



张凯扬,肖元化,吴诗德,等. 碳酸锰纳米片阵列的制备及其电化学性能研究[J]. 轻工学报,2022,37(2): 119-126.
ZHANG K Y, XIAO Y H, WU S D, et al. Preparation and electrochemical properties of manganese carbonate nano-plate arrays[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(2): 119-126.
DOI: 10. 12187/2022. 02. 016

碳酸锰纳米片阵列的制备及其电化学性能研究

张凯扬^{1,2}, 肖元化^{1,2}, 吴诗德^{1,2}, 苏当成^{1,3}, 方少明^{1,2}

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001;
3. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001

摘要:为了提高以锰基材料做正极的水系锌离子电池的工作电压,通过溶剂热法一步实现超薄 MnCO_3 纳米片阵列(NA)在泡沫镍基底上的生长,并采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电池性能测试仪等对其结构、形貌和电化学性能进行了表征。结果表明,该 MnCO_3 纳米片厚度约为 30 nm,高度约为 500 nm;将该 MnCO_3 NA 直接应用于锌离子电池,在碱性电解液体系中,展现出 1.73 V 的高工作电压,在 0.1 A/g 的电流密度下放电比容量达到 255.41 mAh/g,且在 0.5 A/g 的电流密度下进行 270 次充放电循环后,容量保持率约为 83.1%。基于不同电位状态下的非原位 XRD 和光电子能谱 XPS 测试表明,该电极的储锌机制为 Mn^{2+} 转变为 Mn^{3+} 的单相反应。

关键词:水系锌离子电池;碳酸锰;纳米片阵列

中图分类号: TM912; TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2022)02-0119-08

0 引言

太阳能、风电等间歇式绿色能源的快速推广极大地促进了大规模电化学储能的发展,而具有高能量密度的锂离子电池因存在成本高、安全隐患大和锂资源有限等问题,难以满足未来大规模储能需求^[1]。因此,开发可替代锂离子电池并适用于大规模储能的新型储能体系已迫在眉睫,其中锌离子电池体系由于材料丰富和成本低廉正成为该储能体系的有力竞争者^[2-4]。而且,锌离子电池体系采用水系电解液,进一步降低了电池安全隐患和生产成本,并提高了电解液离子电导率^[5]。

水系锌离子电池的负极一般为锌箔,其具有低

易燃、高水相容性和多价电荷载体的优势^[6]。正极材料主要分为锰基材料^[7]、钒基材料^[8-9]、普鲁士蓝类^[9]和有机物^[10-11]4类,其中锰基材料以其资源丰富、价格低廉、环境友好和比容量高等优势成为最具应用前景的正极材料^[12-14]。在锰基材料中,又以氧化锰材料研究最为广泛,尽管该类型材料展现出较高的比容量(通常>200 mAh/g)和较好的循环稳定性,但其放电电压一般在 1.4 V 左右,远小于锂离子电池的工作电压,不利于提高电池储能密度。X. W. WANG 等^[15]报道了一种具有高工作电压的新型 $\text{Zn}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 电池,由于 Zn 和 Co_3O_4 在碱性电解液中具有较大的电压差,该电池体系具备了 1.78 V 的高

收稿日期:2021-04-14;修回日期:2021-05-25

基金项目:国家自然科学基金项目(U1904190);河南省自然科学基金项目(212300410091)

作者简介:张凯扬(1995—),男,河北省晋州市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为电化学能源材料。E-mail: 744603481@qq.com

通信作者:肖元化(1984—),男,湖南省岳阳市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为电化学能源材料。E-mail: yuanhua_xiao@163.com

工作电压。 MnCO_3 在超级电容器领域已有广泛应用^[16-17],其在碱性电解液中也具有较高的电压平台^[18],但应用于锌离子电池却少有报道。

基于此,本文拟制备一种生长在泡沫镍基底上的锰基材料——碳酸锰纳米片阵列($\text{MnCO}_3 \text{ NA}$),将 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 直接作为水系锌离子电池的正极材料,考察其在碱性电解液中的电化学性能,并基于非原位X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)探讨 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 电极材料的储锌机制,以期为水系锌离子电池提供一种具有发展前景的新型高电压正极材料。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:尿素、氢氧化钾均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;硝酸锰溶液(质量分数50%)、乙酸锌,天津市科密欧化学试剂有限公司产;乙二醇(分析纯),洛阳市化学试剂厂产。

