



锂离子电池负极材料 ZnSnO_3/C 复合物的制备与性能

岳红伟 邢若冰 耿壮壮 铁伟伟 朱聪旭 谢文合 陈淑君

Synthesis and performance of ZnSnO_3/C composites as anode for lithium-ion battery

YUE Hongwei, XING Ruobing, GENG Zhuangzhuang, TIE Weiwei, ZHU Congxu, XIE Wenhe, CHEN Shujun

引用本文:

岳红伟, 邢若冰, 耿壮壮, 铁伟伟, 朱聪旭, 谢文合, 陈淑君. 锂离子电池负极材料 ZnSnO_3/C 复合物的制备与性能[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(1): 81–88. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2022.12.16.001

YUE Hongwei, XING Ruobing, GENG Zhuangzhuang, TIE Weiwei, ZHU Congxu, XIE Wenhe, CHEN Shujun. Synthesis and performance of ZnSnO_3/C composites as anode for lithium-ion battery[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(1): 81–88. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2022.12.16.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.12.16.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High-performance anode materials based on anthracite for lithium-ion battery applications

工程科学学报. 2020, 42(7): 884 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.11.005>

高性能锂离子电池负极材料—氧化锰/石墨烯复合材料的合成

Synthesis of $\text{MnO}/\text{reduced graphene oxide}$ composites as high performance anode materials for Li-ion batteries

工程科学学报. 2017, 39(3): 407 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.03.013>

具有微米纤维碳的硅/石墨/碳复合材料的制备及在锂离子电池中的应用

Preparation of silicon/graphite/carbon composites with fiber carbon and their application in lithium-ion batteries

工程科学学报. 2019, 41(10): 1307 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.06.08.001>

3D打印锂离子电池正极的制备及性能

Preparation and performance of 3D-printed positive electrode for lithium-ion battery

工程科学学报. 2020, 42(3): 358 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.09.006>

基于融合模型的锂离子电池荷电状态在线估计

Online estimation of the state of charge of a lithium-ion battery based on the fusion model

工程科学学报. 2020, 42(9): 1200 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.09.20.001>

基于鲁棒 H_∞ 滤波的锂离子电池SOC估计

Lithium-ion battery state of charge estimation based on a robust H_∞ filter

工程科学学报. 2021, 43(5): 693 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.21.002>

锂离子电池负极材料 ZnSnO_3/C 复合物的制备与性能

岳红伟¹⁾, 邢若冰¹⁾, 耿壮壮¹⁾, 铁伟伟¹⁾, 朱聪旭¹⁾, 谢文合²⁾, 陈淑君¹⁾✉

1) 许昌学院化工与材料学院, 许昌 461000 2) 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000

✉通信作者, E-mail: chenshj16@163.com

摘要 锡基双金属氧化物作为锂离子电池负极材料因具有高的理论比容量、嵌脱锂电位适中、储量丰富、价格低廉、安全性高以及环保等优点, 已经受到了广泛的关注. 本研究采用一步原位水热法制备了碳包覆的 ZnSnO_3 复合材料 (ZnSnO_3/C). 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线光电子能谱分析和恒流充放电测试等一系列表征测试方法对材料的微观形貌、物相组成、结构和电化学性能进行分析. 电化学测试结果表明: 当作为锂离子电池负极材料时, ZnSnO_3/C 复合电极的储锂性能优于纯 ZnSnO_3 电极. 在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, ZnSnO_3/C 复合电极经 200 次循环后可逆容量可达 $1274.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 即使在大电流 $5000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下经 500 次循环仍然提供 $663.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 同时也表现出卓越的倍率性能. 优异的储量性能归因于 ZnSnO_3/C 复合材料中具有高电导率的 C 不仅提高了整个电极的导电性, 有利于电子的传输, 而且增大了电解液与活性材料之间的接触面积, 缩短了锂离子的扩散距离; 同时碳包覆层可有效缓冲 ZnSnO_3 在嵌脱锂过程中由于体积变化产生的应力, 也能在一定程度上抑制 ZnSnO_3 在循环过程中的团聚.

关键词 锡酸锌; 碳; 复合材料; 负极; 锂离子电池

分类号 TQ174; TQ152

Synthesis and performance of ZnSnO_3/C composites as anode for lithium-ion battery

YUE Hongwei¹⁾, XING Ruobing¹⁾, GENG Zhuangzhuang¹⁾, TIE Weiwei¹⁾, ZHU Congxu¹⁾, XIE Wenhe²⁾, CHEN Shujun¹⁾✉

1) College of Chemical and Materials Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China

2) College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China

✉Corresponding author, E-mail: chenshj16@163.com

ABSTRACT Being one of the ternary metal oxides, different zinc stannate (ZnSnO_3) nanostructures, including nanoparticles, nanowires, nanocubes, and nanosheets, have been synthesized and investigated for various applications, such as catalysts, phonics, sensors, piezoelectric, pyroelectric, and lithium-ion batteries (LIBs). The ZnSnO_3 has received immense attention as potential anode materials for LIBs due to their high theoretical specific capacity, moderate intercalation and delithiation potential, abundant reserves, low cost, high safety, and environmental protection. In this study, a carbon-coated ZnSnO_3 composite (ZnSnO_3/C) was prepared using a one-step *in situ* hydrothermal method with glucose as a carbon source. The microscopic morphology of the as-prepared materials was observed using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. X-ray diffraction, Raman spectra, and X-ray photoelectron spectroscopy were used to analyze the phase composition and structure of the composite. The electrochemical properties were investigated through constant charge–discharge tests, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. When used as anode materials of LIBs, the prepared ZnSnO_3/C composite electrode exhibited excellent lithium storage performance with an improved cycling performance and high capacities. A specific capacity value of $1274.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ for ZnSnO_3/C composite is much higher than that of pure ZnSnO_3 electrode ($491 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) after 200 cycles at a current density of $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. The ZnSnO_3/C electrode

