

二氧化锰/石墨烯纸电极的制备及其电化学性能

刘亚柳 袁中直* 刘俐伶

(华南师范大学化学与环境学院 广州 510006)

摘要 通过电化学法使溶液中的 Mn^{2+} 电解氧化为 MnO_2 , 沉积复合在石墨烯片膜上, 形成由 MnO_2 /石墨烯复合材料构成的纸电极。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM)、循环伏安 (CV) 和恒流放电等技术手段对纸电极材料的结构、形貌以及电化学性能进行了研究。结果表明, MnO_2 球形颗粒均匀地沉积在石墨烯片膜上, 形成了厚度 $45 \mu m$ 的纸电极, 经过 $380^\circ C$ 煅烧后, 纸电极中的 MnO_2 晶型由 γ - MnO_2 转化为 β/γ - MnO_2 混合晶型, 是良好的柔性 Li/MnO_2 电池的电极材料。 MnO_2 /石墨烯纸电极在室温下 $0.1C$ 放电容量达 $269 mA \cdot h/g$, 而且电化学阻抗低、柔韧性好。

关键词 锂电池; 石墨烯; 二氧化锰; 柔性电极

中图分类号: O646; TM 911

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2015)07-0843-06

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2015.07.140404

物联网使用的电子标签、智能银行卡等设备均需要薄如纸张的柔性电池, 其中锂/二氧化锰 (Li/MnO_2) 原电池因其比能量高、使用温度范围宽和储存寿命长等特点, 是电池化学体系的重要选项, 但目前以电解 MnO_2 、石墨、乙炔黑和 PTFE 粘结剂为主要组分的 Li/MnO_2 电池, 无论是扣式电池或者薄型电池, 因为这些粉料难以形成稳定结实的正极薄膜, 使得电池厚度很难达到 $2 mm$ 以下, 更难实现柔性化。石墨烯具有易成膜、导电性好等优点, 是一种理想的柔性电极支撑材料^[1], 已有报道用于锂离子电池^[2-4]和超级电容器^[5-8]柔性电极制备, 其电极材料的制备方法主要是水热合成法, 例如 Sumboja 等^[8]将 MnO_2 的前驱体 $KMnO_4$ 加入到石墨烯溶液中水热合成石墨烯/ MnO_2 复合材料, 然后真空抽滤制备出复合纸电容电极。德国科学家^[9]最近报道了使用打印技术制造的水性体系的一次性 Zn/MnO_2 薄膜电池 (纸电池), 但其寿命短、温度范围窄, 至今并没有商业化应用。本文在实际使用的扣式 Li/MnO_2 电池化学体系基础上, 针对 MnO_2 正极粉料无法形成薄膜电极的问题, 以及 MnO_2 与石墨烯的混合物也无法形成稳定性和韧性很好的薄膜等问题, 试图通过石墨烯先成膜, 再通过电解沉积 MnO_2 的方法形成更加稳定和柔韧性更好的薄膜电极。

Li/MnO_2 电池中的 MnO_2 必须为 β/γ - MnO_2 晶型才具有良好的电化学活性, 本文通过电解法制备薄膜型 MnO_2 /石墨烯复合电极, 再经过高温晶型转化, 制备柔韧性和电化学性能均很好的纸电极。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

$MnSO_4 \cdot H_2O$ (西陇化工股份有限公司); H_2SO_4 (天津市大茂化学试剂厂); 草酸钠 ($Na_2C_2O_4$, 西陇化工股份有限公司); $KMnO_4$ (天津市大茂化学试剂厂); 乙二胺四乙酸二钠 (汕头市达濠精细化学品有限公司); 浓氨水 (衡阳凯信化学试剂厂); 盐酸羟胺 ($HONH_2Cl$, 汕头市达濠精细化学品有限公司); 铬黑 T (汕头市达濠精细化学品有限公司), 以上均为分析纯。石墨烯 (宁波墨西科技有限公司, 石墨烯质量分数 $\geq 80\%$); 聚丙烯微孔膜 celgard2400 (美国 Celgard 公司); 电解液由电解质 $LiClO_4$ 与碳酸丙烯酯 (PC) 和乙二醇二甲醚 (DME) 的混合溶剂组成, 由东莞市杉杉电池材料有限公司提供; 锂片 (兴化市远红外元件厂, 电池级)。

