

Preparation of MgMn_2O_4 cathode material for aqueous magnesium ion batteries

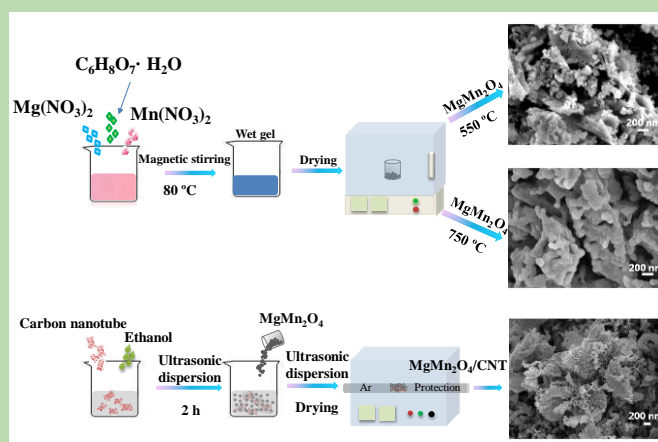
Wanquan LI¹, Doudou ZHANG¹, Shuqing DENG¹, Mengting YUAN¹, Yunlan CHANG¹,
Bing QIAN¹, Yaxin SUN^{1,2*}

1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract: Rechargeable magnesium ion batteries (MIB) as next-generation secondary battery systems have attracted increasing attention due to the high theoretical volumetric capacities, low cost and safety of Mg metal anodes. One of the key challenges in MIB is to develop cathode materials with higher specific capacity. Tetragonal spinel structure MgMn_2O_4 can be as MIB cathode material in aqueous electrolyte environments. However, the strong polarization and low kinetics diffusion of Mg^{2+} ion results a sluggish Mg migration in MgMn_2O_4 . Herein, nanostructured MgMn_2O_4 samples were prepared via a simple sol-gel route followed by annealing using magnesium nitrate, manganese nitrate and citric acid as raw materials. The crystal structures and the morphologies of the products were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). Electrochemical measurements of the products were carried out in a three-electrode breaker cell. The results showed that the samples annealed at 550 °C (MMO550) exhibited the maximum discharge specific capacity of 54.0 mAh/g at a current density of 40 mA/g, which was almost twice that of 750 °C samples (MMO750). The average grain size of MMO550 was about 30 nm analyzed by XRD and TEM, respectively. The MMO550 samples comprise microaggregated with channels and pores on the surface observed by FESEM, which were favorable for the effective contact between the electrolyte and particles. Further, nanocomposites of MgMn_2O_4 and carbon nanotube (MMO/CNT) obtained by annealing MMO550 with adding 5wt% CNT at a temperature of 400 °C for 2 h, exhibited the first discharge specific capacity of 118.0 mAh/g and capacity retention of 75% after 30 cycles. The Coulombic efficiency of MMO/CNT was very stable and above 95%. This outcome could be attributed to the improvement of conductivity provided by CNTs. FESEM and TEM results confirmed that CNTs can be acted as conductive grid connecting the MgMn_2O_4 particles effectively.

Key words: MgMn_2O_4 ; $\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$; sol-gel method



收稿: 2020-07-08, 修回: 2020-10-26, 网络发表: 2020-12-09; Received: 2020-07-08, Revised: 2020-10-26, Published online: 2020-12-09
基金项目: 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室开放课题(编号: 201708); 安徽工业大学大学生创新创业训练计划项目(编号: S201910360185)
作者简介: 李万全(1994-), 男, 安徽省马鞍山市人, 硕士研究生, 材料科学与工程, E-mail: 1164364748@qq.com; 孙雅馨, 通讯联系人, E-mail: syaxin@ahut.edu.cn.

引用格式: 李万全, 张豆豆, 邓书晴, 等. 水系镁离子电池正极材料 MgMn_2O_4 的制备. 过程工程学报, 2021, 21(9): 1091-1098.
Li W Q, Zhang D D, Deng S Q, et al. Preparation of MgMn_2O_4 cathode material for aqueous magnesium ion batteries (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(9): 1091-1098, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220218.

水系镁离子电池正极材料 MgMn_2O_4 的制备

李万全¹, 张豆豆¹, 邓书晴¹, 袁梦婷¹, 苒云兰¹, 钱兵¹, 孙雅馨^{1,2*}

1. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备得到了主相为四方结构的 MgMn_2O_4 。研究了煅烧温度对产物的相演化和表面形貌的影响, 比较了电化学循环稳定性。结果表明, 550℃ 烧结得到了表面呈现多孔通道和孔洞的 MgMn_2O_4 (MMO550), 在 40 mA/g 电流密度下, 最大放电比容量为 54.0 mAh/g; 与碳纳米管于 400℃ 复合 2 h 后, CNT 形成的导电网格有效地将 MgMn_2O_4 颗粒连接起来, 得到 MMO/CNT 样品的首次放电比容量可达 118.0 mAh/g, 是未复合 MMO550 最大放电比容量的 2.2 倍, 循环 30 周后容量保持在 88.1 mAh/g。

关键词: MgMn_2O_4 ; $\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)09-1091-08

