

ZnO-C 三维网络结构涂层的制备及其储锂性能研究

孙 涛, 杨 琪, 喻佳瑜, 马金鑫

(上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620)

摘 要: 通过简单的刮涂工艺成功地在铜箔表面制备出具有三维网络结构的 ZnO-C 复合涂层。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对复合涂层的晶体结构及微观形貌进行研究。结果表明: 该涂层由宽度为 0.1~1 μm 的碳基枝条相互连接形成连续的三维网络结构, 碳基枝条内包含 ZnO 纳米粒子和尺寸约为 2 nm 的微孔。该涂覆在铜箔表面的复合涂层可直接用作锂离子电池的负极。电化学测试结果表明: ZnO-C 复合涂层负极材料在 0.1 A/g 电流密度下经过 100 次循环后的比容量为 855 mAh/g, 并且在循环过程中未出现容量衰减现象; 在 5A/g 大电流密度下的比容量为 418 mAh/g, 是 0.1 A/g 电流密度下比容量的 51.3%。

关 键 词: 三维结构; 多孔结构; 氧化锌; 碳基复合材料; 储锂性能

中图分类号: O646 文献标识码: A

Fabrication and Lithium Storage Performance of ZnO-C Three Dimensional Network Coatings

SUN Tao, YANG Qi, YU Jia-Yu, MA Jin-Xin

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Cu-supported ZnO-C composite coatings with three dimensional (3D) network structures were successfully fabricated through simple knife coating technique. The structure and morphology of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum (Raman), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the coatings are constructed by interconnected carbon based branches with a width of 0.1-1 μm containing ZnO nano-particles and micro-pores with a size of ~2 nm. The Cu-supported ZnO-C composite coatings can be directly employed as anodes of lithium-ion batteries (LIBs). The electrochemical test demonstrates that at a current density of 0.1 A/g, the ZnO-C composite coating electrodes exhibit specific capacity of 855 mAh/g after 100 cycles without capacity fading during cycling; at a high current density of 5 A/g, the electrodes deliver specific capacity of 418 mAh/g, which is 51.3% of the specific capacity at a current density of 0.1 A/g.

Key words: three dimensional structure; porous structure; zinc oxide; carbon based composite; lithium storage performance

锂离子电池是一种新型的储能器件, 具有能量密度高、使用寿命长和环境友好等特点, 广泛应用于便携式电子设备、清洁能源汽车、航空航天和国

防工业等领域^[1]。随着清洁能源汽车特别是纯电动汽车的发展, 材料科学工作者对具有更高能量密度、更好循环和倍率性能的下一代电极材料进行了

收稿日期: 2016-07-18; 收到修改稿日期: 2016-08-23

基金项目: 上海市高峰高原学科项目(高能束智能加工和绿色制造); 上海工程技术大学研究生创新项目(15KY0502)

Shanghai Municipal Education Commission (High-energy Beam Intelligent Processing and Green Manufacturing);
Graduate Students Innovation Program of Shanghai University of Engineering Science (15KY0502)

作者简介: 孙 涛(1990-), 男, 硕士研究生, E-mail: 528997725@qq.com

通讯作者: 杨 琪, 副教授. E-mail: qiiyang@163.com

大量研究工作。过渡金属氧化物比目前商业上普遍使用的石墨负极材料具有更高的理论比容量(石墨的理论比容量为 372 mAh/g), 是石墨负极材料理想的替代材料之一。ZnO 具有较高的比容量, 其理论比容量为 978 mAh/g, 但是与其他过渡金属氧化物一样, ZnO 负极材料的导电性较差, 在充放电过程中比容量衰减很快^[2-4]。为了解决这个问题, 通常将 ZnO 与碳复合制备成碳基体包裹 ZnO 纳米粒子的碳基复合材料。碳的导电性良好, 可以提高 ZnO 的导电性; 碳充放电时体积变化较小, 可以缓冲 ZnO 充放电过程中的体积效应^[3-4]。目前制备包裹电活性物质纳米粒子的碳基复合负极材料的主要方法有静电纺丝法^[5-7]和溶胶-凝胶法^[8-9]等, 前者产量较低, 难以实现工业化生产; 后者原料价格较昂贵, 制备时间较长, 因此必须探索工艺简单, 能够大量合成, 适合工业化生产的碳基复合负极材料的制备方法。

