

引用:李中宇,李怡暄,徐芳芳,等. 镍离子掺杂  $\text{MnCO}_3$  负极材料的合成及其电化学性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2026,39(1):44-53.

Citation:LI Zhongyu,LI Yixuan,XU Fangfang,KUANG Zhifan,GAN Zhenjian,LIU Hongying,WANG Shiquan,LIU Jianwen. Synthesis of nickel-doped  $\text{MnCO}_3$  anode and its electrochemical performance[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2026,39(1):44-53.

文章编号 1672-6634(2026)01-0044-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025010018

## 镍离子掺杂 $\text{MnCO}_3$ 负极材料的合成 及其电化学性能研究

李中宇<sup>1</sup>,李怡暄<sup>1</sup>,徐芳芳<sup>1</sup>,况知凡<sup>1</sup>,甘振鉴<sup>1</sup>,刘红英<sup>1,2</sup>,王石泉<sup>1,2</sup>,刘建文<sup>1</sup>

(1. 湖北大学 化学化工学院,湖北 武汉 430062;2. 湖北三峡实验室,湖北 宜昌 443007)

**摘要** 近年来,过渡金属碳酸盐因其易于制备和价格低廉的特点被认为是一种很有前景的锂离子电池(LIBs)负极材料,但其阳离子半径小、极化力大、较差的结构稳定性和倍率性能阻碍了其高性能的充分发挥。以  $\text{MnCO}_3$  为基础,采用双金属碳酸盐策略,利用简便的溶剂热法掺入镍离子,制备出了复合碳酸盐  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25, 0.5$ ) 材料。通过 X 射线衍射图谱、X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜等,对材料的结构和形貌进行了表征。作为锂离子电池负极材料,对复合碳酸盐  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  的电化学性能进行了研究。结果表明:镍离子的掺入会改变  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  材料的形貌;同时,双金属协同效应改善了其电化学性能。当  $x$  为 0.25 时,制备的  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料表现出最小的粒径和最佳的电化学性能;在 1 A/g 电流密度下,经 500 次循环后,仍然具有  $595 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量,证明了双金属碳酸盐策略在 LIBs 中的优越性。研究结果为高容量和循环稳定性的新型无机碳酸盐基材料作为锂离子电池负极的发展提供了理论依据。

**关键词** 溶剂热法;碳酸锰;锂离子电池;电化学性能;负极材料

中图分类号 TM912

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



## Synthesis of nickel-doped $\text{MnCO}_3$ anode and its electrochemical performance

LI Zhongyu<sup>1</sup>, LI Yixuan<sup>1</sup>, XU Fangfang<sup>1</sup>, KUANG Zhifan<sup>1</sup>, GAN Zhenjian<sup>1</sup>,  
LIU Hongying<sup>1,2</sup>, WANG Shiquan<sup>1,2</sup>, LIU Jianwen<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;  
2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China)

**Abstract** In recent years, transition metal carbonates have been considered as promising anode materials for lithium-ion batteries (LIBs) due to their ease of preparation and low cost. However, its cationic radius is small which resulting in strong cationic polarization and their poor structural stability and rate performance have hindered the full realization of their high-performance capabilities. In this study, based on

收稿日期:2025-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21978073);湖北三峡实验室开放/创新基金项目(SK211005,SK240004)资助

通信作者:王石泉,女,汉族,博士,副教授,研究方向:无机功能材料,E-mail:wsqhao@hubu.edu.cn;刘建文,男,汉族,博士,教授,湖北省“楚天英才”,省级双创人才,研究方向:新能源材料,E-mail:jianwen@hubu.edu.cn.

$\text{MnCO}_3$ , a bimetallic carbonates strategy was employed to incorporate nickel metal ions ( $x=0.2, 0.25, 0.5$ ) in  $\text{MnCO}_3$  using a simple solvothermal method and  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25, 0.5$ ) materials were synthesized. The structure and morphology of the synthesized  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  materials were characterized using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy. As anode materials for LIBs, the electrochemical performance of the as-prepared  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  materials were also investigated. The results indicate that the morphology of the  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  materials change with the incorporation of nickel ions. Bimetallic synergistic effect improves the electrochemical performance of the nickel-doped carbonate materials. When  $x$  is 0.25, the as-prepared  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  material exhibits the smallest particle size and the best electrochemical performance. At a current density of 1 A/g, the  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  electrode maintains a reversible specific capacity of  $595 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  after 500 cycles, demonstrating the superiority of the bimetallic carbonate strategy. This work provides theoretical evidence for the development of new inorganic carbonate-based anode materials for LIBs with high specific capacity and stable cycling performance.

**Keywords** solvothermal method; manganese carbonate; lithium ion battery; electrochemical property; anode materials

## 0 引言

随着时代的发展,环境问题受到了越来越广泛的关注,发展新能源汽车以取代传统能源汽车是当前汽车市场的一种趋势<sup>[1]</sup>。在新能源汽车尤其是电动汽车的发展中,人们往往会因其续航问题产生所谓的里程焦虑<sup>[2]</sup>。解决续航问题的主要方法就是提升锂离子电池的容量。石墨作为商业锂离子电池最常用的负极材料,由于其理论比容量较低( $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ),已不能满足电动汽车超长续航的需求<sup>[3]</sup>。为了解决这一问题,许多其他的电化学活性材料开始被广泛关注,如硅基负极、过渡金属氧化物和过渡金属碳酸盐等。近年来,过渡金属碳酸盐因其易于制备和价格低廉的特点开始被认为是一种很有前景的负极材料。在众多过渡金属碳酸盐中,碳酸锰( $\text{MnCO}_3$ )由于易于水热合成、对环境友好、成本低廉和资源丰富等优点成为主要研究目标<sup>[4-5]</sup>。Cao 等人通过简单的沉淀法制备出了由不规则的纳米颗粒组成的花生状  $\text{MnCO}_3$  负极材料,该材料在 0.5 C 电流密度下,循环 140 圈后,仍具有  $700 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量<sup>[6]</sup>。Han 等人通过简单的水热法制备出了性能优异的多孔  $\text{MnCO}_3$  负极材料,在 0.1 C 电流密度下,循环 100 圈后,仍具有  $834 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量<sup>[7]</sup>。虽然过渡金属碳酸盐具有多方面优点,但尺寸小的  $\text{MnCO}_3$  负极材料电导率差,并容易发生体积膨胀导致其倍率性能一般和结构稳定性变差,阻碍了其性能的充分发挥<sup>[8-10]</sup>。近年来,二元或多组分过渡金属碳酸盐被认为是解决上述问题的有效策略。与单组分金属碳酸盐相比,多组分过渡金属碳酸盐,由于多金属元素的协同作用,具有更好的锂离子存储性能和更高的导电性。例如,Zhao 等通过简单的水热法合成了  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$ ;与单纯的  $\text{CoCO}_3$  和  $\text{FeCO}_3$  的混合物相比,由于  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$  的双金属协同效应,使其具有更低的电荷转移电阻、更高的循环稳定性和更好的倍率性能<sup>[11]</sup>。Zhang 等制备出了一种双金属碳酸盐  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{CO}_3/\text{RGO}$  复合材料,在 100 mA/g 电流密度下,循环 130 圈后,仍具有  $1454 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的超高容量,并表现出优异的循环稳定性<sup>[12]</sup>。Li 等报道了 Ni 部分置换  $\text{MnCO}_3$  中的 Mn 形成了  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0, 0.20, 0.25$  和  $0.33$ )亚微米颗粒。因 Ni 掺杂增强了导电性, $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  在 1 000 mA/g 的电流密度下循环 500 圈后依然具有  $709 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量<sup>[13]</sup>。

