

聚丙烯酰胺凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 及其电化学性能

湛菁^{1,2}, 徐昌藩¹, 龙怡宇¹, 李启厚¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室 长沙 410083)

摘要: $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 具有高的理论比容量, 被认为是一种理想的锂离子电池负极材料。本研究以硝酸铋和乙酸锰为原料, 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料, 考察了制备条件对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料的物相、形貌及电化学性能的影响。结果表明: 在丙烯酰胺含量与总金属离子摩尔比为 8 : 1, 葡萄糖浓度为 1.11 mol/L, 热处理温度为 873 K 的条件下, 可得类球形、分散性良好的纯相 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末。作为负极材料, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末在 0.2C (1C=800 mA/g) 倍率下循环 50 圈后可保持 496.8 mAh/g 的比容量, 容量保持率为 76.9%; 3C 倍率下放电容量为 232 mAh/g。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$; 电化学性能

中图分类号: TM912 文献标识码: A

$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$: Preparation by Polyacrylamide Gel Method and Electrochemical Performance

ZHAN Jing^{1,2}, XU Changfan¹, LONG Yiyu¹, LI Qihou¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. National Engineering Laboratory for High Efficiency Recovery of Refractory Nonferrous Metals Resources, Changsha 410083, China)

Abstract: Due to competitive theoretical capacity, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ has been deemed as an efficient Li-ion battery anode material. $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ powder was prepared by polyacrylamide gel method using bismuth nitrate and manganese acetate as raw materials. The effects of preparation conditions on the phase, morphology and electrochemical cycling performance of powder were investigated. Results showed that the spheroid $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ powder with narrow size distribution was successfully prepared under the conditions of molar ratio of acrylamide to total metal ions of 8 : 1, the glucose concentrations of 1.11 mol/L and heat treatment temperature of 873 K. Lithium ion batteries with as-prepared $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ as anode material, acquired excellent cycle and rate performances. Its discharge specific capacity is 496.8 mAh/g at 0.2C (1C=800 mA/g) rate after 50 cycles, corresponding to a high capacity of 76.9%. Even at 3C rate, a superior rate capacity of 232 mAh/g is retained.

Key words: lithium ion battery; anode material; $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$; electrochemical performance

近年来, 日益加剧的能源危机和环境恶化问题, 迫使人类社会付出巨大努力开发环境友好的储能器件^[1-3]。与铅酸、镍镉等电池相比, 锂离子电池具有

能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点, 已被广泛应用于便携式电子设备和电动工具市场^[4]。然而, 目前商用锂离子电池负极材料主要是石墨,

收稿日期: 2019-09-25; 收到修改稿日期: 2019-12-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51974378); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(2019ZZTS502)

National Natural Science Foundation of China (51974378); The Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University (2019ZZTS502)

作者简介: 湛菁(1974-), 女, 副教授. E-mail: 80560381@qq.com

ZHAN Jing (1974-), female, associate professor. E-mail: 80560381@qq.com

通讯作者: 李启厚, 教授. E-mail: li_qihou@126.com

LI Qihou, professor. E-mail: li_qihou@126.com

理论比容量仅为 372 mAh/g, 无法满足人类对大规模储能系统的要求^[5-6]。因此, 探寻新型锂离子电池负极材料对提高电池性能有重大的理论意义和经济价值。

许多过渡金属化合物都具有绿色环保、易回收、成本低廉、比容量高等特性^[7-9], 已被广泛用作锂离子电池负极材料^[10]。单一金属氧化物的导电率普遍较低, 在脱嵌锂过程中由于体积膨胀和结构塌陷易导致容量严重衰减, 阻碍其商业应用^[11-12]。而多组分金属氧化物如 CoMn_2O_4 ^[13]、 ZnMn_2O_4 ^[14]、 NiCo_2O_4 ^[15], 通过两种不同金属的协同作用可以缓解循环过程中的体积膨胀, 具有比单组分金属氧化物更好的电化学性能。

众多二元金属复合氧化物中, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 既具有锰酸盐的高质量比容量, 又兼备铋基材料的高体积比容量的特性, 是一种很有前景的新型负极材料; 另外, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的理论比容量高达 873 mAh/g^[16-17]。目前, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的制备方法主要为湿式球磨法^[18]和溶胶-凝胶法。湿式球磨法操作简单、易于产业化, 适用于二元过渡金属氧化物的制备, 但所制备的产物存在粒度分布不均匀、颗粒团聚严重等不足, 对材料的电化学性能有一定影响。如本课题组^[17]曾通过机械球磨法制备了 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料, 在 0.2C 下经过 50 次电化学循环后放电比容量为 402.3 mAh/g, 但容量保持率仅为 64.2%。溶胶-凝胶法是一种常用的微米、纳米级材料制备方法, 具有工艺、设备简单, 合成相纯度高、热处理温度低等优点。Zhang 等^[16]采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, 并辅以球磨法掺杂科琴黑, 合成了 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}/\text{C}$ 负极材料, 在 120 mAh/g 的电流密度下经 300 次循环后容量保持率高达 100%。聚丙烯酰胺凝胶法是在溶液成胶过程中, 丙烯酰胺聚合成高分子三维网络结构的凝胶, 经过干燥、烧结固化后可得到形貌均一、比表面积大、粒度小的纳米材料, 有助于改善材料的电化学性能^[19-20]。基于此, 本研究拟以硝酸铋为铋源, 乙酸锰为锰源, 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料, 重点考察丙烯酰胺与总金属离子摩尔比、葡萄糖浓度以及热处理温度对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 形貌、物相和电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

