

KMn₈O₁₆ 纳米纤维微球及其水系锌离子电池性能研究

许玉玲¹, 王睿¹, 马权伟¹, 康红卫², 张龙海¹, 张朝峰^{1*}

(1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601;

2. 阜阳师范大学化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236037)

摘要: 电池在充放电过程中, 锰基材料会发生材料体积膨胀、锰的溶解、锌的腐蚀以及水的分解等副反应, 从而减少电池使用寿命。为抑制二氧化锰体积膨胀, 通过一步水热反应合成了由纳米纤维组成的微球嵌钾化合物 (KMn₈O₁₆)。结果表明, 在 3 mol/L ZnSO₄ 和 0.1 mol/L MnSO₄ 组成的电解液中加入 40% (体积分数) 的乙二醇 (EG), 能一定程度上抑制析氢副反应, 同时, EG 可以作为低温电解液使用。KMn₈O₁₆ 纳米纤维微球作为锌离子电池正极材料表现出优异的倍率性能和高的比容量。电流密度为 200 mA/g 时, 经过 100 次循环, 容量约为 200 mA·h/g, 即使在 1 000 mA/g 大电流密度下循环 200 次, 容量仍能达到 150 mA·h/g。

关键词: 水系锌离子电池; 锰基材料; 正极材料; 乙二醇; 纳米材料

中图分类号: O61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0118-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.024

Preparation and electrochemical performances of KMn₈O₁₆ nanofiber microspheres and related aqueous zinc-ion battery

XU Yu-ling¹, WANG Rui¹, MA Quan-wei¹, KANG Hong-wei², ZHANG Long-hai¹, ZHANG Chao-feng^{1*}

(1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. College of Chemical and Materials Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, China)

Abstract: During the charging and discharging of battery, Mn-based materials may suffer side reactions, including the expansion of volume, the dissolution of Mn, the corrosion of Zn and the decomposition of water, which will shorten the service life of battery. In order to restrain the expansion of volume of MnO₂, an intercalated potassium compound (KMn₈O₁₆) microsphere formed with nanofiber is prepared via one-step hydrothermal reaction. It is found that adding 40% (volume fraction) ethylene glycol (EG) to the electrolyte composed of 3 M ZnSO₄ and 0.1 M MnSO₄ can inhibit the hydrogen evolution side reaction. Moreover, EG can also be used as low-temperature electrolytes. When KMn₈O₁₆ microsphere is used as cathode material for zinc-ion batteries, it shows good rate performance and high specific capacity. The current capacity of the batter can deliver 200 mA h·g⁻¹ after 100 cycles at a current density of 200 mA·g⁻¹. The current capacity of the battery can still deliver 150 mA h·g⁻¹ after 200 cycles at a current density of 1 000 mA·g⁻¹.

Key words: aqueous zinc-ion battery; Mn-based materials; cathode materials; ethylene glycol; nano materials

锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长以及制备工艺成熟等优点, 广泛应用于便携式电子设备和电动汽车等领域^[1-2]。随着人们生活水平的提高, 未来锂离子电池的需求将继续增长。由于锂元素地球丰度不高、价格昂贵, 使用的有机电解液有毒而且可燃, 从而限制了锂离子电池进一步大规模应用, 相反, 水系锌离子电池的锌元素能克服这些瓶颈。水系锌离子电池因具有高质量比容量和体积比容量而受到科研工作者的广泛关注^[3]。

目前, 研究比较多的锌离子电池正极材料主要

有具有隧道结构的锰基材料、层状结构的钒基材料以及普鲁士蓝类似物等。锰基材料如 MnO₂ 具有成本低、环境友好、价态多^[4-5]、能量密度高等优点^[6]。但在充放电过程中, 结构塌陷和锰的溶解会导致容量急速衰退。研究表明, 在电解液中加入添加剂如 MnSO₄、Mn(CF₃SO₃)₂ 能抑制锰的溶解。此外, MnO₂ 晶体结构在 Zn²⁺ 嵌入/脱嵌过程中会发生晶相的转变^[7], 导致反应动力学缓慢, 从而限制了锰基材料在锌离子电池中的应用。在极端的环境下, 离子电池无法正常工作, 对水系锌离子电池而言, 在

收稿日期: 2021-03-10; 修回日期: 2022-01-15

基金项目: 国家基金委面上项目 (51872071); 安徽高校自然科学基金项目 (KJ2020A0021); 信息材料与智能感知安徽省实验室“开放基金项目” (IMIS202004)

