

碳纳米纤维表面网络修饰及其锌离子电池应用

卢小杰 徐晶 杨科 闫俊 陈磊 刘雍

Surface network modification of carbon nanofibers and its application in zinc ion batteries

LU Xiaojie, XU Jing, YANG Ke, YAN Jun, CHEN Lei, LIU Yong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220728.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[MnO₂纳米棒-还原石墨烯复合修饰玻碳电极用于苋菜红的检测](#)

Preparation of MnO₂ nanorods-reduced graphene composite modified electrodes and application in detection of amaranth
复合材料学报. 2018, 35(11): 3227–3234 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180329.003>

[表面修饰纳米晶纤维素及其在双马来酰亚胺树脂中的应用](#)

Surface modification of nano crystalline cellulose and application in bismaleimide resin
复合材料学报. 2020, 37(6): 1334–1343 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191104.001>

[超薄MnO_x修饰多孔碳纳米纤维及其电容脱盐](#)

Ultrathin MnO_x-modified porous carbon fiber for capacitive desalination
复合材料学报. 2019, 36(3): 764–769 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180712.001>

[原位聚合法制备聚丙烯酸修饰的ZnS量子点](#)

In-situ polymerization approach for preparation polyacrylic acid coated ZnS quantum dots
复合材料学报. 2020, 37(9): 2258–2264 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.003>

[Ti基MXene及其复合材料在金属离子电池中的进展](#)

Research progress of Ti-based MXene and its composites in metal-ion batteries
复合材料学报. 2020, 37(12): 2984–3003 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200717.001>

[SnO₂-Fe₂O₃复合材料应用于碳纳米管集流体对锂离子电池性能的影响](#)

Effect of SnO₂-Fe₂O₃ composites on performance of carbon nanotubes current collectors for lithium-ion batteries
复合材料学报. 2019, 36(7): 1753–1760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180927.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳纳米纤维表面网络修饰及其 锌离子电池应用



分享本文

卢小杰¹, 徐晶², 杨科¹, 闫俊¹, 陈磊^{*1}, 刘雍¹

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 泉州海关技术服务中心, 泉州 362000)

摘要: 可充电水系锌锰电池以高安全、低成本和对环境友好的特性在大规模储能领域有广泛的应用前景, 但由于锰氧化合物自身导电差且在电池充放电过程中发生歧化反应在水中溶解, 导致电池容量低、循环稳定性差。本文采用双针头对纺静电纺丝技术, 结合预氧化、高温退火工艺, 通过掺杂碳纳米管 (CNTs) 和导电炭黑 (Super-P) 对碳纳米纤维表面进行修饰, 制备出具有凸起结构和导电网络的碳纳米纤维 (CSCNFs) 复合材料, 再结合电化学沉积工艺, 在纤维表面负载 α -MnO₂ 活性物质制备得到 MnO₂@CSCNFs 阴极。其中, CNTs 和 Super-P 协同构建了具有节点结构的导电网络通道, 实现高效电子-离子协同传输。以 MnO₂@CSCNFs 为阴极的电化学性能得到明显改善, 初始容量达到 784.8 mA·h·g⁻¹, 100 圈循环后仍保持 500 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量, 2 A·g⁻¹ 的大电流密度下仍保持 290.8 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量, 且当电流密度恢复到 0.1 A·g⁻¹ 时容量回复率高达 96.33%。

关键词: 可充电水系锌离子电池; 静电纺丝技术; α -MnO₂; 阴极材料; 表面修饰

中图分类号: TB3333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)05-2731-10

Surface network modification of carbon nanofibers and its application in zinc ion batteries

LU Xiaojie¹, XU Jing², YANG Ke¹, YAN Jun¹, CHEN Lei^{*1}, LIU Yong¹

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Technical Service Center of Quanzhou Customs, Quanzhou 362000, China)

Abstract: Rechargeable water zinc-manganese battery has a wide application prospect in large-scale energy storage due to its high safety, low cost and environmental friendliness. However, due to poor conductivity of manganese oxide and dissolving in water due to disproportionation reaction during battery charging and discharging, the battery has low capacity and poor cycle stability. In this paper, the carbon nanofiber (CSCNFs) composite material with raised structure and conductive network was prepared by double-needle pair spinning electrostatic spinning technology, combined with pre-oxidation and high temperature annealing process, and the surface of carbon nanofiber was modified by doping carbon nanotube (CNTs) and conductive carbon black (Super-P). MnO₂@CSCNFs cathode was prepared by loading α -MnO₂ active substance on the fiber surface. CNTs and Super-P doping were modified on the surface of carbon nanofibers. Among them, CNTs and Super-P cooperated to construct conductive network channels with node structure to realize efficient electron-ion cooperative transport. With the cathode of MnO₂@CSCNFs zinc ion battery kinetics and electrochemical performance is significantly improved, the initial capacity reaches 784.8 mA·h·g⁻¹, and after 100 cycle remain discharge specific capacity of 500 mA·h·g⁻¹. The discharge specific capacity of 290.8 mA·h·g⁻¹ is maintained at a high current density of 2 A·g⁻¹, and the capacity recovery rate is up to 96.33% when the current density is restored to 0.1 A·g⁻¹.

收稿日期: 2022-05-31; 修回日期: 2022-06-26; 录用日期: 2022-07-08; 网络首发时间: 2022-07-29 10:30:27

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220728.002>

基金项目: 中国博士后科学基金 (2019 T120189); 中国博士后基金一等资助项目 (2018 M640240)

China Postdoctoral Science Foundation (2019 T120189); China Postdoctoral Foundation (2018 M640240)

通信作者: 陈磊, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为功能与智能纺织品 E-mail: chenlei@tiangong.edu.cn

引用格式: 卢小杰, 徐晶, 杨科, 等. 碳纳米纤维表面网络修饰及其锌离子电池应用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2731-2740.

LU Xiaojie, XU Jing, YANG Ke, et al. Surface network modification of carbon nanofibers and its application in zinc ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2731-2740(in Chinese).

Keywords: rechargeable aqueous zinc-ion battery; electrospinning technology; α -MnO₂; cathode materials; surface modification

近年来能源需求不断增加，传统化石燃料的大量使用导致地球生存环境恶化，发展清洁和可再生能源已成为众多学者关注的问题。目前，可充电电池中锂离子电池 (LIBs) 由于能量密度高、寿命长和质量轻等优点受到了市场的广泛青睐^[1]。然而，锂资源的短缺、成本高、安全性能低等问题使其进一步的开发受到很多制约^[2]。而在各种金属离子电池 (Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Al³⁺等^[3-7]) 的研究中，锌离子电池 (ZIBs) 由于其成本效益、环境友好性、高安全性和高能量密度而引人注目，是未来大规模电能储存应用的有力竞争者。然而，由于 Zn²⁺在充放电过程中与电极材料之间较强的电荷斥力和缓慢的动力学特性，使适用于 ZIBs 的阴极材料很少。近年来，研究报道的 ZIBs 阴极材料主要有锰氧化合物、钒氧化合物和普鲁士蓝类似物等^[7-9]。在这些阴极材料中具有层状和隧道结构的锰氧化合物由于具有高的理论容量 (308 mA·h·g⁻¹)、低的毒性、大电压窗口 (~2 V) 和高电压输出电压 (~1.3 V) 等优点而备受关注^[2, 10-11]。其中，对锰氧化合物的研究报道主要集中在 MnO₂ 上，如 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂、 δ -MnO₂ 等^[12-15]。然而，MnO₂ 自身导电性差 (10⁻⁶~10⁻⁵ S·cm⁻¹)^[16]，阻碍电子的传导，导致 MnO₂ 阴极材料的倍率性能较差。人们利用纳米碳基导电材料来提高锰氧化合物阴极的导电性，如碳纳米纤维 (CNFs)^[17]、碳纳米管 (CNTs)^[18] 和石墨烯^[19-21] 等取得了丰硕的成果。