Bruke Advance D8 型 X 射线衍射仪(德国 Bruke 公司);Zeiss Ultra 55 型扫描电子显微镜(德国 Zeiss Ultra 公司);JEM 型 2100HR 透射电子显微镜(日本电子株式会社);电化学工作站(德国 Zennium Zahner 公司);BTS 型电池测试仪(深圳新威公司)。

1.2 纸电极的制备及表征

参照文献^[10]将定量的石墨烯和去离子水放入烧杯中,通过超声波分散。然后将分散液进行真空抽滤,所得滤膜烘干,即获得石墨烯薄膜。

取 14.5 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 3 g H_2SO_4 放入 100 mL 干燥的烧杯中,配成溶液,搅拌均匀作为电解液,采用石墨烯薄膜为阳极,铂电极为阴极,以一定电流密度的直流电进行电化学电解沉积,电解液温度为 $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$ ^[11]。电解完成后用 0.1 mol/L NaOH 溶液和去离子水反复多次清洗薄膜电极,除去残留的杂质,最后将干燥后的薄膜放进马弗炉分别 300°C 、 380°C 煅烧 24 h,即可获得 MnO_2 /石墨烯复合纸电极。

采用 X 射线衍射仪对电极材料进行晶体结构分析,辐射源为 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度: $2\theta = 8.5^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察电极材料的微观形貌。

1.3 电池的组装和电化学测试

将 MnO_2 /石墨烯纸电极裁切成适当大小的正极片,采用金属锂片为负极,隔膜为聚丙烯微孔膜(celgard2400),电解液为 1 mol/L LiClO_4 与体积比为 1:1 的 PC 与 DME 的混合液,组装成 2025 扣式电池,静置 12 h 后,采用 BTS 电池测试仪测定电池放电性能。在室温下以 0.1C 倍率进行放电,终止电压为 2.0 V。采用电化学工作站对电池进行循环伏安和阻抗测试。循环伏安电压扫描范围为 1.5 ~ 3.6 V,扫描速度为 0.2 mV/s。交流阻抗扫描频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,振幅为 ± 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 纸电极的形貌与结构

通过抽滤法制备的石墨烯薄膜,直径 4 cm,厚度 30 μm ,黑色,柔软可弯曲,表面有金属光泽感(如图 1A)。将石墨烯薄膜裁成 1 cm \times 2 cm 的条状,在酸性 MnSO_4 溶液中电解沉积 MnO_2 约 70 min,得到 MnO_2 /石墨烯纸电极,厚度为 45 μm ,如图 1B 所示。纸电极中 MnO_2 含量、Mn 含量及 Mn 的氧化度(MnO_n)用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 还原法^[12]进行分析, MnO_2 含量为 46%,Mn 含量为 38.1%, MnO_n 中 $n = 1.9$ 。制备的 MnO_2 /石墨烯纸电极,没有粘结剂和导电剂等添加剂,具有良好的柔韧性,机械强度高,可以弯曲成任意形状,经过 380°C 高温煅烧,也不会破坏其柔韧性。

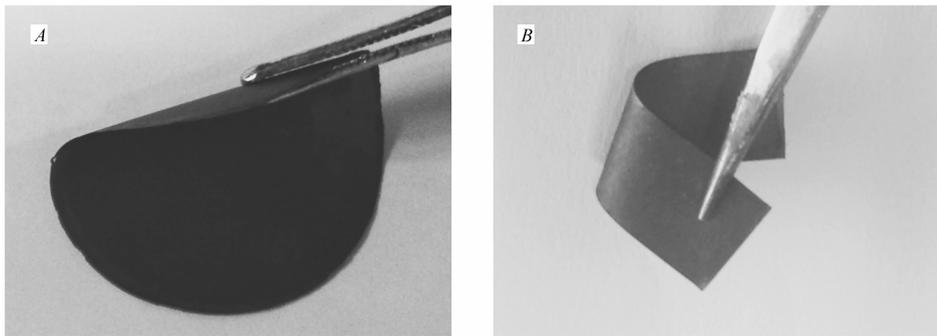


图 1 纯石墨烯薄膜(A)和 380°C 煅烧制备的 MnO_2 /石墨烯纸电极(B)的照片

Fig. 1 Photos of paper-like graphene film(A) and MnO_2 /graphene composite paper electrode calcinated at 380°C (B)