在实际应用中,降低成本与减少污染始终是优先考虑的关键目标。鉴于无钴的电池材料在制作成本上具有明显优势,故选择 Ni 作为掺入元素。本工作以  $\text{MnCO}_3$  为基础,采用双金属碳酸盐策略,利用简便的溶剂热法掺入 Ni 离子,制备出了  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25$  和  $0.5$ ),并研究其电化学性能。利用 Ni 元素对 Mn 的部分取代,减少了  $\text{MnCO}_3$  六面体结构的尺寸,拓宽了  $\text{Li}^+$  的扩散路径,可以增强材料结构的稳定性,并改善材料结构中的离子扩散的动力学<sup>[14]</sup>。值得注意的是,当  $x$  不同时,制备出了不同形貌和尺寸的  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ 。当  $x=0.25$  时, $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的尺寸最小,电化学性能最好,在 1 A/g 电流密度下,循环 500 圈后仍具有  $595 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量,可以作为锂离子电池负极的潜在材料。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ 的合成

采用简单的一步溶剂热法合成了  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x = 0.2, 0.25$  和  $0.5$ )。首先称取  $y$  mmol 的  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $y = 1.6, 1.5$  和  $1.0$ ), 再称取  $2-y$  mmol 的  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $5$  g 尿素。将上述反应物依次加入  $50$  mL 乙醇和  $10$  mL 去离子水的混合溶剂中, 持续搅拌  $30$  min。待溶液完全澄清后, 再将该溶液转移至  $100$  mL 的高压反应釜中, 加热到  $200$  °C 反应  $18$  h。待反应结束后冷却, 过滤, 再用去离子水反复洗涤, 最后在  $70$  °C 下真空干燥  $12$  h, 得到  $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{CO}_3$ 、 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  和  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_3$ 。同时, 在仅称取  $2$  mmol 的  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 不添加  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的条件下, 重复上述实验步骤制备  $\text{MnCO}_3$ 。

### 1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku)对材料的物相进行分析。采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL S4800)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai)对样品的微观形貌进行观察。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi)对样品表面化学成分和价态进行分析。

### 1.3 电化学性能测试与分析

将活性材料、乙炔黑和 PVDF 按  $7:2:1$  的质量比混合于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 混合均匀后, 均匀涂覆在铜箔上, 进行真空干燥( $120$  °C,  $12$  h)。冷却至室温后, 用压片机将其切成电极片, 称取极片质量并计算活性物质质量。

在电池装配时, 以金属锂片作为对电极, 弹片和垫片作为支撑,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$  (体积比为  $1:1:1$ ) 作为电解液, Celgard 2400 微孔聚丙烯膜作为隔膜。装配过程如下: 将电极片、隔膜、锂片和泡沫 Ni 依次放入正极壳中, 并添加适量的电解液, 盖上负极壳后用封口机封装。装配好的扣式电池静置一夜后, 在电池测试仪(CT-3008, Neware)上进行充放电、倍率和循环等测试。电池测试模式为先放电后充电。使用 CHI660E 型电化学工作站, 在  $0.1 \sim 1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率和  $0.01 \sim 3 \text{ V}$  电压范围下, 记录电流随电压的变化。在  $0.1 \sim 100 \text{ kHz}$  的频率范围内进行电化学阻抗谱(EIS)测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征及分析

图 1 为  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x = 0.2, 0.25$  和  $0.5$ ) 和纯相  $\text{MnCO}_3$  的 XRD 图谱。不同  $x$  值时,  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  的晶型都与  $\text{MnCO}_3$  (JCPDS No. 44-1472) 的高度相似。并且, 相对于纯相  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  的衍射峰位向右发生了偏移。随着  $x$  的增大, (104) 峰的  $2\theta$  逐渐增大, 这源于  $\text{Mn}^{2+}$  ( $80 \text{ pm}$ ) 被小尺寸的  $\text{Ni}^{2+}$  ( $72 \text{ pm}$ ) 取代后的晶格收缩。上述结果表明  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  被成功制备<sup>[13]</sup>。

为了更加了解  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料的表面化学成分和价态, 测试了样品的 XPS 光谱。在  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的全谱[图 2(a)] 中, 可以看出该材料仅由 Mn、Ni、O 和 C 等元素组成。Mn 2p 的 XPS 谱图[图 2(b)] 可被解卷积为 3 个峰( $641.8$ 、 $646.6$  和  $653.8 \text{ eV}$ ), 其中位于  $641.8$  和  $653.8 \text{ eV}$  处的两个强峰分别对应于 Mn  $2p_{3/2}$  和 Mn  $2p_{1/2}$ , 分裂能为  $12 \text{ eV}$ , 证实了  $\text{Mn}^{2+}$  的存在; 位于  $646.6 \text{ eV}$  处的峰为 Mn  $2p_{3/2}$  的卫星峰<sup>[15]</sup>。在 Ni 2p 的 XPS 谱图中[图 2(c)], 有两个分别位于  $856.3$  和  $874.3 \text{ eV}$  处的 Ni  $2p_{3/2}$  和 Ni  $2p_{1/2}$  峰, 同时还有两个相对应的卫星峰分别位于  $861.7$  和  $879.9 \text{ eV}$ ; 结合  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  在 XRD 图谱中为单相结构, 表明 Ni 离子成功掺杂进入  $\text{MnCO}_3$  晶格中<sup>[16]</sup>。图 2(d) 为 C 1s 的 XPS 谱图, 通过拟合可以观察到在结合能为  $289.1$ 、 $286$  和  $284.8 \text{ eV}$  处均出现了明显的特征峰, 分别对应于  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和  $\text{C}-\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}$ )。O 1s 的 XPS 谱图中[图 2(e)], 在  $533$  和  $531.7 \text{ eV}$  处均出现了明显的特征峰, 分别来自于  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}$ 。通过 Mn、Ni、O 等元素的峰面积进行半定量分析, 得到 Ni、Mn 和 O 的物