本实验所用试剂主要有五水硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、浓硝酸、柠檬酸、葡萄糖、丙烯酰胺 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$)、 N,N' -

亚甲基双丙烯酰胺 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)、氨水和去离子水, 所有试剂都是分析纯级别 (Analytical grade, AR), 不经二次提纯直接使用。

1.2 材料制备

$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 材料的制备: 首先配制浓度为 3 mol/L 的稀硝酸溶液, 然后根据 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的化学计量比, 按摩尔比 $\text{Mn}/\text{Bi}=2/1$ 称取 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在搅拌中先将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入预配制的稀硝酸溶液中, 再加入 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 控制金属离子的摩尔浓度为 0.15 mol/L。待金属离子充分溶解后, 向溶液中加入与金属锂离子摩尔比为 1.5:1 的柠檬酸, 继续搅拌至充分溶解; 然后向溶液中滴加氨水, 并控制溶液 pH 在 2~3 范围内, 再加入一定量葡萄糖。充分溶解后, 继续向溶液中加入与金属离子为一定摩尔比例的丙烯酰胺, 随后加入 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺, 其比例为 $w(\text{丙烯酰胺})/w(N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺)=5/1, 全部溶解后, 超声振荡 15 min。超声振荡完毕后, 将其转移至 358 K 的水浴锅内持续搅拌, 形成凝胶。接着将胶体转移至 393 K 的干燥箱内干燥 24 h 之后, 将干凝胶取出并研细, 放在马弗炉中, 先在 673 K 下预烧结, 最后在特定温度下退火 10 h 得到 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒。

$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}/\text{ECP-N}$ 复合材料的制备: 将科琴黑 (纳米级) 放入通有 NH_3 气氛的管式炉内, 气体流速为 150 mL/min, 并于 1073 K 下热处理 10 h 后得到掺有 N 元素的 ECP-N 复合材料。然后, 根据特定质量比将 ECP-N 复合材料以及制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒放入玛瑙球磨罐内球磨, 转速为 400 r/min, 球磨 8 h 后得到科琴黑-N 复合材料前驱体。再将前驱体置于 573 K 温度下热处理 3 h, 得到 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}/\text{ECP-N}$ 复合材料。

1.3 材料表征

采用 Rigaku-TTRIII (Cu Ka, $\lambda=0.154056$ nm) 型 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM, JSM-6360LV) 和透射电镜 (TEM, JEOL-2010) 分析样品的物相组成和形貌结构; 采用型号为 QU ADRASORB EVO 的自动氮吸附比表面分析仪测试 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末的比表面积和孔径分布; 采用英国马尔文公司, 型号为 JL-1177 的激光粒度分析仪分析 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末的粒度分布。

1.4 电池组装与性能测试

将制备好的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末、导电炭黑 (乙炔黑) 和粘结剂 (聚偏氟乙烯, PVDF) 按质量比 7:2:1 混合, 放入玛瑙研钵中研磨均匀后, 滴加适量的 N -甲基吡咯烷酮调节浆料的粘稠度, 利用刮刀将浆料均

匀地涂覆在 $2\ \mu\text{m}$ 厚的铜箔上,放入 $60\ ^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥 $12\ \text{h}$,再用冲片机冲成直径为 $12\ \text{mm}$ 的圆形极片。极片称重后置于 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 $6\ \text{h}$ 以上。以金属锂片为对电极, $1\ \text{mol/L}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯体积比 (1:1:1) 溶液为电解液,在无水、充满高纯氩气的手套箱中组装 CR2025 扣式电池。采用电化学工作站 (CHI, 760e) 进行循环伏安 (CV) 测试。采用 LAND 电池测试系统进行恒电流充放电测试,充放电电压范围为 $0.05\sim 3.00\ \text{V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的形貌、物相及电化学性能的影响

2.1.1 聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比的影响

固定葡萄糖浓度为 $1.11\ \text{mol/L}$, 热处理温度为 $873\ \text{K}$, 聚丙烯酰胺与 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺的质量比为 $5:1$, 考察不同聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 形貌的影响, SEM 照片如图 1(a~d) 所示。由图可知, 当聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比等于 $2:1$ 时, 所得产物为棒状、粒状, 无规则; 当聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比为 $4:1$ 时, 产物呈现类球形粒子的团聚体, 形貌基本一致; 当聚丙烯酰胺与

总金属离子的摩尔比为 $6:1\sim 8:1$ 时, 所得到的产物呈类球形, 分散性好。这是因为不断加入聚丙烯酰胺与 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺可形成 3D 网络结构, 此时溶液中的金属盐良好地分散在由这些密集网络结构所形成的狭小空间内, 形成了众多的微反应器^[21]。溶液中金属离子与柠檬酸形成的金属络合物分散在这些微反应器中, 显著降低了热处理过程中分解产物的团聚程度, 从而得到粒度均一、分散性良好的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒^[19-21]。此外, 材料颗粒尺寸越小、粒度越均匀、分散性越好, 意味着 Li^+ 在该电极材料内部的扩散路径越短, 有更多的活性材料参与到电化学反应过程中, 储锂能力也得到大幅度提升^[22]。

