

氮掺杂碳包覆的 ZnO/CuO 微球作为锂离子电池负极材料的性能研究

张高举, 任海波, 李文正, 王 刚

(安徽工程大学 材料科学与工程学院, 芜湖 241000)

摘 要: 过渡金属氧化物 ZnO 作为锂离子电池负极材料, 具有 $978.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高理论比容量, 但是 ZnO 的循环稳定性与比容量保持率仍有待提高。因此, 本研究采用 Cu-ZnSe 微米球为模板, 盐酸多巴胺为原料制备了氮掺杂碳包覆的 ZnO/CuO 微米球。该合成策略同步实现了活性物质转化、内部孔隙结构构建以及外部导电碳层包覆。氮掺杂形成的吡啶氮、吡咯氮、石墨氮可以增加表面活性位点, 促进离子电子转移。碳包覆后, 在材料内部产生大量的缺陷, 可以为表面氧化还原反应提供大量活性位点。ZnO/CuO/N-C 微米球作为锂离子电池负极材料表现出出色的电化学性能。在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 200 次循环后表现出高比容量为 $1010.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 高电流密度下 1000 次循环后比容量为 $447.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其储锂过程具有较高的赝电容贡献, 确保了优异的倍率性能。性能的提升主要归因以下因素: 氮掺杂碳层有效缓冲了体积膨胀并维持了结构完整性; 内部孔隙促进了电解液浸润与离子传输; ZnO 与 CuO 的转化与合金化反应产生了高容量。

关 键 词: ZnO/CuO; 氮掺杂碳包覆; 微米球; 锂电池负极

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号:

ZnO/CuO Microspheres Modified with Nitrogen-doped Carbon-coating for Lithium-ion Batteries

ZHANG Gaoju, REN Haibo, LI Wenzheng, WANG Gang

(College of Materials Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: ZnO, a transition metal oxide, possesses a high theoretical capacity of $978 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ as an anode for lithium batteries. However, its cycling stability and capacity retention still need to be improved. Therefore, ZnO/CuO microspheres modified with nitrogen-doped carbon-coating (ZnO/CuO/N-C) were synthesized using Cu-ZnSe microspheres as a template and dopamine hydrochloride as raw material. This synthesis strategy simultaneously achieves the conversion of active materials, construction of internal pore structure, and coating of external conductive carbon layer. The electrochemical properties of ZnO/CuO microspheres anode are greatly improved after the treatment of nitrogen-doped carbon-coating. The pyridine nitrogen, pyrrole nitrogen, and graphite nitrogen are formed after nitrogen-doped into ZnO/CuO microspheres, significantly increasing surface active sites and promoting ion electron transfer. A large number of defects are generated in the inner composites after carbon coating, advantageous for providing more active sites for surface redox reactions. The ZnO/CuO/N-C microspheres as anode material of Li-ion battery exhibit excellent electrochemical properties. They still display a high specific capacity of $1010.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ after 200 cycles. The specific capacity of ZnO/CuO/N-C microspheres anode could reach $447.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high current density of $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ after 1000 cycles. The excellent rate performance is exhibited in the process of Li^+ ions insertion, ascribed to a high contribution of pseudo-capacitance. The improved electrochemical properties of ZnO/CuO/N-C microspheres can be ascribed to the following factors. The structural integrity of composites could maintain by buffering volume expansion after carbon-coating. The

收稿日期: 2025-10-21; 收到修改稿日期: 2025-12-23; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金 (52171148)

National Natural Science Foundation of China (52171148)

作者简介: 张高举 (2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: 179114492@qq.com

ZHANG Gaoju (2000-), male, Master candidate. E-mail: 179114492@qq.com

通信作者: 王 刚, 教授. E-mail: gangwang@ahpu.edu.cn; 任海波, 讲师. E-mail: renhaibo@ahpu.edu.cn.

WANG Gang, professor. E-mail: gangwang@ahpu.edu.cn; REN Haibo, Lecturer. E-mail: renhaibo@ahpu.edu.cn.