主要仪器:D8 Advance型XRD仪,德国Bruker公司产;JSM-7100F型扫描电子显微镜(SEM)、JEM-2100型透射电子显微镜(TEM),日本电子公司产;ESCALAB 250Xi型XPS仪,美国热电公司产;Gamry Reference 3000型电化学工作站,美国Gamry公司产;CT2001A型电池性能测试仪,武汉LAND公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 的制备 裁取 $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的泡沫镍片,依次在丙酮、盐酸、去离子水和无水乙醇中清洗。将清洗干净的泡沫镍片放入20 mL去离子水与20 mL乙二醇组成的混合溶液(包含0.06 g尿素与0.7 g硝酸锰溶液)中,接着将其转移至体积为40 mL的高压反应釜内, 160°C 下恒温6 h;待反应釜冷却至室温后取出泡沫镍,分别用去离子水和无水乙醇交替清洗3次,将泡沫镍置于真空干燥烘箱中, 60°C 下恒温6 h即获得生长有 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 的泡沫镍。

1.2.2 材料表征和电池性能测试 采用XRD对材料进行物相分析:管电压40 kV,管电流40 mA,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),扫描范围 $2\theta=$

$5^\circ \sim 80^\circ$ 。采用SEM和TEM对材料进行形貌表征。采用XPS对材料进行元素分析,测试条件为单色 $\text{Al K}\alpha$ 射线($\lambda=1486.6 \text{ eV}$)。

电解液为1 mol/L的氢氧化钾和0.1 mol/L的乙酸锌组成的混合溶液。以碳棒为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,采用三电极体系在电化学工作站分别对 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 电极和Zn电极进行循环伏安(CV)测试,电压窗口1.1~1.95 V。将 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 电极、Zn电极和混合电解液组装成Zn/ $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 电池,使用电池性能测试仪进行恒电流充放电性能测试。使用电化学工作站进行交流阻抗(EIS)测试,频率为100 000~0.01 Hz。

2 结果讨论

2.1 结构表征分析

图1为 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 的XRD图谱和XPS精细谱。由图1a)可知,所制备的 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 的衍射峰与 MnCO_3 的标准卡片PDF44-1472一致^[19]。其中,出现在 24.25° , 31.16° , 34.24° , 37.52° , 41.42° 和 59.18° 的尖锐衍射峰分别对应于(012), (104), (006), (110), (113)和(211)晶面,证明所制备材料为六方相 MnCO_3 且结晶性良好。另外, 44.51° , 51.85° 和 76.37° 的衍射峰对应泡沫镍基底的衍射峰(PDF04-0850)。 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 的C 1s图谱(图1b))中, 284.80 eV 处的特征峰对应C—C键, 285.58 eV 处的特征峰对应C—O键,而 289.11 eV 处的特征峰对应C=O键,说明存在 CO_3^{2-} ^[20]。 Mn 2p 图谱(图1c))中位于 653.22 eV 和 640.80 eV 的特征峰分别对应 $\text{Mn 2p}_{1/2}$ 和 $\text{Mn 2p}_{3/2}$ ^[21],而 645.68 eV 处的特征峰则对应后者的卫星峰,说明Mn元素的价态为 Mn^{2+} 。 O 1s 图谱(图1d))中,位于 531.55 eV 处的特征峰对应于 CO_3^{2-} 中的 O^{2-} ,而位于 530.90 eV 和 532.37 eV 处的特征峰则分别对应于 OH^- 和 Mn—O—Mn ^[22]。

图2为 $\text{MnCO}_3 \text{ NA}$ 的SEM、TEM、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射图(SAED)图像。由图2a)可知,该纳米阵列为均匀超薄 MnCO_3 纳米片交替相连而成的阵列形态,阵列高度约为500 nm(见图2a)右上插图)。放大的SEM图像