作者简介: 许玉玲 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为能源材料, 2458571341@qq.com; 张朝峰 (1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源存储材料, 通讯联系人, cfz@ahu.edu.cn。

低温条件下,电解液的性能会发生显著的变化,如发生相变、离子的溶剂化状态和黏度等改变^[8]。

基于以上问题,笔者采用水热反应合成了具有纳米纤维微球结构的嵌钾化合物即 KMn₈O₁₆,作为锌离子电池正极材料,并对其倍率性能和电化学稳定性进行了研究^[6]。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

四水合醋酸锰(MnAc₂·4H₂O),阿达玛斯试剂有限公司生产;硝酸钾(KNO₃)、过氧单磺酸钾(H₃K₅O₁₈S₄),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产,所有的试剂未进行纯化,均直接使用。

1.2 仪器

场发射扫描电子显微镜(SEM; JEOL JSM-7500FA);透射电子显微镜(TEM; JEM-2100);X射线衍射仪(XRD; D8ADVANCE);X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi); Brunauer-Emmett-Teller (BET; Quantachrome Autosorb iQ-MP);电化学工作站(CHI 760E);新威测试系统。

2 实验方法

2.1 KMn₈O₁₆纳米纤维微球的合成

利用一步水热反应合成了 KMn₈O₁₆纳米纤维微球,具体步骤如下^[9]:取 200 mg 四水合醋酸锰(MnAc₂·4H₂O)溶于 5 mL 的去离子水,加入 165 mg 的硝酸钾(KNO₃),充分搅拌使其溶解,记为溶液 A。取 1.5 g 过氧单磺酸钾(H₃K₅O₁₈S₄)溶于 10 mL 的去离子水,记为溶液 B。将溶液 B 滴加到溶液 A 中,混合均匀后转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬中,然后将其放入高压反应釜中,在 120℃ 下反应 12 h。等冷却到室温后,用去离子水洗涤,收集黑色沉淀置于 80℃ 真空烘箱干燥 12 h,所得黑色粉末即为 KMn₈O₁₆纳米纤维微球。

2.2 电化学测试

将 KMn₈O₁₆ 与科琴黑、聚偏氟乙烯以质量比 7:2:1 混合,研磨 5 min 后加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮,继续研磨直到为均匀的泥浆,将其涂覆在钛片上,置于 100℃ 真空干燥箱中干燥 24 h。以得到的干燥电极片为工作电极、锌片为负极,将 3 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄ 溶于体积分数为 40% 的乙二醇溶液和 3 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄ 的水溶液为电解液,以玻璃纤维为隔膜,组装成 CR2032 纽扣电池。恒电流充放电测试在新威测试系统上进

行,电压窗口为 1.0~1.8 V。循环伏安和电化学阻抗测试在辰华电化学工作站中进行。

3 结果与分析

3.1 材料表征

KMn₈O₁₆样品的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,2θ 为 12.819、19.089、25.802、28.493、37.441、50.077、56.402、60.024、65.185、68.997、72.673° 的衍射峰分别对应于 KMn₈O₁₆ 的(110)、(200)、(220)、(310)、(211)、(520)、(501)、(521)、(002)、(212)、(312)晶面,所有的衍射峰与 KMn₈O₁₆ 标准卡片 PDF#12-0706 完全一致,没有任何的杂质峰,而且结晶性很好。

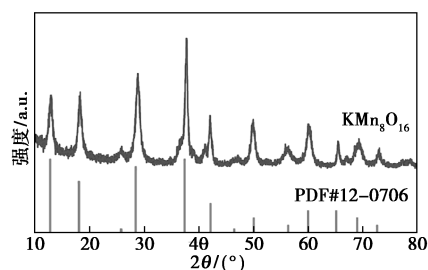


图 1 KMn₈O₁₆ 的 X 射线衍射图

材料的微观形貌通过扫描电镜和透射电镜进行了表征,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,材料是由纳米纤维组成的微球状,球的直径约为 3 μm,而且形貌均一,纳米结构材料增加了电解液与电极材料之间的接触面积^[10]。透射电镜进一步证实了这个微观结构,其中纳米纤维的直径为 10~20 nm,晶格间距约为 0.48 nm。