图 2A 为纯石墨烯薄膜的 SEM 照片,纯石墨烯经过 380°C 高温煅烧后(图 2B)仍为片状结构,片的厚度和大小形状没有发生可以区分的变化,表明高温煅烧并不会影响石墨烯的片层结构。在石墨烯薄膜上沉积的 MnO_2 为球形颗粒状,比较均匀地附着在石墨烯片层结构上(图 2C),颗粒直径随着电流密度增加而加大,电流密度为 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,制备的 MnO_2 颗粒直径约为 600 ~ 800 nm 左右(图 2C),当电流密度增大到 $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, MnO_2 颗粒直径为 1 μm 以上(图 2E),且颗粒出现松散堆积状态。因此,本文选择电流密度为 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 进行电解制备。用透射电子显微镜(TEM)对纸电极进行观察(图 2F),可以看到

在 2 mA/cm^2 下电解沉积获得的 MnO_2 颗粒,比较牢固地附着在石墨烯片层上。

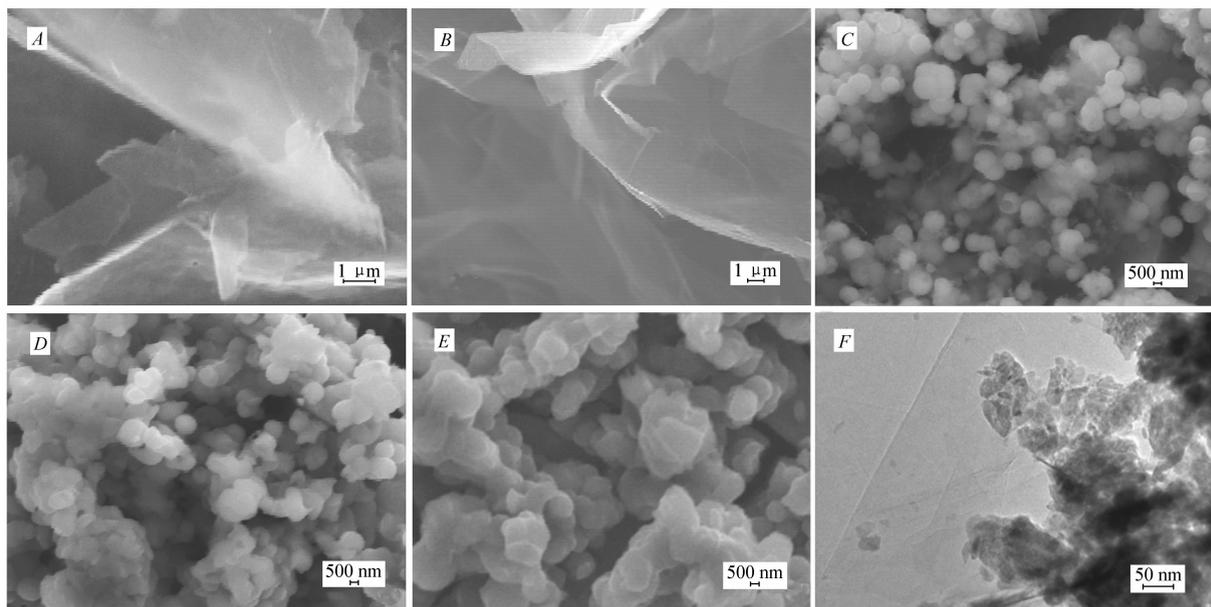


图2 石墨烯薄膜(A)和 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的石墨烯(B)及其在不同电流密度下(C. 2 mA/cm^2 ; D. 5 mA/cm^2 ; E. 8 mA/cm^2)电解获得纸电极的SEM图和电流密度为 2 mA/cm^2 时纸电极TEM图(F)

