

Mn₃O₄@ZnO 核壳结构纳米片阵列的可控合成及其在水系锌离子电池中的应用

李孟夏¹, 陆越², 王利斌¹, 胡先罗¹

(华中科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 中欧清洁与可再生能源学院, 武汉 430074)

摘要: 锰基氧化物是一类非常有潜力的水系锌离子电池正极材料, 但是在充放电循环过程中面临结构坍塌而导致容量快速衰减。本研究结合微波水热法和原子层沉积法在碳布上构筑了具有核壳结构的 Mn₃O₄@ZnO 纳米片阵列, 经优化 ZnO 的包覆厚度后, Mn₃O₄ 充放电 100 个循环的容量保持率可以提高至 60.3%。ZnO 包覆层可以有效维持 Mn₃O₄ 的结构稳定性, 并且避免其与电解液直接接触而被腐蚀溶解, 从而改善材料的储锌电化学性能。这种核壳状结构的设计为发展高性能水系锌离子电池锰基氧化物正极材料提供了一种有效的思路。

关键词: 核壳结构; 锰基氧化物; 原子层沉积; 微波水热法; 水系锌离子电池

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Controlled Synthesis of Core-shell Structured Mn₃O₄@ZnO Nanosheet Arrays for Aqueous Zinc-ion Batteries

LI Meng-Xia¹, LU Yue², WANG Li-Bin¹, HU Xian-Luo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Manganese-based oxides are promising cathode materials for zinc-ion batteries. However, these materials often suffer from rapid capacity fade due to structure collapse during charge and discharge processes. Here, we report that core-shell structured Mn₃O₄@ZnO nanosheet arrays are synthesized on the carbon cloth, combining microwave hydrothermal process with atomic layer deposition. With an optimized thickness of ZnO coating layer, the capacity retention of the as-formed Mn₃O₄@ZnO nanosheet arrays exhibits 60.3% over 100 discharge-charge cycles at a current density of 100 mA·g⁻¹. It is demonstrated that the introduction of ZnO layers is beneficial to maintain the microstructure and improve the structural stability of the Mn₃O₄ electrode material during the discharge-charge process, benefiting from avoiding direct contact with the electrolyte. The design of the well-defined core-shell structure provides an effective way to develop high-performance manganese-based oxide cathode materials for zinc-ion batteries.

Key words: core-shell structure; manganese-based oxide; atomic layer deposition; microwave-hydrothermal process; aqueous zinc-ion battery

锂离子电池凭借其高能量密度在全球的新能源 电池市场上取得了巨大的成功。但是, 昂贵的价格、

收稿日期: 2019-06-06; 收到修改稿日期: 2019-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(51772116) National Natural Science Foundation of China (51772116)

作者简介: 李孟夏(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: limengxia@hust.edu.cn

LI Meng-Xia(1995-), female, Master candidate. E-mail: limengxia@hust.edu.cn

通讯作者: 胡先罗, 教授. E-mail: huxl@mail.hust.edu.cn

HU Xian-Luo, professor. E-mail: huxl@mail.hust.edu.cn

有限的地球储量以及安全等问题限制了其大规模应用, 探究锂离子电池的替代器件迫在眉睫^[1-3]。水系锌离子电池具有价格低廉、安全性高且环境友好等优点: (1) 充放电过程中的双电子转移使其具有较高的理论容量; (2) 水系电解液安全无污染且具有较高的离子电导率($\sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$); (3) 水系锌离子电池的组装简便易行, 不需要手套箱等昂贵复杂的设备。因此, 使用中性或者弱酸性电解液的水系可充锌离子电池具有广阔的应用前景^[4-7]。

迄今, 诸多材料如锰基氧化物^[8]、普鲁士蓝类化合物^[9]、钒基氧化物^[10]等已被研究者们尝试用于水系锌离子电池正极。在上述材料中, 锰元素地球资源丰富、价格低廉、安全无毒且具有多种可变价态, 作为锌离子电池正极材料具有更多的可能性。因此, 锰基氧化物被认为是最有潜力且适合用于大规模生产的锌离子电池正极材料^[11-13]。

早前, 研究者们通常关注具有单价态的锰基氧化物(MnO_2)^[8]。近来有研究表明, 具有多价态的尖晶石相 ZnMn_2O_4 中的锰空位可以协助促进 Zn^{2+} 在晶格间的扩散与迁移^[14]。这一发现为锰基氧化物的发展提供了新的研究思路, 研究者们开始探究多价态锰基氧化物的储锌电化学行为。 Mn_3O_4 中同时存在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} , 在早期的研究中已被证实因其富缺陷特性(比如空位、电子和空穴)而具有优异的氧化还原(ORR)催化活性, 故而可被应用于锌空气电池中^[15]。同时, 也为其作为锌离子电池正极材料提供了可能性。