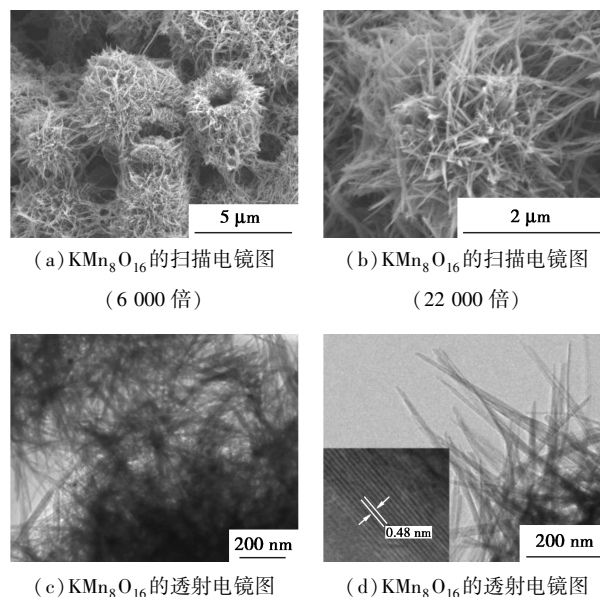


图 2 KMn₈O₁₆ 的扫描电镜图与透射电镜图

材料的 X 射线光电子能谱图 (XPS) 如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 材料中含有钾、锰、氧元素。从图 3(b) 可知, 在 642.48、654.18 eV 处有 2 个峰, 分别为 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2}^[11]。从 Mn 2p_{3/2} 可知存在着不同价态的锰, 642.33、643.92 eV 分别为 Mn⁴⁺、Mn³⁺。从图 3(c) 中可以看出, 材料中存在 3 种不同状态的氧, 标记为 O1、O2、O3, 结合能分别为 530.18、531.87、533.4 eV。其中, O1 对应着晶格氧 (Mn—O—Mn), O2 为表面吸附的氧 (—OH) 或空位氧, O3 为样品表面吸附少量水上的氧^[12-14]。由图 3(d) 中可以看出, 结合能 292.02 eV 为 K 2p_{1/2}, 294.98 eV 对应于 K 2p_{3/2}^[15]。

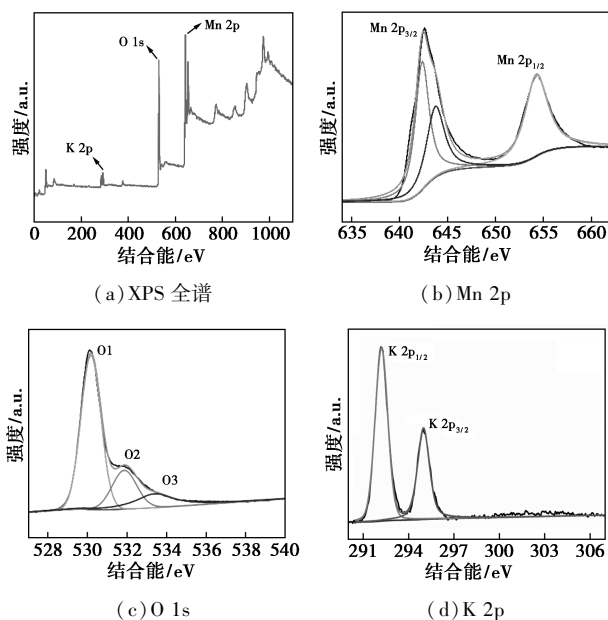
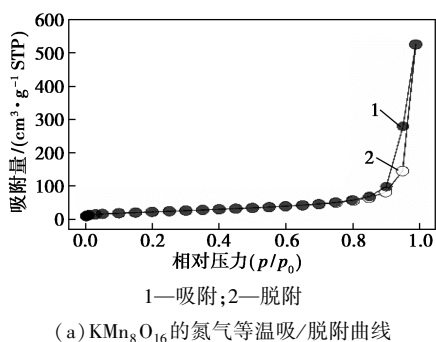
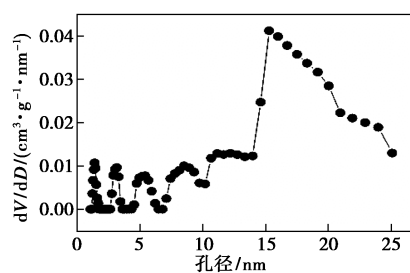