1 前言

与锂相比, 镁资源天然储量大、空气稳定性好、熔点高、更安全, 尤其 Mg 作负极时具有更高的理论体积容量 (3833 mAh/cm³), Mg/Mg²⁺ 电对的氧化还原电势高等优势使得镁离子二次电池受到了国内外广泛关注^[1-3]。然而, 镁离子电池的应用面临着很多挑战, 如缺少合适的电解液和工作电压高的正极材料^[4]。基于以无机镁盐的水溶液作为电解液的电池体系具有成本低廉, 安全性好, 离子电导率高等优势, 使其在大规模储能电池中有重要的应用前景^[5-7]。在镁离子正极材料中, Mg²⁺ 极化作用强, 扩散能垒高, 使 Mg²⁺ 在正极材料中的扩散严重受阻, 容量衰减非常快, 制约了镁离子电池的实用化发展。目前报道的可嵌入 Mg 的正极材料主要有过渡金属氧化物如 MnO_2 ^[6,7], V_2O_5 ^[8,9]; 金属硫化物如 Mo_6S_8 ^[1,10], MoS_2 ^[11,12], TiS_2 ^[13,14], VS_4 ^[15,16]; 硒化物 WSe_2 ^[17], TiSe_2 ^[18], NbSe_2 ^[19]; 硅酸盐 MgCoSiO_4 ^[20,21], MgMnSiO_4 ^[21], MgFeSiO_4 ^[22] 等。四方尖晶石结构的 MgMn_2O_4 也是重要的正极材料之一, 实验和理论均证实 Mg²⁺ 在 MgMn_2O_4 内可实现电化学脱嵌^[23-25]。 MgMn_2O_4 具有较高的理论容量, 为 270 mAh/g, 约是 LiMn_2O_4 理论容量的 1.8 倍。目前已报道的 MgMn_2O_4 的首次放电比容量值比较分散, 且循环后放电比容量易出现急速衰减。如 Ishii 等^[26] 在 100℃, 电流密度为 26 mA/g 测得的首次放电比容量为 150 mAh/g, 但其放电比容量经过 20 圈循环后锐减到仅 5 mAh/g。Zainol 等^[27] 获得的首次放电比容量高达 225 mAh/g, 但循环 2 圈后就已快速衰减到 50 mAh/g。由此, 学者们尝试采用化学掺杂如 Ti^[27], Sr^[28], Ni/Co^[29] 替

代部分 Mn, 以期抑制 Jahn-Teller 效应和 Mn 在电解液中的溶解, 从而改善 MgMn_2O_4 的电化学循环性能。然而, 初始放电比容量和循环性能均未获得明显改善和提高。为提高 MgMn_2O_4 正极片的导电性, 学者们试图制作工作电极片时将导电剂的占比提高, 如将作为导电剂的乙炔黑占比提高到 30wt%^[26]; 将活性物质与 5wt% 碳纳米管和 15wt% 的导电炭黑 (Super-P) 混合制作电极片^[29]。

本研究采用简单的溶胶-凝胶制备方法, 以成本低廉的硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硝酸锰 [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$] (50wt% 水溶液) 和柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作为原料, 制备得到了晶粒尺寸为纳米级的 MgMn_2O_4 , 并在此基础上与碳纳米管复合, 以提高体系的导电性, 电化学循环性能也得到有效改善和提高。

2 实验

2.1 材料与试剂

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50wt% 水溶液) 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为国药集团化学试剂有限公司分析纯试剂, 多壁碳纳米管 (南京先丰纳米材料科技有限公司), 金属钛片 (分析纯, 深圳腾新钛业有限公司试剂), 导电剂乙炔黑 (电池级, 国药集团), 黏结剂聚偏氟乙烯 (PVDF, 上海东氟化工科技有限公司), N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 合肥天健化工有限公司), 去离子水为自制。

2.2 实验设备与分析仪器

DF-101S 型恒温磁力搅拌器 (上海梅颖浦仪器制造有限公司), 101 型电热鼓风干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司), OTX1200X 管式炉 (合肥科晶材料技术有限

公司), SX-4-10A 型箱式电阻炉(上海雷韵试验仪器制造有限公司), 循环水式真空泵(苏州江东精密仪器有限公司), KQ100E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), STA 449F3 同步热分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司), X'pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 Philips 公司), S-4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本 Hitachi 公司), JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社), ASAP2460 全自动比表面与孔隙度分析仪(BET, BJH, 美国麦克仪器公司), CT2001A 蓝电电池测试系统(武汉蓝电电子有限公司), CHI660 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 溶胶-凝胶合成 MgMn_2O_4

合成步骤如下: (1) 按金属 Mg 离子和 Mn 离子的摩尔比为 1:2 称取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50 wt% 水溶液) 作为原料, 以柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作为螯合剂, 将

它们充分溶解到无水乙醇中; (2) 将上述溶液在磁力搅拌器上于 80°C 下进行充分搅拌, 直至形成凝胶; (3) 将凝胶在 80°C 下干燥 6 h 后进行充分研磨, 获得前驱物; (4) 将前驱物在马弗炉中于 $550\sim 750^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h, 经过研磨后即可得到目标产物 MgMn_2O_4 。本工作中将前驱物在 550°C 和 750°C 煅烧的样品分别记为 MMO550 和 MMO750。

2.3.2 碳纳米管复合 MgMn_2O_4

合成步骤如下: (1) 按碳纳米管(CNT)和 MgMn_2O_4 的重量百分比为 3:97 和 5:95 分别称取复合样品; (2) 将 CNT 先于无水乙醇中进行超声分散 2 h; (3) 再将 MgMn_2O_4 加入到上述超声溶液中, 继续超声分散 2 h; (4) 将超声分散后的样品于 80°C 下干燥 12 h; (5) 将干燥后的粉末进行充分研磨, 置于管式炉中, 在流动 Ar 保护下于 400°C 煅烧 2 h, 得到复合样品, 分别记为 MMO/CNT-3 和 MMO/CNT-5。