本课题组结合微波水热法和原子层沉积法在碳布上成功地可控制备了核壳结构 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米片阵列, 研究了其储锌电化学性能。研究结果表明包覆层的引入可以有效提升材料的循环稳定性, 核壳结构的形成对于维持材料在充放电过程中的结构稳定性具有重要作用。

1 实验方法

1.1 Mn_3O_4 纳米片的制备

碳布的预处理: 分别用丙酮、1 mol/L HCl 溶液、无水乙醇和去离子水对碳布超声清洗 15 min, 然后将其放入浓硝酸中 80 °C 下加热 3 h 后取出烘干备用。

微波水热反应: 将 0.25 g KMnO_4 、0.0389 g FeCl_3 和 18 μL 浓硫酸依次加入 80 mL 去离子水中, 配制成均一溶液; 然后取 10 mL 上述溶液至 35 mL 反应釜中, 并将 2 cm \times 3 cm 的碳布垂直浸入上述溶液中; 随后将该反应釜放入微波化学合成系统 (Discover S-Class, CEM) 中进行反应, 压强和功率分

别设置为 1.38 MPa 和 200 W, 在 140 °C 下反应 15 min 即获得生长在碳布上的 Mn_3O_4 纳米片; 用去离子水和乙醇冲洗数次, 并将其在 80 °C 下干燥 12 h。

1.2 核壳结构 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米片的制备

将生长了 Mn_3O_4 纳米片的碳布放入原子层沉积系统 (ALDT150, 英作纳米) 的反应腔内, 前驱体为二乙基锌 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) 和去离子水, 载气为 N_2 , 反应腔温度设为 170 °C。分别采用 20、40、60 和 100 的沉积圈数以获得具有不同厚度 ZnO 包覆层的核壳结构 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, 产物分别命名为 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -20、 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -40、 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -100。

1.3 材料的表征

X-射线衍射 (XRD) 表征采用荷兰 PANalytical B.V 公司的 X 射线衍射仪 (χ' pert PRO-DY2198), 辐射源是 Cu $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$)。扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征分别采用荷兰 FEI 公司的 Sirion 200、Tecnai G2 F30 设备。X 射线光电子能谱 (XPS) 表征使用日本岛津-Kratos 公司的 AXIS-ULTRA DLD-600W, 发射源为 Al $\text{K}\alpha$ 射线。

1.4 电池的组装和电化学性能的测试

将负载有活性物质的碳布 ($\phi=8 \text{ mm}$) 直接作为正极, 负极为金属锌片, 隔膜为玻璃纤维, 电解液为 2 mol/L ZnSO_4 和 0.1 mol/L MnSO_4 的混合水溶液, 组装 CR2032 扣式电池。电池的恒电流充放电测试采用 LAND-CT2001A 电池测试仪, 循环伏安 (CV) 测试采用 CHI 660E 电化学工作站, 扫速为 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 测试的电压范围均设为 1~1.8 V (vs. Zn/Zn^{2+}), 测试温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1 为碳布负载的 Mn_3O_4 纳米片以及碳布负载的 ZnO 包覆 Mn_3O_4 纳米片的 XRD 图谱。从图中可以看出, 在 $2\theta=32.3^\circ$ 、 36° 和 59.8° 处的衍射峰与 Mn_3O_4 的三强峰吻合 (PDF#24-0734)。经过 ALD 包覆后 ($\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60), 除衍射图谱整体略有偏移外, 材料的物相没有发生明显改变, 说明表面包覆并未对 Mn_3O_4 材料造成结构破坏。

图 2 为 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米片的 SEM 照片。从图中可知, 单个纳米片的大小为 400~500 nm, 且 Mn_3O_4 纳米片阵列可以均匀地生长在碳布纤维上, 证明了微波水热产物具有良好的均一性。经过沉积不同厚度的 ZnO 包覆层后, 材料仍可维持原本规则的纳米片形貌, 而且具有不同包覆厚度的 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的 SEM 照片无太大差异, 证明了

ALD 技术良好的共形性和稳定性。

图 3 为 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的 TEM 照片。在 Mn_3O_4 纳米片的高分辨 TEM 照片中, 晶格条纹间距 0.29 和 0.30 nm 分别对应于 Mn_3O_4 的(200)和(112)晶面^[16]。其选区电子衍射(SAED)图案中的斑点衍射环, 分别对应于 Mn_3O_4 的(112)、(105)和(224)晶面, 证明了其多晶结构。在 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米片的高分辨 TEM 照片中, 可以观察到在具有晶格条纹的 Mn_3O_4 纳米片外面有一层无定形薄膜的存在, 这些无定形包覆层即为 ZnO, 说明采用 ALD 成功构筑了核壳结构 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 纳米片。