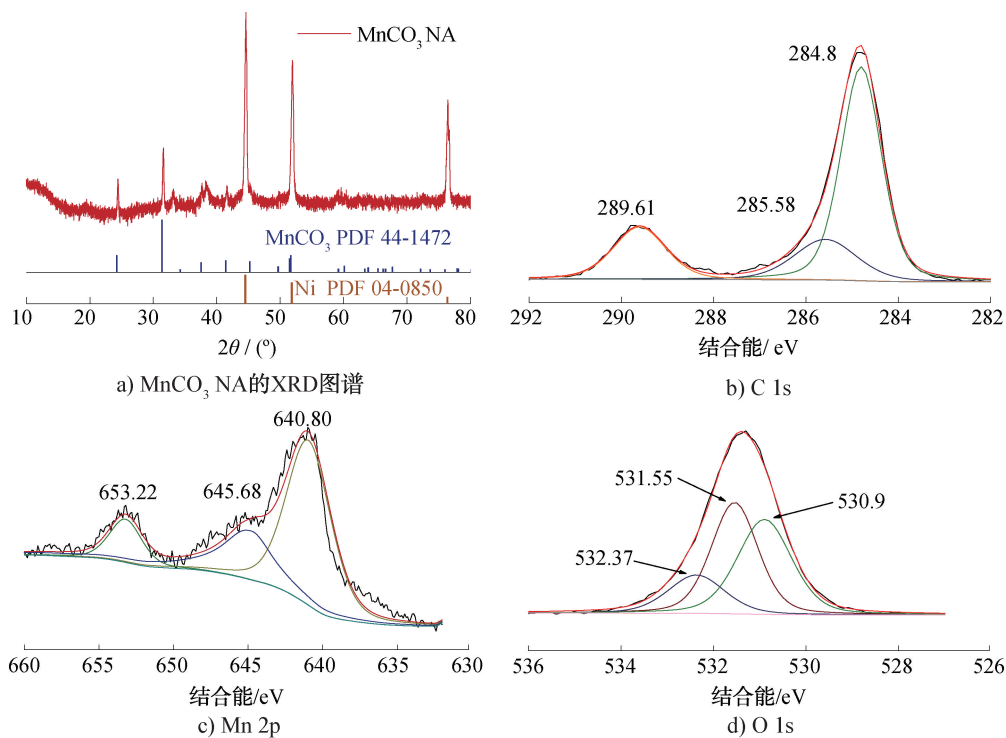


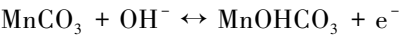
图 1 MnCO_3 NA 的 XRD 图谱和 XPS 精细谱
Fig. 1 XRD pattern and XPS fine spectrums of MnCO_3 NA

(图 2b)) 显示 MnCO_3 纳米片厚度为 30 nm 左右,且片与片之间形成垂直孔道结构,有利于电解液扩散传输。从 MnCO_3 NA 剥离下来的纳米片的 TEM 图像(图 2c))可见, MnCO_3 纳米片表面光滑平整。样品的 HRTEM 图像(图 2d))中,右上角的局部放大图像展现其晶格间距为 0.24 nm,对应于六方相 MnCO_3 的(110)晶面;纳米片的 SAED 图像(图 2d)左下角插图)展示出典型的六方晶体衍射花样,可以确定其晶带轴为[001]方向,说明该 MnCO_3 纳米片暴露表面为(001)表面。

2.2 电化学性能分析

图 3 为 Zn 和 MnCO_3 NA 材料的电化学性能图。由图 3a)可知,在 Zn 的 CV 曲线中,有一对位于 -1.28 V/-1.67 V(vs. SCE)的氧化还原峰,对应于 $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的氧化还原峰,而 MnCO_3 NA 的氧化还原峰位于 0.39 V/0.23 V(vs. SCE)处。由于 Zn 和 MnCO_3 NA 之间存在较大的电位差,因此可以将它们组装成高电压碱性电池体系,其反应机理如下。

正极反应方程式^[23]:



负极反应方程式^[24]:

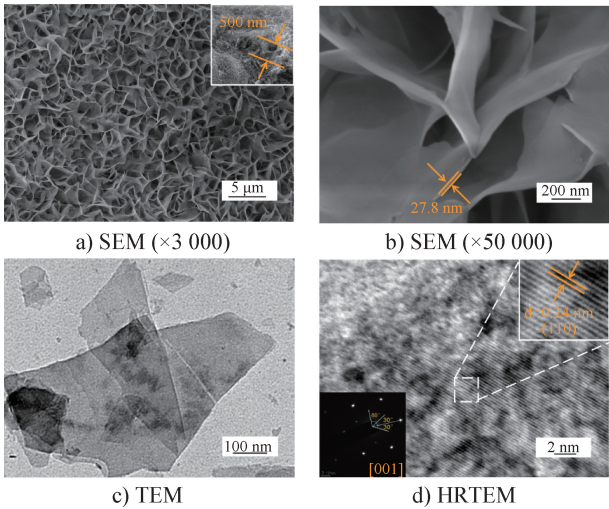


图 2 MnCO_3 NA 的 SEM、TEM、HRTEM 和 SAED 图像
Fig. 2 SEM, TEM, HRTEM and SAED images of MnCO_3 NA

$$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$$

总反应方程式:
$$2\text{MnCO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \leftrightarrow 2\text{MnOHCO}_3 + \text{Zn} + 2\text{OH}^-$$

