



核壳型 ZIF-67 派生非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的制备及其锂离子电池性能

彭兴元, 袁永锋, 郭绍义, 尹思敏

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 采用水浴法在 ZIF-67 派生非晶 C 压缩多面体上生长 MnO₂ 纳米片材料, 利用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的物相组成和微观形貌, 并作为负极材料制成锂电池, 通过恒流充放电和循环伏安法研究该锂电池性能。研究结果表明: ZIF-67 派生非晶 C 多面体上成功生长了 MnO₂ 纳米片阵列, 纳米片高约 150 nm, 厚约 5~15 nm; 在电流密度 0.1 C 时, 非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的首次放电比容量可达 944.60 mAh/g, 200 次循环后放电比容量依旧保持在 625.00 mAh/g, 表明该复合材料具有较高的比容量和良好的循环性能。

关键词: ZIF-67; 碳多面体; MnO₂ 纳米片阵列; 锂离子电池

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0447-06

Preparation of core-shell amorphous C polyhedron derived from ZIF-67@MnO₂ nanosheet array composite and performance of lithium-ion batteries

PENG Xingyuan, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The MnO₂ nanosheet material was grown on the amorphous C polyhedron derived from ZIF-67 (ZIF-67-C@MnO₂) by water bath method. The phase composition and microtopography of the sample were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). MnO₂ nanosheet material was used as negative electrode material to produce lithium battery. The performance of lithium battery was investigated through constant current charging-discharging and cyclic voltammetry method. The results showed that MnO₂ nanosheet arrays successfully grow on amorphous C polyhedron derived from ZIF-67. The height of nanosheet is about 150 nm and the thickness is about 150 nm. When the current density was 0.1 C, the first discharge specific capacity of ZIF-67-C@MnO₂ nanosheet array could reach 944.60 mAh/g, and the discharge specific capacity of the material after 200 cycles is still maintained at 625.00 mAh/g. This indicates that the composite has high specific capacity and good cycling performance.

Key words: ZIF-67; C polyhedron; MnO₂ nanosheet arrays; lithium-ion battery

收稿日期: 2018-10-11 网络出版日期: 2018-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51602286)

作者简介: 彭兴元 (1993-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池电极材料方面的研究。

通信作者: 袁永锋, E-mail: yuanyf@zstu.edu.cn

0 引言

锂离子电池具有电压高、能量高、循环寿命长、无记忆效应等优点,在移动电源、便携式电子设备、电动工具等领域得到广泛应用,特别在纯电动汽车、插电式混合动力汽车、电动自行车、轨道交通及航空航天等交通领域中的应用备受关注^[1-2]。为了满足工业的发展,人们对可持续和可再生电力存储资源的需求快速增长,锂离子电池作为电力存储器件受到了越来越多的关注^[3-5]。目前影响锂电池发展的因素有很多,其中负极材料的影响最为重要。过渡金属氧化物与传统石墨负极材料相比有很多优势,其中二氧化锰(MnO_2)具有理论容量高(1230 mAh/g)^[6]、成本低廉,安全性高等优势,具有很大吸引力,但 MnO_2 仍然存在如初始库仑效率低、容量衰减快等缺点^[7-9]。许多团队致力于制备导电碳材料复合纳米 MnO_2 ,从而来提高锂电池的循环性能。邹敏敏等^[10]采用软模板法制备了 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{CNTs}$ 纳米材料,与纯 MnO_2 纳米纤维相比, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{CNTs}$ 纳米材料具有更大的初始比容量,在电流密度为 30 mA/g 下放电容量达到 275.3 mAh/g ,这远高于纯 MnO_2 纳米纤维的比容量,但该材料循环性能较差。近年来,研究人员为了得到比容量更高,循环性能更优异的 MnO_2 ,将 MnO_2 制成三维多孔结构,以获得更大的比表面积。例如Li等^[11]通过真空冷冻干燥法制成 CNTs/RGO@MnO_2 三维分级多孔导电复合材料,通过电化学测试发现,复合材料表现出了优良的储能性能和良好的循环稳定性。

沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是一类具有微孔网络结构的类沸石材料^[12]。ZIFs因其孔隙率高、比表面积大^[13-14]、稳定性高而受到科研工作者的关注。本文尝试利用ZIF-67作为前驱体,碳化后形成多孔三维碳多面体,再采用水浴法与 KMnO_4 反应在碳多面体上生长 MnO_2 纳米片阵列,得到核壳型非晶C压缩多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料,利用EDS、SEM、TEM研究其物相组成、微观形貌,并制成锂电池进行循环伏安、恒流充放电和倍率测试来研究其锂电池性能。

1 实验

1.1 实验材料

六水合硝酸钴(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),2-甲基咪唑(分析纯,上海阿拉丁生化

科技股份有限公司),甲醇(分析纯,杭州高精细化工有限公司),高锰酸钾(分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

能量色散X射线光谱仪(EDS,日本JEOL公司),X射线衍射仪ARLXTRA型(XRD,瑞士Thermo ARL公司),场发射扫描电镜(SEM, Ultra55, Carl Zeiss SMT Pte Ltd),透射电子显微镜(TEM,日本JEOL公司),普林斯顿电化学工作站(PARSTAT2273,阿美特克有限公司),新威电池测试仪(CT-4008-5V10Ma-164,深圳新威电子有限公司)。

1.3 制备ZIF-67派生的非晶C压缩多面体

将 $40 \text{ mmol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 160 mmol 2-甲基咪唑分别溶于 100 mL 甲醇,将2-甲基咪唑的甲醇溶液倒入 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液并搅拌 10 min ,静置 24.0 h 后离心分离紫色粉末,甲醇洗涤3次,在 70°C 干燥 6.0 h ,得到ZIF-67。将其放入石英管式炉,在氩气保护下,以 2°C/min 的速率升温至 600°C ,保温 2.0 h ,冷却至室温,得到黑色粉末材料。

1.4 制备非晶C多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料

取 50 mg 上述黑色粉末分散于 90 mL 去离子水,超声 10.0 min ,得到分散均匀的溶液;称 50 mg 高锰酸钾溶于 90 mL 去离子水,再倒入前者溶液,把溶液放入 60°C 恒温水浴中反应 7.5 h ,然后将溶液离心分离,用去离子水洗三遍,再置于烘箱 60°C 烘 12.0 h ,即得到非晶C多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料。

1.5 材料结构表征

通过能量色散X射线光谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)分析产物的组成及其含量。产物的微观形貌使用场发射扫描电镜(SEM)表征,测试条件为真空度小于 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,加速电压 3 kV 。透射电子显微镜(TEM),真空度小于 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,操作电压 200 kV 。

1.6 锂离子电池组装和电化学性能测试

将活性材料,粘结剂PVDF,导电剂乙炔黑按质量 $8:1:1$ 的比例,溶解于溶剂1-甲基-2-吡咯烷酮中,混合均匀。将制得的浆料均匀涂抹于Cu片上,烘干称重后作为负极,金属锂片为对电极,隔膜聚乙烯复合膜,电解液 1 mol/L LiPF_6 溶液。在高纯氩气手套箱(MB-10-G)中组装成CR2025 纽

扣电池。封装好的电池静置 24.0 h 后再进行电化学性能测试。电化学性能测试使用普林斯顿电化学工作站 (PARSTAT2273) 和新威电池测试仪 (CT-4008-5V10Ma-164) 进行。恒流充放电条件: 电流密度 0.1 C, 电压范围 0.01~3.00 V; 循环伏安条件: 扫描电位窗口 0.00~3.00 V, 扫描速率 0.1 mV/s。

2 结果与分析

2.1 核壳型非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的物相分析

为了揭示 ZIF-67 派生的非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的基本组成及其含量, 进行了 EDS 分析, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 能谱中显示出 Mn、O、C 和 Co 四种元素的峰。综合三个不同位置的 EDS 分析, Mn、Co、O 的平均原子比是 1.00:2.37:4.57, 其中 Mn 与 O 的平均原子比超过了 1:2。这是由于 C 多面体中的纳米 Co 发生了氧化, 导致了氧的含量增加。