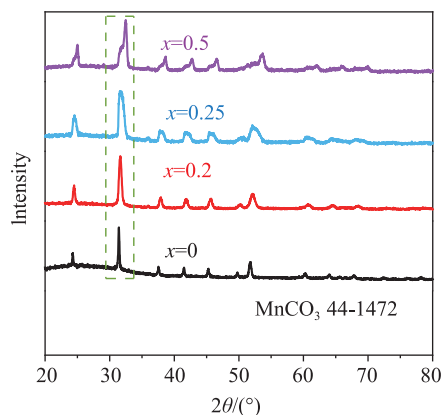
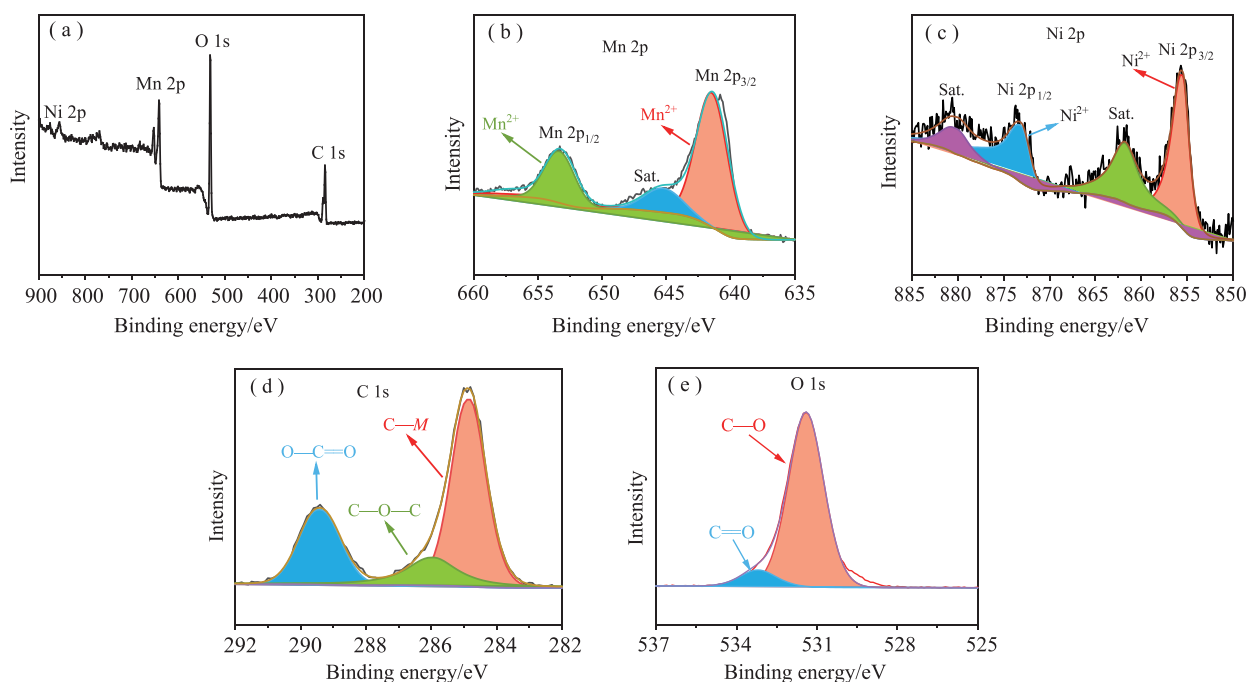


图 1  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x = 0.2, 0.25$  和  $0.5$ ) 和  $\text{MnCO}_3$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x = 0.2, 0.25, 0.5$ ) and  $\text{MnCO}_3$

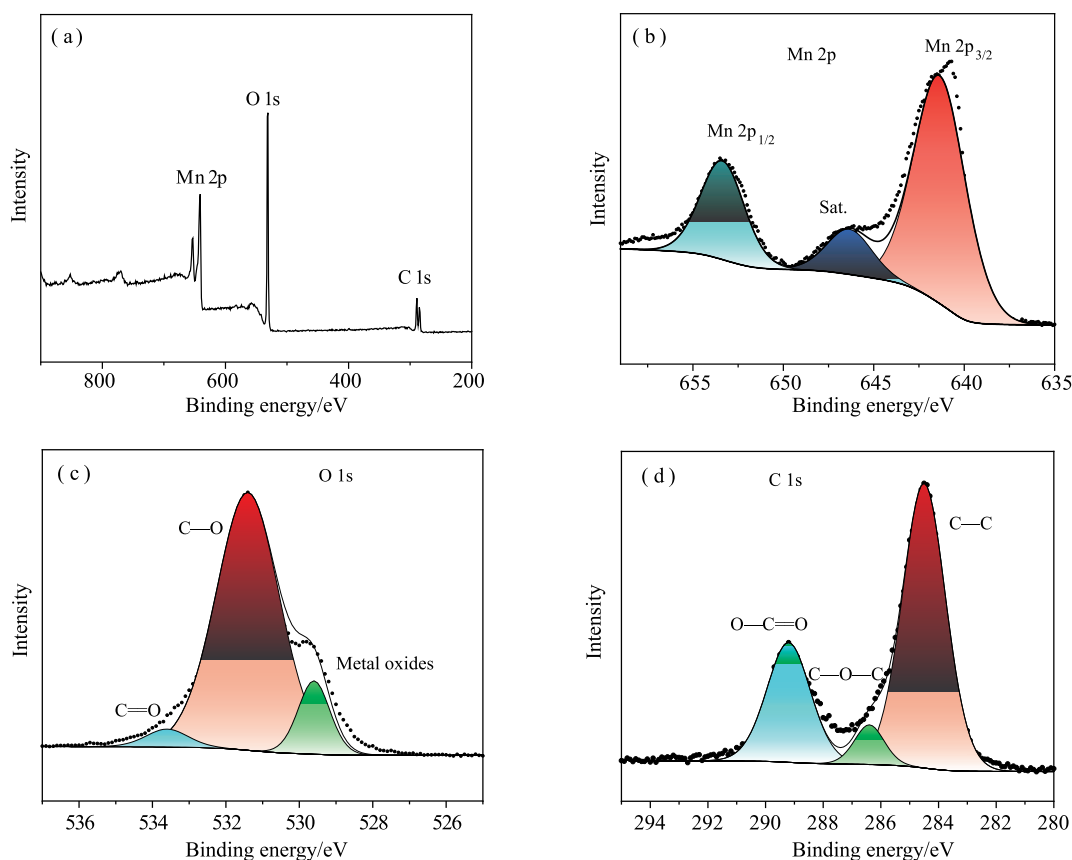
质的量比为 0.26 : 0.74 : 3.10, 接近于 0.25 : 0.75 : 3。结合上述分析, 进一步证实了  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的成功合成。