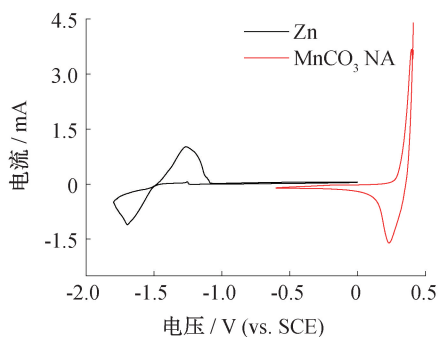
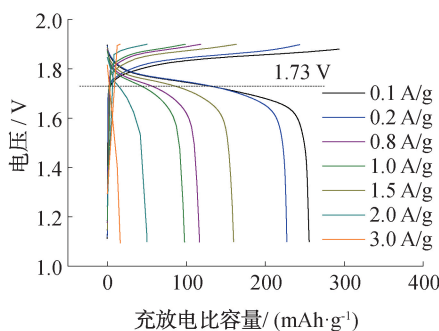
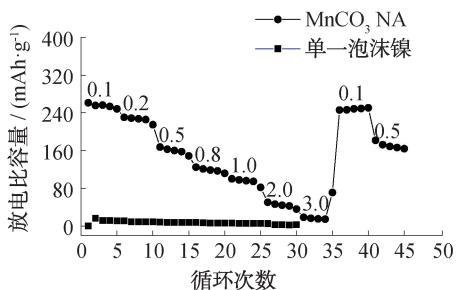
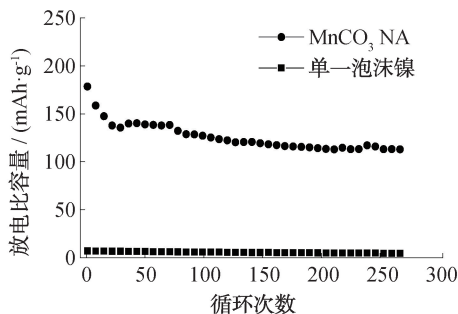
如图 3b)所示,Zn/ MnCO_3 NA 电池体系表现出了优异的电化学性能,在 0.1 A/g 的电流密度下,其放电比容量为 255.41 mAh/g,且放电电压高达 1.73 V,

该放电平台明显高于最近报道的锰基材料^[25-30]。电极的倍率性能测试结果(图3c))表明,其在0.1 A/g、0.2 A/g、0.5 A/g、0.8 A/g、1.0 A/g、2.0 A/g、3.0 A/g电流密度下的放电比容量分别为255.41 mAh/g、226.86 mAh/g、160.69 mAh/g、117.33 mAh/g、97.54 mAh/g、50.24 mAh/g和16.91 mAh/g;当电流密度从3.0 A/g直接返回0.1 A/g时,该电极的放电比容量迅速恢复到245.97 mAh/g,表明材料可逆性良好。0.5 A/g电流密度下的循环稳定性测试结果(图3d))显示,在前20次循环中MnCO₃ NA电极的放电比容量由174.6 mAh/g下降至139.17 mAh/g,继续循环其放电比容量没有出现明显衰减,经历270次循环后,与电极稳定后的比容量相比,容量保持率为83.1%。另外,单一泡沫镍的性能对比测试结果(图3c、3d))表明,其容量几乎可以忽略不计。

图4为MnCO₃ NA材料在不同电位扫描速率(v)下的CV曲线,及由此分析得到的 $\lg i$ (i 为峰值电流)和 $\lg v$ 的线性关系曲线和赝电容贡献比例。由图4a)可见,随着 v 的增大,峰值电位 E_1 和 E_2 出现轻微偏移,这表明MnCO₃ NA的极化较小。基于电极反应过程公式 $i = av^b$, a 、 b 为可调参数,根据 $\lg i$