一维 CNFs 由于具有大的比表面积、良好的导电性和高的长径比而被广泛应用于锌电池^[22]。此外，CNFs 因其离子传输路径和特殊的电子取向，比颗粒碳基质具有更好的电化学动力学性能^[23-24]。但 CNFs 表面光滑，导致活性物质易脱落等问题严重影响电池的性能。以往的报道中已采用多种手段来解决这一问题，如通过活化刻蚀 CNFs 的方法以增大其表面粗糙度、通过添加聚合物制孔剂制备表面多孔的 CNFs、通过采用化学气相沉积法在 CNFs 表面生长 CNTs 等^[22]，这些方法都取得了一定的效果，但存在破坏 CNFs 三维导电网络及其力学强度的情况，导致电极结构稳定性较差。

综上所述，本文采用双针头对纺静电纺丝技术，结合预氧化、高温退火工艺，通过掺杂 CNTs

和导电炭黑 (Super-P) 对碳纳米纤维表面进行修饰，再结合电化学沉积工艺，在基底表面负载 α -MnO₂ 活性物质制备得到 MnO₂@碳纳米纤维 (CSCNFs) 阴极。CNTs 和 Super-P 在碳纳米纤维表面进行修饰，CNTs 作为通道，Super-P 作为节点，构建导电网络和凸起结构，实现高效电子-离子协同传输。对样品的表面形貌、元素价态及分布、晶型结构、比表面积等进行了表征；并对样品进行了循环伏安 (CV)、恒流充放电 (GCD)、倍率性能、长循环性能和恒流间歇滴定 (GITT) 等电化学性能测试。

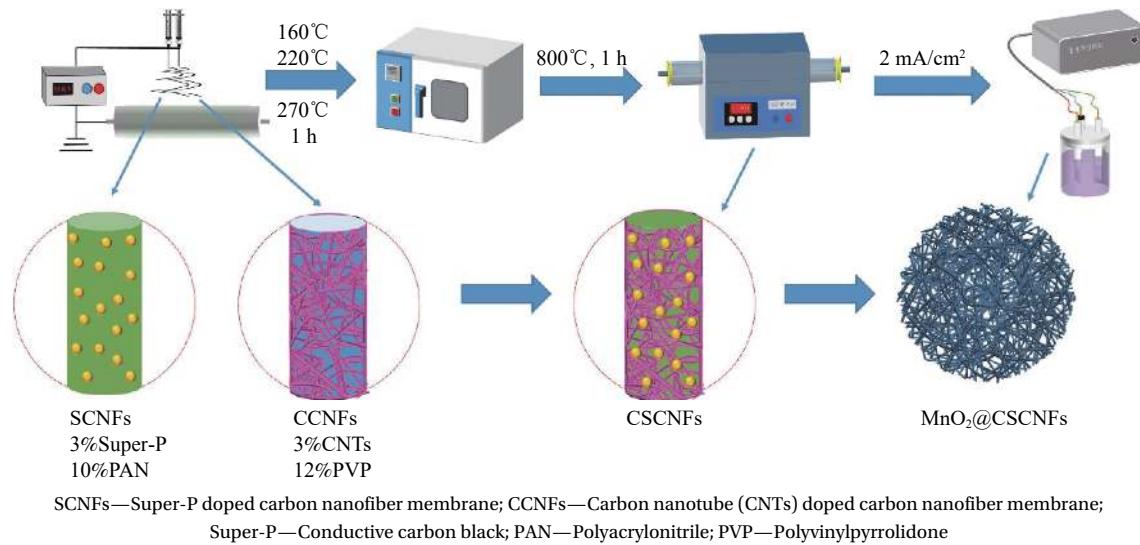
1 实验部分

1.1 材料制备

MnO₂@CSCNFs 复合材料制备流程图如图 1 所示。首先，采用双针头对纺静电纺丝技术制备出 CSCNFs 的前驱体膜。将 0.3 g Super-P 分散到 8.7 g N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中，然后加入 1 g 聚丙烯腈 (PAN) 粉末，搅拌至 PAN 完全溶解，得到纺丝液 A；将 0.3 g CNTs 分散到 8.5 g DMF 中，然后加入 1.2 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 颗粒，搅拌至 PVP 完全溶解，得到纺丝液 B；将 0.3 g CNTs 分散到 8.7 g DMF 中，然后加入 1 g PAN 粉末，搅拌至 PAN 完全溶解，得到纺丝液 C。将纺丝液 A、B 采用双针头对纺技术进行纺丝，中间重合部分即为 CSCNFs 的前驱体膜。然后，先将干燥后的前驱体膜进行预氧化处理，接着在 N₂ 气氛下高温退火处理，以 5°C·min⁻¹ 的升温速率升温至 800°C 保温 1 h，冷却至室温得到 CSCNFs。最后将制备得到的 CSCNFs 为工作电极，金属铂 (Pt) 片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极进行电化学沉积，电流密度为 2 mA·cm⁻²，沉积时长为 2 h，最后将样品进行干燥，得到 MnO₂@CSCNFs 复合材料。为作对比，将纺丝液 A、C 单独进行纺丝得到 Super-P 掺杂碳纳米纤维膜 (SCNFs) 和 CNTs 掺杂碳纳米纤维膜 (CCNFs) 的前驱体膜，采用相同的工艺制备得到 MnO₂@CCNFs 和 MnO₂@SCNFs 复合材料。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV) 检测样品的晶体结构及物相组成；采用冷场发射扫描电子显微镜 (CFE-SEM, Regulus 8100) 对样品

图 1 MnO₂@碳纳米纤维 (CSCNFs) 复合材料制备流程图Fig. 1 Preparation flow chart of MnO₂@carbon nanofiber (CSCNFs) composite

的微观形貌进行分析；采用安装于 CFE-SEM 上的能谱仪 (EDS, Ultim Max 65) 对样品的元素组成及分布进行了表征；采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET, ASAP2460) 对样品的比表面积及孔径分布情况进行测试与表征；采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Nexas) 对材料表面元素成分和元素化学态等进行定性分析；采用透射电子显微镜 (TEM, Hitachi H7650) 观察样品内部结构及掺杂物分布；采用拉曼光谱仪 (XploRA PLUS) 对样品的碳结构及骨架进行定性表征分析。