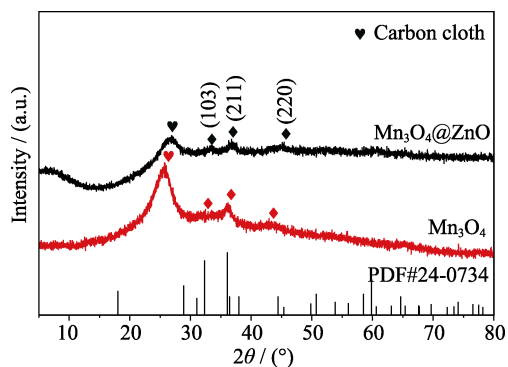


图 1 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Mn_3O_4 and $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60

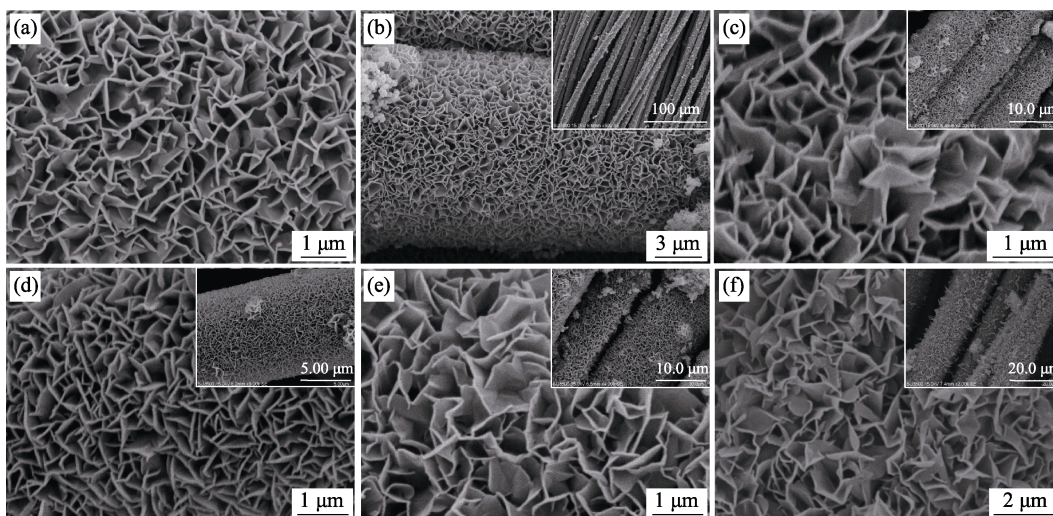


图 2 (a, b) Mn_3O_4 , (c) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -20, (d) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -40, (e) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60, (f) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -100 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a, b) Mn_3O_4 , (c) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -20, (d) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -40, (e) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60, (f) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -100

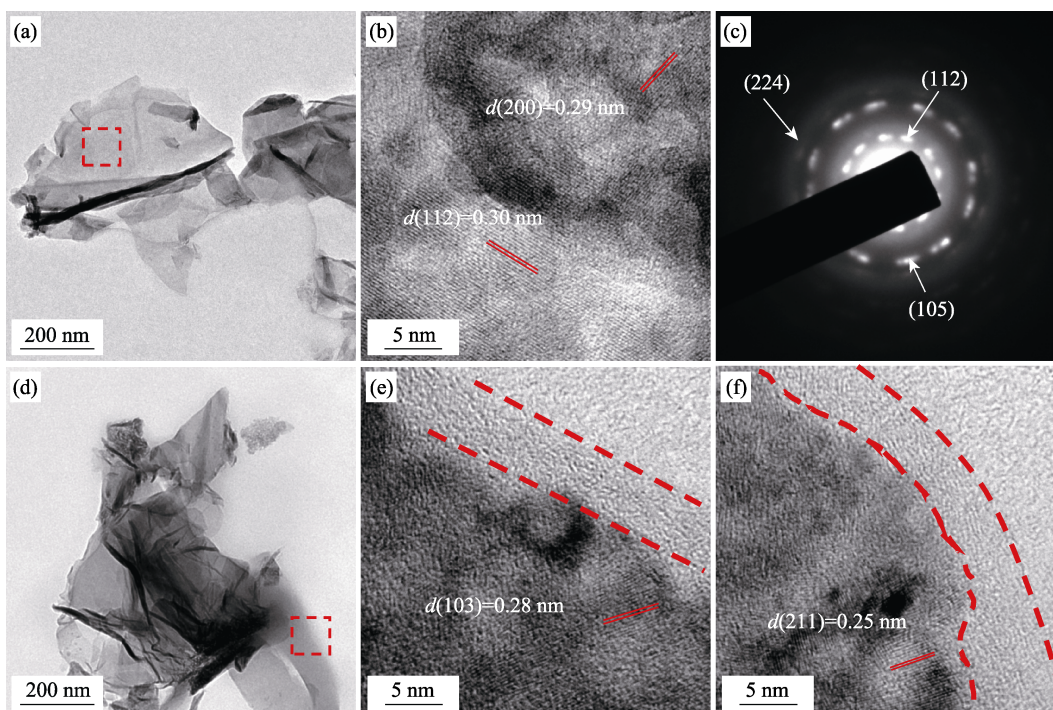


图 3 Mn_3O_4 的(a, b)TEM 照片和(c)选区电子衍射; (d~f) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 TEM 照片