收稿日期: 2022–12–16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11804289); 河南省科技厅项目 (232102230017); 河南省教育厅项目 (22B430028); 许昌学院科研项目 (2022ZD006); 河南省大学生创新创业训练项目 (202210180045)

retained a discharge capacity of $663.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ even after 500 cycles at a high current density of $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, exhibiting excellent rate capability. Such remarkable electrochemical properties of the ZnSnO_3/C composite are preferable to those of complex and costly ZnSnO_3 -based composites reported previously. The superior lithium storage performance of the ZnSnO_3/C composite is attributed to the synergistic effect between the carbon coating on the surface and ZnSnO_3 nanoparticles. Moreover, the composite exhibits the following attributes: (1) High conductivity of the carbon in the ZnSnO_3/C composite can considerably enhance the conductivity of the electrode for facilitating electron transmissions. (2) The structure of nanoparticles can reduce the diffusion distance of Li^+ and provide a large electrode-electrolyte contact area for high Li^+ flux across the interface, leading to a high reversible specific capacity. (3) The ZnSnO_3 nanoparticles and flexible carbon layer can generate a double buffering structure to retard the huge volume expansion of active materials during repeated charge-discharge cycles. (4) More importantly, the carbon coating layer can avoid side reactions by preventing direct contact between the ZnSnO_3 hollow cubes and electrolytes and inhibiting the agglomeration of ZnSnO_3 during the cycling process. Thus, this research may provide a new avenue for synthesizing bimetal oxide with a core-shell structure for high-performance energy storage materials, considering the simple principles involved in its preparation.

KEY WORDS ZnSnO_3 ; carbon; composites; anode; lithium-ion battery

当前社会不断增长的能源存储市场,如 3C 产品、电动/混合动力汽车和智能电网系统等,需要开发具有快速充放电率、长寿命、高功率和能量密度的锂离子电池^[1-3]. 锂离子电池的电学化学性质主要取决于电极材料,而目前商业石墨负极的低容量($372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$),限制了锂离子电池的进一步大规模应用^[4-8]. 因此,设计和探索合适的负极材料是满足日益增长的高性能锂离子电池需求的关键.

在各种电极替代材料中,金属氧化物(铁基、锡基、锰基等)由于具有可行的氧化态、丰富的储量和较高的理论比容量,作为锂离子电池潜在的负极材料引起了相当多的关注^[9-10]. 相比于单金属氧化物 SnO_2 和 ZnO ,双金属氧化物 ZnSnO_3 具有较高的电导率($2.5 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、高理论比容量($1317 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)和较低的工作电压^[11-12]. 更重要的是,在双金属氧化物中,结构稳定的 ZnO 可有效缓解 SnO_2 在储锂过程中的体积变化,从而减小 ZnSnO_3 材料的形变. 然而,纯 ZnSnO_3 仍存在电极材料粉化、团聚以及活性材料之间的电接触差等问题,严重影响其电化学性能^[13-14]. 解决上述问题的途径有设计和制造具有不同纳米尺度形态的 ZnSnO_3 (如纳米盒、纳米棒、纳米颗粒等),以及将 ZnSnO_3 与导电碳结合^[15-17]. 其中,最有效的途径之一就是与碳材料进行复合(包覆或骨架支撑等). Yu 等^[11] 在冰浴条件下,通过原位聚合 PPy 成功获得了核壳结构的 ZnSnO_3 @氮掺杂碳(ZSO@NC)纳米复合材料,由于碳包覆和独特的结构设计,ZSO@NC 电极在小电流 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下经 300 次循环,可逆容量为 $967 \text{ mA} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,同时在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环 1000 次后,容量仍保持在 $365 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. Wei 等^[18] 利用电纺丝技术制备了 ZnSnO_3/C 纳米

纤维,碳的存在不仅有利于缓冲材料的体积变化,也有利于促进电子和 Li^+ 快速运输,在电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下经过 100 次循环后,可逆比容量为 $586 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率接近 96%. Xia 等^[19] 采用水热和冷冻干燥相结合的方法将氧化石墨烯和 ZnSnO_3 组装成三维层状结构的复合材料(ZnSnO_3 -rGAs),基于三维层状结构和氧化石墨烯的优点, ZnSnO_3 -rGAs 复合电极表现出优异的储锂性能.

但上述电极材料的制备比较繁琐,为更好解决 ZnSnO_3 导电性问题以及其体积效应,本实验以葡萄糖为碳源,通过简单的一步水热法原位制备了碳包覆纳米 ZnSnO_3 的复合材料. 基于碳和 ZnSnO_3 纳米颗粒的协同作用,当作为锂离子电池负极材料时,相比于纯 ZnSnO_3 , ZnSnO_3/C 电极具有较高的可逆比容量、延长的循环稳定性和非凡的速率性能.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, AR, 天津市科密化学试剂有限公司);水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司);结晶四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司);氯化锌(ZnCl_2 , AR, 国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR, 天津市富宇精细化工有限公司);锂片(Li, 电池级,深圳科晶智达科技有限公司);电解液(电池级,深圳智达科晶设备有限公司);隔膜(Celgard 2320, 美国);去离子水(Deionized water, 实验室自制).

1.2 ZnSnO_3/C 复合材料的制备

ZnSnO_3/C 纳米颗粒的制备:分别称取 10 mmol ZnCl_2 、7 mmol $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 6.5 mmol 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,

将三种药品溶于 35 mL 的去离子水中, 室温搅拌 30 min 后, 再往溶液中滴加 2 滴 N₂H₄·H₂O, 溶液中出现白色絮状物质, 继续搅拌至白色絮状物质消失. 将混合均匀的溶液转移至 50 mL 的高压水热釜中, 180 °C 下保持 24 h. 待自然冷却至室温, 将反应后的溶液离心收集, 并用去离子水和无水乙醇清洗数次. 将沉淀物置于真空干燥箱中 90 °C 干燥 12 h. 最后, 获得 ZnSnO₃/C 复合材料. 作为对比, 纯 ZnSnO₃ 的制备过程与上述一致, 唯一区别在于反应过程中无葡萄糖添加.