1.3 电化学性能测试

将 MnO₂@CSCNFs 裁剪成直径为 14 mm 的圆片作为 ZIBs 的自支撑阴极，玻璃纤维滤纸 (Whatman GF/D) 为隔膜，2 mol/L ZnSO₄+0.1 mol/L MnSO₄ 混合水溶液为电解液，金属锌片为阳极，组装成扣式电池 (CR2032)。使用电化学工作站 (CHI760 e) 对电池进行 CV 测试，CV 测试电压范围为 1.0~1.8 V。使用蓝电电池测试系统 (LAND CT3001 A) 测试了电池的恒流充放电性能、倍率性能、循环稳定性能及 GITT，测试电压范围均为 0~1.8 V。

2 结果与讨论

图 2 为 MnO₂@CCNFs、MnO₂@SCNFs 和 MnO₂@CSCNFs 不同阶段的 SEM 图像。图 2(a)~2(c) 为各样品前驱体的 SEM 图像，掺杂 CNTs 的 CCNFs 前驱体 (图 2(a)) 纤维表面较光滑，掺杂 Super-P 的 SCNFs 前驱体 (图 2(b)) 和 CSCNFs 前驱体 (图 2(c))

纤维表面较粗糙，具有明显的凸起结构。这是由于纺丝液中的 Super-P 团聚成块状结构部分镶嵌于纤维内部，部分裸露于纤维表面，故而形成了表面的粗糙凸起结构。图 2(a1)~2(c1) 为各样品高温退火后的 SEM 图像。可以明显发现各样品纤维直径均减小。此外，图 2(b1) 和图 2(c1) 中的 SCNFs 和 CSCNFs 纤维表面变得更加粗糙，凸起结构变得更加明显。上述现象归因于高温退火过程中 PAN 大分子会发生基团的裂解及分子链的交联，从而使纤维直径减小，裸露于纤维表面的凸起结构变得更加明显^[25]。图 2(a2)~2(c2) 为经过电化学沉积后各样品的 SEM 图像。各样品纤维的直径与退火后相比明显增大，这是由于电化学沉积法制备的 MnO₂ 直接附着在纤维表面。MnO₂@CCNFs (图 2(a2)) 纤维表面仍旧较光滑；MnO₂@SCNFs (图 2(b2)) 与 MnO₂@CSCNFs (图 2(c2)) 纤维表面仍保留有凸起结构，这是由于电化学沉积制备的 MnO₂ 是均匀的沉积在纤维表面的，SCNFs 纤维表面的凸起结构未被遮盖。这样的凸起结构在基底材料与 MnO₂ 之间形成铆接效应，改善活性物质与基底间的界面结合，缩短电子传导路径，提高电池电化学性能。

图 3(a) 为 MnO₂@CSCNFs 的 SEM 图像，图 3(b) 为其对应区域的 Mn 元素分布图。可观察到 Mn 元素分布均匀，且其分布轮廓与纤维轮廓基本一致，表明电化学沉积法制备的 MnO₂ 直接负载于纤维表面且分布均匀。采用 TEM 对 CSCNFs 和 MnO₂@CSCNFs 的内部结构及形貌进行观察分

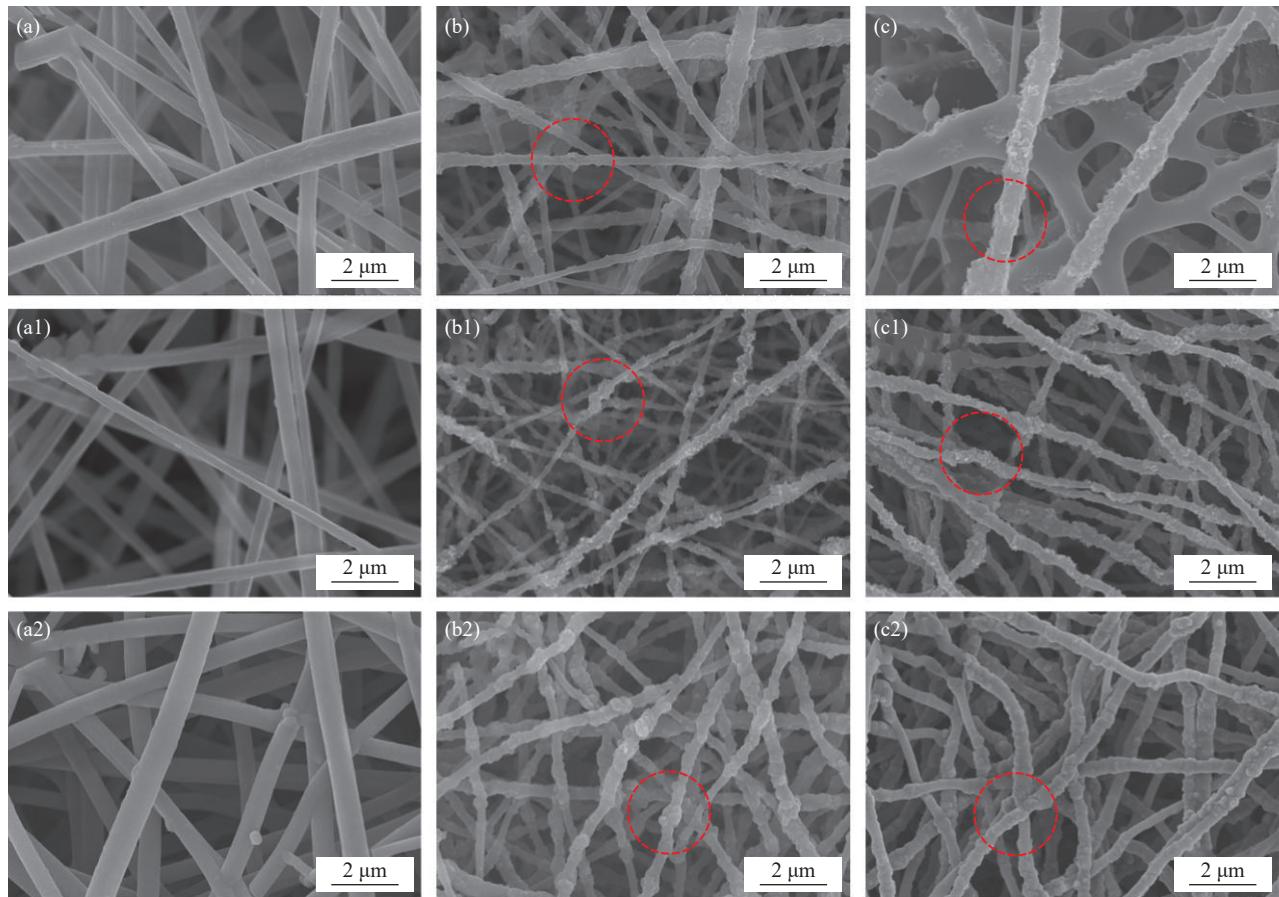


图 2 CCNFs、SCNFs、CSCNFs 碳化前 ((a)-(c)) 及高温退火后 ((a1)-(c1)) 的 SEM 图像; ((a2)-(c2)) $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of CCNFs, SCNFs and CSCNFs before carbonization ((a)-(c)) and after high temperature annealing ((a1)-(c1)); ((a2)-(c2)) SEM images of $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$, $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ and $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$

