

功能材料

# 锰氧化物正极材料的低温焙烧制备及电化学性能

刘宝成<sup>1</sup>, 陈思含<sup>1</sup>, 黄燕<sup>1</sup>, 熊利芝<sup>2</sup>, 向延鸿<sup>1\*</sup>

(1. 吉首大学 物理与机电工程学院, 湖南 吉首 416000; 2. 吉首大学 药学学院, 湖南 吉首 416000)

**摘要:** 以电解锰阳极泥 (EMAM) 为原料, 利用焙烧活化法制备了水系锌离子电池 (AZIBs) 锰氧化物正极材料, 通过 XRD、TGA、SEM 及电化学性能测试考察了氮气氛围下, 不同焙烧温度 (300、425、575 °C) 对锰氧化物正极材料的结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明, 氮气氛围下焙烧提高了锰氧化物正极材料的衍射峰强度和结晶度, 材料呈现出片状和颗粒状形态, 团聚现象减少, 空隙增加; 随着焙烧温度的提高, 锰氧化物正极材料物相逐渐从  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 转变为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 焙烧使锰氧化物正极材料的首次放电比容量、倍率性能和循环性能得到提升, 材料具有较小的瓦尔堡系数和更快的 Zn<sup>2+</sup> 扩散速度。其中, 焙烧温度 300 °C 制备的锰氧化物正极材料 (300-EMAM) 表现出更好的电化学性能, 在 5 C 倍率下, 300-EMAM 的初始放电比容量为 232 mA·h/g, 循环 100 圈后仍能保持 190 mA·h/g 的放电比容量; 300-EMAM 电极具有较低的接触电阻 (33.6 Ω) 和电荷转移电阻 (816.3 Ω)。

**关键词:** 水系锌离子电池; 正极材料; 二氧化锰; 电解锰阳极泥; 功能材料

中图分类号: TQ630; TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-1919-06

## Low-temperature roasting preparation and electrochemical properties of manganese oxide cathode materials

LIU Baocheng<sup>1</sup>, CHEN Sihan<sup>1</sup>, HUANG Yan<sup>1</sup>, XIONG Lizhi<sup>2</sup>, XIANG Yanhong<sup>1\*</sup>

(1. College of Physics and Electromechanical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China; 2. School of Pharmaceutical Sciences, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

**Abstract:** Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) manganese oxide cathode materials were prepared from electrolytic manganese anode mud (EMAM) by roasting activation method, and the effects of different roasting temperatures (300, 425 and 575 °C) on the structure, morphology and electrochemical properties of manganese oxide cathode materials under nitrogen atmosphere were investigated by XRD, TGA, SEM, and electrochemical performance tests. The results showed that the diffraction peak strength and crystallinity of manganese oxide cathode materials were improved by roasting under nitrogen atmosphere, and the materials exhibited morphology of flakes and particles, with the agglomeration phenomenon reduced and the voids increased. The structure of the manganese oxide cathode materials was gradually transformed from  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> to Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> along with the increase of the roasting temperature. Calcination improved the initial discharge specific capacity, rate performance and cycle performance of manganese oxide cathode material, with the material showing a smaller Warburg coefficient and a faster diffusion rate of Zn<sup>2+</sup>. The manganese oxide cathode material (300-EMAM) prepared at roasting temperature of 300 °C showed better electrochemical performance, with an initial discharge specific capacity of 232 mA·h/g at 5 C, that of 190 mA·h/g maintained after 100 cycles, and the 300-EMAM electrode exhibiting a lower contact resistance (33.6 Ω) and charge transfer resistance (816.3 Ω).

**Key words:** aqueous zinc ion batteries; cathode materials; manganese dioxide; electrolytic manganese

收稿日期: 2023-10-18; 定用日期: 2023-11-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230873

基金项目: 国家自然科学基金项目(52264037, 52064014, 52265019, 52064013); 湖南省青年科技人才项目(2022RC1087); 湖南省优秀青年基金项目(2023JJ10033, 2022JJ40341)

作者简介: 刘宝成(1997—), 男, 硕士生, E-mail: 2769040303@qq.com. 联系人: 向延鸿(1987—), 女, 教授, E-mail: yhx@jssu.edu.cn.