三维多级负极材料的机械性能较好、充放电时的结构稳定性较高、比表面积较大, 因此具有三维多级结构的负极材料通常表现出良好的循环性能^[10-14]。多孔材料中的微孔能缩短锂离子的扩散距离, 进一步提高材料的比表面积, 因此多孔材料通常表现出良好的倍率性能^[15-17]。由此可见, 制备具有三维多级多孔结构的负极材料是提高负极材料电池性能的有效途径之一。

制备一体化电极也是提高负极材料电池性能的有效途径之一^[18-20]。一体化电极无需加入粘结剂和导电剂。通常, 粘结剂和导电剂的容量较低或者没有容量, 粘结剂和导电剂的加入会导致电极比容量的下降。一体化电极的活性物质与铜箔结合牢固, 可以避免充放电过程活性物质的脱落, 因此一体化电极通常表现出良好的循环性能^[18-20]。

本工作采用刮涂工艺制备 ZnO-C 网络结构涂层, 并作为锂离子电池的高性能一体化负极。

1 实验方法

称取 0.5 g 六水硝酸锌、0.2 g 聚丙烯腈(PAN)和 0.2 g 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 将其加入到 6 g 二甲基甲酰胺(DMF)中, 在磁力搅拌器上加热至 60℃ 搅拌 3 h, 使 PAN 和 PMMA 充分溶解。将形成的溶液刮涂在铜箔表面, 经干燥后, 放入真空炉内升温至 400℃ 保温 1 h, 升温速率为 2℃/min, 真空度为 6.67×10^{-3} Pa。经过上述处理后, 可得到涂覆在铜箔表面的黑色涂层。

使用 X 射线衍射仪(χ 'Pect Pro MPD)对样品的

物相结构进行分析; 使用扫描电镜(Hitachi S4800)和透射电镜(JEOL 2100)观察样品的微观结构; 使用 VG Scientific ESCALAB 220IXL 型拉曼光谱仪测试试样的拉曼光谱; 使用 METTLER TOLEDO 热分析仪测试试样的热重(TGA)曲线; 使用 ASAP2010 型比表面积和孔结构分析仪测试试样的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。将铜箔表面的黑色涂层刮下, 用于 XRD、Raman、TGA 和氮气吸附-脱附分析。将涂覆有黑色涂层的铜箔放入无水乙醇中, 浸泡 48 h, 然后超声震荡 30 min, 将得到的黑色无水乙醇悬浊液滴在铜网上用于 TEM 观察。

采用 CR-2032 型纽扣电池进行电化学性能测试。将涂覆有黑色涂层的铜箔冲成 $\phi 16$ mm 的圆片直接用作工作电极, 锂片用作对电极, Celgard 2400 用作隔膜。电解液的成分为 1 mol/L LiPF_6 +碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(EC 和 DMC 的体积比为 1:1)。使用 Neware-BTS 电池测试仪测试电池的充放电性能, 测试电压范围为 0.01~3.00 V。使用 CHI660A 电化学工作站测试其循环伏安曲线, 扫描速度为 0.1 mV/s, 扫描的电压范围为 0.01~3.00 V。

通过有涂层铜箔的质量减去铜箔的质量得到铜箔表面涂层的质量(铜箔冲成 $\phi 16$ mm 圆片的质量基本一致, 经制备 ZnO-C 复合涂层相同热处理工艺处理后, 铜箔的质量没有变化)。每个电极片上活性物质(包括 ZnO 和 C 两部分)的质量约为 1.5 mg。