图 3 KMn₈O₁₆ 的 XPS 谱图

利用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 和 DFT 理论计算模型计算出材料的比表面积和孔径分布。测试之前, 材料先在氮气中 250℃ 脱气 12 h, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出, 氮气等温吸/脱附曲线为 IV 型, 有 H3 滞后环, BET 比表面积为 80.029 m²/g。从图 4(b) 可知, 材料具有介孔结构 (约 15.3 nm), 也存在着微孔, 这种多孔结构为离子



(a) KMn₈O₁₆ 的氮气等温吸/脱附曲线



(b) 孔径分布

图 4 KMn₈O₁₆ 的氮气等温吸/脱附曲线及孔径分布的运输提供了快速通道, 有利于锌离子的嵌入/脱嵌, 进而提高电池的 electrochemical performance^[16]。

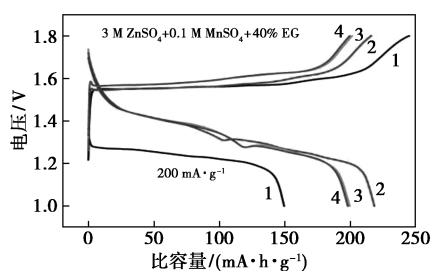
3.2 电化学性能测试

材料 KMn₈O₁₆ 在不同组分的电解液中进行了电化学性能测试, 结果如图 5 所示。用 3 mol/L ZnSO₄ + 0.1 mol/L MnSO₄ + 40% EG 组分的电解液组装电池。从图 5(a) 中可以看到, 第 1 圈放电比容量为 150 mA·h/g, 充电比容量为 244 mA·h/g, 其初始库伦效率为 61.5%。此外, 第 1 次放电过程中, 约 1.24 V 处出现 1 个平台, 该平台是由于 Zn²⁺ 嵌入到 KMn₈O₁₆ 中引起的^[17]。后续循环中, 出现了 2 个倾斜的平台, 即 1.4 V 和 1.3 V 附近, 这 2 个平台分别对应于 H⁺ 的嵌入和 Zn²⁺ 嵌入^[18], 即不同的反应机制。第 50 圈与第 100 圈的充放电曲线几乎重合, 说明材料具有极好的循环稳定性, 这是因为 K⁺ 的嵌入, 对锰正极材料起到了稳定作用^[6]。

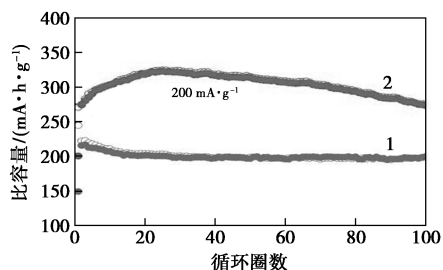
从图 5(b) 中可知, 当电解液中未加入电解液添加剂 (40% EG) 时, 初始循环时容量上升很快, 大约循环 25 圈后容量逐渐衰减。容量上升是由于析氢等副反应造成的^[17]; 容量增加的原因还可能是由于第 1 次充电时 Zn²⁺ 脱嵌促使部分 K⁺ 脱嵌, 导致 KMn₈O₁₆ 出现了更多的空位, 因 Zn²⁺ 半径 (0.6 Å) 小于 K⁺ 半径 (1.38 Å)^[19], 从而在下次放电时有更多的 Zn²⁺ 嵌入^[20]。随后的容量衰减是由于锌腐蚀被钝化。向电解液中加入乙二醇后, 虽然容量降低了, 但是抑制了析氢副反应, 使材料具有很好的循环稳定性, 约为 200 mA·h/g。这是因为电解液中加入 EG 后, 减少了锌离子与水分子之间的溶剂化作用, 从而减少了析氢反应的发生^[21]。从图 5(d) 中可以看出, 在大电流密度下, 当电解液中加入 EG 后, KMn₈O₁₆ 正极材料经过 200 次循环后容量仍能达到 150 mA·h/g。

倍率性能对电极材料较为重要, 从图 5(c) 中可以看出, 当电流密度从 100 mA/g 增加到 200、500、1 000、1 500、2 000 mA/g 时, 电解液为 3 mol/L