析, 由图 3(c) 可知 CSCNFs 纤维内部的 Super-P 有团聚现象但分布均匀, 纤维表面的凸起结构正是由于团聚的产生而形成的; 由图 3(d) 可知 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 纤维芯层为 CSCNFs 纤维, 表面通过电化学沉积包覆一层 MnO_2 , 且 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 纤维的表面凸起与 CSCNFs 纤维的凸起部位相对应, 进一步表明了 MnO_2 在 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 复合材料表面均匀分布。

图 4(a) 为 CNFs、CSCNFs 和 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 XRD 图谱。结果表明, CNFs、CSCNFs 和 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 在 2θ 值为 25.2° 和 44.6° 相同位置处均具有衍射峰, 分别对应于 PAN 的 (112) 晶面和碳纳米纤维的石墨化; CSCNFs 在 44.6° 处的衍射峰相较于 CNFs 更明显, 表明随着 CNTs 和 Super-P 的掺入, 提高了 CSCNFs 的石墨化程度。相较于 CSCNFs, $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 XRD 图谱在 2θ 值为 37.53° 和 65.2° 处出现了两个新的衍射峰, 分别

归属于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的 (121) 和 (002) 晶面^[22], 表明纤维表面由电化学沉积制备而得的 MnO_2 主要为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。图 4(b) 为 $\text{MnO}_2@\text{CNFs}$ 和 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线。可以看出, 两条吸附-脱附等温线均在中高压区域 ($p/p_0=0.5\sim 1$) 有明显的 H4 型回滞环, 为 IV 型曲线, 且 $\text{MnO}_2@\text{CNFs}$ 和 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的比表面积分别为 $15.03 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $23.72 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的比表面积明显大于 $\text{MnO}_2@\text{CNFs}$, 这归因于掺入的 CNTs 和 Super-P 有较大的比表面积, 在纤维表面形成了凸起结构。图 4(c)、图 4(d) 为 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 复合材料的 XPS 图谱。由图可知, $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 表面存在 C、Mn、O、N 四种元素。N 元素的存在是由于 PAN 中的 N 元素残留。图 4(d) 中 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 Mn2p 光谱在 642.2 eV 和 653.9 eV 两处有较强的峰, 分别归属于 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$, 两个峰对应的结合能差值为 11.7 eV , 这与之前文献^[26] 报道的一致。

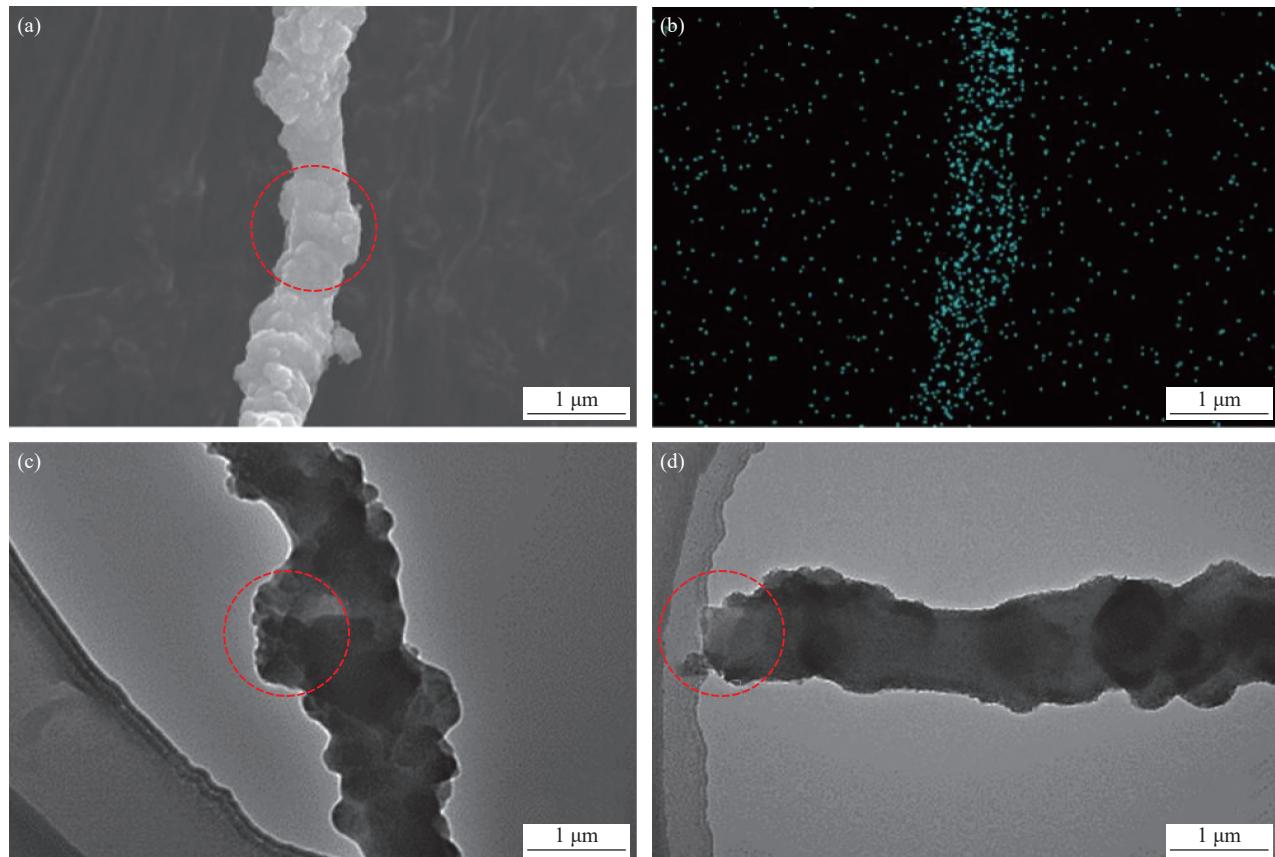


图3 (a) MnO_2 @CSCNFs 的 SEM 图像; (b) 图 3(a) 对应区域的 Mn 元素分布图; CSCNFs (c) 和 MnO_2 @CSCNFs (d) 的 TEM 图像

Fig. 3 (a) SEM image of MnO_2 @CSCNFs; (b) Mn element distribution map of corresponding region in Fig. 3(a); TEM images of CSCNFs (c) and MnO_2 @CSCNFs (d)

其中 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 可用 641.48 eV、642.48 eV 和 643.48 eV 处的三个峰进行拟合, 由结合能对照表可知分别归属于 Mn(Ⅲ)、Mn(Ⅳ) 和 Mn(Ⅱ)。Mn(Ⅱ) 和 Mn(Ⅲ) 的存在说明 MnO_2 中存在氧缺陷, 氧缺陷的存在有利于离子的插层作用。图 4(e) 为 CNFs 和 CSCNFs 的 Raman 图谱。可以看出, 与 CNFs 相比, CSCNFs 的 D 峰和 G 峰位置发生偏移, 且 CSCNFs 的 D 和 G 波段的强度比 (I_D/I_G) 的值小于 CNFs, 说明 CNTs 和 Super-P 的掺杂提升了 CSCNFs 的石墨化程度。