图 1(e) 为固定其他条件, 不同聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比条件下所得产物的 XRD 图谱。由图 1(f) 可知, 当聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比低于 $8:1$ 时, 产物中除 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 衍射峰之外, 还存在少量 Bi_2O_3 、 Mn_2O_3 或 Mn_3O_4 的衍射峰, 这可能是由于 Bi^{3+} 、 Mn^{2+} 与柠檬酸的络合物在成胶过程中未能分散均匀。当聚丙烯酰胺与总金属离子的摩尔比升高至 $8:1$ 时, 所得产物的 XRD 图谱中的衍射峰与 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的标准卡片 JCPDS#27-0048 基本一致, 表明所得 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的纯度较高。

固定其他条件, 改变聚丙烯酰胺与总金属离子的摩尔比, 考察所得到的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料在 $0.2\ \text{C}$

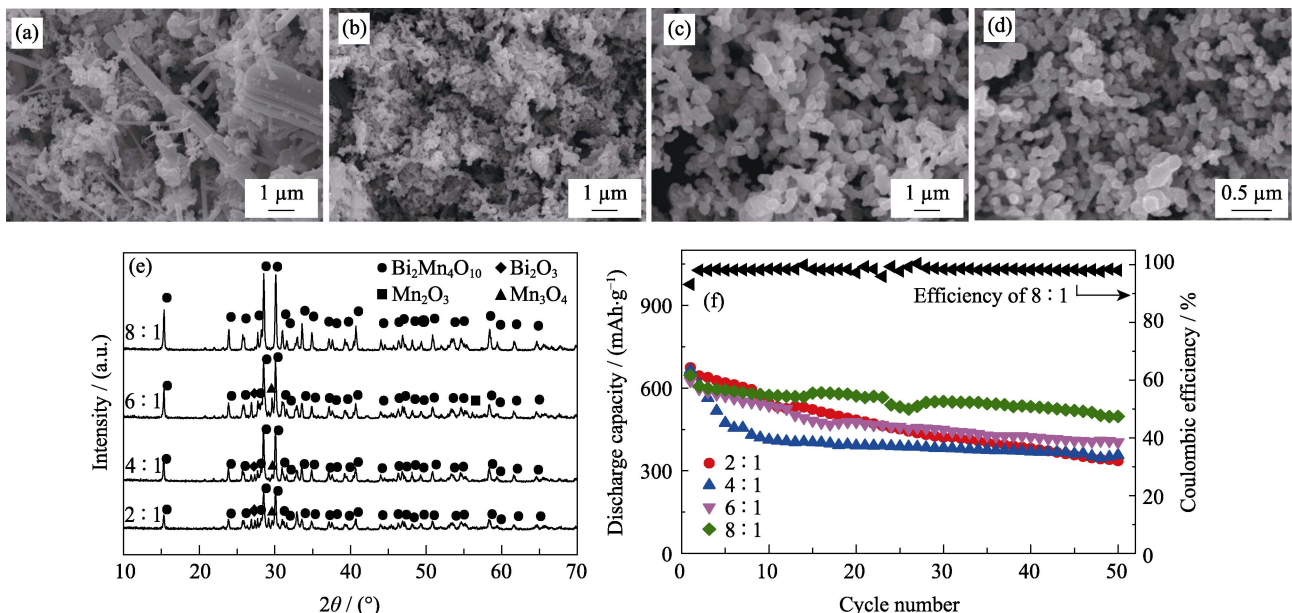


图 1 不同聚丙烯酰胺与总金属离子摩尔比下所得产物的 SEM 照片((a) $2:1$, (b) $4:1$, (c) $6:1$, (d) $8:1$), (e) XRD 图谱, (f) 作为负极材料在 $0.2\ \text{C}$ 时的比容量循环性能以及摩尔比为 $8:1$ 时产品的库伦效率曲线 ($0.1\ \text{C}$ 活化 3 圈, $1\ \text{C}=800\ \text{mA/g}$)

Fig. 1 SEM images ((a) $2:1$, (b) $4:1$, (c) $6:1$, (d) $8:1$), (e) XRD patterns and (f) cycling performance at $0.2\ \text{C}$ of the products obtained with different molar ratios of acrylamide to total metal ions, and Coulombic efficiency of the product with molar ratio of acrylamide to total metal ions of $8:1$ (after 3 cycles at $0.1\ \text{C}$, $1\ \text{C}=800\ \text{mA/g}$)

Glucose concentrations: $1.11\ \text{mol/L}$, heat treatment temperature: $873\ \text{K}$, weight ratio of acrylamide to N,N' -methylene bisacrylamide: $5:1$