实验流程如图 1 所示。

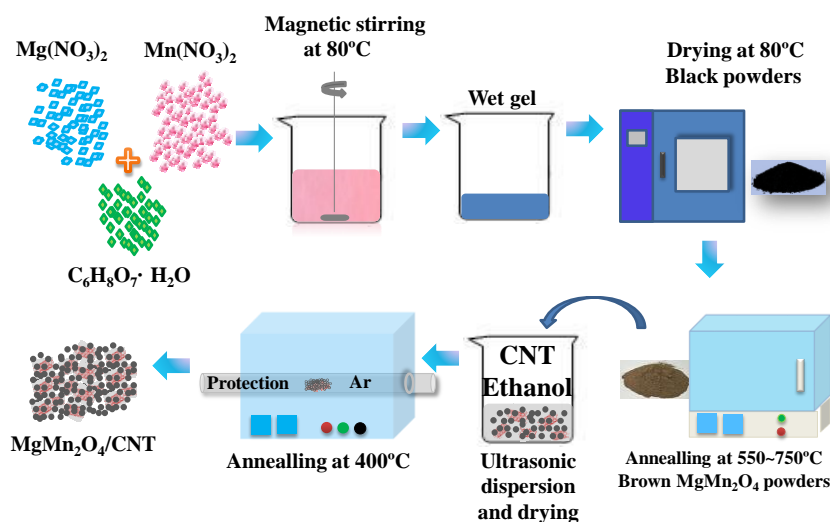


图1 实验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

2.3.3 样品的测试和表征

对溶胶-凝胶合成并干燥后的前驱体进行热重/差示扫描同步热分析(TG/DSC), 测试的温度范围为室温~ 900°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气。

采用 XRD, FESEM, TEM 和 BET 方法对产物进行物相鉴定和微观结构表征。

2.3.4 充放电测试

正极电极片的制作: 选用尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 Ti 片作为集流体。将质量比为 80:10:10 的 MgMn_2O_4 活性材料、乙炔黑和 PVDF 混合充分后, 加入适量的 NMP 溶液,

进行磁力搅拌 48 h 后均匀涂覆在 Ti 集流体上, 于 80°C 真空干燥 24 h。

充放电测试: 将电极片, 参比电极(Ag/AgCl) 和对电极(Pt 片电极) 放入 3 mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液组装成三电极测试体系。充放电在蓝电(LAND) 电池测试系统上进行。恒流充放电电流密度为 40 mA/g , 充放电截止电压为 $0\sim 1.3\text{ V}$ 。

循环伏安测试: 电极的循环伏安(CV) 特性曲线在 CHI660 型电化学工作站(上海辰华) 上进行测试。扫描速度 0.5 mV/s , 扫描电压区间为 $0\sim 1.4\text{ V}$ 。

3 结果与讨论

3.1 溶胶-凝胶合成 MgMn_2O_4

3.1.1 溶胶-凝胶合成 MgMn_2O_4 的 TG/DSC 分析

图2为溶胶-凝胶法得到的前驱物的TG和DSC曲线。从TG曲线上可以看出,在室温~370℃区间前驱物连续失重。尤其在200~370℃区间,失重高达60%,对应DSC曲线在300℃附近有明显的放热反应峰。此阶段失重主要发生了 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的分解,有气体放出。其中, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解为以气体形式放出的 CO_2 和 H_2O ; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 分解为 MnO_2 和以气体形式放出的 NO_2 ; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 分解为 MgO 和以气体形式放出的 NO_2 和 O_2 。分解后得到的 MnO_2 和 MgO 随即发生反应生成 MgMn_2O_4 。在约400℃以后,样品质量无明显变化,也无明显热效应。

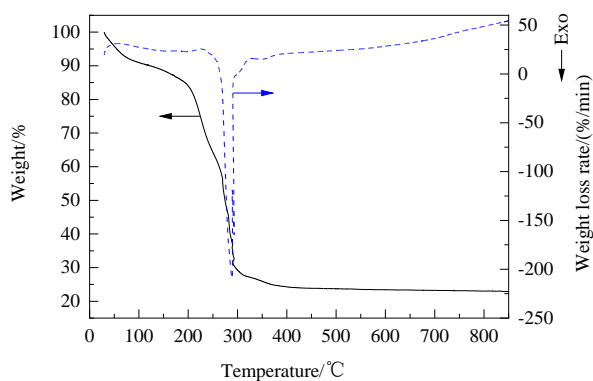


图2 前驱物的TG/DSC曲线

Fig.2 TG/DSC curves for the precursor

3.1.2 溶胶-凝胶合成 MgMn_2O_4 的物相分析

图3为前驱体在不同煅烧温度下所得产物的XRD谱。由图可以看出,产物的主相均可标定为空间群 $I41/amd$, 四方尖晶石相的 MgMn_2O_4 (PDF#23-0392)。不同之处有两点,一是MMO550的XRD谱中, MgMn_2O_4 相各衍射峰的峰型较宽;随煅烧温度升高到750℃,衍射峰峰型逐渐锐化。根据谢乐公式,即 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$, D 为样品的平均晶粒尺寸, λ 为X射线波长0.154056 nm, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射峰的布拉格角,可以得到样品的平均晶粒尺寸分别为30 nm (MMO550) 和90 nm (MMO750)。另一个是MMO750样品中有明显的杂质相 Mg_2MnO_4 出现,这与文献[30]报道 Mg_2MnO_4 在600℃以上生成相一致。