Fig. 3 (a, b) TEM images and (c) SAED pattern of Mn_3O_4 ; (d-f) TEM images of $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60

2.2 XPS 表征

为了进一步分析材料表面的元素组成和价态, 对其进行了 XPS 表征。图 4 为 Mn_3O_4 及 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 XPS 全谱图。经过原子层沉积 ZnO 后, 在 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 XPS 图谱中发现, 不仅存在 Mn 和 O 的特征峰, 还出现了 Zn 的特征峰, 说明在材料表面可以检测到 Zn 元素的存在, 进一步证明了 ZnO 包覆层的成功沉积。

图 5(a) 是 Mn_3O_4 的 Mn2p 高分辨 XPS 图谱, 位于 654.1 和 642.6 eV 处的峰分别对应于 $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 。Mn2p_{1/2} 特征峰中位于 652.9、654 和 655.2 eV 的拟合峰分别对应于 Mn(II)、Mn(III) 和

Mn(IV); Mn2p_{3/2} 特征峰中位于 641.2、642.6 和 644.1 eV 处的拟合峰分别对应于 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV), Mn(IV) 是 Mn_3O_4 表面氧化所致^[17]。图 5(b) 为 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的 Zn2p 高分辨 XPS 图谱, 其中位于 1045 和 1022 eV 处的特征峰分别对应于 $\text{Zn}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ ^[18]。图 5(c, d) 分别是 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 Mn2p 和 Zn2p 的高分辨 XPS 图谱。对比发现: 经过 ALD 包覆后, 在 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 样品中检测到 Zn 的特征峰, 且 Mn 的特征峰强度大大减弱, 这是因为表面 ZnO 包覆层的存在。以上结果表明了 Mn_3O_4 的成功合成, 以及核壳结构 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的成功构筑。

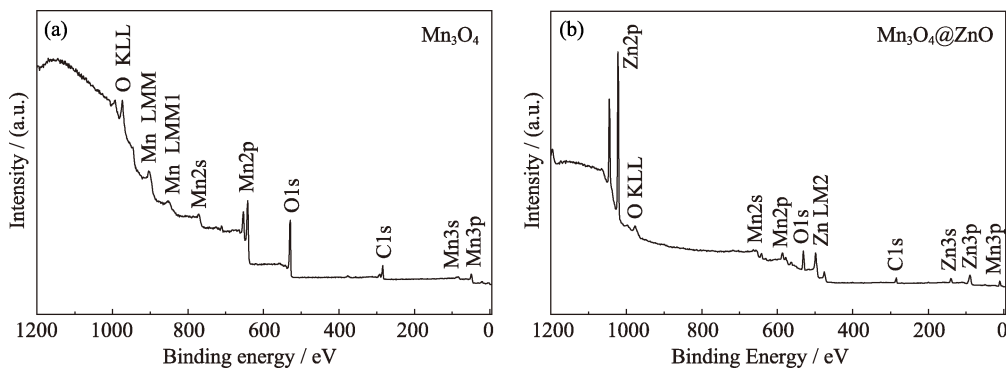


图 4 (a) Mn_3O_4 和 (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 XPS 全谱图
Fig. 4 XPS survey of (a) Mn_3O_4 and (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60