时的比容量循环性能,结果如图 1(f)所示。由图可知,当丙烯酰胺与金属离子摩尔比分别为 2:1、4:1、6:1、8:1 时,所得到的负极材料在循环 50 圈后,电池保持的比容量分别为 335.8、356.7、403.4 以及 496.8 mAh/g,表明纯相 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料具有比较好的电化学性能。此外,用该条件下得到的纯相 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料组装 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}/\text{Li}^+$ 扣式锂离子电池,其第一圈库伦效率即可达到 93.21%,第二圈及之后库伦效率上升到 98% 以上,这是因为高的丙烯酰胺与总金属离子浓度比(丙烯酰胺与金属离子摩尔比为 8:1 且葡萄糖浓度为 1.11 mol/L 时,溶胶已经饱和,继续加入丙烯酰胺不会再溶解)可以形成密集的网络结构,有效减少了热处理过程中粉末的团聚,有利于获得分散性好的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料,增加材料与电解液接触机会,从而提高电化学反应速率和库伦效率^[19-20]。此外,良好的分散性也有利于缓解 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 脱嵌锂过程中的体积膨胀,提高 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}/\text{Li}^+$ 扣式锂离子电池的循环容量^[23]。

2.1.2 葡萄糖浓度的影响

固定丙烯酰胺与总金属离子摩尔比为 8:1,丙烯酰胺与 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺的重量比为 5:1,热处理温度为 873 K,考察不同葡萄糖浓度下所得产物对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 形貌的影响,结果如图 2(a~d)所示。由图可知,当葡萄糖浓度为 0.28 mol/L 时,产物团聚严重。因为葡萄糖在热分解时不仅可以形成碳骨架避免凝胶在分解过程中坍塌,而且葡萄糖热分

解释放出的 CO_2 和水蒸气也可抑制颗粒的团聚。进一步增加葡萄糖的浓度,产物由团聚的块状向单个的类球状颗粒转变,并且分散性变好^[24],本实验中最大的葡萄糖浓度为 1.11 mol/L。

图 2(e)为固定其他条件,不同葡萄糖浓度下所得产物的 X 射线衍射图谱。由图 2(e)可知,当葡萄糖浓度等于或大于 0.28 mol/L 时,所得产物的 X 射线衍射图谱中的衍射峰与 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的标准卡片 JCPDS#27-0048 基本一致,说明此时所得的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的物相较纯。

图 2(f)为固定其他条件,改变葡萄糖浓度,所得到的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料在 0.2C 时的比容量循环性能。由图可知,随葡萄糖浓度增加,所得 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料循环 50 圈后的比容量明显增大,葡萄糖浓度为 0.28 mol/L 时比容量仅为 247.5 mAh/g。当葡萄糖浓度为 1.11 mol/L 时(此时葡萄糖在溶胶中已经饱和)达到最高(496.8 mAh/g),这可能是由于增加葡萄糖浓度,在热处理过程中葡萄糖碳化容易形成大量的碳骨架,这样热分解时凝胶的坍塌变少,热分解产物颗粒之间黏连程度降低,导致 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒分散性增强,使材料与电解液的接触更充分,锂离子迁移速率加快,储锂性能更佳。

2.1.3 热处理温度的影响

固定丙烯酰胺与总金属离子的摩尔比为 8:1,葡萄糖浓度为 1.11 mol/L,丙烯酰胺与 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺的质量比为 5:1 的条件下,热处理温度