图 5 为 MnO_2 @CCNFs、 MnO_2 @SCNFs、 MnO_2 @CSCNFs 复合材料的电化学性能。图 5(a) 为 MnO_2 @CSCNFs 复合电极前 6 个循环的 CV 曲线。可以看出, 经过前 2 个循环的活化之后, 第 3 到第 6 个循环曲线大都重合, 表明电极材料具有良好的稳定性能和可逆性能。第 1 循环约在 1.28 V 处出现一个阴极峰, 从第 2 个循环开始该峰强度逐渐降低, 并在约 1.4 V 处出现一个新的阴极峰, 两个阴极峰的出现是由于放电过程中 Zn^{2+} 和 H^+ 分步插层

引起的, 从第 1 个循环开始, 在约 1.53 V 和约 1.61 V 处便出现两个阳极峰, 两个阳极峰的出现是由于充电过程中存在两步剥离反应, 即 Zn^{2+} 和 H^+ 的脱出。图 5(b) 为 MnO_2 @CCNFs、 MnO_2 @SCNFs 和 MnO_2 @CSCNFs 的充放电曲线。可以观察到 MnO_2 @CSCNFs 充放电过程中均存在双平台, 与图 5(a) 中 CV 曲线的双峰相一致, 且平台所在电位值与 CV 曲线中的峰位置相对应, 进一步说明了充放电过程中存在两步电化学反应, 即 Zn^{2+} 和 H^+ 的嵌入与脱出。 Zn^{2+} 和 H^+ 在水系锌离子电池中存在离子半径、反应动力学和热力学的差异, H^+ 具有更小的过电势和电阻及更快的离子扩散系数, 因此 H^+ 比 Zn^{2+} 更容易进行嵌入与脱出, 在第一个放电平台中, H^+ 首先进行嵌入, 随着 H^+ 的嵌入, 电极材料周围的 H^+ 浓度降低, 这时 Zn^{2+} 进行嵌入主导电化学反应, 产生第二个放电平台。 MnO_2 @CSCNFs 的容量大于 MnO_2 @SCNFs, 这是由于 MnO_2 @CSCNFs 掺入了 CNTs, 在 Super-P 颗粒间搭建起导电网络, 使 Super-P 颗粒与颗粒间

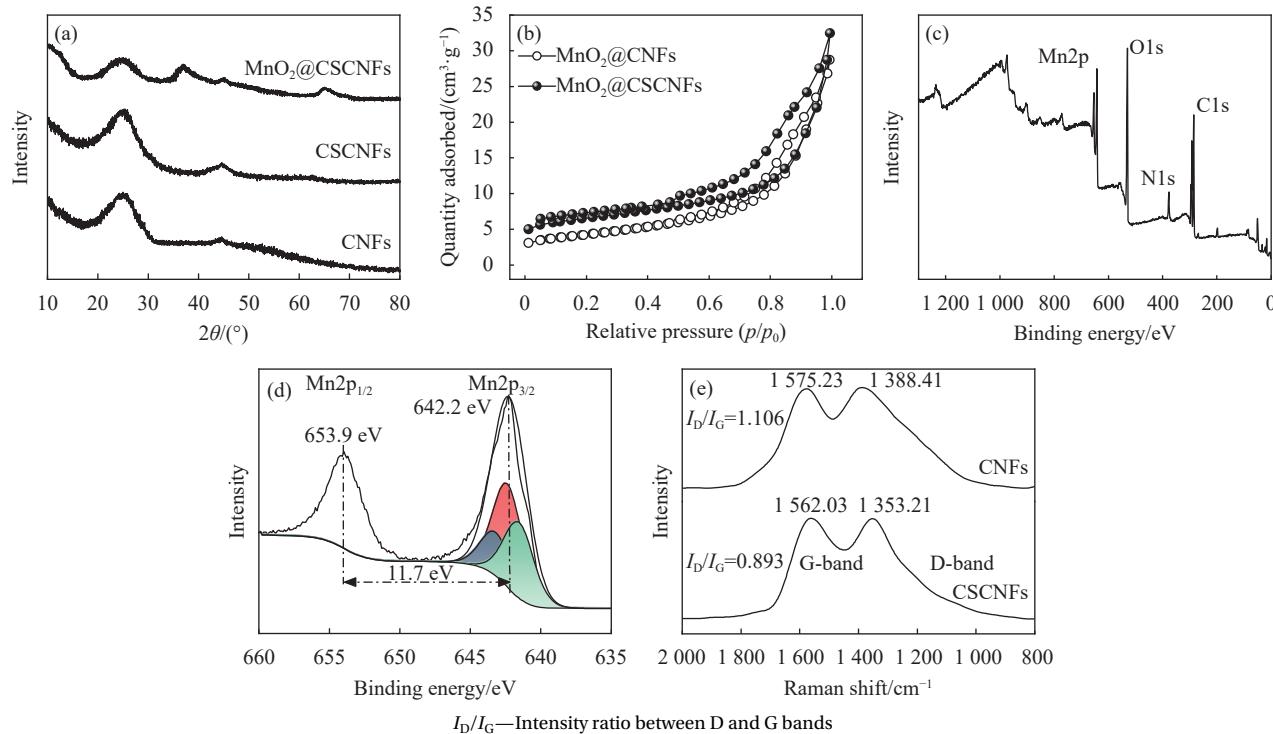


图 4 (a) CNFs、CSCNFs 和 MnO₂@CSCNF 的 XRD 图谱; (b) MnO₂@CNFs 和 MnO₂@CSCNFs 氮气吸附-脱附等温曲线; (c) MnO₂@CSCNFs 复合材料 XPS 图谱; (d) MnO₂@CSCNFs 复合材料 Mn2p 图谱; (e) CNFs 和 CSCNFs 的 Raman 图谱

Fig. 4 (a) XRD patterns of CNFs, CSCNFs and MnO₂@CSCNFs; (b) Nitrogen adsorption-desorption isotherm curves of MnO₂@CNFs and MnO₂@CSCNFs; (c) XPS survey spectrum of MnO₂@CSCNFs; (d) Mn2p XPS spectrum of MnO₂@CSCNFs; (e) Raman spectra of CNFs and CSCNFs

的导电性能得到改善，进而提高了 CSCNFs 的导电性能。

通过对样品进行多次的称量，电极厚度为 0.102 mm，并计算出活性物质的负载量约为 2.4 mg·cm⁻²，电池的比容量根据活性物质的含量来计算。图 5(c)为 MnO₂@CCNFs、MnO₂@SCNFs 和 MnO₂@CSCNFs 在不同电流密度下的倍率性能。经前期 10 个循环激活，后每 10 个循环变换一次电流测试样品的倍率性能，电流密度分别为 0.1、0.3、0.5、1、2 A·g⁻¹，MnO₂@CSCNFs 相对应的容量分别为 514.58、429.9、393.3、348.37、290.37 mA·h·g⁻¹；从第 61 次循环开始，电流密度恢复到 0.1 A·g⁻¹，并以此电流密度持续测试至 100 圈循环测试结束，MnO₂@CSCNFs 的容量也相应回复到 495.72 mA·h·g⁻¹，容量回复率高达 96.33%，并在 100 圈循环后保持着大于 400 mA·h·g⁻¹ 的比容量，表明 MnO₂@CSCNFs 具有良好的倍率性能和可逆性。MnO₂@CSCNFs 电极优异的倍率性能归因于其特殊的结构：(1) MnO₂@CSCNFs 复合材料表面的凸起结构在碳纳米纤维基底与活性物质之间形成铆接作用，使活性物质不易脱落，电