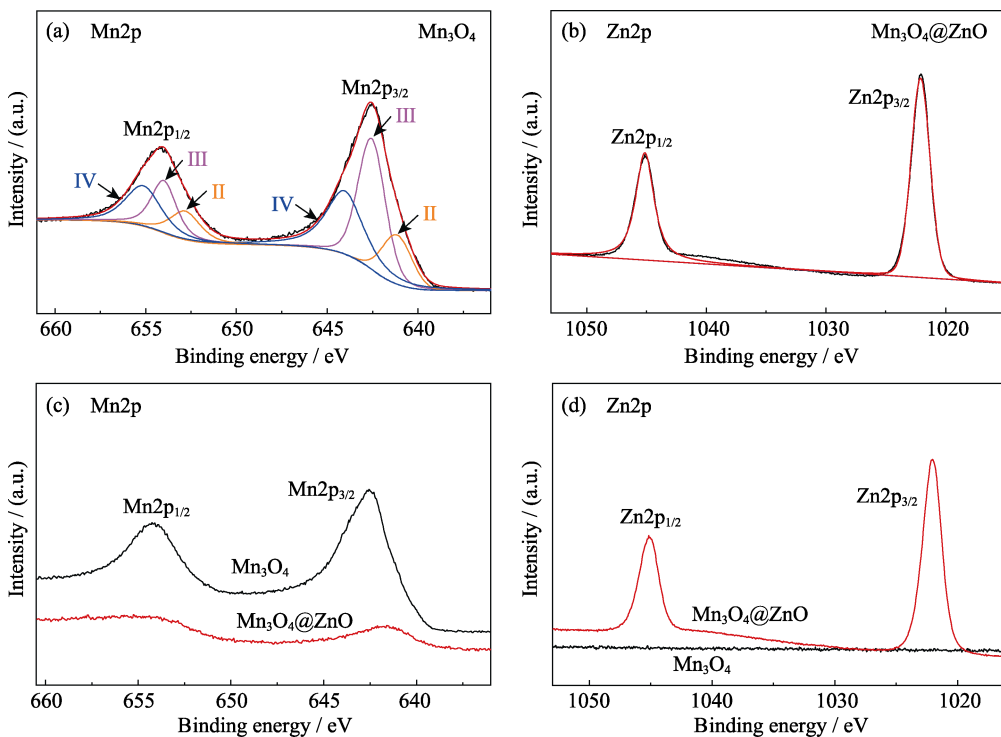


图 5 (a) Mn_3O_4 的 Mn2p, (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 Zn2p 的 XPS 高分辨图谱, 及 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 Mn2p(c) 与 Zn2p(d) 高分辨图谱

Fig. 5 High-resolution XPS spectra for (a) Mn2p of Mn_3O_4 , (b) Zn2p of $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60, (c) Mn2p of Mn_3O_4 and $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -6, and (d) Zn2p of Mn_3O_4 and $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -6

2.3 循环伏安特性

图 6(a, b)分别为 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 前两圈的 CV 曲线。在 Mn_3O_4 的首圈 CV 曲线中, 材料在 1.24 V 处有一个明显的还原峰, 对应于 Mn(III)到 Mn(II)还原过程, 在 1.6 和 1.62 V 处连续出现的两个氧化峰则对应于 Mn(II)到 Mn(III)的氧化过程。在其第二圈 CV 曲线中, 位于 1.24 和 1.36 V 的还原峰代表着 Mn(III)到 Mn(II)的连续还原过程, 而位于 1.58 和 1.62 V 的两个氧化峰仍对应于 Mn(II)到 Mn(III)的氧化过程^[19-20]。 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 CV 曲线中仍然存在两对氧化还原峰, 但是和 Mn_3O_4 相比,

峰位出现了轻微的偏移。两个还原峰分别位于 1.23 和 1.35 V, 较 Mn_3O_4 轻微地向左偏移, 而两个氧化峰出现在 1.6 和 1.63 V, 其峰位则轻微地向右偏移。此偏移是由于 ZnO 包覆层在一定程度上阻碍了 Zn^{2+} 的传输, 增大了极化。

2.4 电池的充放电性能

图 7(a, b)分别为 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线。从图中可知, 包覆前后的 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 具有较为相似的充放电曲线, 但是其首圈与后续充放电曲线呈现出显著的差别。在首圈充放电曲线中, Mn_3O_4 的放

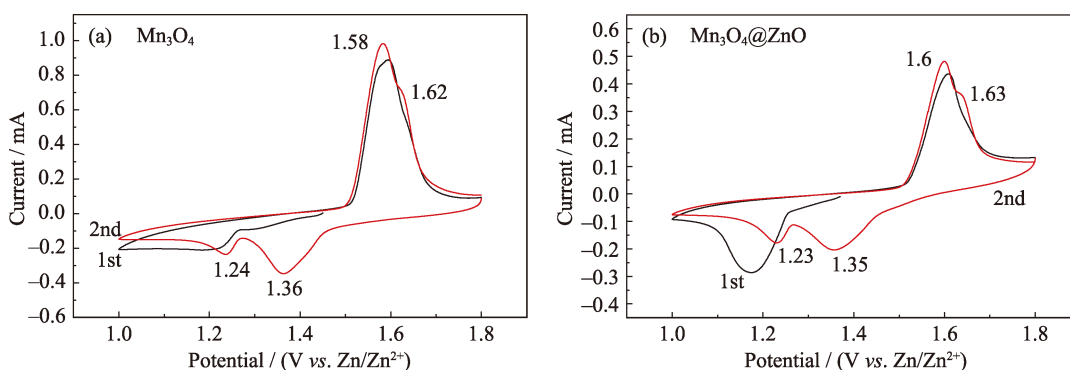


图 6 (a) Mn_3O_4 和 (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的 CV 曲线
Fig. 6 CV curves of (a) Mn_3O_4 and (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60