3.1.3 溶胶-凝胶合成 MgMn_2O_4 的电化学性能测试

图4(a)为 MgMn_2O_4 正极材料的CV曲线。与MMO750相比,MMO550具有更好的储能能力。

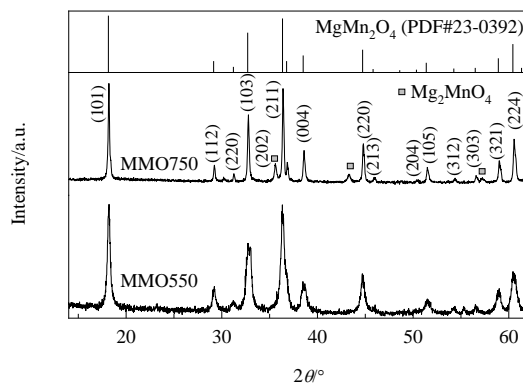


图3 MMO550和MMO750样品的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of MMO550 and MMO750 samples

MMO550的氧化峰和还原峰位分别位于约0.76和0.10 V处,对应Mg离子在 MgMn_2O_4 结构中的嵌入和脱出反应。表明 MgMn_2O_4 在该水体系系中可以实现Mg的脱嵌,与文献[23-25]报道一致。图4(b)和4(c)为MMO550和MMO750的充放电性能曲线。由图可知,首圈充放电有明显极化现象,这可能是因为电极材料比表面积小,首圈充放电过程中电极材料与电解液还没有充分浸润,导致内阻大而产生的极化。MMO550样品在电流密度为40 mA/g的条件下具有更高的初始放电比容量为35.7 mAh/g,最大的放电比容量为循环8周的54.0 mAh/g,之后随循环次数增加放电比容量减小。比较发现,MMO750样品的初始放电比容量较MMO550低,最大放电比容量为循环4周的27.5 mAh/g,仅为MMO550样品的放电比容量的一半。

3.2 MMO/CNT的制备及循环性能

3.2.1 MMO/CNT的物相分析和结构表征

图5(a)为MMO/CNT-5样品的XRD图谱,该复合产物是MMO550样品与CNT经充分超声混合后于Ar气保护下经400℃烧结2 h得到。对比发现,复合后产物中只观察到了四方尖晶石相的 MgMn_2O_4 ,表明CNTs的添加未影响 MgMn_2O_4 的晶体结构。图谱中并未观察到CNT的衍射峰,可能与其含量较少有关,该现象在其他CNT复合体系中也存在^[31]。复合产物中 MgMn_2O_4 的平均晶粒尺寸为90 nm,较复合前的MMO500明显增大,这是因为复合样品再次经400℃处理后,促进了 MgMn_2O_4 的晶体生长,使其晶粒进一步长大。

图5(b)为CNT和CNT复合后 MgMn_2O_4 样品的拉曼光谱。纯CNT的拉曼曲线显示有两个明显的特征拉曼峰,一个是在1571 cm^{-1} 附近的G峰,该峰是一阶拉曼散射过程中石墨层的特征峰,反映石墨中碳原子的有序程度;另一个是在1337 cm^{-1} 附近的D峰,该峰是二阶拉曼