1.3 材料的形貌和结构表征

采用 X 射线衍射光谱仪 (Bruker D8 Advance, 德国) 测试制备材料的晶体结构, 用场发射扫描电子显微镜 (FEI Nova NanoSEM 450, 美国) 和透射电子显微镜 (FEI Tecnai G2 F30, 美国) 观察样品的微观形貌, 利用激光拉曼光谱仪 (Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR-800, 法国) 测定材料的拉曼光谱, 使用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo SCIENTIFIC ESCALAB Xi+, 美国) 测定样品表面的元素组成和价态. 由综合热分析仪 (Netzsch STA449 F3, 德国) 测试分析 ZnSnO₃/C 复合材料中 C 的比例.

1.4 电极的制备及电化学性能测试

将 ZnSnO₃/C 复合材料 (ZnSnO₃)、乙炔黑和海藻酸钠按照质量比 8 : 1 : 1 与去离子水混合, 制得均匀浆料, 并涂覆在铜箔集流体上, 置于真空干燥箱中 100 °C 下 12 h, 经冲压制得直径为 10 mm 的电极片, 电极片上活性材料的质量约为 2 mg·cm⁻². 锂离子电池的组装在充满惰性气体的手套箱 (MB-RAUN-LABstar, 德国) 中进行, 电池型号为 CR-2025, 对电极/参比电极为金属锂, 隔膜为 Celgard 2320, 电解液是 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DEC (体积比 1 : 1). 电池测试之前在室温下静置 24 h, 随后利用电化学工作站 (Chenhua CHI 660C, 中国上海) 进行循环

伏安和电化学交流阻抗谱测试, 采用多通道电池测试分析仪 (LAND CT2001A, 中国武汉) 进行恒流充放电性能测试.

2 结果与讨论

2.1 材料的物相结构

图 1(a) 所示为 ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合材料的 X 射线衍射图谱. 复合前后材料的 X 射线衍射峰基本相同, 主要的衍射峰均与斜方晶系锡酸锌的标准谱一致 (JCPDS No. 28-1486)^[18-19]. 上述 XRD 结果说明 ZnSnO₃ 包覆碳后其晶体结构没有改变, 即材料制备过程中, 利用葡萄糖原位包覆碳并不影响锡酸锌的合成. 另外, 在 ZnSnO₃/C 复合材料的 XRD 谱上没有观测到碳的相关衍射峰, 说明实验过程中碳化葡萄糖得到的为无定型碳材料.

ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合材料的拉曼光谱如图 1(b) 所示. 从 ZnSnO₃ 的 Raman 光谱图中可以看到在波数 570、632、768 cm⁻¹ 处有明显的拉曼峰, 对应的是 ZnSnO₃ 的特征峰^[20-21]. 而在 ZnSnO₃/C 复合材料的 Raman 光谱图中, 位于波数 1360 cm⁻¹ (D 峰) 和 1605 cm⁻¹ (G 峰) 处的 Raman 峰是碳材料的特征峰^[22], 但观察不到 ZnSnO₃ 的特征峰, 其原因可能是碳层将锡酸锌完全包覆, 使仪器无法测得其内部 ZnSnO₃ 的信号, 进一步表明本实验成功制备了 ZnSnO₃/C 复合材料.

2.2 材料的形貌与微观结构

SEM 和 TEM 图像可以深入了解合成的 ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合材料的形态和结构. 从图 2(a) 可以观察到, 纯的 ZnSnO₃ 由许多纳米颗粒组成, 大小约为 10 ~ 20 nm. 图 2(b) 的 TEM 中, ZnSnO₃ 纳米颗粒呈棒状. 图 2(c) 为 ZnSnO₃ 的高分辨透射电镜图, 这些纳米棒是结晶的, 晶面间距为 0.34 nm. 与图 2(a) 和 (b) 相比, 图 2(d) 和 (f) 中的 ZnSnO₃/C

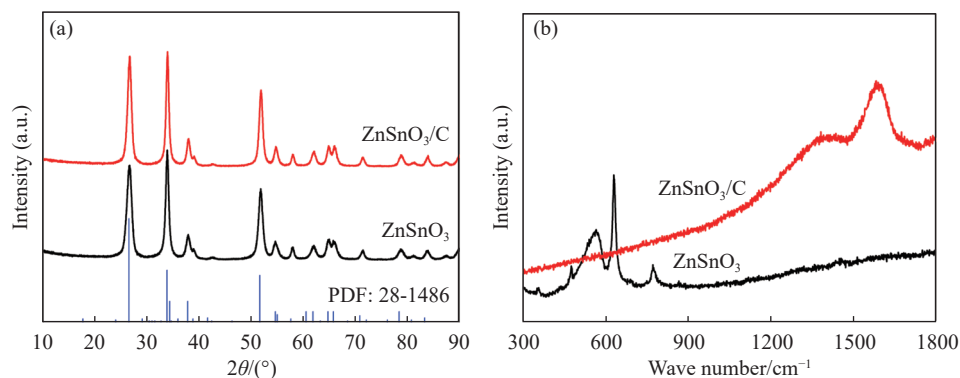


图 1 (a) ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合材料的 XRD 谱和 (b) Raman 谱

Fig.1 (a) X-ray diffraction pattern and (b) Raman spectrum for the synthesized pure ZnSnO₃ and ZnSnO₃/C composite