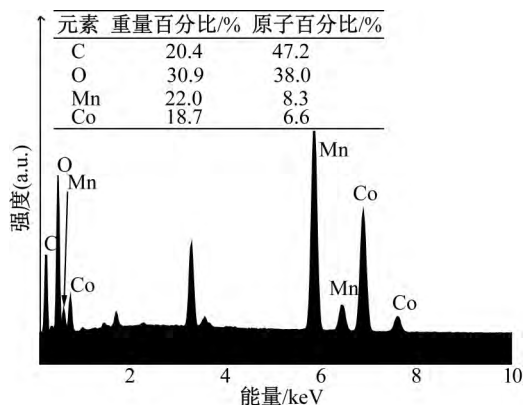


图1 核壳型 ZIF-67 派生的非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的能谱

为了进一步确定材料的物相组成, 对样品进行了 XRD 物相分析, 结果如图 2 所示。结果发现: 样品在 12.7°、28.8°和 66.7°处的衍射峰与 MnO₂ 的标

准卡片 (JCPDS No. 44-0141) 一致, 分别对应 MnO₂ 的 (110)、(310) 和 (112) 晶面。此外, 样品在 36.8°处的衍射峰与 Co₃O₄ 的标准卡片 (JCPDS No. 43-1003) 一致, 对应 Co₃O₄ 的 (311) 晶面。

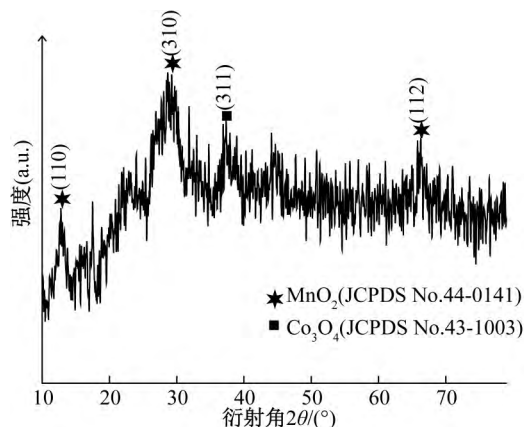


图2 核壳型 ZIF-67 派生的非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的 XRD 图谱

2.2 核壳型非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的形貌表征

图 3 为非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料在制备各个阶段的扫描电镜照片。其中图 3 (a) 为 ZIF-67 的 SEM 照片, 可以清晰的看出 ZIF-67 是具有光滑表面的菱形十二面体, 平均粒径约 800 nm。图 3 (b) 为 ZIF-67 碳化后的 SEM 照片, 因为碳化导致体积收缩, 所以多面体的所有表面都是凹陷的, 边缘被压缩并突出。碳化的 ZIF-67 看起来像一个黑色的灯笼果。图 3 (c) 所示为非晶 C 多面体上生长 MnO₂ 纳米片阵列的 SEM 照片。可以发现 C 多面体的外表面生长出一层 MnO₂ 纳米片, 在 C 多面体边缘生长尤为明显。生长茂密无法看到基底, 但仍然可以粗略分辨出多面体的形状, 整体结构未发现结构崩塌, 支撑了外层材料的生长。外层纳米片之间生长形成了互相交错的结构, 导致复合材料的结构强度得到了更好的提高。

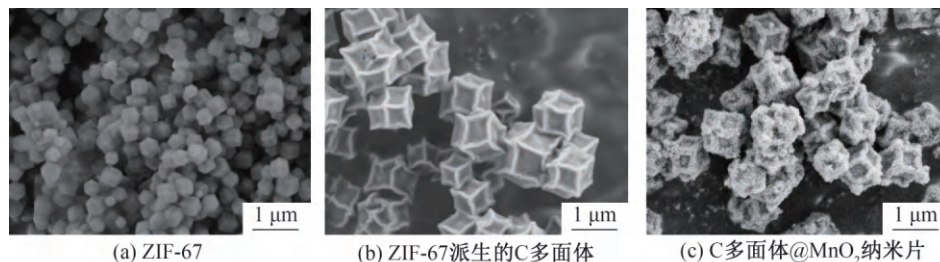
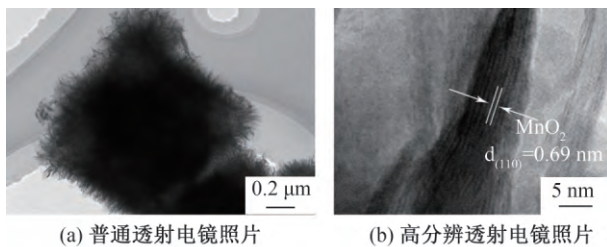