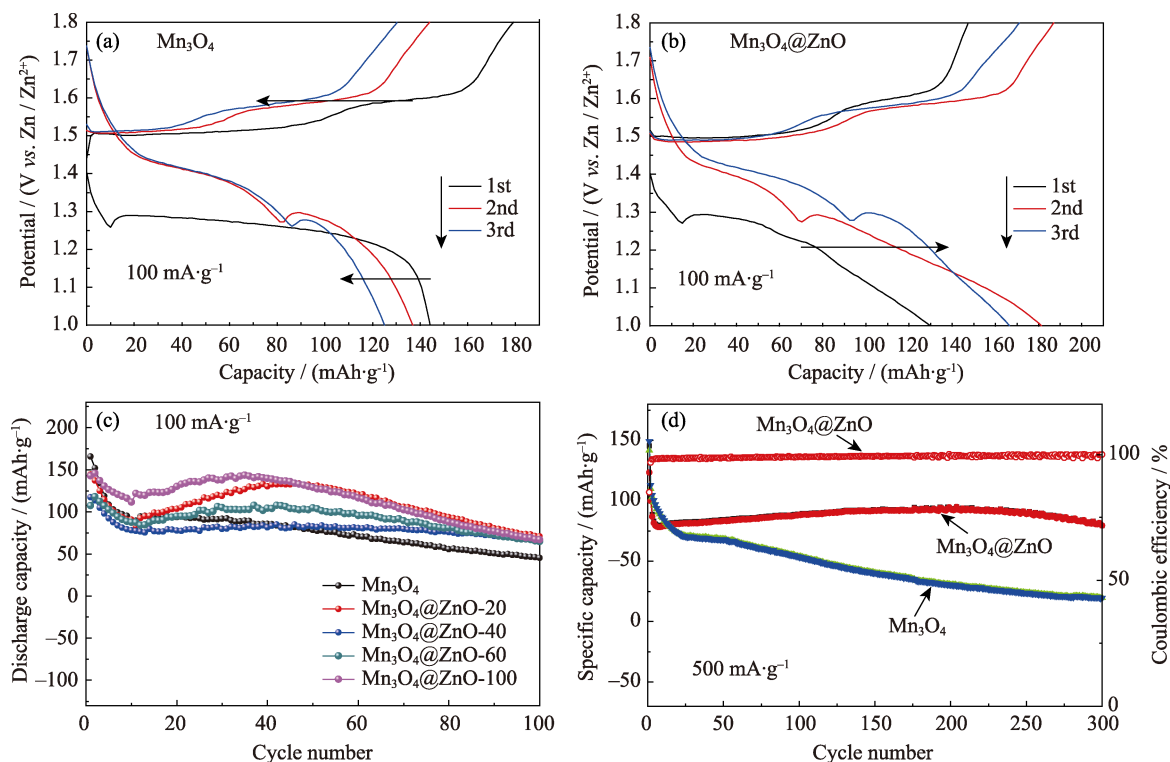


图 7 (a) Mn_3O_4 和 (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的充放电曲线; (c) Mn_3O_4 与不同 ZnO 包覆层厚度的 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 电极在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度时的循环性能; (d) Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 电极在电流密度为 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的循环稳定性
Fig. 7 Charge and discharge curves of (a) Mn_3O_4 and (b) $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60, (c) cycling performance of Mn_3O_4 and $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ with different coating thickness at a current density of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, and (d) cycling performance of Mn_3O_4 and $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 at a current density of $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

电平台位于 1.25 V 左右, 充电平台位于 1.6 V 左右, 与 CV 测试结果基本一致。其第 2、3 圈放电曲线是由 1.8 到 1.25 V 的平台区域以及 1.25 到 1.0 V 的斜坡区域组成, 其充电曲线的平台位置与首圈曲线基本一致。 Mn_3O_4 的首次放电和充电比容量分别为 143.8 和 179.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的首次放电和充电比容量分别为 129.7 和 147.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的首圈库伦效率分别为 80.3% 和 87.9%。结果表明, Mn_3O_4 表面包覆 ZnO 之后, 材料的比容量有所下降, 但是其首次库伦效率有所提高。而通过对比 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的前三圈充放电曲线发现, Mn_3O_4 的比容量出现了较大的衰减, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的比容量则出现了一定程度的增加。上述结果说明, 虽然在初始的充放电过程中, ZnO 包覆层会对材料的容量有一定的影响, 但是可以提升材料的电化学稳定性。