注: (a) 全谱; (b) Mn 2p; (c) Ni 2p; (d) C 1s; (e) O 1s。

图 2  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的 XPS 光谱

Fig. 2 XPS spectra of  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$



注: (a) 全谱; (b) Mn 2p; (c) O 1s; (d) C 1s。

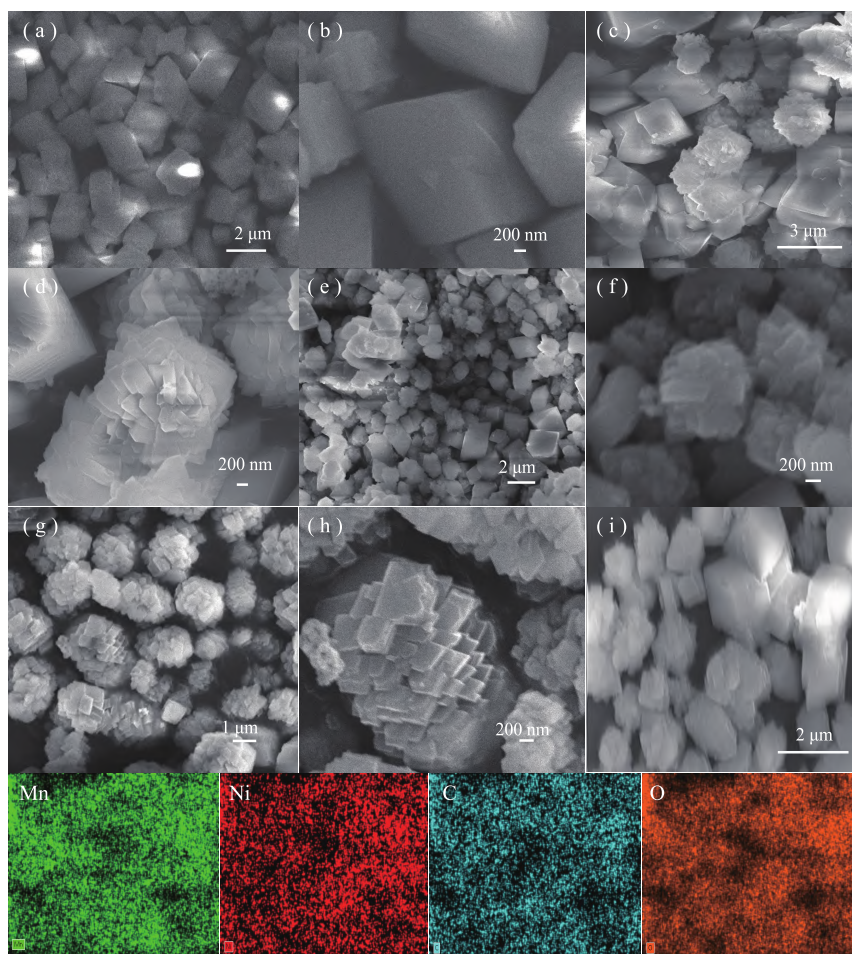
图 3  $\text{MnCO}_3$  的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of  $\text{MnCO}_3$



图3为纯相  $\text{MnCO}_3$  的 XPS 图谱。结果显示样品主要由 Mn、C 和 O 三种元素构成[图 3(a)]。在 Mn 2p 精细谱中[图 3(b)], Mn 2p<sub>3/2</sub> 和 Mn 2p<sub>1/2</sub> 的结合能分别位于 641.8 和 653.5 eV 附近,两者自旋轨道分裂能为 11.7 eV,符合  $\text{Mn}^{2+}$  的典型特征[图 3(a)];同时, Mn 2p<sub>3/2</sub> 峰的高结合能侧可见明显的卫星峰(646 eV),进一步佐证了  $\text{Mn}^{2+}$  的存在。从 O 1s 的 XPS 光谱可以看出,在 529.3、531.6 和 533.5 eV 出现的三个特征峰,分别来自于金属氧化物、C—O 和 C=O 中的氧[图 3(c)]。C 1s 谱中的三个峰分别对应 C—C、O—C 和 O—C=O[图 3(d)]。

图 4(a,b)为  $\text{MnCO}_3$  的 SEM 图,可以看出其形貌为均一的六面体,尺寸大约为 2  $\mu\text{m}$ 。图 4(c,d)为  $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{CO}_3$  的 SEM 图。随着 Ni 离子的掺入,在原本均一的六面体中出现了尺寸约为 2.5  $\mu\text{m}$  的榛果状颗粒。随着 Ni 掺杂量的增加,在  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  中榛果状颗粒明显增加,但是其尺寸减小为 800 nm 左右[图 4(e,f)]。当所掺入的 Ni 的含量达到与 Mn 相同时,在  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_3$  中,六面体颗粒全部转化为尺寸大约为 2  $\mu\text{m}$  的榛果状颗粒[图 4(g,h)]。图 4(i)为  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的元素分布(EDS)测试结果,可以看出 C、O、Mn 和 Ni 等元素分布均匀。



注: (a, b)  $\text{MnCO}_3$ ; (c, d)  $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{CO}_3$ ; (e, f)  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ ; (g, h)  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_3$ ; (i)  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的元素分布图。

图 4 样品的 SEM 图及元素分布图

Fig. 4 SEM images and elemental mapping of samples

图 5(a)为  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的 TEM 图,可以看出  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  是由六面体和榛果状这两种颗粒组成。通过对六面体形貌和榛果形貌的进一步放大,如图 5(b,c)所示,可观察到两种形貌均为实心结构,且榛果状颗粒的尺寸略小于六面体,仅有 800 nm 左右。图 5(e)中晶面间距为 0.24 nm 的晶格条纹,来自  $\text{MnCO}_3$  的(110)晶面。

## 2.2 电化学性能分析

为了探究  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料在锂离子电池中的其电化学反应机理,对其进行了循环伏安(CV)测试。

如图 6(a)所示,可以观察到其初始周期的曲线与后续周期的曲线有较大的不同。在阴极扫描过程中,第一个循环中 0.73 V 的弱峰和 0.25 V 的弱峰应归因于固态电解质相界膜(SEI)膜的形成, $\text{Ni}^{2+}$  被还原为 Ni,