Fig.2 SEMs of graphene film(A), graphene calcinated at $380\text{ }^\circ\text{C}$ (B) and $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ composite electro-deposited at current density of 2 mA/cm^2 (C), 5 mA/cm^2 (D) and 8 mA/cm^2 (E); TEM of $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ composite electro-deposited at current density of 2 mA/cm^2 (F)

电解沉积在石墨烯片层上的 MnO_2 ,经过X射线衍射(XRD)测试确认其晶型为 $\gamma\text{-MnO}_2$,如图3谱线**b**,其XRD图谱衍射峰与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 标准图谱(JCPDS no. 14-0644)相吻合,在 2θ 为 22.4° 、 37.1° 、 42.6° 和 56.1° 处分别出现衍射峰。经过高温 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧,在 $2\theta = 22.4^\circ$ 处的特征峰向右移,根据文献^[13]结果表明,电解 MnO_2 在经过高温热处理后, $\gamma\text{-MnO}_2$ 晶型向 $\beta\text{-MnO}_2$ 晶型转变。通常在Li/ MnO_2 电池所使用的电解 MnO_2 ,需在 $375\sim 385\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热处理,使其晶型转变为 $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$,使其具有更高的电化学活性。将制备的复合纸电极在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 进行高温煅烧,测试其XRD如图3谱线**d**,在 $2\theta = 28.7^\circ$ 处有个明显的特征峰,为 $\beta\text{-MnO}_2$ 特征峰,表明有 $\beta\text{-MnO}_2$ 生成。作为载体的石墨烯在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处具有较强的衍射峰(图3谱线**a**)^[8],纸电极经过 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧后,图3谱线**d**在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处仍具有较强的衍射峰,表明高温煅烧并未影响石墨烯的晶体结构,这就成为 $\text{MnO}_2/\text{石墨烯}$ 纸电极经过 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后仍然具有高柔韧性的基础。

2.2 纸电极的电化学性能

分别以未煅烧、 300 和 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的纸电极为正极,制作2025扣式电池。从 0.1C 恒电流下的放电曲线(图4A)可以看出,复合纸电极经过 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后具有更高的放电电压和更高的放电容量,容量达到 $269\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,这符合Li/ MnO_2 原电池的放电规律。图4B为在更大电流 0.2C 和 0.5C 下的放电曲

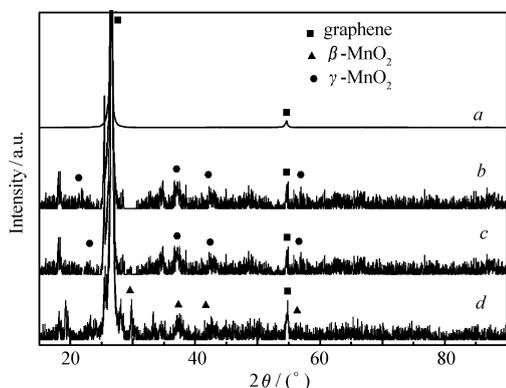


图3 石墨烯薄膜(a)以及未煅烧(b)和经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ (c)、 $380\text{ }^\circ\text{C}$ (d)煅烧的 $\text{MnO}_2/\text{石墨烯}$ 纸电极的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of a graphene film(a), and none heat-treated(b), calcinated $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ composite at $300\text{ }^\circ\text{C}$ (c), calcinated $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ composite at $380\text{ }^\circ\text{C}$ (d)

线,得到放电容量分别为 229 和 215 mA·h/g。由于石墨烯良好的导电性,图 4B 表明即使在 0.5C 大电流下放电,电池也具有平稳的放电平台。图 5A 为复合材料在 0.1 mV/s 下的循环伏安(CV)曲线,扫描范围为 1.5~3.65 V。图中只有一个还原峰,表明二氧化锰还原是单电子还原过程,复合材料没有副反应发生,还原峰约在 2.5 V。图 5B 循环曲线表明电极材料首次充放电效率较低,符合一次 Li/MnO₂ 电池放电特征。Wang 等^[14]曾指出锂锰电池在非水溶剂中,首次放电过程中负极锂溶解下的 Li⁺ 通过电解质迁移到 MnO₂ 晶格中形成 Li_xMnO₂ ($x=0\sim 1$),造成了不可逆容量损失。