2 结果与讨论

图 1(a)为 ZnO-C 复合材料的 XRD 图谱, $2\theta=31.72^\circ$ 、 34.35° 、 36.21° 、 47.46° 、 56.51° 、 62.75° 和 67.83° 处衍射峰对应于六方相 ZnO(JCPDS89-1397)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面; $2\theta=25^\circ$ 处馒头状衍射峰对应于石墨的(002)晶面。采用拉曼光谱进一步分析样品中的碳, 其拉曼光谱如图 1(b)所示, 位于 1339 cm^{-1} 处的峰对应于无定形碳 E_{2g} 模式的振动, 位于 1575.5 cm^{-1} 处的峰对应于石墨 A_{1g} 模式的振动^[21-23]。 I_D/I_G 约为 1.18, 表明碳的石墨化程度不高。图 1(c)是 ZnO-C 复合材料的 TGA 曲线, 从室温至 150℃, 样品的失重率约为 2%, 这是由于样品表面吸附水的蒸发引起的; 从 150℃ 至 350℃, 样品没有出现明显的失重; 从 350℃ 至 570℃, 样品的失重率约为 27%, 这是由碳的氧化引起的; 570℃ 以上, 样品没有出现明显的失重。由此可见, 样品的碳含量约为 27%。

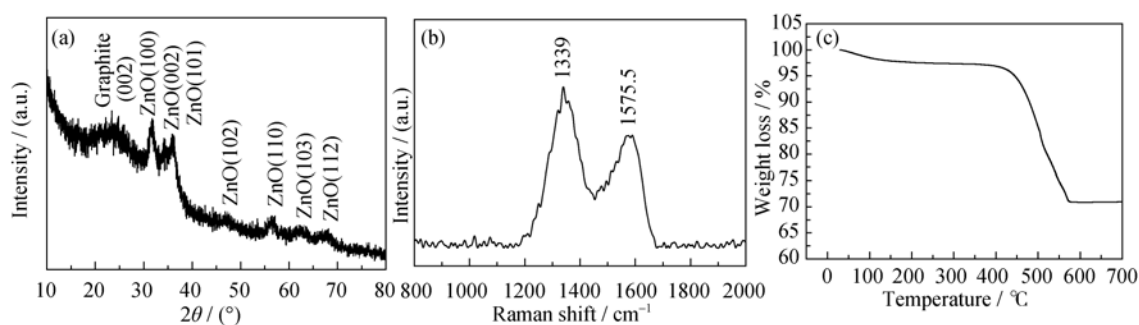


图1 ZnO-C 复合材料的 XRD 图谱(a)、拉曼光谱(b)和热重曲线(c)

Fig. 1 XRD pattern (a), Raman spectrum (b) and TGA curve (c) of the ZnO-C composite

图 2(a)和 2(b)是 ZnO-C 复合涂层表面的 SEM 照片。ZnO-C 复合涂层呈网络结构,由宽度为 0.1~1 μm 的碳基枝条相互连接而成,碳基枝条表面承载尺寸为 50~100 nm 的颗粒。图 2(c)和 2(d)是涂覆在铜箔表面 ZnO-C 复合涂层横截面的 SEM 照片,可以看到 ZnO-C 复合涂层与铜箔结合紧密,其结合界面处没有裂纹。利用透射电子显微镜对 ZnO-C 复合材料的微观结构做进一步分析,图 2(e)和 2(f)是 ZnO-C 复合材料的 TEM 照片,可以看到构成三维网络结构的碳基枝条中包含大量 ZnO 纳米粒子,其中大的 ZnO 纳米粒子尺寸为 50~100 nm (图 2(e)),与 SEM 观察到的碳基枝条表面承载纳米粒子的尺寸基本一致;大量小的 ZnO 纳米粒子的尺寸约为 5 nm (图 2(f))。图 2(g)是大尺寸 ZnO 纳米粒子的 HRTEM 照片,可以看出其晶面间距为 0.28 nm,对应于六方相 ZnO(JCPDS 89-1397)的(100)晶面。图 2(h)是小尺寸 ZnO 纳米粒子的 HRTEM 照片,可以清晰地观察到 ZnO 粒子的晶格条纹以及 ZnO 粒子之间尺寸约为 2 nm 的微孔。