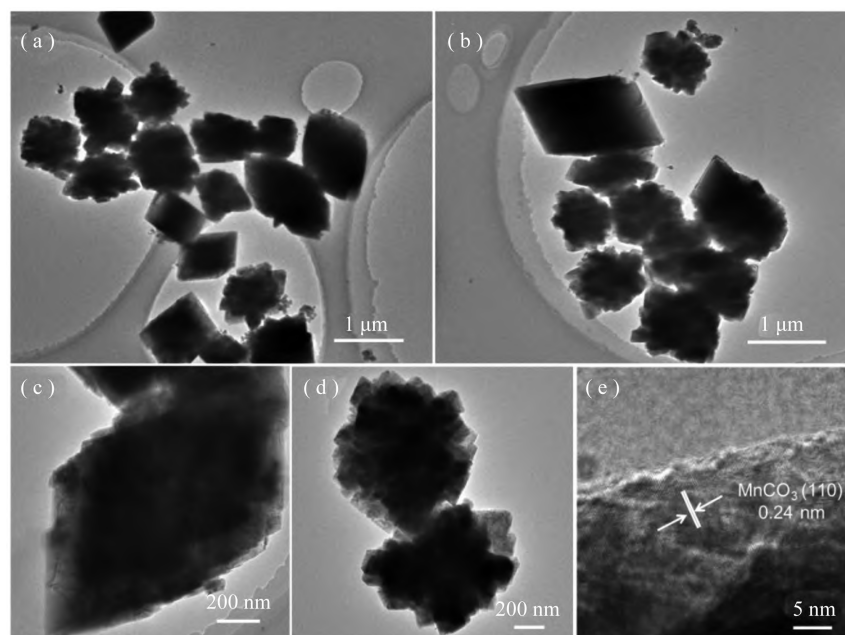
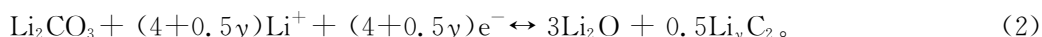
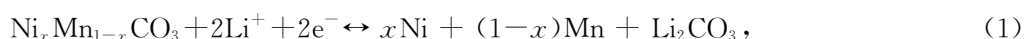


图 5  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$

$\text{Mn}^{2+}$  被还原为 Mn,以及  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的形成<sup>[17]</sup>。在接下来的阳极扫描过程中,出现了一个以 1.30 V 为中心的宽而强的峰,可归因于 Ni 氧化为  $\text{Ni}^{2+}$ ,Mn 氧化为  $\text{Mn}^{2+}$ 。在随后的扫描中,与初始周期相比,在 2.14 和 0.87 V 处有一对氧化还原峰出现,对应于  $\text{Ni}^{2+}$  和 Ni 的氧化还原。在 1.30 和 0.35 V 处的一对氧化还原峰归因于  $\text{Mn}^{2+}$  和 Mn 的氧化还原<sup>[18]</sup>。至于 0.25 到 0.01 V 区域的反应机理应归因于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  中的  $\text{C}^{4+}$  进一步还原为低价碳复合物<sup>[19]</sup>,例如  $\text{Li}_y\text{C}$  ( $y=0,1$  和 2)。从第四圈开始,CV 曲线便能完全重合,表明了其具有可逆性。基于上述分析,其电化学反应机理可以用式(1)和(2)表示<sup>[14]</sup>

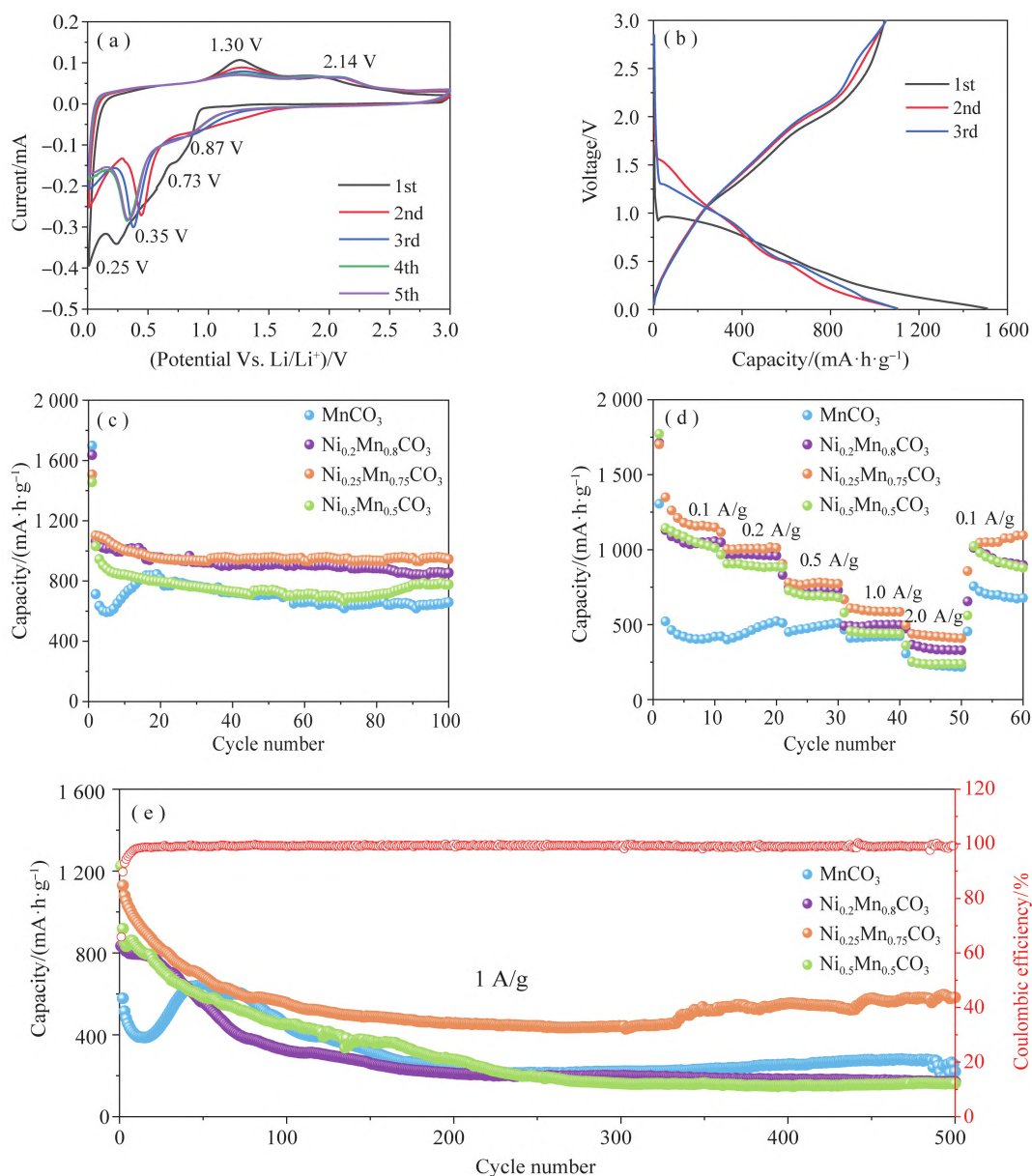


关于过渡金属碳酸盐的电化学反应机理,在早期报道中,大多数研究人员认为过渡金属碳酸盐类似于过渡金属氧化物的转化反应机制。涉及  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的形成和分解,伴随金属纳米颗粒的还原和氧化,如上式(1)所示。通过法拉第方程计算得到  $\text{MCO}_3$  的理论容量为  $460 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而结合技术手段可知,大多数过渡金属碳酸盐的可逆容量高达  $900 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,接近理论值的 2 倍。近年来许多研究聚焦于揭示  $\text{MCO}_3$  负极超高容量的产生机理。目前广泛认可的  $\text{MCO}_3$  两步储锂反应机理,如上式(1)和(2)。因此,过渡金属碳酸盐的理论容量最大为  $1610 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[14]</sup>。