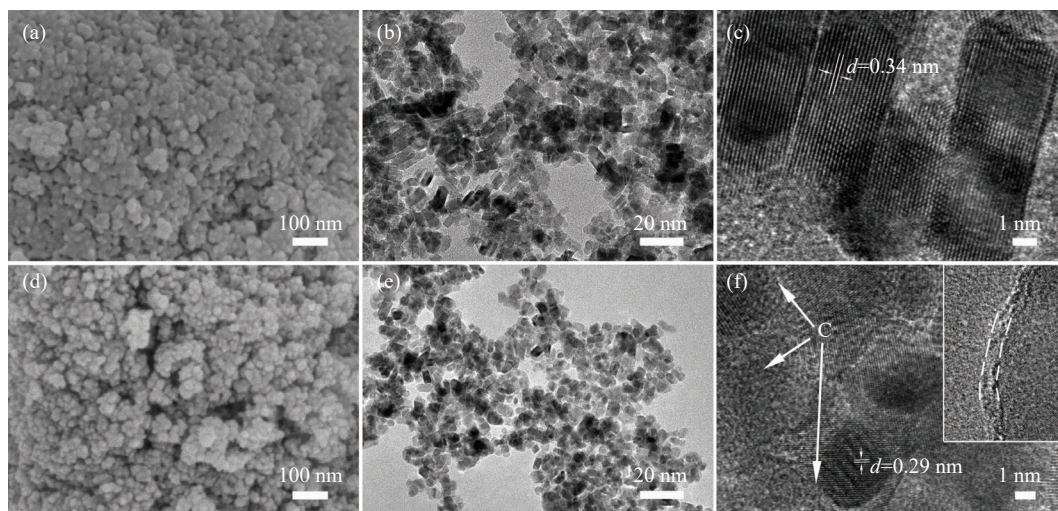


图 2 (a~c) ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 复合材料的 SEM 和 (d~f) TEM 图

Fig.2 (a-c) SEM and TEM images of pure ZnSnO_3 and (d-f) ZnSnO_3/C composite

复合材料由更小尺寸的纳米颗粒构成, 材料且颗粒多为球型, 分散性更好, 微观形貌更均匀单一。同时, 从图 2(f) 和插图中, 可以明显地观察到纳米 ZnSnO_3 颗粒周围的碳包覆层, 其晶面间距为 0.29 nm。同时, ZnSnO_3/C 复合材料的比表面积为 $154.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 大于纯 ZnSnO_3 的比表面积 $85.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 ZnSnO_3/C 复合材料用于锂离子电池电极时, 高的比表面积可增大材料与电解液的接触面积, 增加反应活化点, 有利于锂离子的快速扩散和电子的快速传输, 使电极具有优异的储锂性能。

2.3 ZnSnO_3/C 复合材料元素组成及价态分析

XPS 被用于研究 ZnSnO_3/C 复合材料表面的化学键和电子结构。图 3(a) 为复合材料的 XPS 全谱, 可以看到元素 C、O、Zn 和 Sn 的存在, 无其他元素。从图中可以看到, ZnSnO_3 的 XPS 谱中有 Zn 2p、Sn 3d、4d 和 3p 的峰。图 3(b) 中, 在 1022.5 和 1045.6 eV 处的峰对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的结合能, 且二者之间的能差为 23 eV, 对应 ZnSnO_3 中 Zn^{2+} 的典型能量值^[18,23]。图 3(c) 显示, ZnSnO_3 的 Sn 3d 谱由 487.3 和 495.7 eV 的两个峰组成, 分别为 ZnSnO_3 的 Sn 3d_{5/2} 和 Sn 3d_{3/2} 自旋轨道峰^[13,24-25]。C 1s (图 3(d)) 的峰主要归因于葡萄糖的碳化^[20]。上述结果表明碳包覆在 ZnSnO_3 表面。结合微观结构结果, 利用该方法成功获得了纳米颗粒状的 ZnSnO_3/C 组合物。

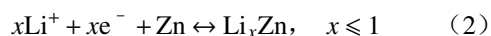
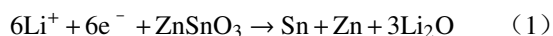
2.4 ZnSnO_3/C 复合材料的热重分析

通过热重分析 (TG) 确定所制备 ZnSnO_3/C 复合材料中碳的含量, 如图 4 所示。从图中可以看到, 200 °C 以下的质量损失约为 1.5%, 主要为复合材料吸附的水分蒸发。而样品的主要质量损失 (31.4%) 在 300 ~ 600 °C 之间, 源于复合材料中碳

的氧化。最终计算可得 ZnSnO_3/C 复合材料中碳的质量分数约为 31.9%。

2.5 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 复合材料的电化学性能

实验中, 首先采用循环伏安法测试 ZnSnO_3/C 复合材料作为锂离子电池负极的电化学性能。图 5(a) 和 (b) 分别展示了纯 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 复合材料的前 5 次循环伏安曲线, 测试电压窗口为 0.02 ~ 3.0 V, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。结合 SnO_2 和 ZnO 的储锂机理, 可得 ZnSnO_3 的脱嵌锂机制如下^[23-24,26]:



在图 5(a) 的首次放电过程中, 0.65 V 处出现一个明显的放电峰且在随后的循环中消失, 源于电解液的分解以及 ZnSnO_3 电极表面形成固态电解质相界面 (SEI 膜)。1.15 V 附近的放电峰对应于 ZnSnO_3 与 Li^+ 发生反应生成 Zn 和 Sn (见式 (1))^[21]。而 0 ~ 0.5 V 之间的放电峰归因于 Zn 和 Sn 的锂化 (式 (2) 和 (3))^[15,19]。在对应的充电过程中, 0.53 V 的充电峰与 Li_xZn 和 Li_ySn 的脱合金反应有关。随后的放电峰 (1.38 V) 与 Zn 和 Sn 的氧化过程有关^[11,26]。从第二个循环开始, 所有的 CV 曲线几乎重叠, 从而显示了复合电极充放电过程的可逆性。对比 ZnSnO_3/C 复合电极的测试结果, 可以看到 ZnSnO_3 电极除部分充放电峰位出现小幅度的偏移, 其他 CV 曲线特征一致, 说明碳包覆不影响 ZnSnO_3 电极的充放电机理。

图 5(c) 和 (d) 分别是纯 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 复合电极在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下不同循环次数

