶模板法制备的材料具有较小的一次粒径,尺寸约为  $100\text{--}200\text{ nm}$ .因此,生物模板法能够控制材料的一次粒径生长和粒径间的孔结构。

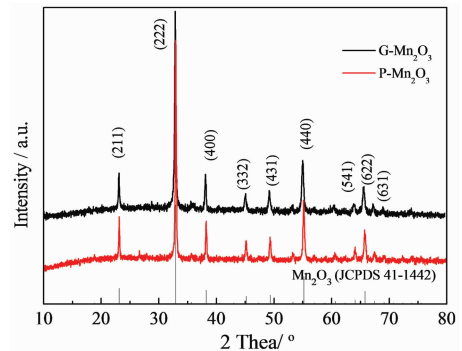


图 1 样品晶体结构图谱

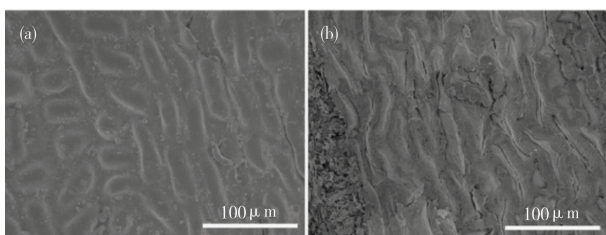


图 2 银杏叶(a)和 G- $Mn_2O_3$  (b)材料的 SEM 图片

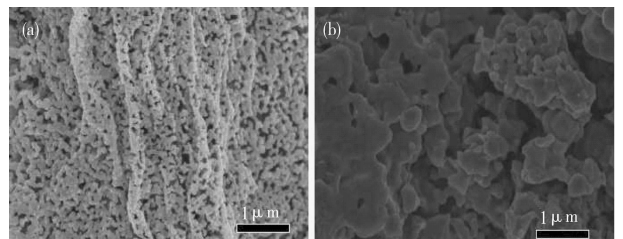


图 3 制备 G- $Mn_2O_3$  (a)和 P- $Mn_2O_3$  (b)的 SEM 图片

### 2.3 材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究

为研究制备材料形貌与孔结构对材料电化学性能的影响,将材料组装为扣式电池进行研究,充放电曲线如图 4 所示。从图中可以发现,材料首次放电曲线中电压由 3.0 V 降至 0.25 V,主要原因是  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) 还原为  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{MnO}$ )。电压继续降低至 0.01 V,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{MnO}$ ) 继续还原为金属 Mn 同时伴随着  $\text{Li}_2\text{O}$  的形成。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  作为锂离子电池负极材料的理论比容量为  $1\ 080\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但制备材料首次放电比容量接近  $1\ 200\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,主要原因为其在低电压下,放电过程中正负极界面间产生了固体电解质膜(SEI膜),从而导致更多容量的产生<sup>[11,12]</sup>。同时,G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和P- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料的首次库伦效率分别为 57.34%和 60.82%。此外,从图 4 中可以发现,随着循环次数的增加,G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料的充电曲线和放电曲线较为稳定,而P- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料充电曲线和放电曲线逐渐降低,表明G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料具有较好的循环稳定性。

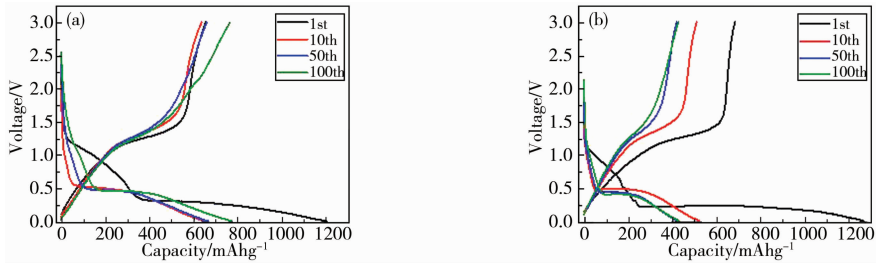


图 4 G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (a) 和 P- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (b) 在 0.3 C 倍率下不同次数下的充放电曲线

为了更深入的了解整个循环过程,图 5(a)列出了两种材料的循环对比图。从图中可以看出,在前 20 次循环过程中,两种材料的容量衰减较为严重,主要是由于充放电过程中发生了相的转变;20 次循环后,G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料放电比容量逐渐增加,主要是由于循环过程中形成了部分聚合物电解质膜,从而导致容量的增加。而P- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料具有较稳定的放电比容量,循环 100 次后放电比容量为  $427.6\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

此外,倍率性能也是电极材料性能的一个重要检测指标,图 5(b)给出了制备材料的倍率性能图。从图中可以发现,随着电流密度的增加,两种材料的放电比容量相差较大,其中 G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料在 0.1,0.5,1,2 和 3 C 倍率下分放电比容量分别为 739.4,510.3,420.6,338.6 和 295.5  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图中可以看出,以树叶模板法制备的 G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料具有较好的倍率性能,分析原因主要是由于材料具有较小的一次粒径,缩短了锂离子在充放电过程中的距离;同时,材料具有大量的孔结构,能够存储大量的电解液,在充电过程中能够提供足够的锂离子迁移。而P- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料较大的一次粒径和一次粒径的团聚,限制了充放电过程中锂离子的迁移。