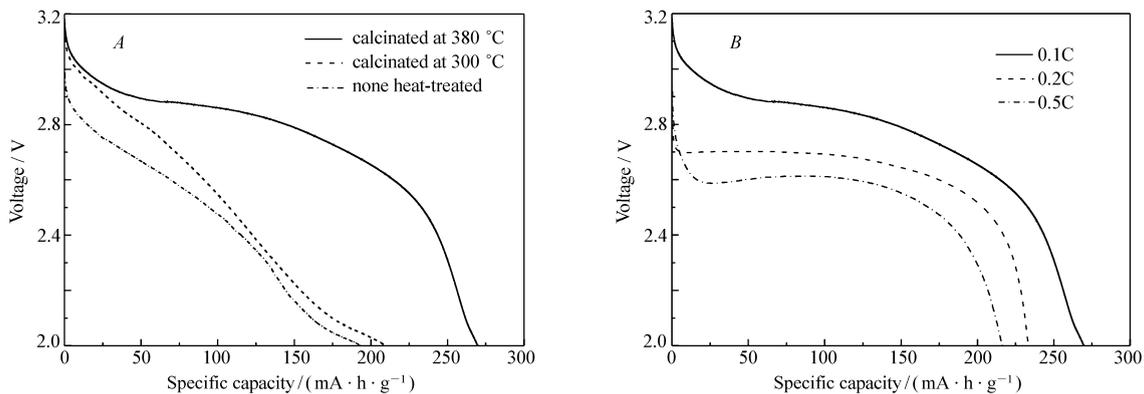


图 4 MnO₂/石墨烯复合纸电极常温 0.1C 放电曲线(A)和 380 °C 煅烧后的纸电极常温不同倍率放电曲线(B)

Fig. 4 0.1C discharge curves of MnO₂/graphene composite paper electrode(A) and the discharge curves at 0.1C, 0.2C, 0.5C(B) at room temperature

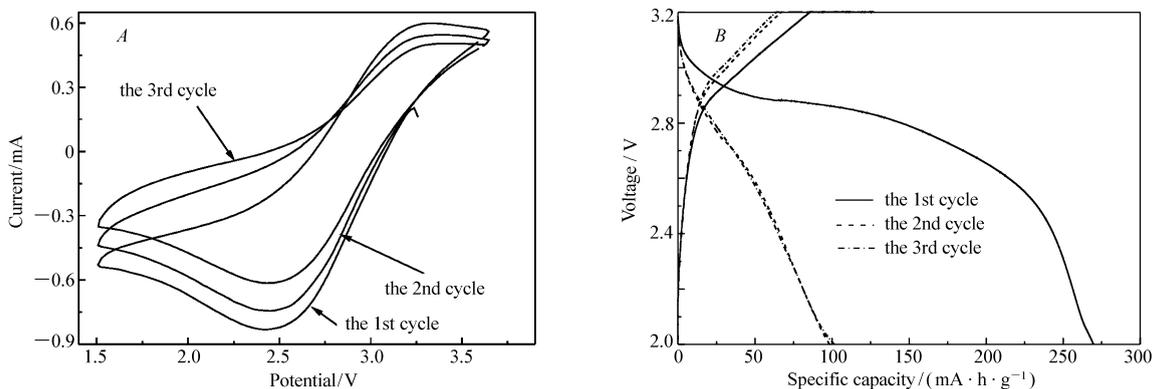


图 5 380 °C 煅烧后 MnO₂/石墨烯复合电极的循环伏安曲线(A)和充放电循环曲线(B)

Fig. 5 Cyclic voltammograms curves of MnO₂/graphene composite electrode calcinated at 380 °C(A) and charge and discharge curves(B)

对不同温度煅烧的纸电极所制作的电池,进行了电化学阻抗测试,得到的电化学阻抗图谱如图 6A 所示。电池阻抗图谱包含高频一个半圆和低频区的一条直线。每个图谱中,实轴的截点和高频区的半圆分别反映了溶液电阻和电荷转移电阻,低频区的斜线反映的是 Li⁺ 在活性材料中扩散引起的 Warburg 阻抗^[15]。结合式(1)和(2),通过比较 3 种电极在低频下实部阻抗和频率之间的关系,拟合得到的直线对应的斜率即 Warburg 阻抗系数,如图 6B 所示。

$$Z_{re} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D = 0.5 \left(\frac{RT}{C\sigma_w A F^2} \right) \quad (2)$$