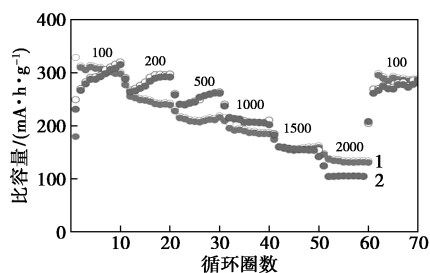
ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄+40% EG 情况下的放电比容量分别为 305、240、210、186、155、133 mA·h/g,当电流密度再次回到 100 mA/g 时,容量也能很好地恢复到 290 mA·h/g,表现优异的倍率性能,这与 KMn₈O₁₆材料具有纳米线形貌和较大的表面积有关^[9]。使用 3 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄ 电解



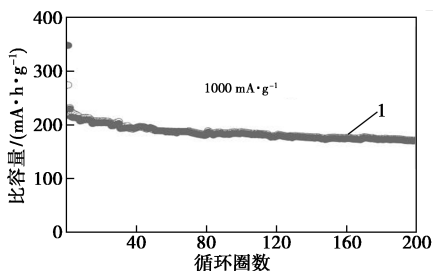
1—第1圈;2—第2圈;3—第50圈;4—第100圈
(a) 200 mA/g 时的恒电流充放电曲线



1—3M ZnSO₄+0.1M MnSO₄+40% EG;
2—3M ZnSO₄+0.1M MnSO₄
(b) 200 mA/g 电流密度下循环性能



1—3M ZnSO₄+0.1M MnSO₄+40% EG;
2—3M ZnSO₄+0.1M MnSO₄
(c) 倍率性能

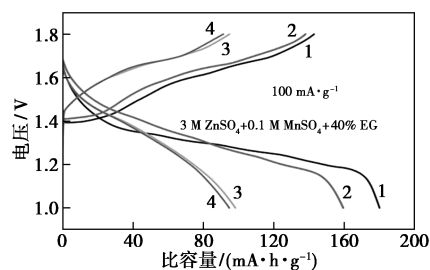


1—3M ZnSO₄+0.1M MnSO₄+40% EG
(d) 1 000 mA/g 电流密度下的循环性能

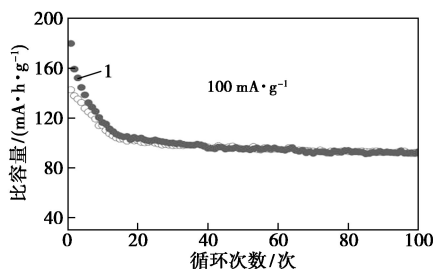
图5 不同电解液的电化学性能

液,电流密度分别为 100、200、500 mA/g 时,在对应的电流密度下,容量一直在增加,说明有析氢副反应发生。当电流密度从 1 000 mA/g 增加到 2 000 mA/g,容量急速衰退。

KMn₈O₁₆材料在 3 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄+40% EG 电解液中的低温性能如图 6 所示,在低温测试之前,材料先在常温下循环 5 圈。从图 6(a)中可以看出,-20℃、100 mA/g 电流密度下,第 1 次放电比容量为 180 mA·h/g,经过 100 次循环后,容量仍能达到 93 mA·h/g。从图 6(b)中可以看出,前 20 圈容量衰退较快,但在后面循环中,容量很稳定,这是由于 EG 与 Zn²⁺独特的溶剂化作用,破坏了水分子之间的氢键,使其在低温下仍有较高的离子电导率^[21]。



1—第1圈;2—第2圈;3—第50圈;4—第100圈
(a) 恒电流充放电曲线



1—3M ZnSO₄+0.1M MnSO₄+40% EG
(b) 循环性能

图6 KMn₈O₁₆材料在-20℃的恒电流充放电曲线和循环性能

4 结论

通过水热法合成了具有介孔结构的纳米纤维微球嵌钾化合物(KMn₈O₁₆)。钾离子的嵌入能够稳定 KMn₈O₁₆的结构,抑制锰的溶解;纳米纤维结构增加了材料的比表面积,有利于电子、锌离子的运输。当作为锌离子电池正极时,具有极好的循环稳定性和倍率性能。当电解液中加入 EG 添加剂即电解液为 3 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄+40% EG 时,在电流密度为 200 mA/g 下,经过 100 次循环后容量几乎

没有衰减,能达到约 $200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。在 -20°C 时,循环 100 次后,容量为 $93 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