Mn_3O_4 和不同包覆层厚度的 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的循环性能见图 7(c, d)。在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, Mn_3O_4 的首圈放电比容量为 $165.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 100 圈的循环之后, 放电比容量衰减至 $45.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为 27.3%。在包覆 ZnO 之后, 经过 100 圈的循环, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -20、-40、-60 和 -100 的放电比容量分别从 144.2、117.4、107.4 和 $142.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减至 70.6、66.7、60.8 和 $67 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其容量保持率分别为 49.0%、56.8%、60.3% 和 46.9%。以上结果表明, ZnO 包覆层的引入可以有效地提高 Mn_3O_4 纳米片的循环稳定性。原因是 ZnO 包覆层在充放电过程中可以维持材料结构的稳定性, 并且能够避免活性材料与电解液的直接接触。此外, 研究发现当沉积圈数为 60 圈时, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 展现出最优的循环稳定性, 表明选择合适的包覆层厚度对于提高材料的电化学性能有重要的意义。

图 7(d)对比了 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能。 Mn_3O_4 和

$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的首圈放电比容量分别为 149.4 和 $123.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 300 圈的充放电循环后, 其放电比容量分别衰减至 19.6 和 $79.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 13.1% 和 64.3%。上述结果说明 Mn_3O_4 纳米片经过 ALD 包覆后, 在大电流下充放电的循环稳定性得到了显著提高, 再次证明了 ZnO 包覆层在维持材料循环稳定性中具有非常重要的作用。值得指出的是, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的首圈库伦效率为 84.9%, 而经过 300 圈的充放电循环之后, 材料的库伦效率逐渐提高至 100%。另外, 从图 7(c, d)中可以看出, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 电极材料的容量出现先降低后升高现象, 可能与如下因素有关: (1) 电解液缓慢渗入电极的过程中导致电极材料发生了电化学活化; (2) Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 在电解质中的协同作用和锰的氧化还原反应效应, 有效抑制了活性材料的团聚和结构坍塌, 也减少了其它杂质的形成; (3) 当电位达到 Mn^{2+} 氧化电位与 MnOOH 歧化反应时, 电解 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 可以得到额外的具有电化学活性 $\text{Mn}^{4+}(\text{s})$ 或 $\text{Mn}^{3+}(\text{s})$ [21]。

本课题组还探究了 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的倍率性能。图 8 为 Mn_3O_4 和不同包覆层厚度的 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 样品在 0.1、0.2、0.5、1 和 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的倍率性能。未包覆的 Mn_3O_4 在 0.1、0.2、0.5、1 和 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电比容量分别为 129.2、97.7、67.5、52.9 和 $41.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度重新回到 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其放电比容量为 $90.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 30 圈后为 $117.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。具有不同包覆厚度的样品在不同电流密度下的电化学性能差别不大, 相比之下, $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 呈现出最优的电化学性能, 在相同电流密度下的放电比容量分别为 123.1、89.4、64.9、52.9 和 $49.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度重新回到 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其放电比容量为 $90.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 30 圈后提升至 $115 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这与上述循环稳定性的对比结果一致。

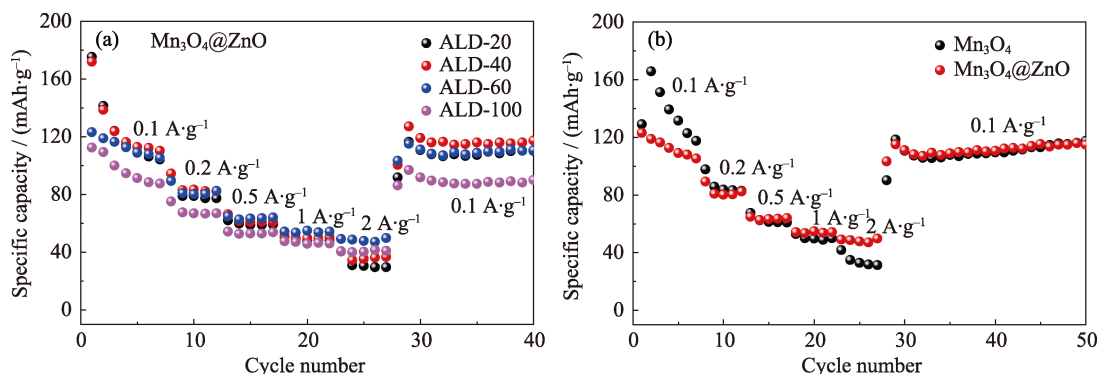


图 8 (a)具有不同包覆厚度的 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ 的倍率性能及(b) Mn_3O_4 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60 的倍率性能对比
Fig. 8 (a) Rate capabilities of the $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ products with different thickness of the coating layer, and (b) comparison of rate capability for Mn_3O_4 and $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ -60