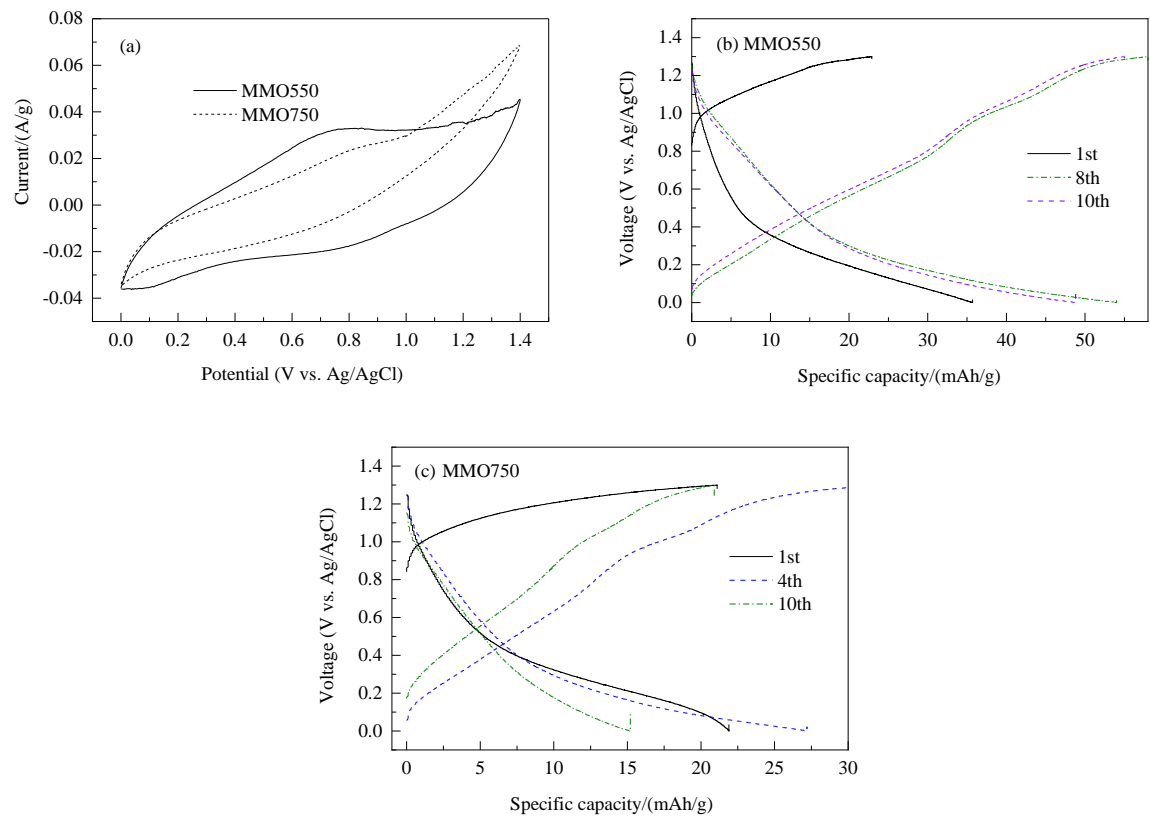


图4 MMO 电极的 CV 曲线(a)和充放电曲线(b), (c)
Fig.4 Cyclic voltammogram (a) and charge–discharge curves of MMO electrode (b), (c)

散射过程中石墨层的特征峰,反映了碳纳米管的缺陷和无序结构;两个拉曼峰的峰强比 I_D/I_G 约为 0.91,表明纳米管的石墨化程度高,具有良好的导电性。与纯 CNT 拉曼光谱相比,MMO/CNT-5 复合样品在 1584 和 1348 cm^{-1}

处分别有两个明显的特征拉曼峰, I_D/I_G 值与复合前相比几乎无变化,约为 0.92。表明复合后 CNT 的石墨化程度未受到影响, CNT 的加入有利于提高复合体系的导电性。

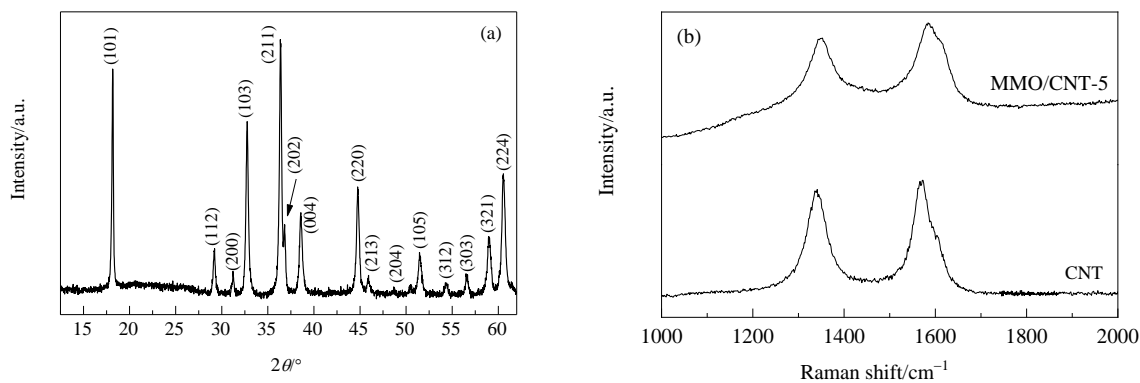


图5 MMO/CNT-5 复合样品的 XRD 图谱和拉曼光谱
Fig.5 XRD pattern and Raman spectroscopy of MMO/CNT-5 composite sample

3.2.2 MMO/CNT 的电化学性能

图 6(a)为 MMO/CNT-5 样品的 CV 曲线,为方便比较,将 MMO550 的 CV 曲线也放置于该图中。与未复合

的 MMO550 比较发现,复合后样品的储能性能进一步得到提高。复合样品的氧化峰和还原峰较明显,分别位于 0.66 和 0.11 V。复合样品的氧化还原峰位的间距差值

小,表明其具有更好的可逆脱嵌行为。图6(b)和6(c)给出复合样品的循环寿命图和MMO/CNT-5的充放电曲线。由图可以看出,MMO/CNT-3和MMO/CNT-5的首次放电比容量分别为78和118.0 mAh/g。与MMO550

最大放电比容量相比,MMO/CNT-5的首次放电比容量是其2.2倍,在循环5周后,容量衰减到99.7 mAh/g,循环30周后,放电比容量衰减到88.1 mAh/g,容量保持率约为75%,库伦效率保持在95%以上。