与 $\lg v$ 的关系($v = 0.1 \sim 1.0$ mV/s)^[31],得到如图4b)所示的线性关系曲线,继而可得出两个峰的 b 值分别为0.65和0.67,接近0.5,这说明电化学反应主要为扩散控制。电容对 i 的贡献可根据公式 $i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$ 计算得出,式中 k_1 、 k_2 均为无量纲系数, $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别表示赝电容贡献率和扩散贡献率^[32]。由图4c)可见,在扫描速率为0.1~5.0 mV/s时,其赝电容的贡献率分别为6.9%、9.5%、12.9%、17.3%、19.0%、24.9%和34.4%,这同样说明MnCO₃ NA材料的反应主要受扩散控制。

为了进一步研究MnCO₃ NA的储锌机制,对不同电位下的材料进行了非原位XRD和XPS测试,结果如图5所示。由图5a)可见,不同充放电电位下材料的XRD图谱无明显区别,其局部放大区域(图5a)中右侧图)显示充放电过程中MnCO₃ NA的XRD主峰位置没有明显偏移,即其层间距并没有发生明显变化;也未见明显新相生成,这说明材料在氧化还原过程没有发生明显的相变。由图5b)可见,在电位为1.1 V时,MnCO₃ NA的Mn 2p_{3/2}出现3个特征峰,642.07 eV和640.46 eV处的特征峰分别对应于Mn³⁺ 2p_{3/2}和Mn²⁺ 2p_{3/2}^[33],其中Mn³⁺与Mn²⁺

a) MnCO₃ NA和Zn的CV曲线b) MnCO₃ NA在不同电流密度下的充放电曲线c) MnCO₃ NA与单一泡沫镍的倍率性能对比d) MnCO₃ NA与单一泡沫镍的循环稳定性对比图3 Zn和MnCO₃ NA材料的电化学性能Fig. 3 Electrochemical performance of Zn and MnCO₃ NA

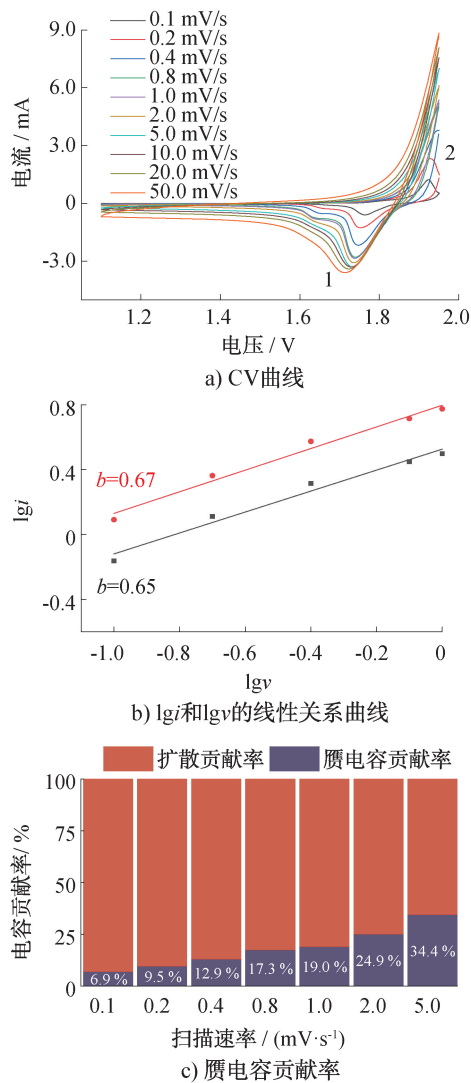


图 4 不同电位扫描速率下 MnCO_3 NA 材料的 CV 曲线, $\lg i$ 和 $\lg v$ 的线性关系曲线及赝电容贡献率

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of MnCO_3 NA materials at different potential scanning rates, inear graph of $\lg i$ and $\lg v$, pseudocapacitance contributions

的峰强比为 0.43 : 1, 645.49 eV 处的特征峰可归因于 Mn^{3+} 卫星峰的存在。随着充电过程的进行, Mn^{3+} 的峰强度逐渐增强, 当电位为 1.75 V 时, Mn^{3+} 与 Mn^{2+} 的峰强比为 0.78 : 1; 当充电至 1.95 V 时其比值变为 1.14 : 1。这是因为在碱性条件下, 充电过程中 OH^- 不断与 MnCO_3 反应^[34], Mn^{2+} 转变为 Mn^{3+} 的缘故。