图 3 是 ZnO-C 复合材料的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。ZnO-C 复合材料的氮气吸附-脱附等温线为 I 型,对应于孔径为 2 nm 以下微孔的吸附行为。ZnO-C 复合材料的孔径主要集中在 1.80~3.09 nm,与其 HRTEM 的观察结果一致。ZnO-C 复合材料的比表面积和孔体积分别为 16.910 m^2/g 和 0.017 m^3/g 。

ZnO-C 复合涂层的三维网络多孔结构的形成过程示意图如图 4 所示。由于 PAN 和 PMMA 在 DMF 溶剂中是不相容的,因此 PAN 和 PMMA 在 DMF 溶剂中形成相互分离的相^[23-24]。PAN 与 PMMA 的质量比为 2:1, PAN 的量较大,将形成连续的 PAN 相;而 PMMA 的量较小,形成的 PMMA 相弥散分布在连续的 PAN 相中。在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下, PAN 碳化形成碳基体;PMMA 则完全挥发形成三维网络结构^[23-24],硝

酸锌热分解生成 ZnO 和 H_2O ,产生的气体将在碳基枝条中形成纳米尺度的微孔。

理论上,充放电过程中 ZnO-C 复合材料发生的电化学反应如下列化学方程式所示:

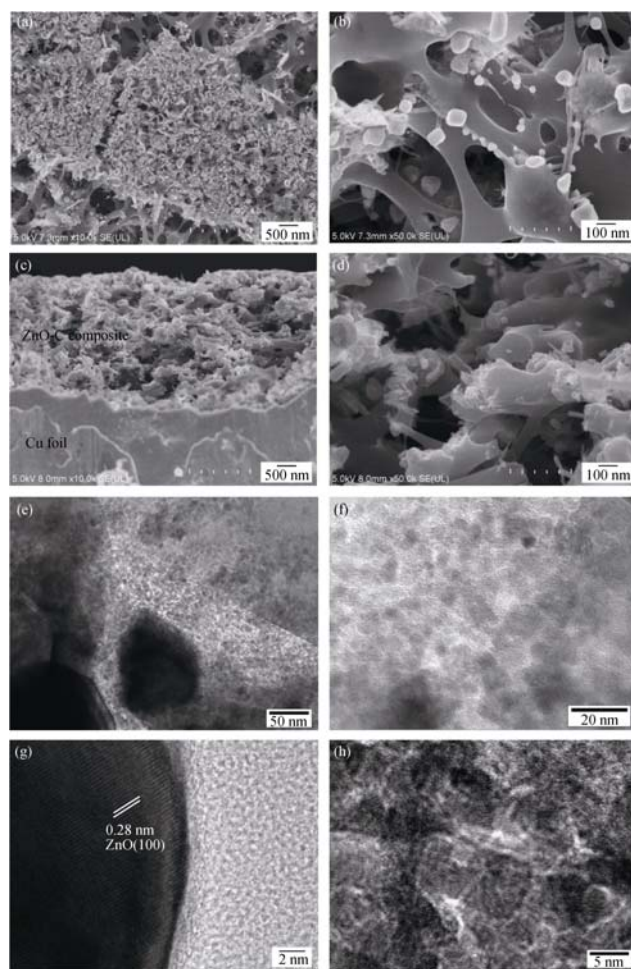


图2 涂覆在铜箔表面 ZnO-C 复合涂层表面(a, b)和横截面(c, d)的 SEM 照片以及 ZnO-C 复合材料的 TEM(e, f)和 HRTEM(g, h)照片