anode mud; functional materials

水系锌离子电池 (AZIBs) 是一种新型的电池系统, 具有高能量密度、长循环寿命和低制造成本等优点, 因此备受人们的关注<sup>[1-4]</sup>。其中, 正极材料是 AZIBs 的关键组成部分, 其性能直接影响电池的品质。目前, AZIBs 的正极材料主要包括锰氧化物、钒氧化物、硫化物和聚合物等<sup>[5-7]</sup>, 其中, 锰氧化物是地壳中储量最丰富的材料之一, 因其低成本、环境友好和多价态 ( $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{7+}$ ) 而被广泛应用于 AZIBs 电极材料中, 被认为是理想的 AZIBs 正极材料<sup>[8]</sup>。

据文献报道的锰氧化物较多, 如: ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )- $MnO_2$ <sup>[9-12]</sup>、*todorokite*- $MnO_2$ <sup>[13]</sup>、 $Mn_2O_3$ <sup>[14-15]</sup>、 $Mn_3O_4$ <sup>[16-18]</sup>、 $ZnMn_2O_4$ <sup>[19]</sup>等。其中, ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )- $MnO_2$ 、*todorokite*- $MnO_2$  分别具有  $2 \times 2$ 、 $1 \times 1$ 、 $1 \times 1$  和  $1 \times 2$  以及  $3 \times 3$  的隧道型结构;  $\delta$ - $MnO_2$  具有层状结构;  $Mn_2O_3$  的晶体结构是由四面体和八面体构成的复合结构; 而  $Mn_3O_4$  和  $ZnMn_2O_4$  则为尖晶石结构。这 4 种结构的锰氧化物在电池中的表现各不相同, 进而影响着电池的整体性能。

电解锰阳极泥 (EMAM) 是电解法生产金属锰过程中在阳极区产生的副产物, 其中, 锰质量分数为 40%~50%<sup>[20-21]</sup>。由于 EMAM 的化学成分和物理结构复杂多变, 目前行业内尚无妥善处理的方法, 大部分被视为固废进行处理, 这不仅造成了锰资源的浪费, 还对环境造成了极大的污染<sup>[22-23]</sup>。因此, 迫切需要为 EMAM 寻找增值的回收方法。目前, 对于 EMAM 中锰回收的方法主要包括以下几种: 使用还原-焙烧-酸浸法来制备锰产物; 采用煅烧氧化法来制备化学  $MnO_2$ ; 通过焙烧-酸浸-氧化法来制备活性  $MnO_2$ 。申永强等<sup>[24]</sup>采用碱法焙烧氧化法得到以  $\gamma$ - $MnO_2$  为主的  $MnO_2$ , 其具有良好的放电性能。HUANG 等<sup>[25]</sup>研究发现, 经过初步焙烧和醋酸浸出后, EMAM 的相组成主要为  $Mn_2O_3$ , 其可进一步用作电池中的锰源材料。SHU 等<sup>[26]</sup>通过煅烧和酸洗来提高 EMAM 的放电性能, 当煅烧温度为 400 °C 时, EMAM 中的  $\gamma$ - $MnO_2$  和  $\delta$ - $MnO_2$  经高温焙烧后转变为  $\alpha$ - $MnO_2$ 。这些研究表明, EMAM 经过高温处理后会得到不同的锰氧化物, 从而为 EMAM 的资源化利用和改善环境污染问题提供了新思路和方法。

本文拟采用在氮气气氛下直接焙烧活化 EMAM 的方法制备 AZIBs 锰氧化物正极材料。通过 XRD、TGA 和 SEM 对材料的结构和形貌进行表征, 同时通过循环伏安 (CV) 和电化学交流阻抗 (EIS) 测试研究不同焙烧温度制备锰氧化物正极材料的储存

机理和动力学特性。以期为进一步理解 EMAM 在锰氧化物正极材料中的应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

EMAM, 湖南省湘西花垣县某锰矿厂; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙炔黑、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 电池级, 力之源电池材料有限公司; 锌片, 电池级, 国药集团化学试剂有限公司; 玻璃纤维膜 (GF/D), 天津安诺合新能源科技有限公司; 超纯水由和泰实验室纯水系统提供, 上海和泰仪器有限公司。

101-1BS 电热恒温鼓风干燥箱, 上海路达实验仪器有限公司; DZF-6050 真空干燥箱, 上海博讯实业有限公司; OTF-1200X 管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; TD-3500 型 X 射线衍射仪 (XRD), 丹东通达科技有限公司; Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; TGA 2 型热重分析仪 (TGA), 梅特勒托利多科技 (中国) 有限公司; CT2001A 型电池测试系统, 武汉蓝电有限公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 材料的制备