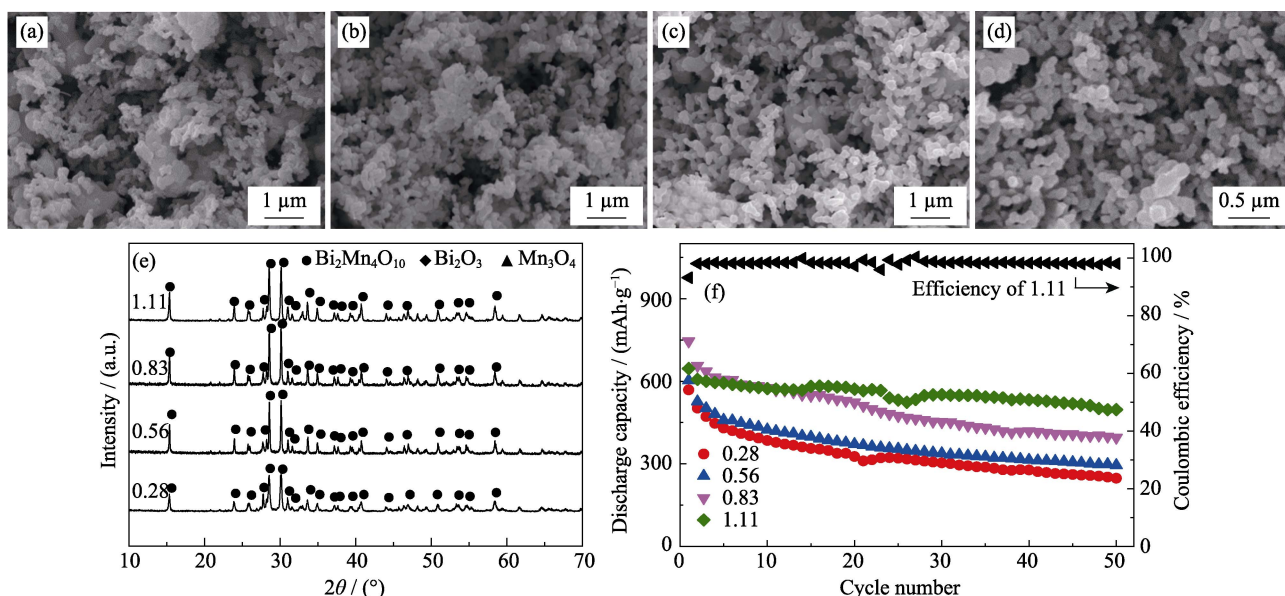


图 2 不同葡萄糖浓度下所得产物的 SEM 照片((a) 0.28 mol/L, (b) 0.56 mol/L, (c) 0.83 mol/L, (d) 1.11 mol/L), (e) XRD 图谱, (f) 作为负极材料在 0.2C 时的比容量循环性能以及葡萄糖浓度为 1.11 mol/L 时产品的库伦效率曲线(0.1C 活化 3 圈, 1C=800 mA/g)
Fig. 2 SEM images ((a) 0.28 mol/L, (b) 0.56 mol/L, (c) 0.83 mol/L, (d) 1.11 mol/L), (e) XRD patterns and (f) cycling performance at 0.2C of the products obtained with different glucose concentrations, and Coulombic efficiency of the product with 1.11 mol/L glucose (after three cycles at 0.1C, 1C=800 mA/g)

Molar ratio of acrylamide to total metal ions: 8:1; heat treatment temperature: 873 K; weight ratio of acrylamide to N,N' -methylene bisacrylamide of 5:1

对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料形貌的影响, SEM 照片如图 3(a~c)所示。由图可知, 当热处理温度 873 K 时, 其颗粒分布较为均匀、团聚少; 继续升高热处理温度至 923 和 973 K 后, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的纳米颗粒逐渐长大, 颗粒间相互粘连、团聚严重, 分散性变差。这是因为当热处理温度高于 873 K 时已形成的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒再次长大, 导致颗粒团聚在一起。

图 3(d)为不同热处理温度下所得产物对 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的物相的影响。由图可知, 当热处理温度为 823 K 时, 产物为 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 、 Bi_2O_3 和 Mn_3O_4 的混合物; 随着热处理温度的升高, 其它杂相峰随之消失, 当热处理温度超过 873 K 时, 所得产物的 XRD 图谱中的衍射峰与 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的标准卡片 JCPDS#27-0048 基本一致, 说明此时所得 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的物相较纯。当热处理温度继续升高时, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 特征峰随之增强, 所得产物的结晶度也更好。结合图 3(a~d)可知, 高的热处理温度有利于获得单一物相的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末, 但热处理温度太高则导致 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末团聚加剧。

固定其他条件, 改变热处理温度, 考察所得到的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料在 0.2C 时的比容量循环性能, 结果如图 3(e)所示。由图可知, 当热处理温度分别为 873、923 以及 973 K 时, 所得 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料在循环 50 圈后, 可分别保持 496.8、412.1 和

314.8 mAh/g 的比容量, 其中热处理温度为 873 K 时所得比容量最高。结合图 3(a~c)可知该温度下, 所得到的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 分散性比较好, 作为负极材料与电解液充分接触, 增加了储锂活性位点, 从而改善 Li^+ 嵌入和脱出的电化学反应, 因此, 该条件下, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料表现出较好的循环性能。

2.2 优化工艺条件下所得 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的表征及电化学性能

图 4 为优化工艺条件(丙烯酰胺与金属离子摩尔比为 8 : 1, 葡萄糖浓度为 1.11 mol/L, 热处理温度为 873 K)下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的 TEM 照片和 HRTEM 照片。由图 4(a)TEM 照片可看出, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒的粒度分布均匀, 团聚较少。图 4(b) $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的 HRTEM 照片中, 其晶面间距为 0.312 nm, 与 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的 (121)晶面相匹配。

图 5 为优化工艺条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒粒度分布柱状图, N_2 吸脱附曲线以及孔径分布曲线。由图 5(a)粒度分布柱状图可知, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒的粒度分布均匀, 颗粒的 D_{50} 为 1.128 μm 。由图 5(b) N_2 吸脱附曲线以及孔径分布曲线可知, N_2 吸脱附曲线为典型的 IV 型滞留环, 表明制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 颗粒呈现明显的介孔结构, 平均孔径为 22.22 nm。BET 测试结果表明该材料的比表面积为 20.3096 m^2/g , 总孔体积为 0.1128 cm^3/g 。大的比表面积和多孔