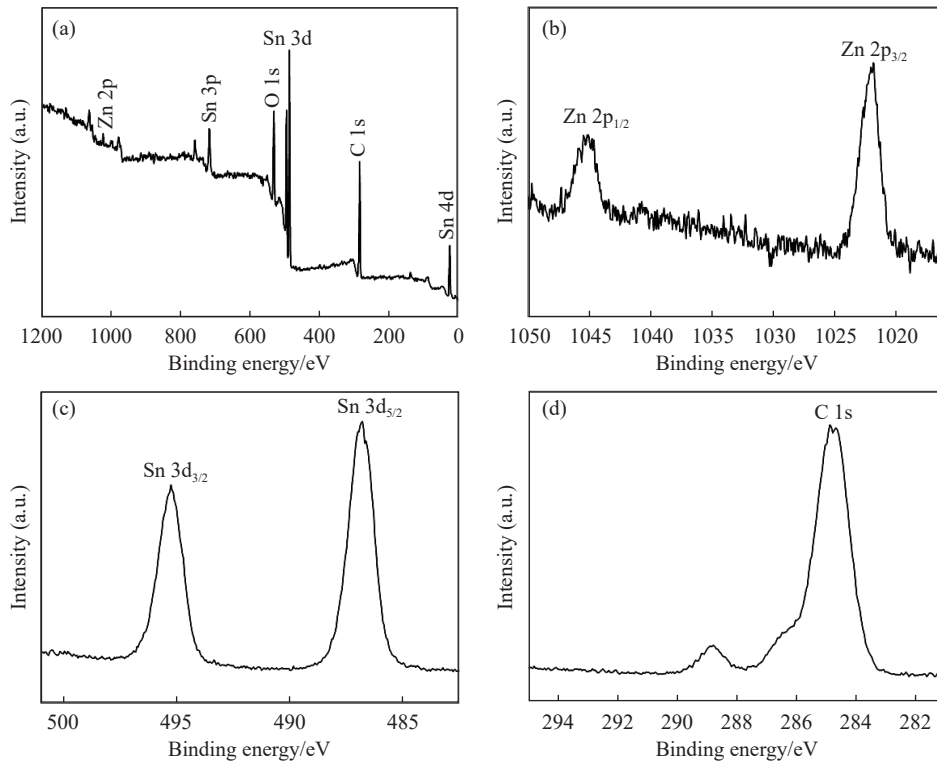


图3 ZnSnO₃/C 复合材料的 XPS 谱。(a) XPS 全谱;(b) Zn 2p、(c) Sn 3d 和(d) C 1s 结合能附近的高分辨 XPS 谱

Fig.3 XPS pattern of ZnSnO₃/C composite: (a) survey scan; (b) high-resolution XPS of Zn 2p scan; (c) Sn 3d scan; and (d) C 1s scan

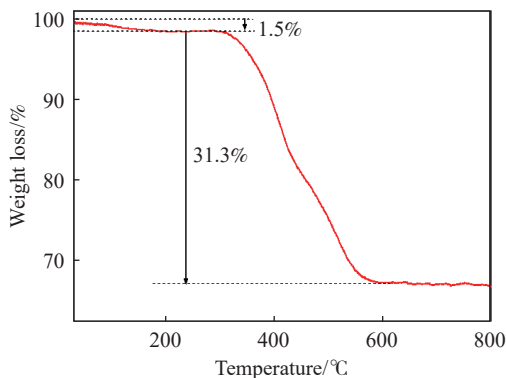


图4 ZnSnO₃/C 复合材料的热重图

Fig.4 TG curve of ZnSnO₃/C composite under an air atmosphere

时的充放电曲线. ZnSnO₃ 电极的首次充放电比容量是 2041.6 和 2682.8 mA·h·g⁻¹, 库伦效率为 76.1%, 且在随后的循环中, 容量衰减比较快, 第 200 次后的放电比容量保持率仅为首次的 18.3%. 碳包覆后, ZnSnO₃ 电极的容量保持率和循环性能得到极大的改善, 首次充放电容量分别为 2063.3 和 2579.3 mA·h·g⁻¹, 对应的库伦效率为 80.0%, 同时, 在随后的循环中, 库伦效率一直保持在 99.0% 以上.

纯 ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合电极在 200 mA·g⁻¹ 电流密度下的循环性能如图 6(a) 所示. 从图中可以看到, ZnSnO₃/C 复合电极经过前 10 次循环后, 其容量基本保持不变, 200 次循环后放电比容量

有 1274.9 mA·h·g⁻¹. 而 ZnSnO₃ 电极的可逆比容量衰减较快, 首次放电比容量高达 2682.8 mA·h·g⁻¹, 可经过 200 次循环后放电比容量仅为 491.0 mA·h·g⁻¹. 图 6(b) 展示的是纯 ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合电极在电流密度为 200 ~ 2000 mA·g⁻¹ 的范围内的倍率循环性能, 可以清楚地看到, 在每个电流密度下, ZnSnO₃/C 复合电极的电化学性能优于纯 ZnSnO₃. 为更好测试 ZnSnO₃/C 复合电极的电化学性能 (图 6(c)), 将其在大电流 5000 mA·g⁻¹ 密度下循环 500 次, 放电比容量保持在 663.2 mA·h·g⁻¹, 仍高于商业石墨负极材料的理论比容量 (372 mA·h·g⁻¹). 表 1 总结了所报告的不同结构的 ZnSnO₃/C 复合材料的电化学性能. 从表中可以看到, 与已发表的 Zn-SnO₃/C 复合材料相比, 本实验所制备的 ZnSnO₃/C 复合电极表现出较高的比容量和优异的循环稳定性.