最后, 采用 EIS 测试研究了材料循环前后的电荷转移过程, 图 6 展示了充放电前后 MnCO_3 NA 的 EIS 图谱和拟合电路图。由图 6 可见, 阻抗图谱由

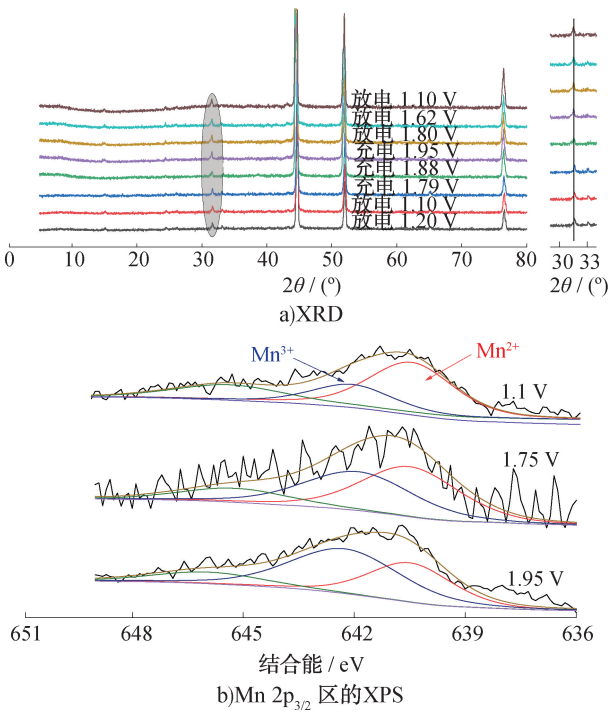


图 5 MnCO_3 NA 材料在不同电位下的 XRD 和 Mn 2p_{3/2} 区的 XPS 精细图谱

Fig. 5 XRD patterns and XPS pattern of Mn 2p_{3/2} region of MnCO_3 NA materials at different potentials

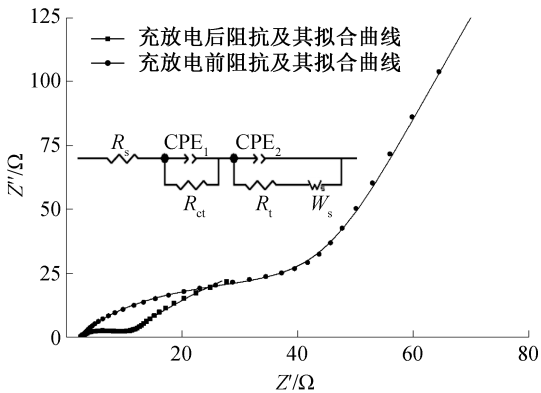


图 6 充放电前后 MnCO_3 NA 的 EIS 图谱对比

Fig. 6 EIS of MnCO_3 NA before and after charge-discharge

低频区的斜线和高频区的半圆构成, 半圆形状的大小与自身阻抗相对应^[35-37]。拟合电路图中, R_s 为溶液阻抗, R_{ct} 为电荷转移电阻, R_i 为界面阻抗, CPE_1 和 CPE_2 为恒相位元件, W_s 为 Warburg 扩散阻抗。在进行充放电测试后, MnCO_3 NA 电极的 R_{ct} (8.65Ω) 低于充放电前 (初始状态) 的 R_{ct} (40.96Ω), 这可能是由于充放电过程中, OH^- 与 MnCO_3 NA 发生反应, 导致材料自身阻抗减小^[38],

同时增加了材料缺陷,进一步提高了材料电导率^[39]的缘故。

3 结论

本文通过简单的一步溶剂热法制备了厚度约为 30 nm, 高度约为 500 nm 的碳酸锰纳米片阵列 ($\text{MnCO}_3 \cdot \text{NA}$), 将该阵列电极应用于水系锌离子电池正极时, 在碱性电解液中展现较高的工作电压 (1.73 V)。其在 0.1 A/g 电流密度下, 放电比容量达到 255.41 mAh/g, 在 0.5 A/g 的电流密度下充放电循环 270 次后容量保持率为 83.1%。而且, 该 $\text{MnCO}_3 \cdot \text{NA}$ 可直接用于锌离子电池, 无需添加黏结剂和导电剂, 简化了电池组装工艺, 是一种具有发展潜力和前景的新型锌离子电池正极材料。