图 6(b)为  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极的恒流充放电曲线图。在电流密度为  $100 \text{ mA/g}$  时,其具有  $1506 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的初始放电比容量。循环一圈后,其放电比容量仅能达到  $1101 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这种不可逆的容量损失归因于 SEI 膜的形成<sup>[20]</sup>。 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25$  和  $0.5$ ) 电极和纯相  $\text{MnCO}_3$  电极的循环性能在图 6(c)中得到展示。 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2$  和  $0.5$ ) 电极和纯相  $\text{MnCO}_3$  电极循环一圈后,放电比容量分别是  $1064.6, 1031.9$  和  $713.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  [图 6(c)]。 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25$  和  $0.5$ ) 电极和纯相  $\text{MnCO}_3$  电极在电流密度为  $100 \text{ mA/g}$  时,循环 100 圈后的可逆放电比容量分别是  $855.9, 954.5, 776.9$  和  $654.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率分别为  $60.4\%, 86\%, 75.3\%$  和  $89.6\%$ 。可以清晰地观察到在四组电极中  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极的比容量最高,循环稳定性最好。在电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,循环 100 圈后仍具有  $954.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量,且远高于纯相  $\text{MnCO}_3$  电极,说明了  $\text{Ni}^{2+}$  的掺入能使  $\text{MnCO}_3$  电极的比容量和循环稳定性得到较大的提升,这种结果和文献报道的结果一致<sup>[13]</sup>。图 6(d)为  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=$



0.2、0.25、0.5)电极和纯相  $\text{MnCO}_3$  电极的倍率性能图,显示了  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极分别在 0.1、0.2、0.5、1 和 2 A/g 电流密度下的放电比容量,分别为 1 160、1 008、781、587 和 421  $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度重新回到 0.1 A/g 时,其放电比容量能达到 1 096  $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  且仍在持续上升,证明了该材料具有良好的倍率性能和高稳定性。为了进一步证明该材料的循环稳定性,又分别对四组电极进行了长循环测试。



注:(a) CV 图( $x=0.25$ );(b) 100 mA/g 电流密度下,充放电曲线图( $x=0.25$ );(c) 100 mA/g 电流密度下, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0, 0.2, 0.25$  和 0.5)的循环性能图;(d)  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0, 0.2, 0.25$  和 0.5)的倍率性能图;(e) 1 A/g 下, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0, 0.2, 0.25$  和 0.5)的循环性能图。

图 6  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  的电化学性能图

Fig. 6 The electrochemical performance of  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$

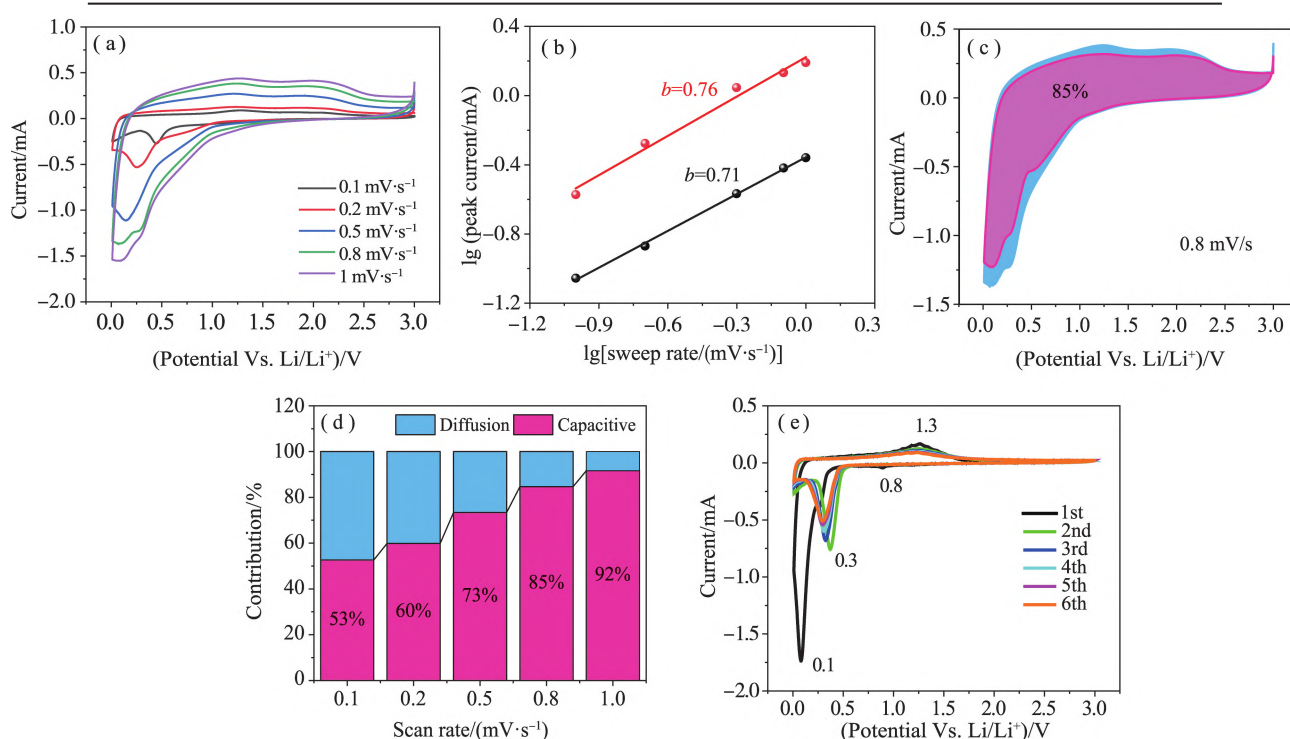
在图 6(e)中,可以发现在 1 A/g 下, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2$  和 0.5)电极和纯相  $\text{MnCO}_3$  电极,循环 500 圈后,放电比容量分别为 213.5、169.9 和 265.5  $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,仅有  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极能维持较高的放电比容量和循环稳定性, $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极首圈放电比容量为 1 129.8  $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过 500 次循环后,其可逆容量仍能维持在 595  $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并且保持着 99% 的库伦效率。在循环性能图中,纯相  $\text{MnCO}_3$  材料的比容量在循环初期均存在突降突升后缓慢降低。而 Ni 离子掺杂后, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25$  和 0.5) 的比容量在循环初期突降后趋于平稳。这是因为  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  的粒径更小, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  电极和