EMAM 的预处理: 按照液固比 (mL : g) 10 : 1, 量取 200 mL 超纯水和称取 20 g 的 EMAM 置于 500 mL 烧杯中, 再加入 0.2 g 的 CTAB, 将烧杯置于 50 °C 水浴锅中搅拌 2 h 后抽滤, 用超纯水洗涤滤饼, 然后将滤饼置于鼓风干燥箱 105 °C 下干燥 2 h; 最后, 将干燥后的固体在玛瑙研钵中研磨, 得到去除水溶性杂质后的预处理 EMAM, 备用。

锰氧化物正极材料的制备: 称取 4 份各 2.00 g 预处理 EMAM 置于管式炉中, 以 2 °C/min 的升温速率, 分别在 300、425、575 °C 的氮气气氛下焙烧 10 h, 得到焙烧后的锰氧化物正极材料, 分别记为 300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM, 将未进行焙烧的预处理 EMAM 记为 Pre-EMAM。

#### 1.2.2 电池组装

将得到的锰氧化物正极材料作为活性物质与 PVDF、干燥的乙炔黑, 按照质量比 7 : 2 : 1 混合研磨<sup>[27]</sup>, 滴加适量 NMP 湿磨, 刮片, 置于真空干燥箱 80 °C 下干燥得到 AZIBs 正极片。以玻璃纤维膜为隔膜、工业锌片作为负极、1 mol/L 的  $ZnSO_4$ +0.1 mol/L 的  $MnSO_4$  为电解液组装成 CR2016 型扣式

电池。

### 1.3 表征和测试

采用 XRD 进行晶体结构表征, Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm), 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。用 SEM 表征材料的形貌特征, 先对样品进行喷金处理, 再进行表征分析。用 TGA 测试材料的热性能, 温度范围  $0\sim 900^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。在电池测试系统上进行恒流充放电测试, 电压窗  $0.8\sim 1.9$  V。在电化学工作站上测试电极片的 CV 曲线 (电压范围  $0.8\sim 1.9$  V, 扫描速率  $0.1$  mV/s)。在电化学工作站上进行 EIS 测试, 振幅  $5$  mV, 频率  $0.01\sim 100000$  Hz, 通过 Zview 2.0 建立等效电路并拟合数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TGA 分析

图 1 为 Pre-EMAM 的 TGA-DTG 曲线。

从图 1 的 TG 曲线可以看出, EMAM 的分解反应发生在  $0\sim 900^\circ\text{C}$  内, 其热行为分为 5 个阶段: 第一阶段为  $64.6\sim 102.3^\circ\text{C}$ , 其质量损失是由吸收的水分蒸发引起的; 第二阶段为  $102.3\sim 135.6^\circ\text{C}$ , 随着温度的升高, 质量损失可能对应于结合水的脱水阶段; 第三阶段是  $135.6\sim 356.1^\circ\text{C}$ , 锰氧化物分解成  $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}$ , 这一阶段的质量损失是由分解产物的脱氧反应引起的; 第四阶段为  $356.1\sim 666.7^\circ\text{C}$ , EMAM 的失重是由  $\text{MnO}_2$  的脱氧所致,  $574.8^\circ\text{C}$  时, 原有的  $\text{MnO}_2$  和锰氧化物热分解形成新形式的  $\text{MnO}_2$  后被还原为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[28]</sup>; 第五阶段是  $666.7\sim 900.0^\circ\text{C}$ , 这一阶段可能是  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的脱氧反应所致, 随着温度的升高,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  被还原成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{O}_2$ <sup>[29]</sup>。

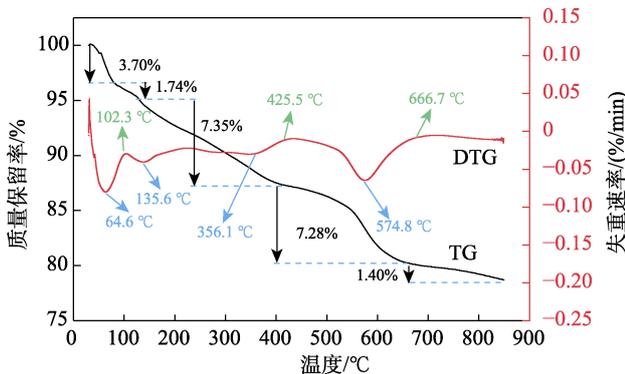


图 1 Pre-EMAM 的 TGA-DTG 曲线  
Fig. 1 TGA-DTG curve of Pre-EMAM

从图 1 的 DTG 曲线可以看出, EMAM 有 4 个吸热峰和 3 个放热峰。在  $64.6$ 、 $135.6^\circ\text{C}$  出现 2 个吸热峰, 是由游离水和结晶水水解造成的; 在  $356.1^\circ\text{C}$  左右出现第 3 个吸热峰, 是由锰氧化物的分解引起的, 而在  $574.8^\circ\text{C}$  出现第 4 个吸热峰, 是由化学