图 6(d) 纯 ZnSnO₃ 电极和 ZnSnO₃/C 复合电极在循环不同次数后测得的 Nyquist 曲线及其拟合, 其中插图交流阻抗谱的等效电路图, R₀ 为电解液的电阻和其他欧姆接触电阻, R_{ct} 是 SEI 膜阻抗和电荷转移电阻, CPE 是 R_{ct} 对应的电容, W_s 表示 Warburg 电阻, 即锂离子在电极材料中的扩散电阻, 斜率越大, 电阻越小^[27-29]. 经过 50 次循环后, ZnSnO₃/C 复合电极的电荷转移电阻为 126.1 Ω, 小于纯 ZnSnO₃ 的 495.2 Ω. 在 100 次循环后, ZnSnO₃/C

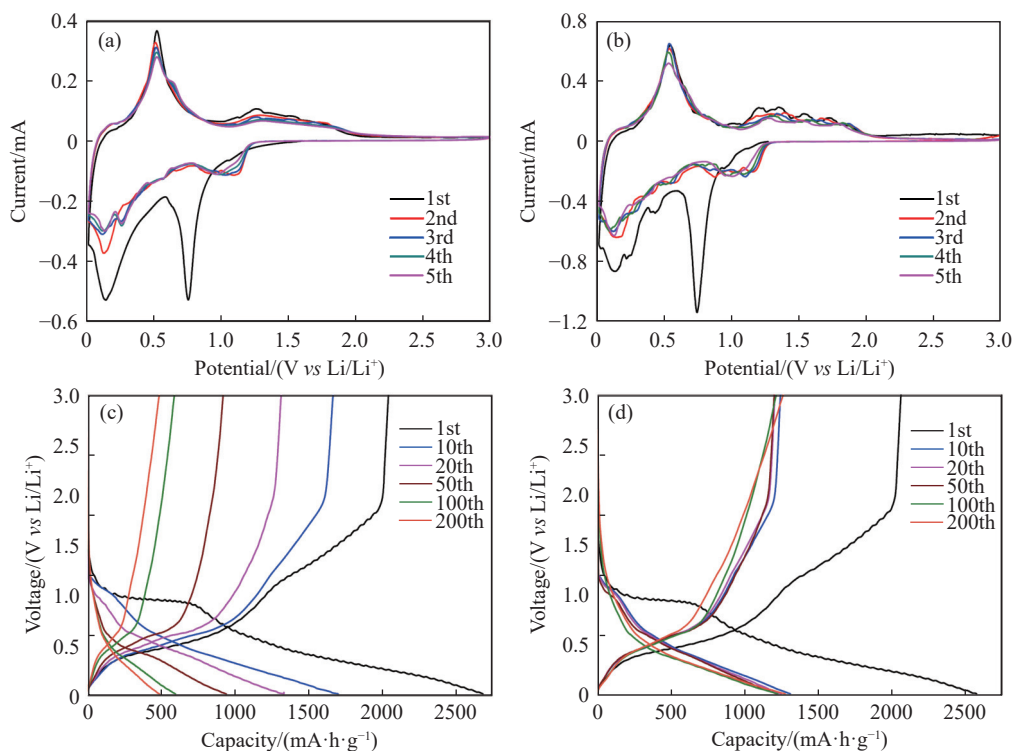


图 5 (a) 纯 ZnSnO₃ 和 (b) ZnSnO₃/C 复合电极在 0.1 mV·s⁻¹ 扫描速率下的循环伏安曲线; 在电流密度为 200 mA·g⁻¹ 时 (c) 纯 ZnSnO₃ 和 (d) ZnSnO₃/C 复合电极的充放电曲线

Fig.5 CV curves of (a) pure ZnSnO₃ and (b) ZnSnO₃/C composite electrodes at a scan rate of 0.1 mV·s⁻¹; galvanostatic discharge-charge profiles of (c) pure ZnSnO₃ and (d) ZnSnO₃/C composite at a current density of 200 mA·g⁻¹

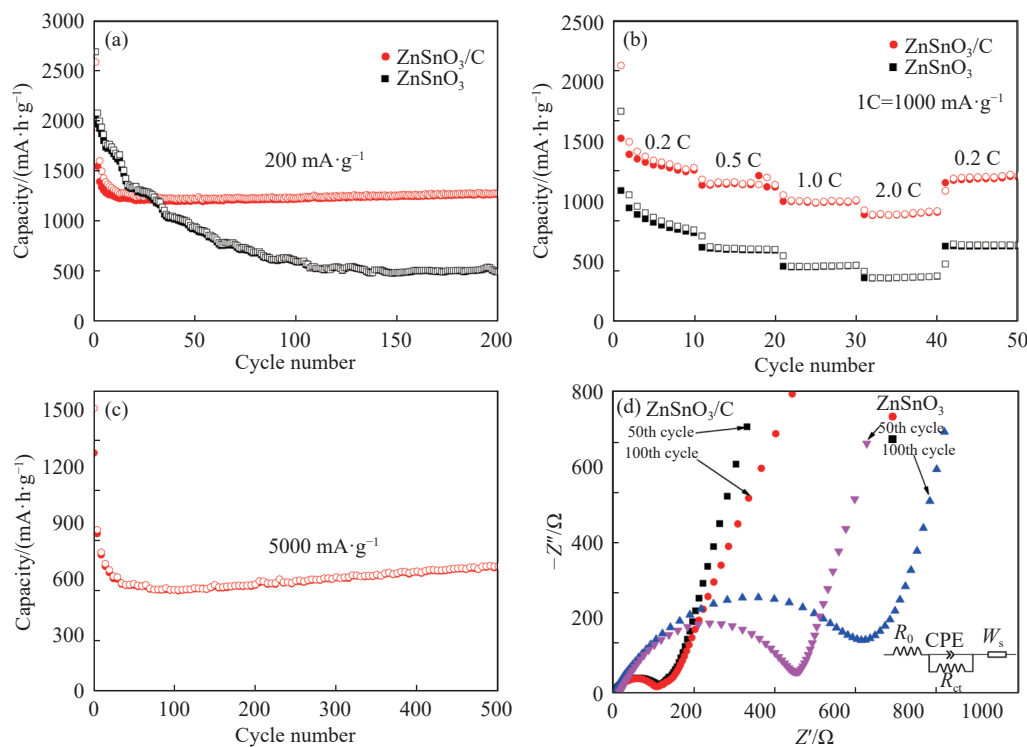


图 6 纯 ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合电极在电流密度为 200 mA·g⁻¹ 时的 (a) 循环性能和 (b) 倍率循环性能; (c) ZnSnO₃/C 电极在 5000 mA·g⁻¹ 大电流密度下的长循环性能; (d) 纯 ZnSnO₃ 和 ZnSnO₃/C 复合电极在不同循环次数后的交流阻抗谱, 插图为等效电路图