图3 非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料各个阶段的扫描电镜照片

图 4 展示了非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的透射电镜照片。从图 4 (a) 中发现,

MnO₂ 纳米片阵列在 C 多面体上均匀生长, 形成典型的核-壳结构, MnO₂ 纳米片阵列的高度约为

150 nm。在高分辨透射电镜(HRTEM)图像(如图4(b))中,可以看到 MnO_2 纳米片的厚度大概 5~15 nm;可清晰分辨 MnO_2 的晶纹,晶面间距 0.69 nm,对应于 MnO_2 (PDF 卡片 72-1982) 的 (110)晶面。



(a) 普通透射电镜照片 (b) 高分辨透射电镜照片
图4 非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料的透射电镜照片

制备该复合材料的反应机理如反应方程式如式(1)所示。在反应过程中 KMnO_4 把 C 氧化成 CO_2 , 同时 KMnO_4 自身被还原成 MnO_2 , 反应生成的 MnO_2 纳米片均匀的生长在 ZIF-67 派生的 C 多面体上。



2.3 核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料的电化学性能测试

图5(a)为核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列初始三个循环的循环伏安(CV)曲线,其在 0.01~3.00 V 的电压区间中以 0.2 mV/s 的扫描速率进行测试。在第一次扫描时,复合材料的 CV 曲线显示出一个较强的还原峰位于 0.47 V,对应于 MnO_2 还原为 MnO ($\text{MnO}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO} + \text{Li}_2\text{O}$) 和 MnO 进一步还原为 Mn 纳米颗粒 ($\text{MnO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + \text{Li}_2\text{O}$)。该还原峰在第三个循环左移至 0.27 V,是由于 Li_2O 和金属锰的形成而产生不可逆的结构改变^[8]。在氧化过程中,可以观察到在 1.23 V 和 2.06 V 处有两个较强的氧化峰,这表明电化学氧化反应分两步进行, Mn 纳米颗粒被氧化成 Mn^{2+} 和 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} 。第二,三循环较第一循环在电压 0.47 V 和 1.23 V 处峰值电流减弱明显,这可能与电极材料表面 SEI 膜(固体电解质界面膜)的形成有关。第二和第三循环的 CV 曲线中峰的位置变化不大,说明复合材料内部结构趋于稳定^[15-17]。

图5(b)为核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列在电流密度 0.1 C 下的恒流充放电曲线,电压范围 0.01~3.00 V。首次充放电比容量分别为 795.20 mAh/g 和 944.60 mAh/g,库伦效率为

84.2%;第二次充放电比容量分别为 841.40 mAh/g 和 871.80 mAh/g,库伦效率为 96.5%;第三次充放电比容量分别为 815.40 mAh/g 和 877.80 mAh/g,库伦效率为 92.8%。充放电曲线可以分成三个不同的区域,第一个区域是 3.00 V 至 1.50 V 的电压急剧下降区域,这对应于 Li 均匀溶入材料内部,直至 Li 在 MnO_2 中的固溶极限。第二区域是 1.50 V 至 0.50 V 的电压平台区域,其与 Li^+ 嵌入反应有关。在该区域,发生两相反应,在贫锂相和富锂相之间达到平衡,电压平台看起来更像流线型,没有观察到拐点。这意味着对于非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料,不需要额外的过电位来驱动富锂相的初始成核。这个结果可能是由于 MnO_2 与碳的复合引起了反应动力学的增强,显著增加了 MnO_2 的电导率。第三区域是低于电压平台的斜坡电压下降区域。在第一次充电过程中,有两个平台在 1.23 V 和 2.06 V 附近,对应于 CV 曲线中的两个氧化峰。在放电过程中都观察到位于 0.50~1.00 V 的平台,表明 MnO_2 电极的可逆还原反应很稳定。