键断裂引起的。在  $102.3^\circ\text{C}$  处出现第 1 个小放热峰, 是由晶格水的析出引起的; 在  $425.5^\circ\text{C}$  附近出现第 2 个放热峰, 是由无定形  $\text{MnO}_2$  晶体转变为  $\beta\text{-MnO}_2$  引起的, 同时发生  $\text{MnO}_2$  的脱氧反应<sup>[30]</sup>; 在  $666.7^\circ\text{C}$  处出现第 3 个放热峰, 是由  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  转化过程中化学键的断裂引起的。

### 2.2 XRD 分析

图 2 为 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 的 XRD 谱图。

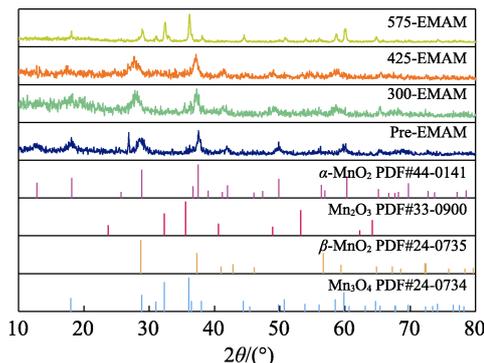


图 2 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Pre-EMAM, 300-EMAM, 425-EMAM and 575-EMAM

从图 2 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 锰氧化物正极材料的结构发生明显变化, 其衍射峰强度逐渐增强, 杂峰相对减少, 说明材料的结晶度明显提升。Pre-EMAM 的衍射峰峰形较宽, 且存在较多杂峰, 这说明未经焙烧的 EMAM 结晶性较差, 结构复杂、包含的物相多, 属于非结晶性化合物。通过与标准卡片对比发现, Pre-EMAM 样品的主体物相为  $\text{MnO}_2$ , 可能是  $\alpha\text{-MnO}_2$  (PDF#44-0141) 与  $\beta\text{-MnO}_2$  (PDF#24-0735) 的混合晶型。300-EMAM 和 425-EMAM 的主体物相并未发生改变, 与  $\alpha\text{-MnO}_2$  (PDF#44-0141) 相吻合。575-EMAM 的峰形发生了明显改变, 且衍射峰强度增加, 通过将衍射峰的强度和位置与标准卡片对比发现, 575-EMAM 中已经出现了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  与  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的衍射峰, 说明其逐渐转化为  $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  与  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的混合晶型氧化物。

### 2.3 SEM 分析

图 3 为 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 的 SEM 图。

从图 3 可以看出, Pre-EMAM 呈现出致密的表面结构, 团聚严重 (图 3a); 焙烧后的锰氧化物正极材料呈现出片状和颗粒形态 (图 3b~d), 并且随着焙烧温度的升高, 晶体之间的空隙增加, 材料比表面积增大。这有利于电解质与晶体之间的充分接触以及电子传递, 从而提高放电性能。其中,

300-EMAM 的阳极泥明显具有更多的空隙，比表面积也明显增大。

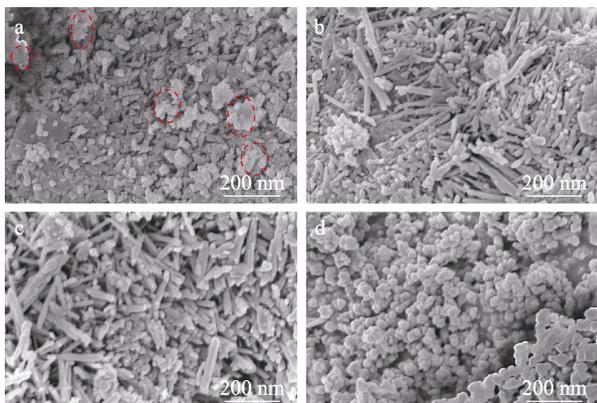


图 3 Pre-EMAM (a)、300-EMAM (b)、425-EMAM (c) 和 575-EMAM (d) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Pre-EMAM (a), 300-EMAM (b), 425-EMAM (c) and 575-EMAM (d)