参考文献:

- [1] ZENG X H, HAO J N, WANG Z J, et al. Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 410–437.
- [2] 常立民, 林丽, 聂平. 水系锌离子电池: 金属锌负极研究进展 [J]. *吉林师范大学学报 (自然科学版)*, 2021, 42(3): 8–15.
- [3] 张涛, 周坤蕃, 阳思念, 等. Al^{3+} 预嵌 (NH_4)₂V₁₀O₂₅·8H₂O 正极材料在水系锌离子电池的应用 [J]. *精细化工*, 2022, 39(2): 282–287.
- [4] 戴宇航, 甘志伟, 阮雨杉, 等. 水系锌离子电池及关键材料研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1323–1336.
- [5] SELVAKUMARAN D, PAN A Q, LIANG S Q, et al. A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18209–18236.
- [6] KONAROV A, VORONINA N, JO J H, et al. Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2620–2640.
- [7] SUN T J, NIAN Q S, ZHENG S B, et al. Layered $\text{Ca}_{0.28}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a high performance cathode for aqueous zinc-ion battery [J]. *Small*, 2020, 16(17): 2000597.
- [8] 翟小亮, 柳勇, 王飞, 等. 水基锌离子电池钒基正极材料研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2020, 37(5): 37–45.
- [9] 衡永丽, 谷振一, 郭晋芝, 等. 水系锌离子电池用钒基正极材料的研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2021, 37(3): 17–32.
- [10] LUO Y W, ZHENG F P, LIU L J, et al. A high-power aqueous zinc-organic radical battery with tunable operating voltage triggered by selected anions [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(9): 2239–2244.
- [11] TIE Z W, LIU L J, DENG S Z, et al. Proton insertion chemistry of a zinc-organic battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(12): 4920–4924.
- [12] HUANG J H, GUO Z W, MA Y Y, et al. Recent progress of rechargeable batteries using mild aqueous electrolytes [J]. *Small Methods*, 2019, 3(1): 1800272.
- [13] 陈均桃. 水系锌离子二次电池正极锰基化合物研究进展 [J]. *南宁师范大学学报 (自然科学版)*, 2020, 37(1): 75–80.
- [14] 周世昊, 吴贤文, 向延鸿, 等. 水系锌离子电池锰基正极材料 [J]. *化学进展*, 2021, 33(4): 649–669.
- [15] WANG X W, WANG F X, WANG L Y, et al. An aqueous rechargeable Zn//Co₃O₄ battery with high energy density and good cycling behavior [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4904–4911.
- [16] LIU D, HUR S H, CHUNG J S, et al. Fabrication of g-C₃N₄ quantum Dots/MnCO₃ nanocomposite on carbon cloth for flexible supercapacitor electrode [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(21): 7927.
- [17] KARUPPAIAH M, SAKTHIVEL P, ASAITHAM-