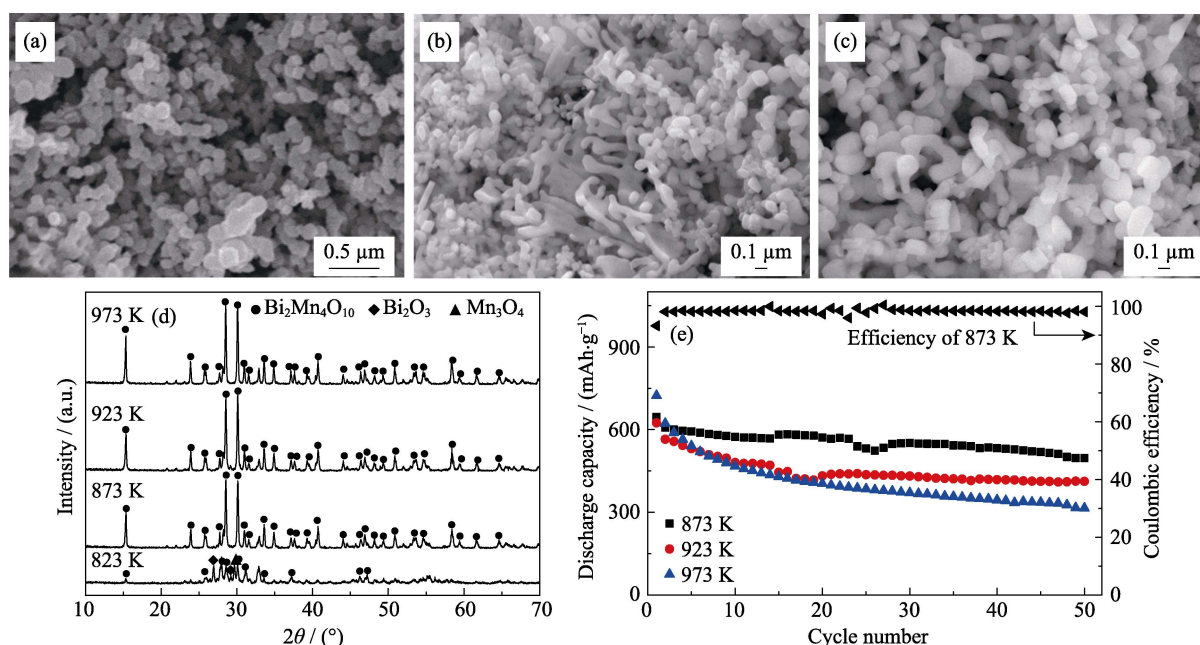


图 3 不同热处理温度下所得产物 SEM 照片((a) 873 K, (b) 923 K, (c) 973 K), (d) XRD 图谱, (e)作为负极材料在 0.2C 时的比容量循环性能以及 873 K 时产品的库伦效率曲线(0.1C 活化 3 圈, 1C=800 mA/g)

Fig. 3 SEM images ((a) 873 K, (b) 923 K, (c) 973 K), (d) XRD patterns and (e) cycling performance at 0.2C of the products obtained with different heat treatment temperatures, and Coulombic efficiency of the product with heat-treatment temperature of 873 K (after three cycles at 0.1C, 1C=800 mA/g)

Molar ratio of acrylamide to total metal ions: 8 : 1, glucose concentrations of 1.11 mol/L, weight ratio of acrylamide to N,N' -methylene bisacrylamide: 5 : 1

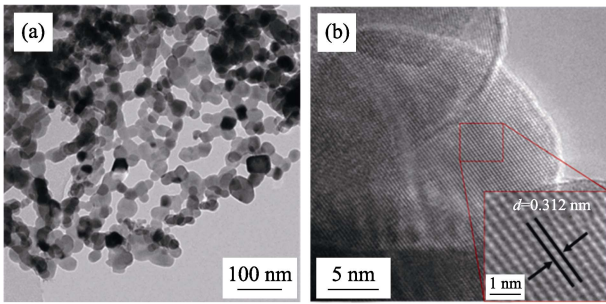


图 4 在优化工艺条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的(a)TEM 和(b)HRTEM 照片

Fig. 4 (a) TEM and (b) HRTEM images of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ obtained at optimized conditions

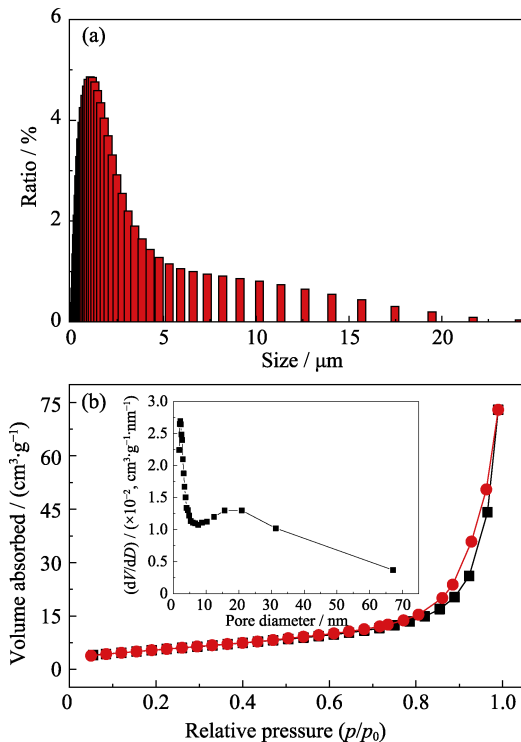


图 5 在优化工艺条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的(a)粒度分布柱状图和(b)氮气吸脱附曲线以及孔径分布图

Fig. 5 (a) Particle size distribution and (b) N_2 adsorption and desorption curves of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ obtained at optimized conditions with inset in (b) showing the pore size distribution curve

结构不仅能促进电解液的渗透, 提供足够的表面/界面, 促进电荷转移和缩短离子扩散的路径长度, 而且有利于控制活性物质易团聚的特性, 缓解连续循环期间 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的体积膨胀, 提高 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料的循环性能^[25]。