## 2.4 电化学性能测试结果分析

### 2.4.1 首次充放电曲线

图 4 是 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 电极在 2 C 倍率下的充放电曲线。

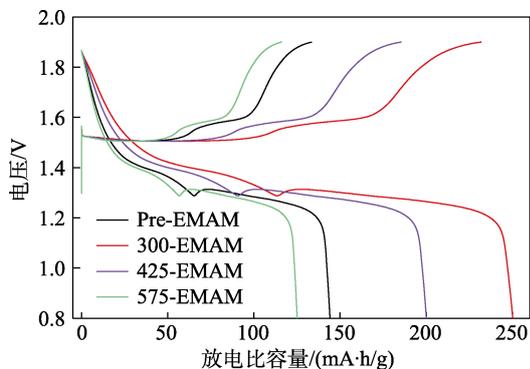


图 4 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 在 2 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of Pre-EMAM, 300-EMAM, 425-EMAM and 575-EMAM at 2 C

从图 4 可以看出，不同焙烧温度的锰氧化物正极材料在放电过程中有两个电压平台 (1.2 和 1.3 V) 和一个充电平台 (1.6 V)。与 Pre-EMAM 相比，300-EMAM、425-EMAM 具有更好的放电比容量，说明 EMAM 在氮气氛围下焙烧有利于提高锰氧化物正极材料的电化学性能。随着焙烧温度的提高，锰氧化物正极材料的放电比容量呈现先增大后减小的趋势，放电比容量下降的原因可能与其结构有关。图 2 显示，575-EMAM 存在 3 种混合物相，即  $\alpha$ - $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$  和  $Mn_3O_4$ ，而  $Mn_3O_4$  在循环过程中亦存在着复杂的相变过程，其电化学循环稳定性较低<sup>[31]</sup>。300-EMAM 具

有较高的放电比容量，达 244 mA·h/g，高于 Pre-EMAM (144 mA·h/g)、425-EMAM (200 mA·h/g) 和 575-EMAM (125 mA·h/g)，这得益于 300-EMAM 颗粒小，不易团聚，且具有  $\alpha$ - $MnO_2$  结构，可允许  $Zn^{2+}$  快速嵌入/脱嵌。

### 2.4.2 倍率性能和循环性能

图 5 为 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 电极的倍率性能和循环性能测试结果。

从图 5a 可以看出，在倍率为 2~20 C 时，Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 的放电比容量分别为 144~75、244~125、200~100 和 125~75 mA·h/g。随着焙烧温度的提高，锰氧化物正极材料的倍率性能呈先增大后减小的趋势。其中，300-EMAM 和 425-EMAM 具有较好的倍率性能，尤其是 300-EMAM 表现出更优异的倍率性能，在 20 C 的高倍率下，其放电比容量达到 125 mA·h/g，其良好的倍率性能得益于  $\alpha$ - $MnO_2$  的隧道结构比  $Mn_2O_3$  与  $Mn_3O_4$  更有利于  $Zn^{2+}$  可逆地嵌入。

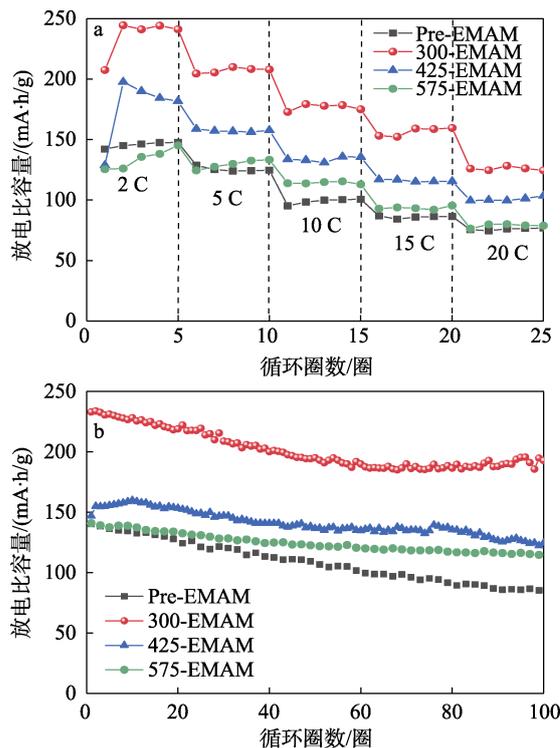


图 5 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 电极的倍率性能 (a) 和循环性能 (b)

Fig. 5 Rate performance (a) and cycling performance (b) of Pre-EMAM, 300-EMAM, 425-EMAM and 575-EMAM electrodes