Fig. 2 Top view (a, b) and cross sectional (c, d) SEM images of the Cu-supported ZnO-C composite coatings; TEM images (e, f) and HRTEM images (g, h) of the ZnO-C composite

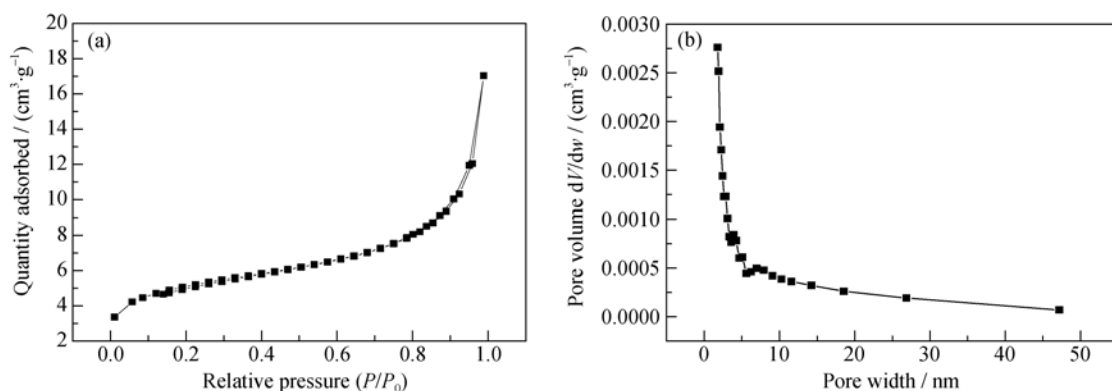


图 3 ZnO-C 复合材料的氮气吸附-脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of the ZnO-C composite

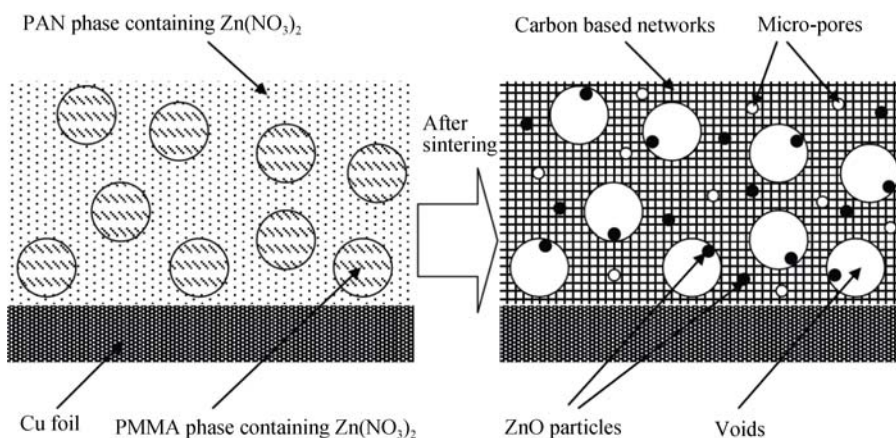


图 4 三维网络多孔结构 ZnO-C 复合涂层形成的示意图

Fig. 4 Schematic diagram showing formation of the ZnO-C composite coatings with 3D network porous structures

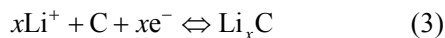
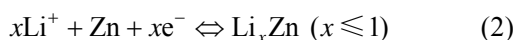
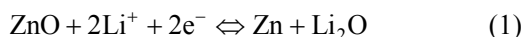