图5(c)显示了核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料的倍率性能。在电流密度 0.1 C,对应的平均放电比容量为 596.34 mAh/g,当电流密度增大到 0.2 C 时,平均放电比容量为 403.04 mAh/g,相较于电流密度为 0.1 C 时比容量衰减了 32.4%;电流密度继续增加到 0.5 C 时,放电比容量降到 211.48 mAh/g,其比容量保持率为电流密度 0.2 C 时的 50.5%;显示出的优良的倍率性能主要是由于非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料具有足够的结构强度,高导电的 ZIF-67 派生的非晶态 C 多面体为复合材料的提供了内部结构支持,材料的电导率得到了提高;在非晶 C 多面体的外表面生长的 MnO_2 纳米片使每片 MnO_2 都可以接触到电解液,纳米片两侧充分接触电解液, Li^+ 离子的扩散路径缩短了,材料的电化学反应活性增大了;并且由于纳米片的尺寸效应,在充放电反应中 MnO_2 材料的体积变化具有更强的适应能力,提高了复合材料的结构稳定性。

图5(d)为核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料在 0.1 C 的电流密度下,200 次恒流充放电循环性能及库伦效率图。首次循环的放电容量为 944.60 mAh/g,充电容量为 795.20 mAh/g,库伦效率高达 84.2%。表现出了高的初始比容量。前 15 次循环比容量衰减严重是由于电解

液的分解以及电极材料表面形成一层 SEI 膜。从第 25 个循环开始直到 200 个循环,电池的充放电比容量都保持在一个较稳定的水平。200 个循环后充放电比容量仍旧有 606.25 mAh/g 和 625.00 mAh/g,表现出较高的比容量和良好的循环稳定性。复合材料高的可逆容量和好的循环性能归因于

ZIF-67 碳骨架给予 MnO₂ 纳米片阵列良好的导电性;同时 MnO₂ 纳米片两侧与电解液充分接触,不仅提供足够数量的电化学活性位点,而且纳米片的小厚度缩短了 Li⁺ 离子扩散路径,因此增大了材料的电化学活性,电化学性能得到了提高。