从图 5b 可以看出，通过对比发现，经氮气氛围焙烧后的样品循环稳定性得到明显改善。Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 在 5 C 倍率下初始放电比容量分别为 145、232、

150、147 mA·h/g。循环 100 圈后, Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 和 575-EMAM 的放电比容量分别为 88、190、122、118 mA·h/g。其中, 300-EMAM 放电比容量明显优于其他锰氧化物正极材料, 经过 100 圈循环后仍能保持在 190 mA·h/g。这表明电极经过充放电后, 300-EMAM 不仅电极得到了活化, 而且结构最稳定, 展现出优异的倍率性能和循环性能。

#### 2.4.3 CV 测试

图 6 为 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 的 CV 测试结果。

从图 6 可以看出, Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM 呈现出相似的 CV 曲线, 都具有一个氧化峰和两个还原峰, 对应于图 4 两个放电电压平台 (1.2 和 1.3 V) 和一个充电平台 (1.6 V); 而 575-EMAM 除以上氧化还原峰外, 在 0.9 V 附近多出一个明显还原峰。所有锰氧化物正极材料在充电过程中位于 1.6 V 附近的氧化峰对应于材料中  $Zn^{2+}$  的脱出过程; 在放电过程中, 位于 1.2 V 的还原峰可归因于  $Zn^{2+}$  嵌入过程, 位于 1.3 V 附近的还原峰对应于  $H^+$  的嵌入过程。而 575-EMAM 在 0.9 V 左右的还原峰, 是由于  $Zn^{2+}$  从  $Mn_2O_3/Mn_3O_4$  中脱出形成的。在第 2 次循环后, 所有材料的循环曲线基本一致, 这可能是 575-EMAM 中  $Mn_2O_3/Mn_3O_4$  在循环过程中结构发生了改变所致。总体而言, 氮气气氛焙烧后的锰氧化物正极材料制备的水系锌离子电池电位差小, 可逆性好。

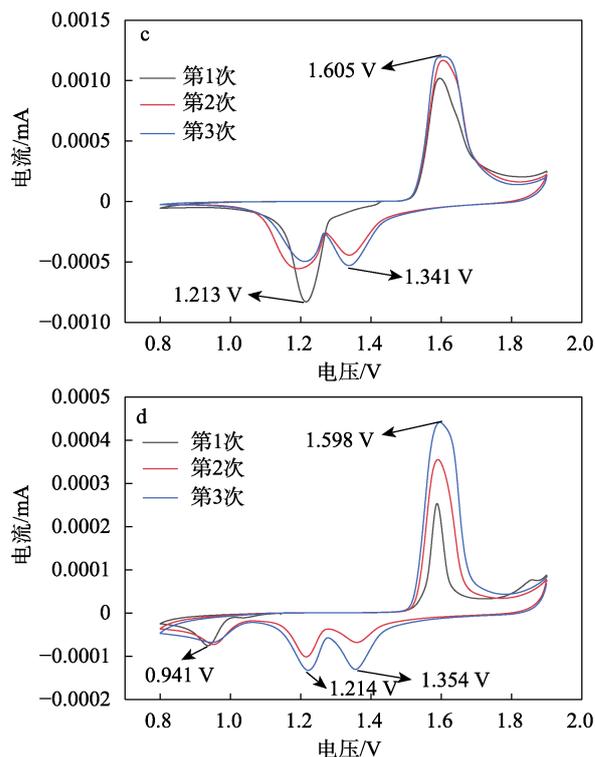
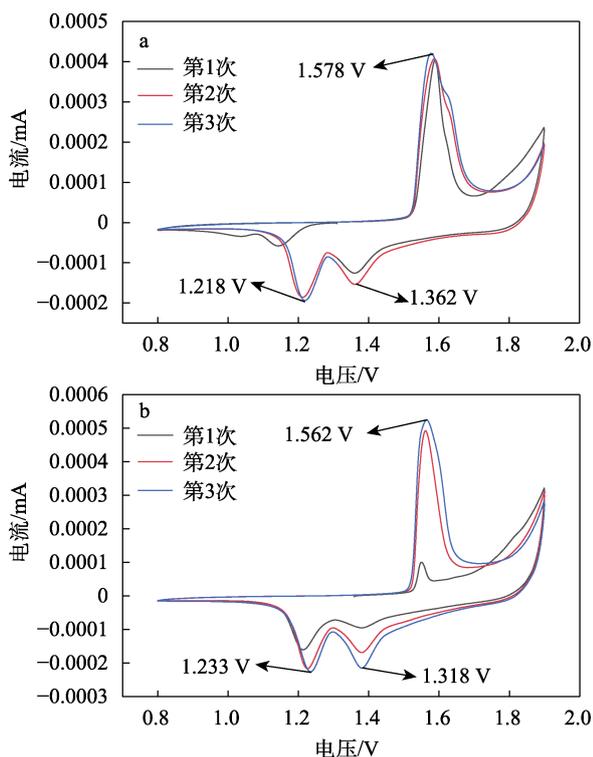