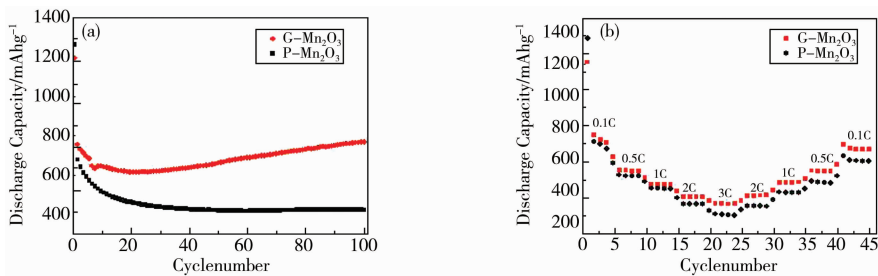


图 5 制备材料作为锂离子电池负极的循环性能(a)和倍率性能(b)对比图

### 2.4 材料的界面特性研究

在锂离子电池充放电过程中,界面特性会影响材料的电化学性能,图 6 给出了电极材料在 0.3 C 倍率下循环 100 次后的阻抗谱图。从图中可以看出,两条曲线形状相似,在高频区存在一个半圆代表电荷转移电阻和界面电阻,斜线为锂离子在固体电解质中的传输。从图中可以看出,G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 材料具有较小的半圆,表明材料具有较小的电化学阻抗,其原因是由于材料具有特殊的分层结构,提供了更大的电极/电解液间接触面积降低了反应过程中的极化和较小的一次粒径有利于表面电化学反应的发生<sup>[17]</sup>。

### 2.5 材料作为钠电池负极材料的电化学性能研究

与锂离子电池测试方法相同,钠离子电池测试电流为 0.1 C。从图 7

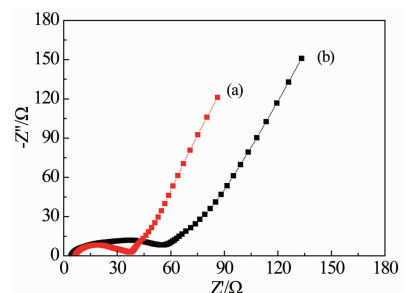


图 6 G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (a) 和 P- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (b) 在 0.3 C 倍率下循环 100 次的阻抗谱图

中可以看出,钠离子电池的首次放电比容量小于  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远低于锂离子电池的首次放电比容量.从充放电曲线发现,钠离子在充电和放电曲线中均没有平台的出现,表明材料没有发生嵌入反应.对比两种不同形貌的材料,电池的放电比容量维持在  $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表明材料的形貌与孔结构对钠离子电池电化学性能影响较小.

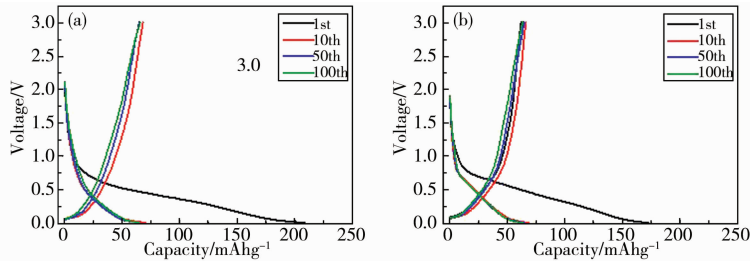


图7 G-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a)和P-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)在0.3 C倍率下不同次数下的充放电曲线

两种材料作为钠离子负极材料的循环性能和倍率性能进行了研究,结果如图8所示.从图8(a)中可以看出,G-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料在0.1 C倍率下循环100次的放电比容量为65.3和63.8  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .同时,倍率性能结果表明,在0.1,0.5,1,2和3 C倍率下材料的放电比容量分别为87.6,66.8,54.3,44.1和39.8  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,二者性能相差较小.从以上研究结果可以看出,制备材料形貌和孔结构作为钠离子电池负极材料对电化学性能影响较小,分析原因可能是钠离子半径为0.116 nm,而材料晶格间距为0.31 nm(122晶面),钠离子在充放电过程中进入材料晶格较为困难.因此,Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料不适合作为钠离子电池负极材料.