图 6(a)为优化工艺条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的循环伏安曲线(电压范围 0.01~3.00 V, 扫描速率 0.1 mV/s)。由图可知, 首圈放电过程中, 在 1.4~1.7 V 处观察到两个弱峰, 对应于转化型还原反应的开始^[26], 在~1.25 V 的阴极峰可能与 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 和金属 Bi、Mn 的不可逆反应有关(式(1))^[27]; 在~0.68 和 ~0.74 V 的阴极峰可能与 SEI 膜的形成有关, 该处峰

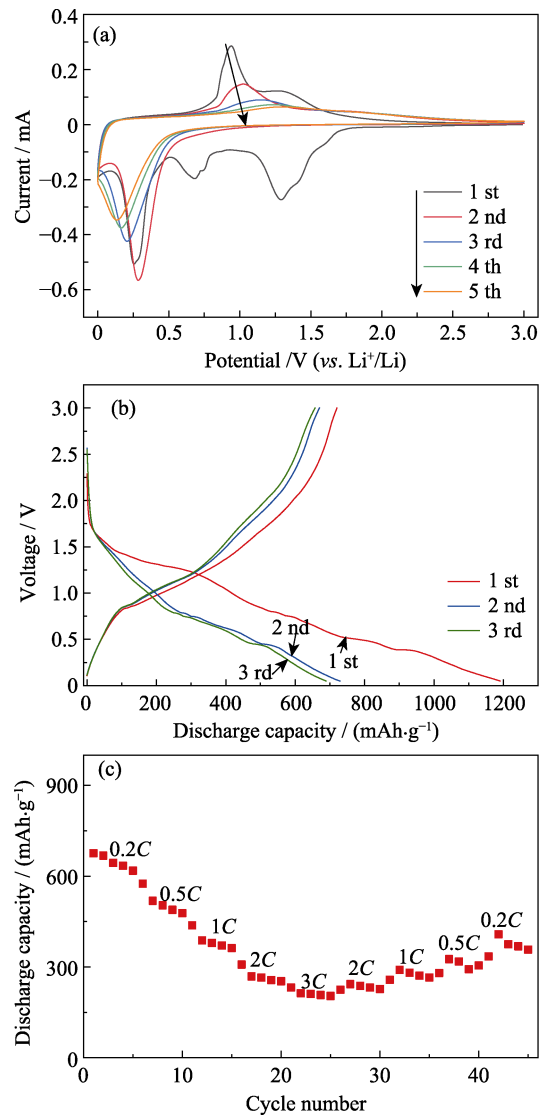
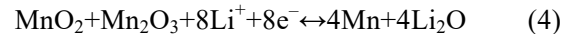
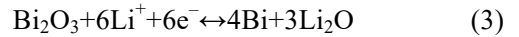
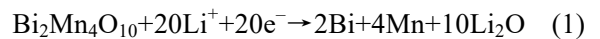


图 6 优化工艺条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的(a)循环伏安曲线, (b)在 0.1C 时的电压-比容量曲线和(c)倍率性能图

Fig. 6 (a) CV curves, (b) voltage-specific capacity curves at 0.1C and (c) rate performance curve of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ obtained at optimized conditions

在随后的循环中消失。在~0.25 V 的阴极峰可能与 Li-Bi 合金的形成, 以及铋、锰氧化物还原成金属 Bi、Mn 和 Li_2O 有关(式(2~4))^[26,28-29]。



首圈充电过程中, 在电压 0.94 V 左右的氧化峰可能对应于 Li_3Bi 去合金化后形成 Bi_0 , 在~1.31 V 处较宽的氧化峰可能对应于 Bi 和 Mn 再氧化^[16-17,26]。在随后的循环中只出现了一个较宽的氧化峰, 可能是因为循环过程中, 电极极化增大, 导致在 0.94 V 左右的氧化峰右移^[17,27]。从 CV 曲线可以看出首圈后的还原和氧化峰表现出优异的重叠特征, 表明电极在电化学反应过程中具有良好的可逆性和

稳定性。

图 6(b~c)为优化工艺条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料在 0.1C 时的电压-比容量曲线和倍率性能图。由图 6(b)可知,该负极材料首圈充电比容量与放电比容量分别为 720.5 和 1190.4 mAh/g,这是由于首圈放电过程形成固体电解质界面(SEI)膜,导致 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料首圈放电比容量超过其理论比容量(873 mAh/g)^[25]。此外,由图可知, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料首圈库仑效率为 60.52%,但在随后的第二圈和第三圈充放电过程中其库仑效率升高到 91.9%和 95.41%。由图 6(c)可知,在充放电倍率为 0.2C、0.5C、1C、2C 和 3C 时,该 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料的比容量分别为 675.4、575.3、437.5、308 和 232 mAh/g,表现出良好的倍率性能。

3 结论

1)在丙烯酰胺含量与总金属离子摩尔比为 8:1,葡萄糖浓度为 1.11 mol/L,热处理温度为 873 K 条件下,可获得高纯度、类球形、分散性良好的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末,该 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 粉末的粒度分布 $D_{50}=1.128 \mu\text{m}$,比表面积为 $20.31 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 22.22 nm 。

2)最优工艺条件下所制备的 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 负极材料在 0.2C 倍率下循环 50 圈后的比容量达 496.8 mAh/g。在 0.1C 下首圈库仑效率为 60.52%,第二圈和第三圈充放电过程中 $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 的库仑效率可以升高到 91.9%和 95.41%。在 3C 倍率下仍可以获得 232 mAh/g 的比容量。