Fig.6 (a) Comparative cycling behaviors at 200 mA·g⁻¹ and (b) rate capabilities at different current densities for pure ZnSnO₃ and ZnSnO₃/C composite; (c) long-term cycling performance of ZnSnO₃/C composite at 5000 mA·g⁻¹; (d) electrochemical impedance spectra of pure ZnSnO₃ and ZnSnO₃/C electrodes after different cycles, and the inset shows the corresponding equivalent electrical circuit

表 1 已发表的 ZnSnO₃ 锂离子电池负极材料的电化学性能对比Table 1 Comparison of the electrochemical performance of the electrodes based on ZnSnO₃ material

Ref.	Electrode material	Current density/(mA·g ⁻¹)	Cycles	Capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Voltage window/V
[11]	ZSO@NC nanocomposite	100 2000	300 1000	967 365	0–2.5
[12]	ZnSnO ₃ -C hollow microcubes	100	50	703	0.01–3.0
[13]	ZnSnO ₃ -C hollow microcubes	100	50	705	0.01–3.0
[14]	Sandwich-like ZnSnO ₃ @C	100	200	1107	0.01–3.0
[15]	ZnSnO ₃ @reduced graphene oxide	100	100	745.4	0.01–3.0
[18]	ZnSnO ₃ /C nanofibers	100	100	586	0.01–3.0
[19]	ZnSnO ₃ -rGAs	100	200	780	0.01–3.0
[20]	H-ZnSnO ₃ @C	100	100	817	0–3.0
[21]	ZnSnO ₃ /rGO	100	100	718	0.01–3.0
[23]	ZnSnO ₃ /reduced graphene oxide	100	100	713	0.01–3.0
[26]	ZnSnO ₃ @C/rGO	100	45	1040	0.01–3.0
This work	ZnSnO ₃ /C composite	200	200	1274.9	0.02–3.0
		5000	500	663.2	

复合电极的电荷转移变化很小(128.3 Ω), 而 ZnSnO₃ 电极的电荷转移电阻则变大为 724.4 Ω. 由此证明, 复合电极的碳包覆层和较小的颗粒尺寸, 增强了电荷的转移与吸收, 从而提高了锂离子电池的稳定性和高倍率性能.

上述电化学结果表明, ZnSnO₃ 表面的碳包覆不仅可以有效提高电子和离子的传输速率; 还可作为物理和化学屏障, 将活性物质与电解液有效隔离, 可抑止它们之间的副反应, 从而形成稳定的 SEI 膜; 同时, 它作为一个机械约束层, 在一定程度上缓解脱嵌锂过程中材料的体积变化, 减少活性物质的粉碎和脱落, 从而获得优异的储锂性能.

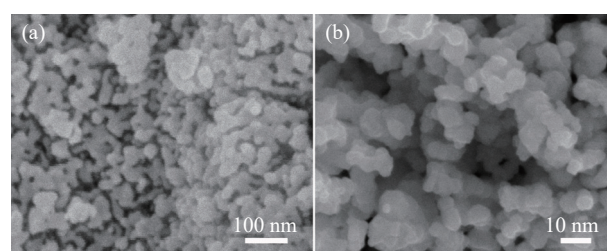
2.6 ZnSnO₃ 复合材料循环后的 SEM 图

为进一步观测循环后 ZnSnO₃/C 复合材料的结构稳定性, 对复合电极在 200 mA·g⁻¹ 循环 50 次后的电池进行拆解、浸泡、清洗和干燥, 并进行 SEM 测试. 图 7 结果显示, 部分 ZnSnO₃/C 发生团聚外, 其颗粒尺寸变化较小, 表明碳包覆在电池循环过程中可有效地缓解电极材料粉化, 从而增强其循环稳定性.

3 结论

(1) 利用简单的原位水热法制备了纳米颗粒状 ZnSnO₃/C 复合材料. 碳包覆 ZnSnO₃ 纳米颗粒, 在一定程度上提高了电极材料的导电性, 缓冲材料在充放电过程中的体积形变, 缓解了材料的粉化, 缩短了锂离子的扩散距离.

(2) 相比纯 ZnSnO₃, ZnSnO₃/C 复合电极在存

图 7 ZnSnO₃/C 复合电极循环 50 次后的 SEM 图Fig.7 SEM images of ZnSnO₃/C composite after 50 cycles

储锂方面具有更好的性能, 在 200 mA·g⁻¹ 电流密度下经过 200 次循环后放电比容量保持有 1274.9 mA·h·g⁻¹, 即使在 5000 mA·g⁻¹ 大电流下, 其 500 次后放电比容量仍有 663.2 mA·h·g⁻¹.

(3) 本研究为制备其他高性能锂离子电池金属氧化物-碳复合电极提供了思路和途径.