$\text{MnCO}_3$  电极相比,电极极化减小,具有更高的电子导电性和更好的电化学活性<sup>[13]</sup>。DFT 方法理论计算发现,和纯  $\text{MnCO}_3$  相比,掺杂的  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  材料没有改变其电子结构,而且由于 Ni 3d、Mn 3d 和 O 2p 态的混合,在价带的边缘产生了一个连续态,表明其电子导电率的提高<sup>[13]</sup>。除此之外,与表 1 中相关文献中报道的  $\text{MnCO}_3$  性能相比,本工作中的  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料具有更优的电化学性能。

表 1  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料与之前报导的其他  $\text{MnCO}_3$  材料的性能对比表

Tab. 1 Performance comparison between  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  material and previously reported  $\text{MnCO}_3$ -based materials

| 负极材料                                          | 电流密度/( $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 放电容量/( $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 参考文献 |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------|
| $\text{MnCO}_3$ -RGO                          | 100                                      | 849.1                                                   | [21] |
| $\text{MnCO}_3$ @NiO                          | 100                                      | 900                                                     | [22] |
| $\text{MnCO}_3$ @C                            | 100                                      | 862                                                     | [23] |
| $\text{MnCO}_3$ @GO                           | 100                                      | 900                                                     | [24] |
| 花状 $\text{MnCO}_3$                            | 100                                      | 718.5                                                   | [25] |
| $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ | 100                                      | 954.5                                                   | 本工作  |



注:(a) 在 0.1 到 1.0  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下,  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的 CV 曲线;(b) b 值测定;(c) 在扫描速率为 0.8  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时的膜电容贡献;(d) 不同扫描速率下的膜电容贡献率;(e) 在 0.1  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下,  $\text{MnCO}_3$  的 CV 曲线。

图 7  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  在锂离子电池中的动力学性质

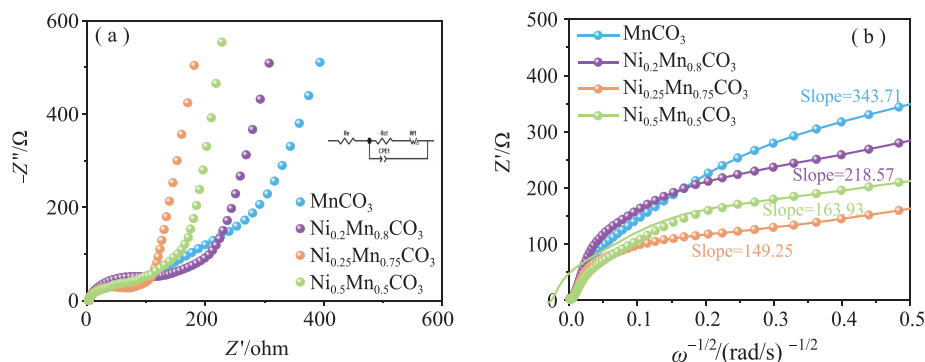
Fig. 7 Kinetic properties of  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  in lithium-ion batteries

为了进一步研究  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  在锂离子电池中的动力学行为,对其进行了膜电容行为测试。图 7(a) 为在 0.1~1.0  $\text{mV/s}$  扫描速率下  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的 CV 曲线,可以观察到阴极峰随着扫描速率的增加向更负的电位移动,阳极峰向更正的电位移动。CV 曲线形状没有明显变化,表明  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极具有良好的电化学稳定性和可逆性<sup>[26]</sup>。根据功率公式  $i = av^b$ ,其中  $i$  和  $v$  分别电流和扫描速率,可以区分电极反应的扩散控制过程和电容性过程<sup>[27]</sup>。如图 7(b)所示,计算出  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  的  $b$  值分别为 0.76 和 0.71,当  $b$  值在 0.5~1 范围内时,电极材料既具有电池属性又具有膜电容属性,说明该材料的电化学行为是由扩散控制过程和电容性过程贡献。根据图 7(c)可以得到,在 0.8  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下的膜电容贡献率为 85%,表明材料有利于表面氧化还原反应,并且有着扩散更快的锂离子传输通道。在图 7(d)中显示了  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极在不同扫描速率下的扩散控制容量和电容容量贡献比例,电容性过程的电荷存储贡献



比例随着扫描速率的增加逐渐增加。因此,可以确定电容性电荷存储是主导过程,高电容贡献率表明  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极具有高倍率的能力和快速的储能动力学<sup>[28]</sup>。图 7(e) 为纯相  $\text{MnCO}_3$  材料的 CV 曲线,可以看出,  $\text{MnCO}_3$  在首次放电过程中出现两个还原峰,分别位于 0.1 和 0.8 V 左右,可归因于  $\text{Mn}^{2+}$  被还原为  $\text{Mn}^0$  以及  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和 SEI 膜的形成。在随后的循环中,位于 1.3 V/0.3 V 左右的氧化/还原峰对应  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{y+}$  ( $y>2$ ) 以及  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$ 。从第 2 次扫描开始,曲线的形状与峰位未能保持一致,说明电极/电解液界面在循环过程中发生一些副反应或结构劣化。

为了进一步探索  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极电化学性能优异的原因,对纯相  $\text{MnCO}_3$  和  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.20, 0.25$  和  $0.50$ ) 等四组电极进行了 EIS 测试。图 8(a) 为四种电极的电化学阻抗谱,由一个高频区域的半圆和一条低频区域的倾斜线组成,其中高频区域的半圆对应电荷转移电阻  $R_{ct}$ ,低频区域的倾斜线对应着锂离子电池在电极内扩散时的 Warburg 电阻<sup>[29]</sup>,且斜率越大,表示 Warburg 阻值越大。 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.2, 0.25$  和  $0.50$ ) 材料的半圆直径均小于纯相  $\text{MnCO}_3$  电极,倾斜线斜率均大于纯相  $\text{MnCO}_3$  电极,表明掺杂 Ni 离子能有效促进活性物质与电解质之间的电荷转移,其中  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  电极半圆直径最小,倾斜线斜率最大,说明其电荷转移性能最好,具有最好的锂离子插层动力学和最高的电导率。图 8(b) 为瓦尔堡阻抗线性拟合曲线图,其曲线斜率可以根据公式  $Z' = R_e + R_{ct} + \sigma\omega^{-0.5}$  计算,其中  $\sigma$  就代表了该曲线的斜率。经计算得出  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0, 0.20, 0.25$  和  $0.50$ ) 电极的斜率分别是 343.71、218.57、149.25 和 163.93,其中  $\text{MnCO}_3$  的斜率最大,  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料的斜率最小,说明该掺杂材料具有更快的离子扩散动力学<sup>[30]</sup>。上述分析解释了  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料的电化学性能优良的原因。



注:(a)  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0, 0.20, 0.25$  和  $0.50$ ) 的 EIS 曲线;(b) 材料的瓦尔堡阻抗线性拟合曲线。