图 6 Pre-EMAM (a)、300-EMAM (b)、425-EMAM (c)、575-EMAM (d) 的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of Pre-EMAM (a), 300-EMAM (b), 425-EMAM (c) and 575-EMAM (d) electrodes

#### 2.4.4 EIS 测试

图 7 为 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 的 EIS 测试结果。

从图 7a 的奈奎斯特图中可以清晰地观察到高频区的半圆和低频区的直线。显然, 300-EMAM 电极显示出比 Pre-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 更小的半圆直径, 这表明 300-EMAM 电极的接触电阻 ( $R_{sf}$ ) 和电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 较低<sup>[32]</sup>。经等效电路 (图 7a 插图) 模型拟合数据得出, 300-EMAM 电极的  $R_{sf}$  和  $R_{ct}$  分别为 33.6 和 816.3  $\Omega$ , 远低于 Pre-EMAM (553.1 和 1211.0  $\Omega$ )、425-EMAM (155.3 和 1095.0  $\Omega$ )、575-EMAM (267.0 和 2422.0  $\Omega$ )。根据低频区的频率 ( $\omega^{-1/2}$ ) 和  $Z'$  之间的关系, 可以得到一条直线。该直线的斜率表示瓦尔堡系数 ( $\sigma$ ), 反映了扩散速度的快慢<sup>[33]</sup>, 如图 7b 所示。从图中可以看到, 300-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 具有较小的  $\sigma$  (38.908、36.158、11.890), 说明  $Zn^{2+}$  的扩散速度快, 这得益于它们的形貌呈颗粒状和片状形态。而 Pre-EMAM 的  $\sigma$  (39.884) 大, 说明  $Zn^{2+}$  的扩散速度慢, 可能是由于其出现严重的团聚现象。当出现  $Mn_2O_3$  与  $Mn_3O_4$  时, 其倍率与循环性能与 2.4.2 节结果一致。

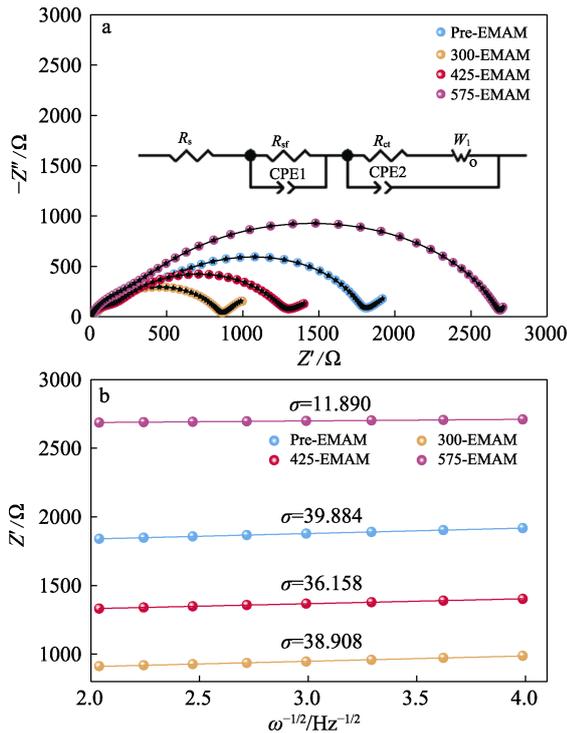


图 7 Pre-EMAM、300-EMAM、425-EMAM、575-EMAM 的 EIS 图 (a) 和低频区的频率与实部的线性拟合图 (b)

Fig. 7 EIS plots of Pre-EMAM, 300-EMAM, 425-EMAM, 575-EMAM (a) and linear fit of frequency to real part in low frequency region (b)

### 3 结论

以电解锰阳极泥为原料, 采用焙烧活化法成功制备了具有不同结构的 AZIBs 锰氧化物正极材料。

(1) 不同焙烧温度制备锰氧化物正极材料的晶体结构存在差异。当焙烧温度为 300 和 425 °C 时, 材料中锰氧化物主要以  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 存在; 焙烧温度为 575 °C 时, 材料中的锰氧化物主要存在  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3 种结构。焙烧后的锰氧化物正极材料颗粒小, 团聚减少。