极与电解液间具有更好的界面结合；(2) MnO₂@CSCNFs 的基底及其凸起结构增大了比表面积，提供更多的活性位点，缩短了离子传输路径，有效改进电极材料动力学性能，使其具有较好的倍率性能；(3) CNTs 在颗粒状的 Super-P 间搭建起导电网络，使 Super-P 颗粒与颗粒间的导电性能得到改善，优良的导电性能有利于电流在活性物质上均匀分布，有效缓解极化的发生。

图 5(d)为 MnO₂@CCNFs、MnO₂@SCNFs 和 MnO₂@CSCNFs 作为阴极材料在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的循环性能曲线。MnO₂@CSCNFs 阴极经激活后最大容量达到 784.8 mA·h·g⁻¹，比容量超过了 MnO₂ 的理论容量，这是由于电解液中添加了含锰的盐，在循环过程中发生了电池的副反应，生成 Zn₄SO₄(OH)₆·nH₂O(ZHS)，ZHS 可逆的溶解沉积贡献了一部分容量^[27]。随着循环的进行，100 圈后仍保持近 500 mA·h·g⁻¹ 的比容量，库伦效率也始终保持在 96% 以上，如图 5(g)所示，这在已报道的 Zn/MnO₂ 体系的 ZIBs 中处于领先水平。MnO₂@SCNFs 与 MnO₂@CCNFs 阴极循环性能较好，但其容量相较于 MnO₂@CSCNFs 存在明显差距。

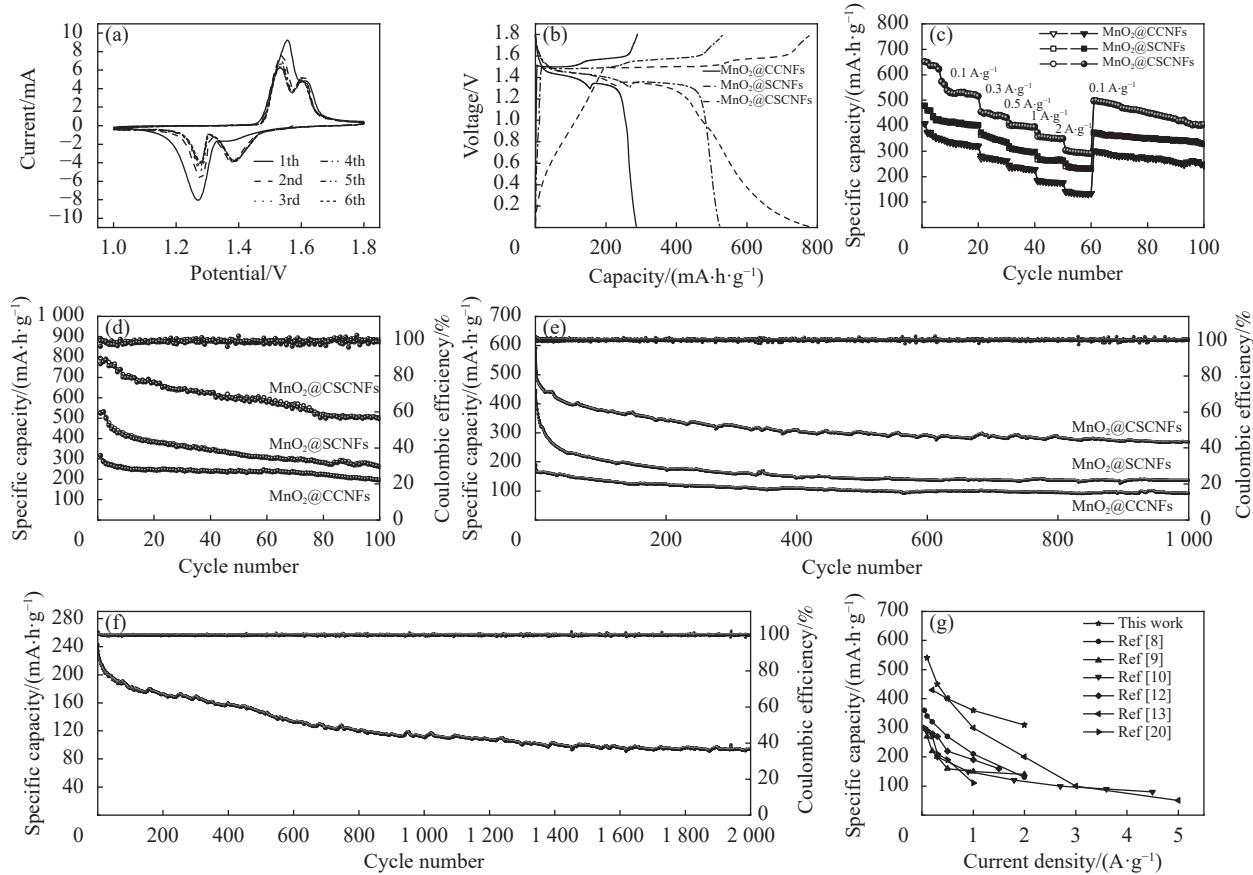


图 5 (a) $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 复合阴极的 CV 曲线; (b) $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ 和 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的充放电曲线; (c) $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 在不同电流密度下的倍率性能曲线; (d) $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 自支撑阴极前 100 次循环曲线; (e) $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 1000 圈循环曲线; (f) $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 2000 圈循环曲线; (g) 电池容量性能比较

Fig. 5 (a) CV curves of $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$; (b) Charge-discharge curves of $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$, $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ and $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density; (c) Rate performance curves of $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$, $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ and $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ at different current densities; (d) Cycle performance of $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$, $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ and $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density; (e) 1000 cycle curve at $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density; (f) 2000 cycle curve at $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density of $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$; (g) Battery capacity performance comparison diagram

图 5(e) 为 $\text{MnO}_2@\text{CCNFs}$ 、 $\text{MnO}_2@\text{SCNFs}$ 和 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的长循环曲线。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 1000 圈后 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 仍能保持 $268.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 且库伦效率始终保持在 97% 以上, 表明 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 阴极具有优异的长期循环性能。图 5(f) 为 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度下循环 2000 圈的长循环曲线。大电流密度下 2000 圈循环后 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极仍保持了近 $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量, 且库伦效率一直保持在 95% 以上, 进一步说明了 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 阴极具有优异的长期循环性能。 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 复合材料优异的长循环性能归因于其 CNTs、Super-P 的掺杂, 提高了 CSCNFs 的石墨化程度, 尤其 CNTs 在 Super-P 颗粒碳之间搭建起导电通道, 有效分散电流, 缓解极化的发生, 从而使 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$

具有更好的长循环稳定性。

图 6 为 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下

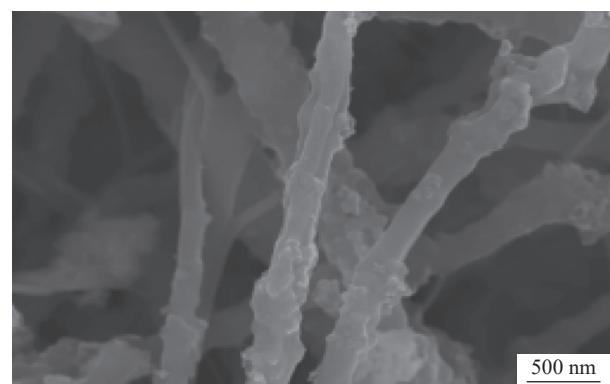


图 6 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 2000 圈循环后 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 的 SEM 图像