式中, Z_{re} 为实部阻抗, σ_w 为 Warburg 阻抗系数, ω 为低频区的角频率, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, D 为扩散系数, R 为气体常数, T 为热力学温度, F 为法拉第常数, A 为电极面积, c 为 Li⁺ 在固态物质中的浓度($4.37 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$)。通过建立等效电路(R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{dl} 为双电层电容, W 为 Warburg 阻抗)对交流阻抗图谱拟合及计算得到的参数列于表 1 中。由表 1 可以看出,复合

纸电极经过 380 °C 高温煅烧后, 电池具有较低的电荷转移电阻 (126 Ω) 和较高的 Li^+ 扩散系数 ($5.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), 这是电解 MnO_2 晶型由 γ 转变为 β/γ 混合晶型后, 晶格结构更有利于 Li^+ 扩散的结果。

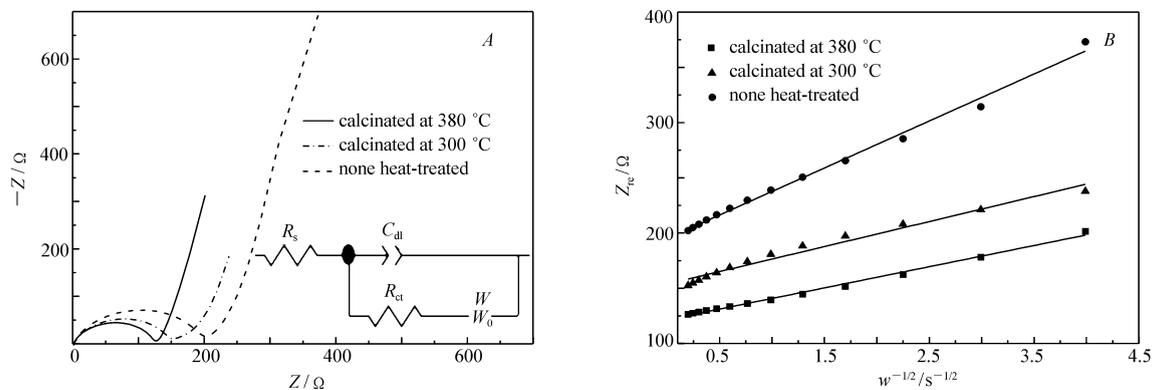


图6 复合材料的电化学阻抗谱 EIS(A) 和电极的实数阻抗与低频率之间的关系(B)

Fig.6 EIS of composite paper (A) and relationship between real impedance with the low frequencies for the electrodes(B)

表1 MnO_2 /石墨烯复合纸电极电化学阻抗参数

Table 1 The impedance parameters of MnO_2 /graphene composite paper electrode in Li/MnO_2 cell

Calcination/ $^{\circ}\text{C}$	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$\sigma_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
380	1.71	126	19.17	5.0×10^{-12}
300	2.35	152	22.62	3.6×10^{-12}
none	1.85	202	42.54	1.0×10^{-12}

3 结论

通过电化学沉积与高温烧结相结合的方法, 制备了 MnO_2 /石墨烯复合纸电极。380 °C 高温煅烧使电解沉积的 MnO_2 晶型由 γ - MnO_2 转化为 β/γ - MnO_2 混合晶型, 成为电化学性能良好的 Li/MnO_2 薄膜正极, 0.1C 下 MnO_2 容量发挥可达到 269 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 该复合电极具有良好的柔韧性, 可用于制备超薄 Li/MnO_2 纸电池。