(2) 随着焙烧温度的升高, 锰氧化物正极材料展现出良好的首次放电比容量、较好的倍率性能和循环性能。5 C 倍率下, 300-EMAM 的初始放电比容量为 232 mA·h/g, 经 100 圈循环后仍能保持 190 mA·h/g 的放电比容量。

(3) 300-EMAM 电极具有较低的  $R_{sf}$  (33.6 Ω) 和  $R_{ct}$  (816.3 Ω)。经焙烧制备的锰氧化物正极材料相较于未焙烧的 Pre-EMAM 具有较小的瓦尔堡系数和更快的 Zn<sup>2+</sup> 的扩散速度。

(4) 在氮气气氛下进行低温 (300 °C) 焙烧处理, 不但可改变 EMAM 的结构, 还能提高其电化学性能。

本文结果有利于消除电解锰阳极泥对环境、生态和人体健康的潜在威胁, 提高电解锰阳极泥的附加值, 具有一定的参考价值。

### 参考文献:

- [1] CHEN M H, XIE S A, ZHAO X Y, *et al.* Aqueous zinc-ion batteries at extreme temperature: Mechanisms, challenges, and strategies[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 683-718.
- [2] YANG S N, DU H X, LI Y T, *et al.* Advances in the structure design of substrate materials for zinc anode of aqueous zinc ion batteries[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 8(6): 1531-1552.
- [3] TANG B Y, SHAN L T, LIANG S Q, *et al.* Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3288-3304.
- [4] JIANG Y L, ZOU Q L, LIU S Q, *et al.* The Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>@C materials prepared by freeze-drying assisted sol-gel method for an aqueous zinc ion hybrid battery[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 900: 115685.
- [5] SUN T, LI Z J, ZHI Y F, *et al.* Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) as an efficient cathode for high-performance aqueous zinc-organic batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2010049.
- [6] YE F, LIU Q, LU C J, *et al.* Inorganic manganese oxide/quinone coupling for high-capacity aqueous Zn-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 675-684.
- [7] MATHEW V, SAMBANDAM B, KIM S, *et al.* Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: A focused view on performance, mechanism, and developments[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(7): 2376-2400.
- [8] ZHANG N, WANG J C, GUO Y F, *et al.* Insights on rational design and energy storage mechanism of Mn-based cathode materials towards high performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 479: 215009.
- [9] HE C, WANG Y C, LI Z Y, *et al.* Facet engineered  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> for efficient catalytic ozonation of odor CH<sub>3</sub>SH: Oxygen vacancy-induced active centers and catalytic mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12771-12783.
- [10] LIU W B, ZHANG X Y, HUANG Y F, *et al.*  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> with proton conversion mechanism in rechargeable zinc ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 365-373.
- [11] WANG C, ZENG Y X, XIAO X, *et al.*  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 43: 182-187.
- [12] WANG D H, WANG L F, LIANG G J, *et al.* A superior  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> cathode and a self-healing Zn- $\delta$ -MnO<sub>2</sub> battery[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10643-10652.
- [13] HU X, KITCHAEV D A, WU L, *et al.* Revealing and rationalizing the rich polytypism of todorokite MnO<sub>2</sub>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(22): 6961-6968.
- [14] HUANG A X, ZHOU W J, WANG A R, *et al.* Self-initiated coating of polypyrrole on MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 545: 149041.
- [15] HUANG A X, ZHOU W J, WANG A R, *et al.* Molten salt synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite as a high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 475-481.
- [16] GAO Q L, LI D S, LIU X M, *et al.* Biomass-derived mesoporous carbons materials coated by  $\alpha$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with ultrafast zinc-ion diffusion ability as cathode for aqueous zinc ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 335: 135642.
- [17] LONG J, YANG Z H, YANG F H, *et al.* Electrospun core-shell Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon fibers as high-performance cathode materials for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 344: 136155.
- [18] LI T T, GUO R S, MENG L C, *et al.* Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-stabilized multiphase manganese oxides with micron cage structure for high-performance AZIBs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137290.
- [19] DENG S Z, TIE Z W, YUE F, *et al.* Rational design of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quantum dots in a carbon framework for durable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(12): e202115877.
- [20] ZOU Q L, ZENG H Z, WANG L, *et al.* Efficient recycling of electrolytic manganese anode mud for the preparation of cathode materials for aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 928: 117044.

(下转第 1948 页)