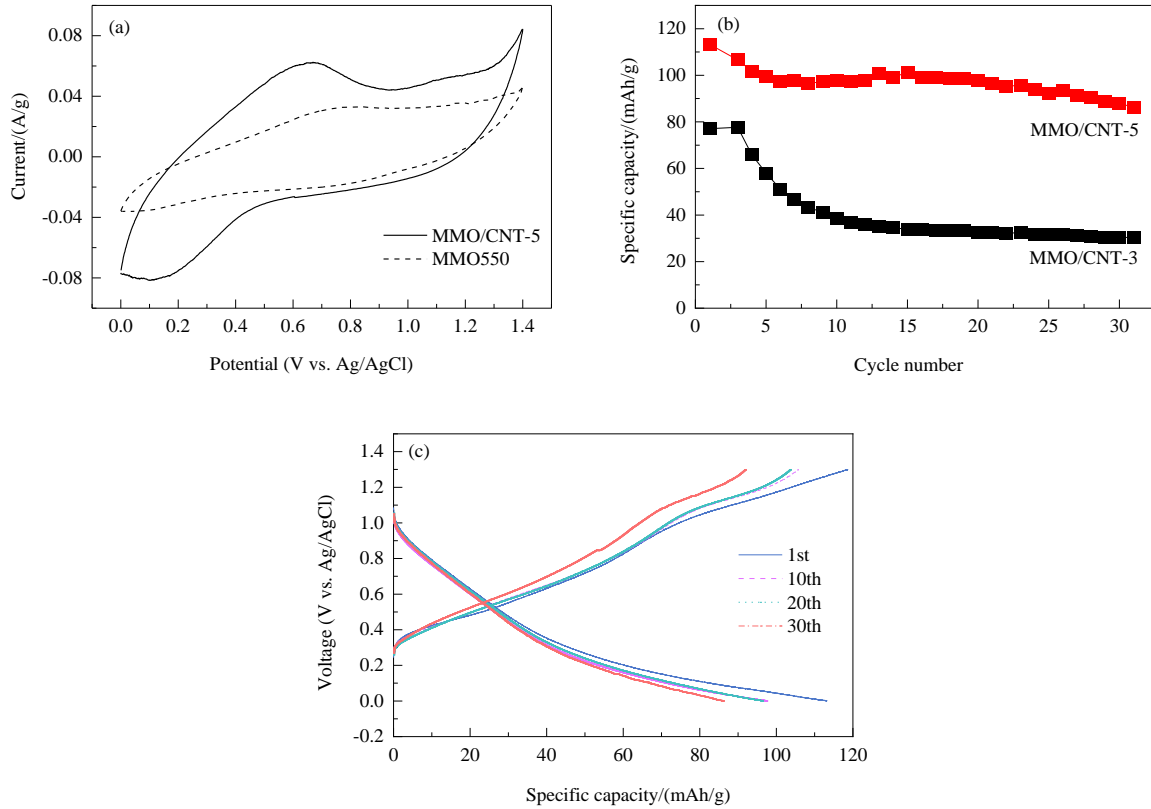


图6 MMO/CNT-5的CV曲线(a)、MMO/CNT循环寿命图(b)及MMO/CNT-5充放电曲线(c)

Fig.6 Cyclic voltammogram of MMO/CNT-5 (a), cycle performance of MMO/CNT (b) and galvanostatic charge-discharge curves of MMO/CNT-5 (c)

3.3 MgMn_2O_4 和MMO/CNT的微观形貌结构比较分析

图7为样品的TEM和HRTEM图。图7(a)和7(b)为MMO550样品的TEM和HRTEM图。由图可知,MMO550中 MgMn_2O_4 颗粒的尺寸约为10~30 nm,与前述的XRD结果基本一致。HRTEM像的晶面间距 $d=0.49$ nm,对应 MgMn_2O_4 的(101)晶面。图7(c)和7(d)为MMO/CNT-5样品的TEM和HRTEM图。由图可知,复合产物的晶粒较复合前有长大,CNT与 MgMn_2O_4 颗粒交错在一起,有效地将 MgMn_2O_4 颗粒连接起来,建立导电网络。

图8(a)~8(d)分别为MMO550, MMO750, MMO/CNT-3和MMO/CNT-5样品的FESEM像。由图8(a)可以看出,MMO550样品颗粒分散性差,局部团聚严重,甚至形成较大的块状结构,同时可明显地观察到样品中存有孔通道及块体结构中的小孔洞,这些孔道是硝酸盐和

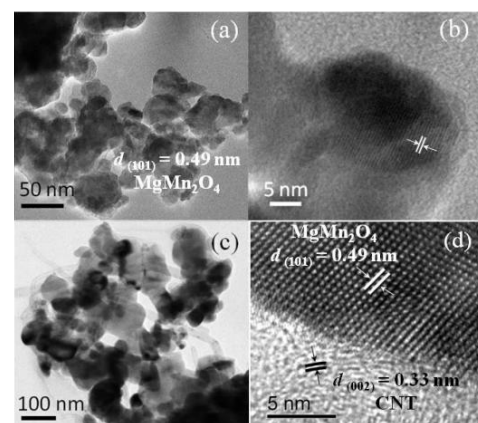


图7 MMO550和MMO/CNT-5的TEM及HRTEM图
Fig.7 TEM and HRTEM images of MMO550 and MMO/CNT-5

柠檬酸分解释放气体后形成的,有利于电解液与 MgMn_2O_4 颗粒间的有效接触,具有相对较高的放电比容

量。图8(e)为MMO550样品的 N_2 吸附-脱附等温线和BJH孔径分布图(内插图)。比照IUPAC分类^[32],样品的吸附等温线可归类为IV型,具有H3型滞后环,这些特征表明MMO550样品为介孔结构,最大的介孔尺寸分布在30~40 nm之间。测试得到MMO550样品的比表面积为 $11.76 \text{ m}^2/\text{g}$ 。烧结温度升至 750°C ,如图8(b)所示,形貌为具有多面体规则外形的纳米颗粒的聚集体、粒径增大,结晶性好,与XRD谱结果一致,但无明显的孔型结构,比表面积仅为 $1.68 \text{ m}^2/\text{g}$,导致其放电比容量较低。