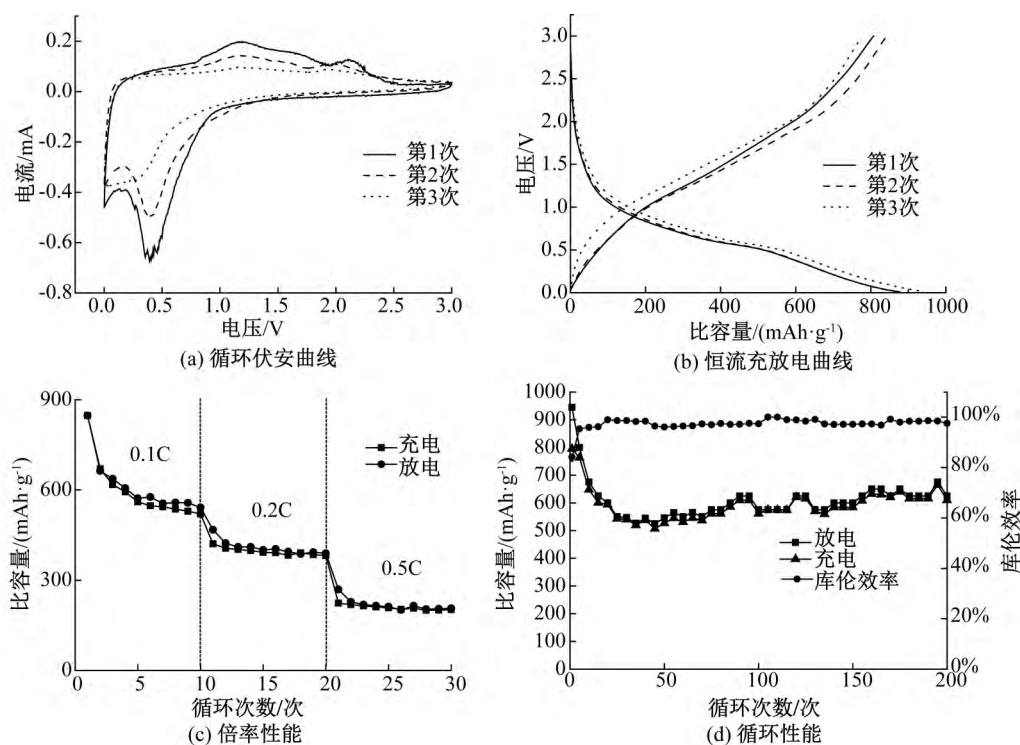


图5 核壳型非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的电化学性能测试

3 结 论

本文以水浴法成功在 ZIF-67 派生的非晶 C 多面体上生长 MnO₂ 纳米片阵列,形成核壳型复合材料。作为锂电池的负极材料,在电化学性能测试中,该复合材料经过 200 次循环,依旧保有 625.00 mAh/g 的放电比容量,容量保持率 66.2%,表现出了优良的循环稳定性和较高的比容量。非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料采用非晶 C 多面体为碳骨架,为 MnO₂ 纳米片提供了结构支持,并提高了 MnO₂ 纳米片的导电性。MnO₂ 纳米片两侧与电解液充分接触,提供了许多用于锂化/脱锂的活性位点,缩短了 Li⁺ 离子的扩散路径,提高了复合材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] 李泓, 吕迎春. 电化学储能基本问题综述[J]. 电化学, 2015, 21(5):412-424.
- [2] Wu T, Liang K. Caterpillar structured Ni(OH)₂@

MnO₂ core/shell nanocomposite arrays on nickel foam as highperformance anode materials for lithiumion batteries [J]. RSC Advances, 2016, 6(19):15541-15548.

- [3] Tarascon J M, Armand M B. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861):359-367.
- [4] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction[J]. Chemical Reviews, 2016, 47(12):140-162.
- [5] Li W, Song B, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(10):3006-3059.
- [6] Li L, Raji A O, Tour J M. Graphene-wrapped MnO₂-graphene nanoribbons as anode materials for highperformance lithium ion batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25(43):6298.
- [7] Armstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries[J]. Cheminform, 1996, 27(39):499-500.
- [8] Chen J B, Wang Y W, He X, et al. Electrochemical

- properties of MnO_2 nanorods as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 142:152-156.
- [9] Yue J, Gu X, Chen L, et al. General synthesis of hollow MnO_2 , Mn_3O_4 and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(41):17421-17426.
- [10] 邹敏敏, 艾邓均, 刘开宇. 模板法制备纳米 MnO_2/CNT 复合材料及其在锂电池中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9):2010-2014.
- [11] Li S, Zhao Y, Liu Z, et al. Flexible graphene-wrapped carbon nanotube/graphene @ MnO_2 3D multilevel porous film for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(32):e1801007(1-12).
- [12] 王曦. ZIF-67 衍生纳米材料的制备及其催化性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2016:35-37.
- [13] Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 134 (36): 15016-15021.
- [14] Gascon J, Corma A, Kapteijn F, et al. Metal organic framework catalysis: Quo vadis [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(2):361-378.
- [15] Li X, Song H, Wang H, et al. A nanocomposite of graphene/ MnO_2 nanoplatelets for high-capacity lithium storage [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, 42(12):1065-1070.
- [16] Gu X, Chen L, Ju Z, et al. Controlled growth of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ branches on $\beta\text{-MnO}_2$ nanorods for excellent performance in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (32): 4049-4056.
- [17] Zhang L, Song J, Liu Y, et al. Tailoring nanostructured MnO_2 as anodes for lithium ion batteries with high reversible capacity and initial coulombic efficiency [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 379:68-73.

(责任编辑:刘国金)