参 考 文 献

- [1] Li W Y, Deng L Y, Wang X H, et al. Close-spaced thermally evaporated 3D Sb₂Se₃ film for high-rate and high-capacity lithium-ion storage. *Nanoscale*, 2021, 13(21): 9834
- [2] Liu B, Sun X L, Liao Z Q, et al. Nitrogen and boron doped carbon layer coated multiwall carbon nanotubes as high performance anode materials for lithium ion batteries. *Sci Rep*, 2021, 11: 5633
- [3] Nzereogu P U, Omah A D, Ezema F I, et al. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Appl Surf Sci Adv*, 2022, 9: 100233
- [4] Jiang H, Gan Y, Liu J E, et al. Boosting the transport kinetics of free-standing SnS₂@Carbon nanofibers by electronic structure modulation for advanced lithium storage. *J Mater Chem A*, 2022, 10(17): 9468
- [5] Wang Y Q, Yuan C S, Li K M, et al. Freestanding porous

- Silicon@Heteroatom-doped porous carbon fiber anodes for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(9): 11462
- [6] Zhu Y N, Hu J M, Qin C X, et al. Synthesis of free-standing N-doping Si/SiC/C composite nanofiber film as superior lithium-ion batteries anode. *Mater Lett*, 2022, 306: 130895
- [7] Liu S L, Wang Q T, Wang R, et al. Dual-layer carbon protected coaxial cable-like Si-based composites as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2022, 896: 163069
- [8] Jin C B, Nai J W, Sheng O W, et al. Biomass-based materials for green lithium secondary batteries. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(3): 1326
- [9] Zhang X L, Li S, Wang S H, et al. An amorphous hierarchical MnO₂/acetylene black composite with boosted rate performance as an anode for lithium-ion batteries. *Dalton Trans*, 2021, 50(31): 10749
- [10] Jiang L, Zhang Z, Liang F H, et al. Superior lithium-storage properties derived from a g-C₃N₄-embedded honeycomb-shaped meso@mesoporous carbon nanofiber anode loaded with Fe₂O₃ for Li-ion batteries. *Dalton Trans*, 2021, 50(28): 9775
- [11] Yu J G, Liu Z J, Zhang X A, et al. Nitrogen-doped carbon encapsulated partial zinc stannate nanocomposite for high-performance energy storage materials. *Front Chem*, 2021, 9: 769186
- [12] Han F, Li W C, Lei C, et al. Selective formation of carbon-coated, metastable amorphous ZnSnO₃ nanocubes containing mesopores for use as high-capacity lithium-ion battery. *Small*, 2014, 10(13): 2637
- [13] Xie Q S, Ma Y T, Zhang X Q, et al. Synthesis of amorphous ZnSnO₃-C hollow microcubes as advanced anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2014, 141: 374
- [14] Luo P, Zhang H J, Liu L, et al. Sandwich-like nanostructure of amorphous ZnSnO₃ encapsulated in carbon nanosheets for enhanced lithium storage. *Electrochim Acta*, 2016, 219: 734
- [15] Wang Y K, Li D, Liu Y S, et al. Self-assembled 3D ZnSnO₃ hollow cubes@reduced graphene oxide aerogels as high capacity anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2016, 203: 84
- [16] Chen X F, Huang Y, Huang H J, et al. Silver-modified hollow ZnSnO₃ boxes as high capacity anode materials for Li-ion batteries. *Mater Lett*, 2015, 149: 33
- [17] Ma Y T, Xie Q S, Liu X, et al. Synthesis of amorphous ZnSnO₃ double-shell hollow microcubes as advanced anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2015, 182: 327
- [18] Wei J L, Jin X Y, Yu M C, et al. Electrospun ZnSnO₃/C nanofibers as an anode material for lithium-ion batteries. *J Electron Mater*, 2021, 50(8): 4945
- [19] Xia J, Guo Y P, Tian R, et al. 3D composites of ZnSnO₃ nanoplates/reduced graphene oxide aerogels as an advanced lithium-ion battery anode. *J Mater Sci:Mater Electron*, 2018, 29(7): 5299
- [20] Ma J Y, Zhang Z L, Mentbayeva A, et al. Enhanced electrochemical performance of hollow heterostructured carbon encapsulated zinc metastannate microcube composite for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2019, 312: 31
- [21] Ma Y H, Jiang R R, Li D, et al. Embedding ultrafine ZnSnO₃ nanoparticles into reduced graphene oxide composites as high-performance electrodes for lithium ion batteries. *Nanotechnology*, 2018, 29(19): 195401
- [22] Chen S J, Yue H W, Chai X, et al. Graphene bridged carbon-polyethylene glycol-coated Si nanoparticle as anode material for lithium ion battery. *Acta Mater Compos Sin*, 2020, 37(4): 978 (陈淑君, 岳红伟, 柴续, 等. 石墨烯桥联碳-聚乙二醇包覆的 Si 纳米颗粒 Li 离子电池复合负极材料. *复合材料学报*, 2020, 37(4): 978)
- [23] Wang Y K, Li D, Liu Y S, et al. Fabrication of novel rugby-like ZnSnO₃/reduced graphene oxide composites as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Mater Lett*, 2016, 167: 222
- [24] Tan H, Cho H W, Wu J J. Binder-free ZnO@ZnSnO₃ quantum dots core-shell nanorod array anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2018, 388: 11
- [25] Yin Y Y, Shen Y B, Zhao S K, et al. Effect of noble metal elements on ethanol sensing properties of ZnSnO₃ nanocubes. *J Alloys Compd*, 2021, 887: 161409
- [26] Jiang R R, Wang Y K, Gao C W, et al. Hollow ZnSnO₃ cubes@carbon/reduced graphene oxide ternary composite as anode of lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Ceram Int*, 2017, 43(15): 11556
- [27] Ambalkar A A, Kawade U V, Sethi Y A, et al. A nanostructured SnO₂/Ni/CNT composite as an anode for Li ion batteries. *RSC Adv*, 2021, 11(32): 19531
- [28] Ou J K, Jin F, Wang H, et al. Carbon coated Si nanoparticles anchored to graphene sheets with excellent cycle performance and rate capability for Lithium-ion battery anodes. *Surf Coat Technol*, 2021, 418: 127262
- [29] Wang Y X, Gou J, Zhang H Z, et al. Ni-P-SBR composite-electroless-plating enables Si anode with high conductivity and elasticity for high performance Li-ion batteries application. *J Energy Chem*, 2023, 76: 59