由图8(c)和8(d)可以看出,CNTs较均匀的分布在 MgMn_2O_4 颗粒中,有效地将 MgMn_2O_4 颗粒连接起来,增强了样品的导电性。图8(f)也给出MMO/CNT-5的 N_2 吸附-脱附等温线和BJH孔径分布图(内插图)。复合样品也为介孔结构,最大的介孔尺寸分布在30~40 nm之间。与MMO550相比,复合样品MMO/CNT-3和MMO/CNT-5的比表面积得到较大提高,分别为 19.18 和 $21.77 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 MgMn_2O_4 与CNT复合提高了样品的导电性和比表面积,使其放电比容量得到有效改善和提高。

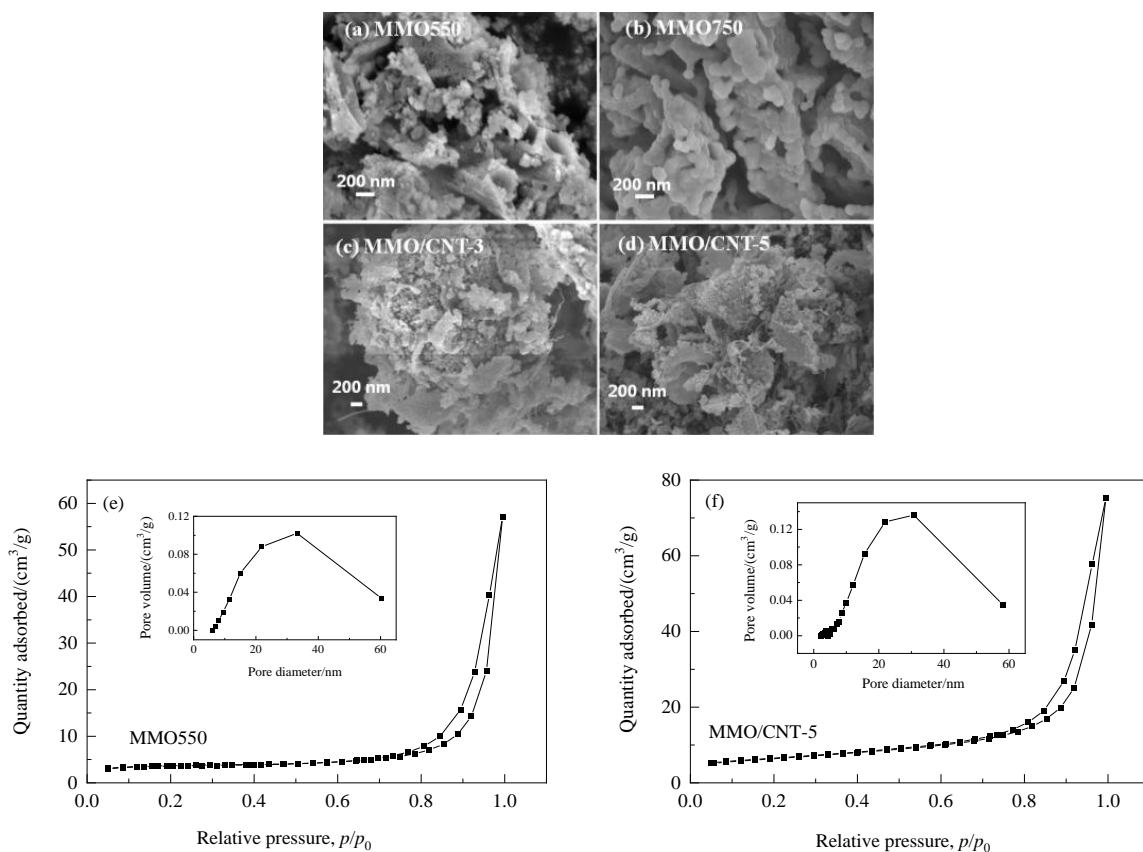


图8 MMO和MMO/CNT的FESEM图(a)~(d)、 N_2 吸附-脱附等温线(e)~(f)及其BJH孔径分布(内插图)

Fig.8 FESEM images (a)~(d), N_2 adsorption-desorption isotherms (e)~(f) and BJH pore diameter distribution (inset) of MMO and MMO/CNT

4 结论

采用简单的溶胶-凝胶制备方法,以成本低廉的硝酸镁\硝酸锰和柠檬酸作为原料,研究了煅烧温度对 MgMn_2O_4 相演化行为和表面形貌的影响,并在此基础上与碳纳米管进行有效复合,得到如下结论:

(1) 溶胶-凝胶法获得的前驱物经 550°C 煅烧后,得到单相性好的 MgMn_2O_4 粉末,其表面存有孔通道及块体结构中的小孔洞有利于 MgMn_2O_4 与电解液的有效接

触,使其电化学循环性能优于 750°C 煅烧得到的几乎无孔型结构的 MgMn_2O_4 。

(2) 将 550°C 煅烧得到的 MgMn_2O_4 与CNT在流动氩气保护下于 400°C 复合2 h后,CNT成为 MgMn_2O_4 颗粒间的导电网格,有效地将其连接起来,增强了样品的导电性,使其放电比容量得到有效改善和提高。MMO/CNT-5首次放电比容量达到 118.0 mAh/g ,较复合前提高了2.2倍,循环30周,仍保持在 88.1 mAh/g ,库伦效率在95%以上。