图 5(a)是 ZnO-C 复合材料的 CV 曲线, 在第 1 圈扫描中, 位于 1.1 V 的还原峰对应于电解质的分解和 SEI 膜的形成, 位于 0.2~0.9 V 之间宽大的还原峰包含多步电化学反应: ZnO 还原生成 Zn 和 Li_2O 、LiZn 合金的形成、电解质的分解以及 SEI 膜的形成。位于 0.02 V 的还原峰对应于碳的嵌锂过程; 位于 0.2 V 的肩部对应于碳的脱锂过程; 位于 1.2 V 宽大的氧化峰对应于锌合金(LiZn 、 Li_2Zn_3 、 LiZn_2 、 Li_2Zn_5 、 Zn)的多步脱锂反应以及 Li_2O 的分解; 位于 2.5 V 的氧化峰对应于 Zn 氧化成 ZnO ^[2-4, 25]。图 5(b)是 ZnO-C 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下前 3 圈循环的充放电曲线, 在第 1 圈循环中, 首次放电和充电比容量分别为 1292 mAh/g 和 988 mAh/g, 首次库仑效率为 76.5%, 容量的损失是由于形成 SEI 膜的不可逆电化学反应引起的。第 2 圈和第 3 圈循环的库仑效率

升高至 98.1%和 98.2%, 由此可见形成 SEI 膜的不可逆电化学反应在第 1 圈循环时基本完成。

ZnO-C 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能如图 5(c)所示。ZnO-C 复合材料电极的首次放电比容量为 1292 mAh/g, 第 2 次循环的放电比容量为 856 mAh/g, 容量的损失是由于形成 SEI 膜的不可逆电化学反应引起的。经过 10 次、50 次和 100 次循环后的其放电比容量分别为 822、851 和 885 mAh/g。经过 100 次循环, ZnO-C 复合材料电极的可逆比容量没有出现衰减的现象。ZnO-C 复合材料电极的倍率性能如图 5(d)所示。在 0.1、0.2、0.5、1、2、5 和 0.1 A/g 电流密度下, 经过 10 次循环, 其放电比容量分别为 816、798、704、604、525、418 和 916 mAh/g。电流密度为 0.2、0.5、1、2 和 5 A/g 下的放电比容量分别为电流密度为 0.1 A/g 下放电比容量的 97.8%、86.3%、74.0%、64.3%和 51.3%。当电流密度返回至 0.1 A/g, 其比容量升高至 916 mAh/g, 完全恢复到电流密度为 0.1 A/g 最初 10 圈循环的比容量。ZnO-C 复合材料电极具有高的容