参考文献

- [1] Zhao X X, Tang Y F, Ni C L, *et al.* Free-standing nitrogen-doped cup-stacked carbon nanotube mats for potassium-ion battery anodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(4): 1703–1707.
- [2] Liu K, Liu W, Qiu Y C, *et al.* Electrospun core-shell microfiber separator with thermal-triggered flame-retardant properties for lithium-ion batteries [J]. *Science Advances*, 2017, 3(1): 1601978.
- [3] Chen Y W, Li J B B, Zhang S M, *et al.* Highly reversible zinc anode enhanced by ultrathin MnO_2 cathode material film for high performance zinc-ion batteries [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(15): 10.
- [4] Chen W, Li G D, Pei A, *et al.* A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 428–435.
- [5] Tompsett D A, Islam M S. Electrochemistry of hollandite $\alpha\text{-MnO}_2$: Li-ion and Na-ion insertion and Li_2O incorporation [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(12): 2515–2526.
- [6] Fang G, Zhu C, Chen M, *et al.* Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high energy density and durable aqueous zinc-ion battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1808375.
- [7] Zhang N, Cheng F, Liu J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 405.
- [8] Liu Y, Yang B, Dong X, *et al.* A Simple prelithiation strategy to build a high rate and long life lithium-ion battery with improved low temperature performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(52): 16606–16610.
- [9] Zhang C, Feng C, Zhang P, *et al.* $\text{K}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ nanofiber microclusters as high power cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(4): 1643–1649.
- [10] Wang G, Xiong X, Xie D, *et al.* Chemically activated hollow carbon nanospheres as a high-performance anode material for potassium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 24317–24323.
- [11] Zhao J, Wu W, Jia X, *et al.* High-value utilization of biomass waste: From garbage floating on the ocean to high-performance rechargeable Zn- MnO_2 batteries with superior safety [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18198–18206.
- [12] Wu Z S, Ren W C, Wang D W, *et al.* High-energy MnO_2 nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5835–5842.
- [13] Ma Z F, Zhao T B. Reduced graphene oxide anchored with MnO_2 nanorods as anode for high rate and long cycle Lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201: 165–171.
- [14] Kalubarme R S, Jadhav H S, Park C J. Electrochemical characteristics of two-dimensional nano-structured MnO_2 for symmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 457–465.
- [15] Cui J, Wu X, Yang S, *et al.* Cryptomelane-type $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ as potential cathode material for aqueous zinc ion battery [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 352.
- [16] 马能燕. 水性锌离子电池中二氧化锰正极材料的制备及改性研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019, 5: 15–18.
- [17] Wang T, Li C, Xie X, *et al.* Anode materials for aqueous zinc ion batteries: Mechanisms, properties, and perspectives [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16321–16347.
- [18] Wang Y, Wu Z, Jiang L, *et al.* A long-lifespan, flexible zinc-ion secondary battery using a paper-like cathode from single-atomic layer MnO_2 nanosheets [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(11): 4365–4372.
- [19] Park W B, Han S C, Park C, *et al.* KVP_2O_7 as a Robust high energy cathode for potassium-ion batteries: Pinpointed by a full screening of the inorganic registry under specific search conditions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13): 1703099.
- [20] 王志超. 水系锌离子电池正极材料 MnO_2 的制备及电化学性能研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020, 6: 27–30.
- [21] Chang N, Li T, Li R, *et al.* An aqueous hybrid electrolyte for low-temperature zinc-based energy storage devices [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3527–3535. ■
- [13] Bore M T, Pham H N, Switzer E E, *et al.* The role of pore size and structure on the thermal stability of gold nanoparticles within mesoporous silica [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(7): 2873–2880.
- [14] 赵磊, 陈吉祥, 张继炎. 助剂引入方式对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, (2): 131–135.
- [15] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎, 等. 氧化镧助剂对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响 [J]. *化工学报*, 2005, (11): 82–86.
- [16] 霍地, 皮春阳, 孙旭东, 等. 纳米镁铝尖晶石粉体的低温燃烧合成与表征 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(6): 814–818.
- [17] 张海军, 张校刚, 原长洲, 等. 水溶性壳聚糖制备多孔碳/氧化镍复合材料及其电化学电容行为 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2): 455–460.
- [18] Boellaard E, Bokx P, Kock A, *et al.* The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: III. Morphology [J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(2): 481–490.
- [19] Rostrup-Nielsen J, Trimm D L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1977, 48(1–3): 155–165.
- [20] Zhang J, Hui W, Dalai A K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO_2 reforming of CH_4 [J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 339(2): 121–129. ■

(上接第 117 页)