参 考 文 献

- [1] Zhou G M, Li F, Cheng H M. Progress in Flexible Lithium Batteries and Future Prospects[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(4):1307-1338.
- [2] Tu F Y, Wu T H, Liu S Q, et al. Facile Fabrication of MnO_2 Nanorod/Graphene Hybrid as Cathode Materials for Lithium Batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 106:406-410.
- [3] Li L, Raji A R, Tour J M. Graphene-Wrapped MnO_2 -Graphene Nanoribbons as Anode Materials for High-Performance Lithium ion Batteries[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(43):6298-6302.
- [4] Zhang Y, Liu H, Zhu Z H, et al. A Green Hydrothermal Approach for the Preparation of Graphene/ α - MnO_2 3D Network as Anode for Lithium Ion Battery[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 108:465-471.
- [5] He Y M, Chen W J, Li X D, et al. Freestanding Three-Dimensional Graphene/ MnO_2 Composite Networks as Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes[J]. *ACS Nano*, 2012, 7(1):174-182.
- [6] Ye K H, Liu Z Q, Xu C W, et al. MnO_2 /Reduced Graphene Oxide Composite as High-Performance Electrode for Flexible Supercapacitors[J]. *Inorg Chem Commun*, 2013, 30:1-4.
- [7] Kim M, Hwang Y, Kim J. Graphene/ MnO_2 -Based Composites Reduced via Different Chemical Agents for Super Capacitors [J]. *J Power Sources*, 2013, 239:225-233.
- [8] Sumboja A, Foo C Y, Wang X, et al. Large Areal Mass, Flexible and Free-Standing Reduced Graphene Oxide/Manganese Dioxide Paper for Asymmetric Supercapacitor Device[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(20):2809-2815.
- [9] Madej E, Espig M, Baumann R R, et al. Optimization of Primary Printed Batteries Based on Zn/MnO_2 [J]. *J Power Sources*, 2014, 261:356-362

- [10] Gao T, Huang K, Li H X, *et al.* Free-Standing SnO₂ Nanoparticles@ Graphene Hybrid Paper for Advanced Lithium-ion Batteries[J]. *Ceram Int*, 2014, **140**:6891-6897.
- [11] Wesley M D, Scott W D. Optimizing Li/MnO₂ Batteries: Relating Manganese Dioxide Properties and Electrochemical Performance[J]. *J Power Sources*, 2013, **221**:261-265.
- [12] ZHU Licai, YUAN Zhongzhi, LI Weishan. Influence of Composition on the Electrochemical Performance of EMD[J]. *J Inorg Mater*, 2005, **20**(2):489-493 (in Chinese).
朱立才, 袁中直, 李伟善. 化学组成对 EMD 电化学行为的影响[J]. *无机材料学报*, 2005, **20**(2):489-493.
- [13] Thackeray M M, Kock A D, Picciotto L A, *et al.* Synthesis and Characterization of γ -MnO₂ from LiMn₂O₄ [J]. *J Power Sources*, 1989, **26**:355-363.
- [14] Wang S P, Liu Q L, Yu J X, *et al.* Anisotropic Expansion and High Rate Discharge Performance of V-doped MnO₂ for Li/MnO₂ Primary Battery[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2012, **7**:1242-1250.
- [15] Shenouda A F, Liu H K. Electrochemical Behaviour of Tin Boro-Phosphate Negative Electrodes for Energy Storage Systems [J]. *J Power Sources*, 2008, **185**(2):1386-1391.

Preparation and Electrochemical Characteristics of Manganese Dioxide/graphene Composite Paper Electrode

LIU Yaliu, YUAN Zhongzhi*, LIU Liling

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 51006, China)

Abstract The flexible MnO₂/graphene composite paper electrode for lithium batteries was prepared by electro-deposition of MnO₂, *via* the oxidation of Mn²⁺ solution, on the graphene film. The paper electrode structure, appearance and electrochemical performances were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic discharging. The results show that spherical MnO₂ particles are homogeneously deposited on the graphene flakes to form a MnO₂/graphene composite paper electrode with the thickness of 45 μ m. The crystal structure of MnO₂ in the composite changes from γ -MnO₂ to a mixed structure of γ/β -MnO₂ after calcination at 380 $^{\circ}$ C. The discharge capacity of MnO₂ in the composite can reach 269 mA·h/g at 0.1C at room temperature. The structure of graphene is not damaged at the high calcination temperature. The good flexibility, low impedance and excellent electrochemical performance of the MnO₂/graphene paper electrode are profitable for flexible Li/MnO₂ batteries.

Keywords lithium battery; graphene; manganese dioxide; flexible electrode