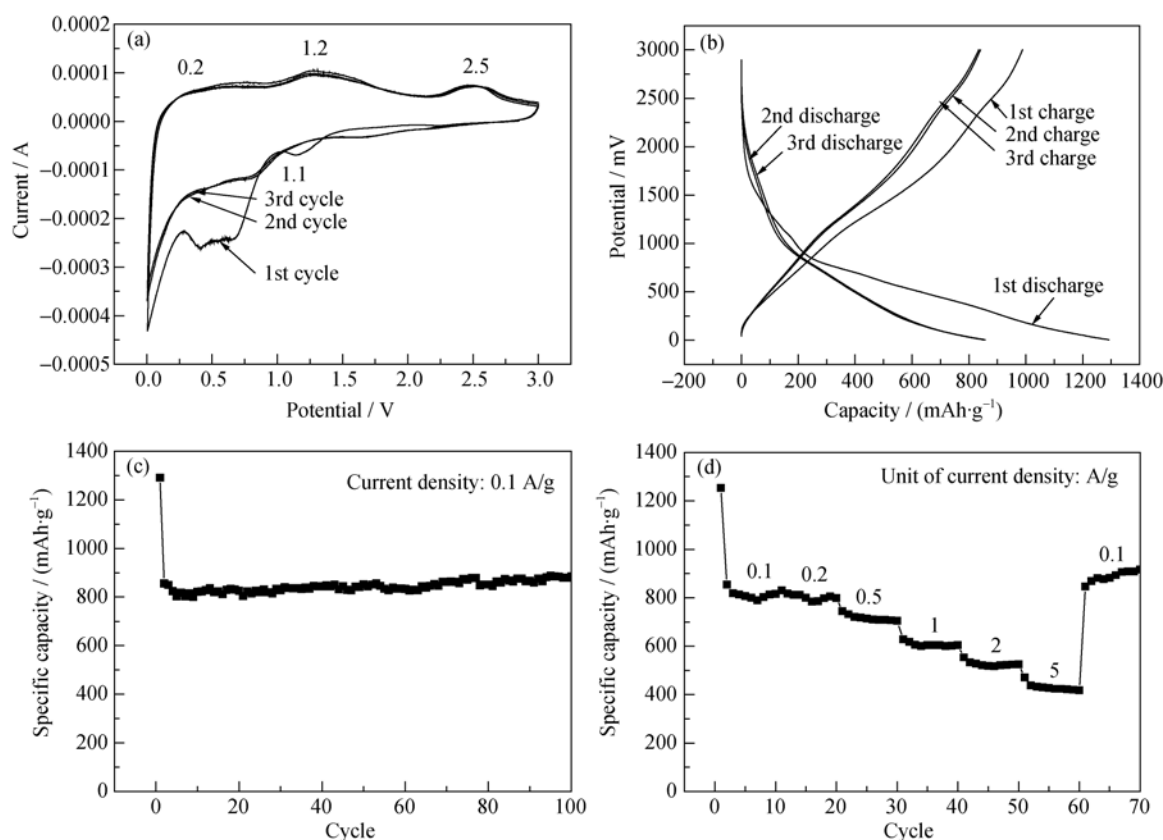


图5 ZnO-C 复合涂层电极的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of the ZnO-C composite coating electrodes

(a) CV curves of the first 3 cycles; (b) Galvanostatic voltage profiles of the first 3 cycles; (c) Cyclic performance; (d) Rate performance

量、良好的循环和倍率性能可以归因于以下三点: (1) ZnO 纳米粒子包裹在碳基体中的结构; (2) 连续的三维多孔结构; (3) ZnO-C 复合涂层直接用作一体化电极, 无需加入粘结剂和导电剂。

3 结论

将包含硝酸锌、PAN 和 PMMA 的 DMF 溶液涂覆在铜箔表面, 在 400℃ 下真空煅烧 1 h 后形成具有三维网络多孔结构的 ZnO-C 复合涂层。该三维网络结构由宽度为 0.1~1 μm 的多孔碳基枝条构建而成。多孔碳基枝条内含有大量 ZnO 纳米粒子和尺寸约为 2 nm 的微孔。作为锂离子电池的一体化负极, 该复合涂层表现出高的容量、良好的循环和倍率性能。在 0.1 A/g 电流密度下经过 100 次循环的比容量为 885 mAh/g, 循环过程中未出现容量衰减现象; 在 0.2、0.5、1、2 和 5 A/g 电流密度下的比容量分别为 798、704、604、525 和 418 mAh/g, 是 0.1 A/g 电流密度下比容量的 97.83%、86.29%、73.95%、64.31% 和 51.3%。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451**(7179): 652–657.
- [2] QIAO LI, WANG XINGHUI, QIAO LI, *et al.* Single electrospun porous NiO-ZnO hybrid nanofibers as anode materials for advanced lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, **5**: 3037–3042.
- [3] XIE QINGSHUI, MA YATING, ZHANG XIAOQIANG, *et al.* ZnO/Ni/C composite hollow microspheres as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **619**: 235–239.
- [4] ZHANG GUANHUA, ZHANG HANG, ZHANG XIANG, *et al.* Solid-solution-like ZnO/C composites as excellent anode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **186**: 165–173.
- [5] KIM DONGHA, LEE DAEHEE, KIM JOOSUN, *et al.* Electrospun Ni-added SnO₂-carbon nanofiber composite anode for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**(10): 5408–5415.
- [6] YANG QI, SUN TAO, YU JIAYU, *et al.* Electrospinning of GeO₂-C fibers and electrochemical application in lithium-ion batteries. *Chinese Chemical Letters*, 2016, **27**(3): 412–416.