3 结论

锰基氧化物在水系锌离子储能领域有广泛的应用, 研究其可控合成及提升其电化学性能具有重要的意义。本研究采用微波水热法在碳布上可控构筑了 Mn_3O_4 纳米片阵列, 并通过原子层沉积法在其表面可控包覆 ZnO 薄膜, 成功制备了具有核壳结构的 $\text{Mn}_3\text{O}_4@ZnO$ 纳米片阵列。探究了 ZnO 包覆层对于 $\text{Mn}_3\text{O}_4@ZnO$ 纳米片储锌电化学性能的影响, 发现在 Mn_3O_4 纳米片阵列表面引入 ZnO 包覆层可以改善材料的储锌电化学性能, 显著提升了其循环稳定性。在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 100 圈的充放电循环之后, 相比于 Mn_3O_4 纳米片, 核壳结构 $\text{Mn}_3\text{O}_4@ZnO$ -60 样品的容量保持率从 27.3% 提高至 60.3%。 $\text{Mn}_3\text{O}_4@ZnO$ -60 样品在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 300 圈的循环之后, 其容量保持率为 64.3%。 ZnO 包覆层可以在不阻碍锌离子传输的前提下稳定维持 Mn_3O_4 纳米片的微观形貌, 提高材料在充放电过程中的结构稳定性, 避免活性材料与电解液直接接触而被腐蚀。这种新颖可控构筑的核壳结构为水系锌离子电池正极材料的制备提供了新思路, 具有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] BRUCE D, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928–935.
- [2] DOMINIQUE L, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry*, 2015, **7**(1): 19.
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**: 359–367.
- [4] KUNDU D, ADAMS B D, DUFFORT V, *et al.* A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode. *Nature Energy*, 2016, **1**(10): 16119.
- [5] CANEPA P, SAI GAUTAM G, HANNAH D C, *et al.* Odyssey of multivalent cathode materials: open questions and future challenges. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(5): 4287–4341.
- [6] TAFUR J. P, ABAD J, ROMAN E, *et al.* Charge storage mechanism of MnO_2 cathodes in Zn/MnO_2 batteries using ionic liquid-based gel polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**: 190–194.
- [7] KONAROV A, VORONINA N, JO J H, *et al.* Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2018, **3**(10): 2620–2640.
- [8] ZHANG N, CHENG F, LIU J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nature Communications*, 2017, **8**(1): 405.
- [9] LIU Z, PULLETIKURTHI G, ENDRES F. A prussian blue/zinc secondary battery with a bio-ionic liquid-water mixture as electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(19): 12158–12164.
- [10] YAN M, HE P, CHEN Y, *et al.* Water-lubricated intercalation in $\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries. *Advanced Materials*, 2018, **30**(1): 1703725.
- [11] LEE S. Y, WU L, POYRAZ A S, *et al.* Lithiation mechanism of tunnel-structured MnO_2 electrode investigated by *in situ* transmission electron microscopy. *Advanced Materials*, 2017, **29**(43): 1703186.
- [12] CAO Y, XIAO L, WANG W, *et al.* Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life. *Advanced Materials*, 2011, **23**(28): 3155–3160.
- [13] TOMPSETT D A, ISLAM M S. Electrochemistry of hollandite $\alpha\text{-MnO}_2$: Li-ion and Na-ion insertion and Li_2O incorporation. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(12): 2515–2526.
- [14] ZHANG N, CHENG F, LIU Y, *et al.* Cation-deficient spinel ZnMn_2O_4 cathode in $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(39): 12894–12901.
- [15] DUAN J, ZHENG Y, CHEN S, *et al.* Mesoporous hybrid material composed of Mn_3O_4 nanoparticles on nitrogen-doped graphene for highly efficient oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*, 2013, **49**(70): 7705–7707.
- [16] TIAN Z R, TONG W, WANG J Y, *et al.* Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts. *Science*, 1997, **276**(5314): 926–930.
- [17] RAMIRE A, HILLEBRAND P, STELLMACH D, *et al.* Evaluation of MnO_x , Mn_2O_3 and Mn_3O_4 electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(26): 14073–14081.
- [18] KIM J G, LEE S H, KIM Y, *et al.* Fabrication of free-standing ZnMn_2O_4 mesoscale tubular arrays for lithium-ion anodes with highly reversible lithium storage properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(21): 11321–11328.
- [19] PAN H, SHAO Y, YAN P, *et al.* Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions. *Nature Energy*, 2016, **1**(5): 16039.
- [20] JIANG B, XU C, WU C, *et al.* Manganese sesquioxide as cathode material for multivalent zinc ion battery with high capacity and long cycle life. *Electrochimica Acta*, 2017, **229**: 422–428.
- [21] FU Y, WEI Q, ZHAN G, *et al.* High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous MnO_x nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(26): 1801445.