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(4): 1167–1176.
- [2] FU X M, SUN H, XIE S L, *et al.* A fiber-shaped solar cell showing a record power conversion efficiency of 10%. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(1): 45–51.
- [3] GONG S Q, JIANG Z J, SHI P H, *et al.* Noble-metal-free heterostructure for efficient hydrogen evolution in visible region: molybdenum nitride/ultrathin graphitic carbon nitride. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **238**: 318–327.
- [4] DENG Y F, WAN L N, XIE Y, *et al.* Recent advances in Mn-based oxides as anode materials for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 2014, **4**(45): 23914–23935.
- [5] ETACHERI V, MAROM R, ELsAZARI R, *et al.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(9): 3243–3262.
- [6] ZHANG L H, ZHU S Q, CAO H, *et al.* Hierarchical porous ZnMn_2O_4 hollow nanotubes with enhanced lithium storage toward lithium-ion batteries. *Chemistry-A European Journal*, 2015, **21**(30): 10771–10777.
- [7] CHEN J, ZHAN J, ZHANG Y M, *et al.* Construction of a novel $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity. *Chinese Chemical Letters*, 2019, **30**(3): 735–738.
- [8] CHEN J, ZHAN J, LI Q H. Exploration and crystal phase engineering from bismuthinite ore to visible-light responsive photo-

- catalyst of Bi_2O_3 . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**(5): 103375.
- [9] CHEN J, ZHAN J, DING F H, *et al.* Novel synthesis method of sheet-like agglomerates beta- Bi_2O_3 with high photocatalytic activity. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(8): 919–923.
- [10] LU Y, YU Y, LOU X W. Nanostructured conversion-type anode materials for advanced lithium-ion batteries. *Chem*, 2018, **4**(5): 972–996.
- [11] REDDY M V, RAO G V S, CHOWDARI B V R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chemical Reviews*, 2013, **113**(7): 5364–5457.
- [12] CABANA J, MONCONDUIT L, LARCHER D, *et al.* Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Advanced Materials*, 2010, **22**(35): E170–E192.
- [13] ZHOU L, ZHAO D Y, LOU X W. Double-shelled CoMn_2O_4 hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2012, **24**(6): 745–748.
- [14] ZHANG G Q, YU L, WU H B, *et al.* Formation of ZnMn_2O_4 ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2012, **24**(34): 4609–4613.
- [15] LI J F, XIONG S L, LIU Y R, *et al.* High electrochemical performance of monodisperse NiCo_2O_4 mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(3): 981–988.
- [16] SONG Z H, ZHANG H Z, FENG K, *et al.* $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$: a new mullite-type anode material for lithium-ion batteries. *Dalton Transactions*, 2018, **47**(23): 7739–7746.
- [17] ZHAN J, LONG Y Y. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ nanoparticles and its anode properties for LIB. *Ceramics International*, 2018, **44**(12): 14891–14895.
- [18] WANG Z, ZHANG C, ZHAN J, *et al.* Preparation and characterization of ultrafine $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ powders. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, **49**(10): 2398–2404.
- [19] ZHENG Y P, GAO W J, ZHA Y, *et al.* Preparation of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MO}_3$ nanopowders by polyacrylamide Sol-Gel method. *Journal of Anhui Normal University (Natural Science Edition)*, 2008, **31**(6): 552–555.
- [20] XIAN T, YANG H, SHEN X, *et al.* Synthesis of BiFeO_3 nanoparticles by a polyacrylamide gel route. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(3): 251–254.
- [21] ZHENG Y, GAO W, ZHA Y, *et al.* Synthesis and properties of intermediate-temperature solid electrolyte $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ from polyacrylamidesol-gelprecursor. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2008, **(5)**: 902–906.
- [22] CHANG J, HUANG X, ZHOU G, *et al.* Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode. *Advanced Materials*, 2014, **26**(5): 758–764.
- [23] LI M, YIN Y X, LI C, *et al.* Well-dispersed bi-component-active $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites with tunable performances as anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 2012, **48**(3): 410–412.
- [24] LI Z W, YONG X, HUA F, *et al.* Effect of glucose on the performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ synthesized by Sol-Gel method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **31**(5): 873–879.
- [25] ZHENG Z M, CHENG Y L, YAN X B, *et al.* Enhanced electrochemical properties of graphene-wrapped ZnMn_2O_4 nanorods for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(1): 149–154.
- [26] LI Y L, TRUJILLO M A, FU E G, *et al.* Bismuth oxide: a new lithium-ion battery anode. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(39): 12123–12127.
- [27] DENG Z, LIU T T, CHEN T, *et al.* Enhanced electrochemical performances of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ nanocomposite via chemical bonding as anode materials for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(14): 12469–12477.
- [28] ETTE P M, GURUNATHAN P, RAMESHA K. Self-assembled lamellar alpha-molybdenum trioxide as high performing anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **27**(8): 630–638.
- [29] LI L, RAJI A R O, TOUR J M. Graphene-wrapped MnO_2 -graphene nanoribbons as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *Advanced Materials*, 2013, **25**(43): 6298–6302.