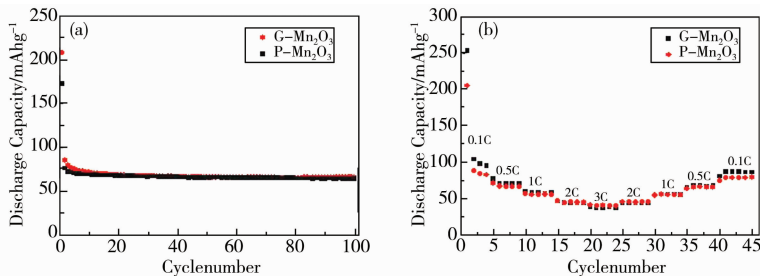


图8 制备材料作为钠离子电池负极的循环性能(a)和倍率性能(b)对比图

### 3 结论

本实验采用树叶模板法,通过简单的物理吸附和高温烧结,制备了具有多孔和褶皱结构的 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料,为了对比模板法对材料形貌的影响,制备了粉末 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料.对制备材料的晶体结构进行了研究,结果表明均为纯立方相 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;同时,SEM图片表明模板法制备的材料具有多孔和褶皱结构且材料具有较小的一次粒径.将制备材料作为锂离子电池和钠离子电池负极材料研究发现,G-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料作为锂离子电池负极材料具有优异的电化学性能,在0.3 C倍率下循环100次放电比容量为  $798.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;3C倍率下的放电比容量为  $295.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,该研究有希望为高性能动力电池负极材料的发展提供理论支撑;作为钠离子电池,制备样品形貌与孔结构对材料电化学性能影响较小.

### 参 考 文 献

- [1] Susai F A, Sclar H, Shilina Y, et al. Horizons for Li-ion batteries relevant to electro-mobility: high-specific-energy cathodes and chemically active separators[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(41): 1801348.
- [2] Gur T M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage [J]. *Energ Environ Sci*, 2018, 11(10): 2696-767.
- [3] Xia Y, Zheng J, Wang C, et al. Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications[J]. *Nano Energy*, 2018, 49:434-52.
- [4] Xu Y S, Lu M J, Wang L, et al. Fabrication of porous Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microsheet arrays on nickel foam as higherate electrodes for supercapacitors [J]. *J Alloy Compd*, 2017, 717:108-15.
- [5] Shi S J, Zhang M, Zhao M X, et al. Rapid microwave synthesis of self-assembled hierarchical Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres as advanced anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 224 : 285-94.
- [6] Zhang Y C, Wu Z G, Huang L, et al. Synthesis of hierarchical spindle-like Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for lithium ion batteries with enhanced lithium storage

- properties[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 721:229-235.
- [7] Masoud S N., Mahdihyeh E Z, Mina G D. Synthesis and characterization of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanorods using a novel manganese precursor[J]. *Adv Powder Technol*, 2014, 25:879-884.
- [8] Pal P, Giri A K, S Mahanty, et al. Morphology-mediated tailoring of the performance of porous nanostructured  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  as an anode material[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16:10560.
- [9] Qiao Y, Yu Y, Jin Y, et al. Synthesis and electrochemical properties of porous double-shelled  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  hollow microspheres as a superior anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132:323-331.
- [10] Zhang X, Qian Y T, Zhu Y, et al. Synthesis of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanomaterials with controllable porosity and thickness for enhanced lithium-ion batteries performance[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1725-31.
- [11] Zhang Y J, Yan Y, Wang X Y, et al. Facile synthesis of porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanoplates and their electrochemical behavior as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Chemistry*, 2014, 20(20): 6126-30.
- [12] Liu R, Zhao S Q, Zhang M, et al. High interfacial lithium storage capability of hollow porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanostructures obtained from carbonate precursors[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(26): 5728-31.
- [13] Liu G Y, Kong X, Sun H Y, et al. A facile template method to synthesize significantly improved  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  using corn stalk as a bio-template[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 141:141-148.
- [14] Han M H, Gonzalo E, Singh G, et al. A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(1): 81-102.
- [15] Deng J Q, Luo W B, Lu X, et al. High energy density sodium-ion battery with industrially feasible and air-stable O3-type layered oxide cathode[J]. *Adv. Energy Mater*, 2018, 8:1701610.
- [16] Wang Q, Zhao C, Lu Y, et al. Advanced nanostructured anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2017, 13(42): 1701835.
- [17] Zhang Y, Yan Y, Wang X, et al. Facile synthesis of porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanoplates and their electrochemical behavior as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Chem Eur J*, 2014, 20:6126-6130.

## Preparation of $\text{Mn}_2\text{O}_3$ by Biotemplate Method and Its Application as Anode Materials for Lithium/Sodium Ion Batteries

WANG Chao-qun CHEN Yan-li YAN Wen-chao

(School of Materials Science & Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China)

**Abstract** For improving the energy density of Lithium ion-battery,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  material with hierarchical porous structure was prepared by leaf template method. The crystal structure and surface morphology of as-prepared materials were studied by X-ray electron diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively, the result show that the G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  material has abundant porous structure and small primary particles. The preparation materials were used as lithium ion battery and sodium ion battery as anode material, and the electrochemical properties of as-prepared samples were also studied. Compared with powder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  material, G- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  material prepared by template method has excellent electrochemical properties as anode material for the lithium ion battery.

**Key words** lithium ion battery; sodium ion battery;  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  materials; hierarchical porous structure; electrochemical performance