Fig. 6 SEM image of $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ after 2000 cycles at $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density

充放电 2 000 循环后的 SEM 图像。经 2 000 循环后纤维表面的凸起结构仍然明显存在，未有明显脱落的现象，表明 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 具有优良的界面稳定性，优良的界面稳定性为上述优异的长期循环性能提供了基础和保障。

为了更好地理解 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极离子传输的动力学过程，在不同的扫速（0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ）下对 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极进行了循环伏安测试及恒电流间歇滴定，如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出，随着扫速的逐渐增加，CV 曲线的氧化峰和还原峰也逐渐增强且位置也相对向两边移动。在 CV 曲线中，峰值电流 i 与扫描速率 v 之间存在以下关系： $i = av^b$ （ a 和 b 为可变值）。一般来说，当 b 值为 0.5 时，表示电极反应受扩散控制，当 b 值为 1 时，表示电极反应受电容控制^[26]。通过计算得到图 7(a) 中 4 个峰值的 b 值如图 7(b) 所示，分别为 0.722、0.651、0.601 和 0.725。这表明 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极的电荷储存过程受到扩散行为和电容行为的协同控制，但是扩散控制占据主导地位。此外，可以通过公式 $i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$

将扩散控制 ($k_2 v^{1/2}$) 和电容控制 ($k_1 v$) 对电荷储存过程中的贡献合理的量化，其中 $i(V)$ 为指定电压下的电流。计算的结果如图 7(c) 所示，可以看到随着扫描速度的增加，电容控制对电荷储存过程中的贡献占比从 47.64% 逐渐增加到 67.02%。这是由于在相同的电压窗口内扫描速度的增加就意味着时间的减少，导致 Zn^{2+} 在扩散时无法达到电极材料的内部，从而导致扩散部分的法拉第分量减少。

为了了解 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极的离子扩散性能，使用 Randles-Sevcik 方程来计算电极的离子扩散系数，如下式所示：

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (1)$$

其中： I_p 为峰值电流 (A)； n 为每个分子的电荷转移数； A 为电极面积 (cm^2)； D 为离子的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)； v 为扫描速度 ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)； C 为离子浓度 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)。从方程中可以知道峰值电流 I_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 呈线性关系， k 为峰值电流 I_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 的比值，如图 7(d) 所示。通过计算得到 4 个峰值对应的离子扩散系数分别为 $1.938 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $8.427 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.082 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.493 \times$

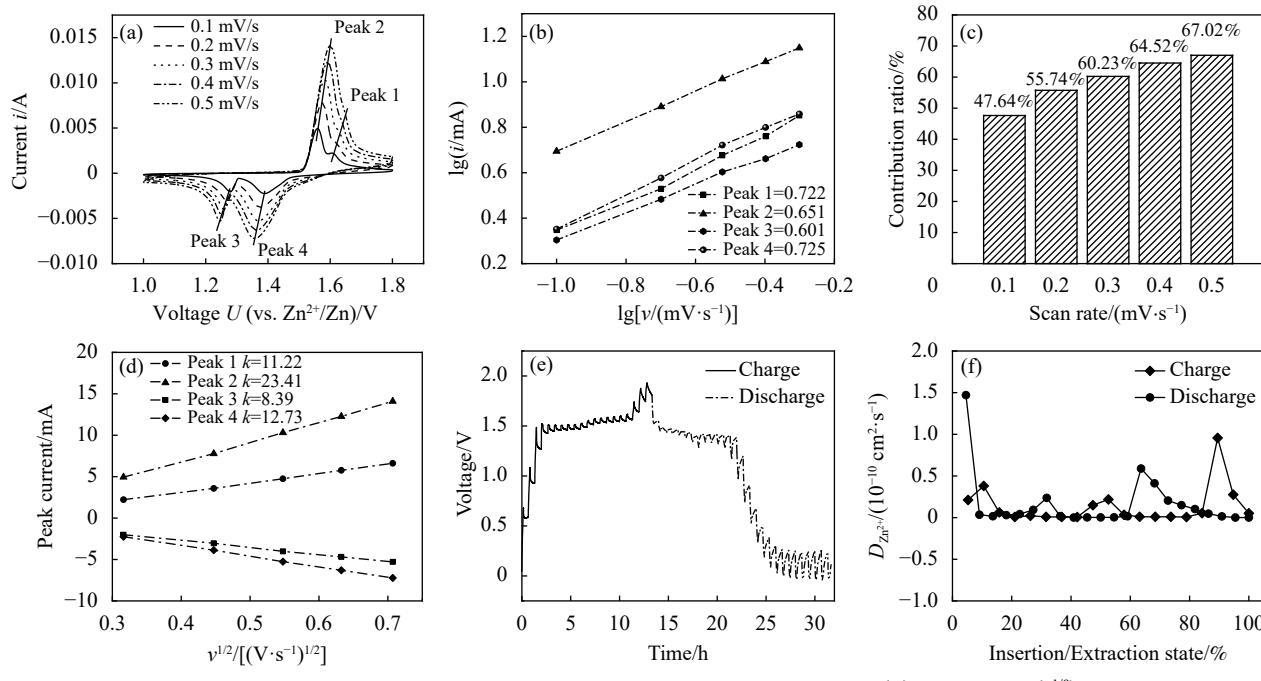


图 7 (a) $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极在不同扫速下的 CV 曲线；(b) 不同峰位 $\lg i$ - $\lg v$ 的拟合曲线；(c) 在不同扫速下 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极电荷存储过程中电容控制的容量百分比；(d) 峰值电流 (i_p) 和扫描速率 ($v^{1/2}$) 之间的线性关系；(e) $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极的恒电流间歇滴定 (GITT) 曲线；(f) $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极的离子扩散系数

Fig. 7 (a) CV curves of $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ cathode at different scan rates; (b) $\lg i$ - $\lg v$ plots at specific peak currents; (c) Percentages of the capacitive response in the charge storage process of the $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ cathode; (d) Linearity relationship between peak currents (i_p) and scan rates ($v^{1/2}$); (e) Constant current batch titration (GITT) curves of $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ cathode; (f) Corresponding ion diffusion coefficients of $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ cathode

$10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

为了进一步研究电极的离子扩散性能, 使用GITT技术研究其电荷储存机制。首先将电池静置30 s, 之后在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下充放电10次以达到稳定状态, 然后在充放电过程中充放电时间为600 s, 驰豫时间为1 800 s, 测得的时间-电压曲线如图7(e)所示。通过GITT曲线求得离子扩散系数的公式如下:

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (2)$$

其中: τ 为驰豫时间 (1 800 s); n_m 和 V_m 为 MnO_2 的摩尔数 (mol) 和摩尔体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); S 为电极与电解液的接触面积 (cm^{-2}); ΔE_s 和 ΔE_t 分别为单个循环中施加电流脉冲后, 稳态电压和整体电池电压的变化。计算所得的离子扩散系数如图7(f)所示。通过GITT测试计算得到 Zn^{2+} 扩散系数 ($D_{\text{Zn}^{2+}}$) 的量级为 $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 原始的 MnO_2 中 Zn^{2+} 的扩散系数为 $1.11 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[28], 这表明了 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极具有优异的离子扩散性能。且通过GITT计算得到的离子扩散系数与通过CV曲线计算得到的扩散系数相一致, 进一步验证了数据的可靠性。快速的锌离子扩散性能和理想的赝电容效应确保了 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极极高的速率性能^[29]。

3 结论

(1) 采用导电性能优异的碳纳米管 (CNTs) 和导电炭黑 (Super-P) 碳纳米材料对碳纳米纤维表面进行修饰, 制备出具有凸起结构和导电网络的 $\text{MnO}_2@\text{碳纳米纤维}$ (CSCNFs) 复合材料, CNTs 和 Super-P 协同构建了具有节点结构的导电网络通道, 实现高效电子-离子协同传输。

(2) 制备的 $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 复合材料将其应用于锌离子电池 (ZIBs) 阴极, 表现出了良好的循环稳定性和高容量的电化学性能, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 容量最大值达到 $784.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下仍保持 $290.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 当电流密度恢复到 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量回复率高达96.33%; 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下2 000圈循环后保持了近 $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。

(3) $\text{MnO}_2@\text{CSCNFs}$ 电极展现出了良好的电化学反应动力学性能, 这归因于导电网络的构建缩短了电子传导路径, 有效分散电流, 缓解极化的发生; 凸起结构的形成增大了比表面积, 缩短了

离子传输路径, 且凸起结构在基底与活性物质之间形成铆接作用, 增强基底与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 间的界面结合。

参考文献:

- ZHOU H J, SONG C L, SI L P, et al. The development of catalyst materials for the advanced lithium-sulfur battery[J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 682-698.
- 夏傲, 曾啸雄, 宜珏, 等. Ag/MnO_2 复合电极材料的制备及其电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(5): 2269-2279.
- XIA Ao, ZENG Xiaoxiong, YI Jue, et al. Preparation and electrochemical properties of Ag/MnO_2 composite electrode materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5): 2269-2279(in Chinese).
- BORCHERS N, CLARK S, HORSTMANN B, et al. Innovative zinc-based batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 484: 229309.
- HARUDIN N, OSMAN Z, MAJID S R, et al. Improved electrochemical properties of MgMn_2O_4 cathode materials by Sr doping for Mg ion cells[J]. *Ionics*, 2020, 26(8): 3947-3958.
- LUO M H, YU H X, HU F Y, et al. Metal selenides for high performance sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122557.
- SMITH B D, WILLS R G A, CRUDEN A J. Aqueous Al-ion cells and supercapacitors -A comparison[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 166-173.
- 黄兰香, 罗旭峰. 用于可充电水性锌离子电池的先进 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\epsilon\text{-MnO}_2$ 电极[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(10): 4631-4641.
- HUANG Lanxiang, LUO Xufeng. Advanced $\text{Ti}_3\text{C}_2@\epsilon\text{-MnO}_2$ cathode as rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(10): 4631-4641(in Chinese).
- LIU X, EUCHNER H, ZARRABEITIA M, et al. Operando pH measurements decipher $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ intercalation chemistry in high-performance aqueous $\text{Zn}/\delta\text{-V}_2\text{O}_5$ batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(9): 2979-2986.
- ZHANG W H, ZHAI X L, ZHANG Y S, et al. Application of manganese-based materials in aqueous rechargeable zinc-ion batteries[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 00195.
- FAN X Y, YANG H, NI K F, et al. Electrochemical controllable synthesis of MnO_2 as cathode of rechargeable zinc-ion battery[J]. *Functional Materials Letters*, 2020, 13(3): 2050011.
- LEE S Y, WU L J, POYRAZ A S, et al. Lithiation mechanism of tunnel-structured MnO_2 electrode investigated by *in situ* transmission electron microscopy[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(43): 1703186.

[12] CAI Y, CHUA R, HUANG S Z, et al. Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125221.

[13] HUANG L X, LUO X F, CHEN C, et al. A high specific capacity aqueous zinc-manganese battery with a ε -MnO₂ cathode[J]. *Ionics*, 2021, 27(9): 3933-3941.

[14] LIU W B, ZHANG X Y, HUANG Y F, et al. β -MnO₂ with proton conversion mechanism in rechargeable zinc ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 365-373.

[15] ZHAO L, DONG L B, LIU W B, et al. Binary and ternary manganese dioxide composites cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(44): 12661-12665.

[16] TANG X N, ZHU S K, NING J, et al. Charge storage mechanisms of manganese dioxide-based supercapacitors: A review[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(4): 702-708.

[17] WEI X B, YUAN H C, WANG H J, et al. The metal-organic framework mediated synthesis of bell string-like hollow ZnS-C nanofibers to enhance sodium storage performance[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(12): 4712-4724.

[18] MASSA-ANGKUL N, KNIJNENBURG J T N, KASEMSIRI P, et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto zinc substrates for electrode applications[J]. *Sains Malaysiana*, 2020, 49(11): 2811-2820.

[19] BORUAH B D, MATHIESON A, PARK S K, et al. Vanadium dioxide cathodes for high-rate photo-rechargeable zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(13): 2100115.

[20] CANG R B, YE K, ZHU K, et al. Organic 3D interconnected graphene aerogel as cathode materials for high-performance aqueous zinc ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 45: 52-58.

[21] ZHOU J H, XIE M, WU F, et al. Ultrathin surface coating of nitrogen-doped graphene enables stable zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(33): 2101649.

[22] YU H, CHEN L, LI W X, et al. Root-whisker structured 3D CNTs-CNFs network based on coaxial electrospinning: A free-standing anode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863: 158481.

[23] LI Z X, LIU L, LI L D, et al. In situ synthesis of ZnFe₂O₄ rough nanospheres on carbon nanofibers as an efficient titanium mesh substrate counter electrode for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148429.

[24] PASCARIU P, HOMOCIANU M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11158-11173.

[25] KONG L Q, LIU H, CAO W Y, et al. PAN fiber diameter effect on the structure of PAN-based carbon fibers[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(12): 2480-2488.

[26] WU F, GAO X, XU X, et al. Boosted Zn storage performance of MnO₂ nanosheet-assembled hollow polyhedron grown on carbon cloth via a facile wet-chemical synthesis[J]. *ChemSusChem*, 2019, 13(6): 1537-1545.

[27] CHEN H, DAI C, XIAO F, et al. Reunderstanding the reaction mechanism of aqueous Zn-Mn batteries with sulfate electrolytes: Role of the zinc sulfate hydroxide[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): e2109092.

[28] ZHANG Y A, LIU Y P, LIU Z H, et al. MnO₂ cathode materials with the improved stability via nitrogen doping for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 23-32.

[29] LI S, LIU Y, ZHAO X, et al. Sandwich-like heterostructures of MoS₂ graphene with enlarged interlayer spacing and enhanced hydrophilicity as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(12): e2007480.