图 8 材料的 EIS 曲线和瓦尔堡阻抗线性拟合曲线

Fig. 8 EIS plots and Warburg impedance linear fitting curves of the material

### 3 结论

利用简单的一步溶剂热法,在乙醇和水的混合溶剂中,以醋酸锰、醋酸镍和尿素为反应物,制备出了具有不同组分的  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x=0.20, 0.25$  和  $0.50$ )。随着 Ni 离子掺杂量的增加,材料的形貌逐渐从六面体变为棒状。该复合碳酸盐材料中双金属离子具有协同效应,使其比单一的金属碳酸盐具有更高的电子导电率、电化学反应活性和储锂性能。其中  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  ( $x=0.25$ ) 电极在 100 mA/g 电流密度下,循环 100 圈后,比容量为  $954.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 1 A/g 下循环 500 圈后,其比容量仍有  $595 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该工作制备方法简单,且所合成的  $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$  材料性能优良,有潜力作为锂离子电池负极材料。

### 参 考 文 献

- [1] YANG D X, QIU L S, YAN J J, et al. The government regulation and market behavior of the new energy automotive industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 210: 1281-1288.
- [2] MAO L, FOTOUHI A, SHATERI N, et al. A multi-mode electric vehicle range estimator based on driving pattern recognition[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2022, 236(6): 2677-2697.
- [3] RACCICHINI R, VARZI A, PASSERINI S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 271-279.

- [4] WANG L, SUN Y W, ZENG S Y, et al. Study on the morphology-controlled synthesis of  $\text{MnCO}_3$  materials and their enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(41): 8072-8079.
- [5] XIAO L, WANG S Y, WANG Y F, et al. High-capacity and self-stabilized manganese carbonate microspheres as anode material for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(38): 25369-25378.
- [6] CAO Z X, DING Y M, ZHANG J, et al. Submicron peanut-like  $\text{MnCO}_3$  as an anode material for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(69): 56299-56303.
- [7] HAN X Y, ZHOU Y N, LIU H W. Porous  $\text{MnCO}_3$  hierarchical micro/nano cubes with superior lithium storage performances[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29: 17859-17864.
- [8] ZHONG Y R, SU L W, YANG M, et al. Rambutan-like  $\text{FeCO}_3$  hollow microspheres: facile preparation and superior lithium storage performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11212-11217.
- [9] CHEN Y, YOO S, PEI K, et al. An in situ formed, dual-phase cathode with a highly active catalyst coating for protonic ceramic fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(5): 1704907.
- [10] LI Q, LIU Z W, WANG C, et al. Doping of Ni and Zn elements in  $\text{MnCO}_3$ : high-power anode material for lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(7): 1702574.
- [11] ZHAO S Q, WANG Y X, LIU R, et al. Full-molar-ratio synthesis and enhanced lithium storage properties of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$  composites with an integrated lattice structure and an atomic-scale synergistic effect[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33): 17181-17189.
- [12] ZHANG R, HUANG X X, WANG D, et al. Single-phase mixed transition metal carbonate encapsulated by graphene: facile synthesis and improved lithium storage properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(10): 1705817.
- [13] LI J F, XU W J, GUO C, et al. Effect of Ni content in  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x = 0, 0.20, 0.25, 0.33$ ) submicrospheres on the performances of rechargeable lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 276: 333-342.
- [14] 费佳敏, 赵世强. 提升锂离子电池过渡金属碳酸盐负极材料性能的策略总结[J]. *玻璃搪瓷与眼镜*, 2023, 51(6): 48-54.
- [15] KARUPPAIAH M, SAKTHIVEL P, ASAITHAMBI S, et al. Formation of one dimensional nanorods with microsphere of  $\text{MnCO}_3$  using Ag as dopant to enhance the performance of pseudocapacitors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 228: 1-8.
- [16] ZHAO N, FAN H Q, ZHANG M C, et al. Facile preparation of Ni-doped  $\text{MnCO}_3$  materials with controlled morphology for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 5266-5275.
- [17] ZHONG Y R, YANG M, ZHOU X L, et al. Orderly packed anodes for high-power lithium-ion batteries with super-long cycle life: rational design of  $\text{MnCO}_3$ /large-area graphene composites[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(5): 806-812.
- [18] XIONG Q Q, LOU J J, ZHOU Y J, et al. Ultrafast synthesis of  $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{CO}_3$ /graphene composite as anode material by microwave solvothermal strategy with enhanced Li storage properties[J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 267-270.
- [19] SU L W, ZHOU Z, QIN X, et al.  $\text{CoCO}_3$  submicrocube/graphene composites with high lithium storage capability[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 276-282.
- [20] ZHAO S Q, FENG F, YU F Q, et al. Flower-to-petal structural conversion and enhanced interfacial storage capability of hydrothermally crystallized  $\text{MnCO}_3$  via the in situ mixing of graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 24095-24102.
- [21] WANG K, SHI Y H, LI H H, et al. Assembly of  $\text{MnCO}_3$  nanoplatelets synthesized at low temperature on graphene to achieve anode materials with high rate performance for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215: 267-275.
- [22] ZHANG Z X, MEI T, YANG K, et al. Heterojunction-structured  $\text{MnCO}_3$ @NiO composites and their enhanced electrochemical performance[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(41): 14483-14489.
- [23] FENG X Y, SHEN Q, SHI Y C, et al. One-pot hydrothermal synthesis of core-shell structured  $\text{MnCO}_3$ @C as anode material for lithium-ion batteries with superior electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 391-397.
- [24] 杨瑾. 一步溶剂热法制备石墨烯/碳酸锰复合纳米材料及其锂离子电池性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [25] 李德山, 张祥, 杨桂英. 花状碳酸锰的制备及其电化学性能表征[J]. *广州化工*, 2020, 48(7): 34-35.
- [26] ZHANG C C, GUO C L, LI T T, et al. Doping Ni: an effective strategy enhancing electrochemical performance of  $\text{MnCO}_3$  electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 1477-1485.
- [27] JAVED M S, HAN X Y, HU C G, et al. Tracking pseudocapacitive contribution to superior energy storage of MnS nanoparticles grown on carbon textile[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(37): 24621-24628.
- [28] ABBAS Q, MATEEN A, KHAN A J, et al. Binder-free zinc-iron oxide as a high-performance negative electrode material for pseudocapacitors[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(18): 3154.
- [29] SELVAM S, BALAMURALITHARAN B, KARTHICK S N, et al. Novel high-temperature supercapacitor combined dye sensitized solar cell from a sulfated  $\beta$ -cyclodextrin/PVP/ $\text{MnCO}_3$  composite[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19): 10225-10232.
- [30] ZHU Y R, YIN L C, YI T F, et al. Electrochemical performance and lithium-ion intercalation kinetics of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 547: 107-112.

(责任编辑:蒲锡鹏)