- [7] YANG ZUNXIAN, DU GUODONG, GUO ZAIPING, *et al.* $\text{TiO}_2(\text{B})$ @carbon composite nanowires as anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(24): 8591–8596.
- [8] YANG XIAOQING, HUANG HONG, LI ZHENGHUI, *et al.* Preparation and lithium-storage performance of carbon/silica composite with a unique porous bicontinuous nanostructure. *Carbon*, 2014, **77**: 275–280.
- [9] LIU JIE, DU CHENQIANG, TANG ZHIYUN, *et al.* *In situ* nickel/carbon coated lithium titanium oxide anode material with improved electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 2014, **143**: 56–62.
- [10] CAO KAMGZHE, JIAO LIFANG, LIU HUIQIAO, *et al.* 3D hierarchical porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosheets for high-performance lithium-ion batteries. *Advanced energy materials*, 2015, **5**(4): 1401–1421.
- [11] TANG YIPING, HONG LIANG, WU QINGLIU, *et al.* $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowire arrays on Ti foil substrate as three-dimensional anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, **195**: 27–33.
- [12] TANG YIPING, TAN XIAOXU, HOU GUANGYA, *et al.* Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated TiO_2 nanotube arrays as three-dimensional anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2014, **117**: 172–178.
- [13] TANG YIPING, TAN XIAOXU, HOU GUANGYA, *et al.* Synthesis of densenanocavities inside TiO_2 nanowire array and its electrochemical properties as a three-dimensional anode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **78**: 154–159.
- [14] WANG XIAOWEN, ZHANG ZHIAN, CHEN YAQIONG, *et al.* Morphology-controlled synthesis of MoS_2 nanostructures with different lithium storage properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **600**: 84–90.
- [15] FU YUN, ZHANG ZHIAN, YANG XING, *et al.* ZnS nanoparticles embedded in porous carbon matrices as anode materials for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 2015, **5**(106): 86941–86944.
- [16] ZHOU DAN, SONG WEI-LI, LI XIAOGANG, *et al.* Hierarchical porous reduced graphene oxide/ SnO_2 networks as highly stable anodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, **207**: 9–15.
- [17] FAN XIAOYONG, LI SIHENG, LU LI. Porous micrometer-sized MnO cubes as anode of lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 2016, **200**: 152–160.
- [18] HOU CHAO, SHI XIANG-MEI, ZHAO CHEN-XU, *et al.* SnO_2 nanoparticles embedded in 3D nanoporous/solid copper current collectors for high-performance reversible lithium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(37): 15519–15526.
- [19] XU WU, CANFIELD L NATHAN, WANG DEYU, *et al.* A three-dimensional macroporous Cu/SnO_2 composite anode sheet prepared via a novel method. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(21): 7403–7408.
- [20] LIU SONG, HOU HONGYING, HU WEN, *et al.* Binder-free integration of insoluble cubic CuCl nanoparticles with a homologous Cu substrate for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 2016, **6**(5): 3742–3747.
- [21] WANG X, FAN H Q, REN P R, *et al.* Carbon coated SnO_2 : Synthesis, characterization and photocatalytic performance. *RSC Adv.*, 2014, **4**(20): 10284–10289.
- [22] SUSANTYOKO R A, WANG X H, FAN Y, *et al.* Stable cyclic performance of nickel oxide-carbon composite anode for lithium-ion batteries. *Thin Solid Films*, 2014, **558**(19): 356–364.
- [23] LI WEIHAN, YANG ZHENZHONG, JIANG YU, *et al.* Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries. *Carbon*, 2014, **78**: 455–462.
- [24] PENG YI-TE, LO CHIEH-TSUNG. Electrospun porous carbon nanofibers as lithium ion battery anodes. *J. Solid State Electrochem.*, 2015, **19**(11): 3401–3410.
- [25] XIAO YING, CAO MINHUA. Dual hybrid strategy towards achieving high capacity and long-life lithium storage of ZnO . *Journal of Power Sources*, 2016, **305**: 1–9.