参考文献

- [1] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries [J]. *Nature*, 2000, 407: 724–727.
- [2] Yoo H D, Shterenberg I, Gofer Y, et al. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 2265–2279.
- [3] Lei X, Zheng Y, Zhang F, et al. Highly stable magnesium-ion-based dual-ion batteries based on insoluble small-molecule organic anode material [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 34–41.
- [4] John M, Claudiu B B, Thomas G. Fervent hype behind magnesium batteries: an open call to synthetic chemists–electrolytes and cathodes needed [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 12064–12084.
- [5] Cabello M, Alcántara, Nacimiento F, et al. Electrochemical and chemical insertion/deinsertion of magnesium in spinel-type MgMn_2O_4 and $\lambda\text{-MnO}_2$ for both aqueous and non-aqueous magnesium-ion batteries [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17: 8728–8735.
- [6] Sun X, Duffort V, Mehdi B L, et al. Investigation of the mechanism of Mg insertion in birnessite in nonaqueous and aqueous rechargeable Mg-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 534–542.
- [7] Zhang H, Cao D, Bai X. High rate performance of aqueous magnesium-ion batteries based on the $\delta\text{-MnO}_2$ @carbon molecular sieves composite as the cathode and nanowire VO_2 as the anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 444, 227299.
- [8] Lee S H, DiLeo R A, Marschilok A C, et al. Sol gel based synthesis and electrochemistry of magnesium vanadium oxide: a promising cathode materials for secondary magnesium ion batteries [J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, 3: A87–A90.
- [9] Cheng Y W, Shao Y Y, Raju V, et al. Molecular storage of Mg ions with vanadium oxide nanoclusters [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 3446–3453.
- [10] Muthuraj D, Mitra S. Reversible Mg insertion into chevrel phase Mo_6S_8 cathode: preparation, electrochemistry and X-ray photoelectron spectroscopy study [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 101: 167–174.
- [11] Liang Y L, Yoo H D, Li Y F, et al. Interlayer-expanded molybdenum disulfide nanocomposites for electrochemical magnesium storage [J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 2194–2202.
- [12] Tan Y H, Zhou F, Huang Z H, et al. MoS_2 nanosheets decorated carbon nanofibers composites enabled high performance cathode materials for Mg batteries [J]. *ChemElectroChem*, 2017, 5: 996–1001.
- [13] Yoo H D, Liang Y L, Dong H, et al. Fast kinetics of magnesium monochloride cations in interlayer-expanded titanium disulfide for magnesium rechargeable batteries [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 339–348.
- [14] Sun X Q, Bonnick P, Nazar L F. Layered TiS_2 positive electrode for Mg batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1: 297–301.
- [15] Wang Y R, Liu Z T, Wang C X, et al. Highly branched VS_4 nanodendrites with 1D atomic-chain structure as a promising cathode material for long-cycling magnesium batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1802563.
- [16] Li Z J, Ding S Q, Yin J F, et al. Morphology-dependent electrochemical performance of VS_4 for rechargeable magnesium battery and its magnesiation/demagnesiation mechanism [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227815.
- [17] Liu B, Luo T, Mu G Y. Rechargeable Mg-ion batteries based on WSe_2 nanowire cathodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 8051–8058.
- [18] Gu Y P, Katsura Y, Yoshino T, et al. Rechargeable magnesium-ion battery based on a TiSe_2 -cathode with d-p orbital hybridized electronic structure [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12486.
- [19] Peng C, Lyu H Y, Wu L, et al. Lithium- and magnesium-storage mechanisms of novel hexagonal NbSe_2 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 36988–36995.
- [20] Zheng Y P, Nuli Y N, Chen Q, et al. Magnesium cobalt silicate materials for reversible magnesium ion storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 66: 75–81.
- [21] Truong Q D, Devaraju M K, Honma I. Nanocrystalline MgMnSiO_4 and MgCoSiO_4 particles for rechargeable Mg-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 361: 195–202.
- [22] Heath J, Chen H, Islam M S. MgFeSiO_4 as a potential cathode material for magnesium batteries: ion diffusion rates and voltage trends [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 13161–13167.
- [23] Kim C, Phillips P J, Key B, et al. Direct observation of reversible magnesium ion intercalation into a spinel oxide host [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 3377–3384.
- [24] Hatakeyama T, Okamoto N L, Shimokawa K, et al. Electrochemical phase transformation accompanied with Mg extraction and insertion in a spinel MgMn_2O_4 cathode material [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21: 23749–23757.
- [25] Liu M, Rong Z, Malik R, et al. Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8: 964–974.
- [26] Ishii K, Doi S, Ise R, et al. Structured spinel oxide positive electrodes of magnesium rechargeable batteries: high rate performance and high cyclability by interconnected bimodal pores and vanadium oxide coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816: 152556.
- [27] Zainol N H, Hambali D, Osman Z, et al. Synthesis and characterization of Ti-doped MgMn_2O_4 cathode material for magnesium ion batteries [J]. *Ionics*, 2019, 25: 133–139.
- [28] 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: 3947–3958.
- [29] Banu A, Sakunthala A, Thamilselvan M, et al. Preparation, characterization and comparative electrochemical studies of $\text{MgM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5$; $M=\text{Ni/Co}$) [J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 13072–13085.
- [30] Garg N, Menaka, Ramanujachary K V, et al. Nanostructured dimagnesium manganese oxide (spinel): control of size, shape and their magnetic and electro catalytic properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 392–397.
- [31] Asif M, Rashad M, Ali Z, et al. Ni-doped MnO_2/CNT nanoarchitectures as a cathode material for ultra-long life magnesium/lithium hybrid ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2018, 10: 108–117.
- [32] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1982, 54: 2201–2218.