- BI S, et al. Formation of one dimensional nano-rods with microsphere of MnCO_3 using Ag as dopant to enhance the performance of pseudocapacitors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 228:1–8.
- [18] LYU Y N, DONG G X, KANG J R, et al. MnF_2 -Ni and MnCO_3 -Ni derived from the same raw materials for high-performance supercapacitor [J]. *Materials Letters*, 2018, 215:125–128.
- [19] FENG X Y, SHEN Q, SHI Y C, et al. One-pot hydrothermal synthesis of core-shell structured $\text{MnCO}_3 @ \text{C}$ as anode material for lithium-ion batteries with superior electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220:391–397.
- [20] CHEN H, YAN Z, LIU X Y, et al. Rational design of microsphere and microcube $\text{MnCO}_3 @ \text{MnO}_2$ heterostructures for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 353:202–209.
- [21] JANA M, SAMANTA P, CHANDRA MURMU N, et al. Morphology controlled synthesis of MnCO_3 -RGO materials and their supercapacitor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25):12863–12872.
- [22] QIU W D, LI Y, YOU A, et al. High-performance flexible quasi-solid-state Zn- MnO_2 battery based on MnO_2 nanorod arrays coated 3D porous nitrogen-doped carbon cloth [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(28):14838–14846.
- [23] RAJENDIRAN R, MUTHUCHAMY N, PARK K H, et al. Self-assembled 3D hierarchical $\text{MnCO}_3/\text{NiFe}$ layered double hydroxides as a superior electrocatalysts for the oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566:224–233.
- [24] LI T, LI M Q, LI H, et al. The construction of a novel rechargeable $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ion battery[J]. *Materials Letters*, 2020, 273:127989.
- [25] GAO X, WU H W, LI W J, et al. H^+ -insertion boosted α - MnO_2 for an aqueous Zn-ion battery [J]. *Small*, 2020, 16(5):1905842.
- [26] TAN Q Y, LI X T, ZHANG B, et al. Valence engineering via in situ carbon reduction on octahedron sites Mn_3O_4 for ultra-long cycle life aqueous Zn-ion battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(38):2001050.
- [27] ISLAM S, ALFARUQI M H, SONG J, et al. Carbon-coated manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4):815–819.
- [28] YUAN T C, ZHANG J X, PU X J, et al. Novel alkaline Zn/ $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ dual-ion battery with a high capacity and long cycle lifespan[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40):34108–34115.
- [29] SEO J K, SHIN J, CHUNG H, et al. Intercalation and conversion reactions of nanosized β - MnO_2 cathode in the secondary Zn/ MnO_2 alkaline battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(21):11177–11185.
- [30] PAN J Q, SUN Y, WANG Z H, et al. Mn_3O_4 doped with nano- NaBiO_3 : A high capacity cathode material for alkaline secondary batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1/2):75–79.
- [31] WEI T Y, LI Q, YANG G Z, et al. Highly reversible and long-life cycling aqueous zinc-ion battery based on ultrathin $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nanobelts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41):20402–20410.
- [32] WAN F, ZHANG L L, DAI X, et al. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):1–11.

- [33] CHAI H J, ZHANG Z M, ZHOU Y Q, et al. Roles of intrinsic Mn^{3+} sites and lattice oxygen in mechanochemical debromination and mineralization of decabromodiphenyl ether with manganese dioxide [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 41–49.
- [34] KARUPPAIAH M, AKILAN R, SAKTHIVEL P, et al. Synthesis of self-assembled micro/nano structured manganese carbonate for high performance, long lifespan asymmetric supercapacitors and investigation of atomic-level intercalation properties of OH^- ions via first principle calculation [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101138.
- [35] CAO Z X, DING Y M, ZHANG J, et al. Submicron peanut-like MnCO_3 as an anode material for lithium ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(69): 56299–56303.
- [36] 史金涛, 余传军, 李倩. 锂离子电池在不同倍率循环的阻抗特性研究 [J]. *电源技术*, 2021, 45(11): 1409–1411.
- [37] 庄全超, 杨梓, 张蕾, 等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析研究进展 [J]. *化学进展*, 2020, 32(6): 761–791.
- [38] TANG Y F, CHEN S J, CHEN T, et al. Synthesis of peanut-like hierarchical manganese carbonate microcrystals via magnetically driven self-assembly for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(8): 3923–3931.
- [39] ZHANG Y Q, TAO L, XIE C, et al. Defect engineering on electrode materials for rechargeable batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(7): 1905923.

Preparation and electrochemical properties of manganese carbonate nanoplate arrays

ZHANG Kaiyang^{1,2}, XIAO Yuanhua^{1,2}, WU Shide^{1,2}, SU Dangcheng^{1,3}, FANG Shaoming^{1,2}

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Key Laboratory of Surface and Interface Science and Technology, Zhengzhou 450001, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Abstract: In order to increase the working voltage of the aqueous zinc ion batteries with manganese-based material as the positive electrode material, an ultrathin nanosheet array (MnCO_3 NA) was grown on a nickel foam substrate by a one-step solvothermal method. The structure, morphology and electrochemical properties of MnCO_3 NA were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope, transmission electron microscope and battery performance tester. The experiments results showed that the thickness of the MnCO_3 NA was about 30 nm and the height was about 500 nm. It was directly applied to the zinc ion battery in the alkaline electrolyte, delivering a high working voltage of 1.73 V, a specific discharge capacity of 255.41 mAh/g at 0.1 A/g, and a capacity retention of 83.1% after 270 charge-discharge cycles at 0.5 A/g. In addition, the zinc storage mechanism of the electrode was a mono-phase reaction from Mn^{2+} to Mn^{3+} , which was analyzed by ex-situ XRD and photoelectron spectroscopy at different potential states.

Key words: aqueous zinc ion battery; MnCO_3 ; nanosheet array

(责任编辑: 吴晓亭 李晓峰)