J. Inorg. Mater., XXXX, XX(XX): XXXX

www.jim.org.cn

electrolyte infiltration and ion transport can be promoted due to the existence of internal pores. A high capacity is caused through the conversion and alloying reactions of between ZnO and CuO.

Key words: ZnO/CuO; N-doped carbon; microspheres; lithium-ion battery

伴随着不可再生能源储量的减少以及电动汽车的快速发展,各种储能电池快速发展^[1-3]。锂离子电池凭借优越的循环性能,高能量密度与稳定性,在众多储能器件中表现突出^[4-5]。但随着科技的发展,石墨负极材料逐渐无法满足人们对商业化锂电池更高性能的需求。相对而言,过渡金属氧化物负极材料,具有理论比容量高($\sim 1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),价态丰富,来源广泛,制造成本较低等优点^[6-8],有望取代石墨负极材料。

与单一氧化物相比,二元过渡金属氧化物可通过不同阳离子共存产生更多的电子,进而提升电导率和产生更多的活性位点,促进理论比容量上升^[9]。研究学者通过电沉积、微波辅助和溶剂热法合成针状、管状、立方体、八面体等不同形状的二元过渡金属氧化物作为取代石墨负极的电极材料^[10]。然而,该类材料在循环过程中仍受体积膨胀问题困扰,造成其容量保持率差,比容量衰减迅速。

ZnO 作为一种过渡金属氧化物,其理论比容量为 $978 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,远高于石墨负极($374 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11-13]。不同于石墨负极的插锂储存机制,ZnO 通过转化反应与合金化机制共同储锂,可进一步提升负极理论比容量^[14]。除此之外,ZnO 与其他过渡金属氧化物(TMO)相比,具有离子扩散系数高,环境友好等优点^[15]。为了进一步提升电化学性能,在材料中复合铜氧化物可以利用不同金属之间的协同作用,提升电催化活性。除此之外,在多巴胺碳包覆涂层中掺杂氮元素,可以与碳涂层导电网络共同加快离子和电子转移。

因此,本研究以 Cu 掺杂的 ZnSe 微球为模板,利用多巴胺包覆并煅烧处理,在材料外部一步形成无定形碳层。煅烧过程中,模板中的硒(Se)形成气体后去除,在材料内部形成通道,加快电解液浸润以及离子/电子运输。煅烧后,材料外部可以一步形成无定形碳层,从而缓冲 ZnO/CuO/N-C 体积膨胀,提升锂电池电的综合性能。

1 实验方法

1.1 ZnO/CuO/N-C 的合成

1) 9.6 g 氢氧化钠加入装有 120 mL 去离子水的

烧杯中,搅拌 1 h 充分溶解。

2) 0.7896 g 硒粉、1.834 g 乙酸锌和 0.085 g 二水合氯化铜分别加入装有 30 mL 氢氧化钠溶液的反应釜内胆中。随后将 20 mL 乙二醇、1.753 g 乙二醇四乙酸和 0.05 g 十六烷基三甲基溴化铵搅拌 1 h,混合物在 180°C 烘箱反应 20 h。将固体过滤、清洗,干燥后得到 Cu-ZnSe 粉末。

3) 将 0.1 g Cu-ZnSe 加入 25 mL 超纯水中超声分散,继续加入 0.4 g 三羟基氨基甲烷与 0.15 g Tris 盐酸。调整溶液 pH 至 8.5~9.5 后,加入 0.03 g 盐酸多巴胺,搅拌 24 h 后冲洗、烘干,得到黑褐色粉末。将粉末放入管式炉中,在氮气保护下,以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 400°C ,煅烧 2 h,冷却后得到 ZnO/CuO/N-C 微米球。在 Cu-ZnSe 的基础上,在空气氛围管式炉中以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 700°C 煅烧 1 h,得到 ZnO/CuO 淡黄色粉末。

1.2 电极制备和电化学测量

将电极材料、导电炭黑和羧甲基纤维素钠以质量比 7 : 2 : 1 均衡混合后,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌 6~8 h 后,涂布在铜箔上。电极片在干燥箱 (60°C) 中干燥 40 min 后转移到真空干燥箱 (70°C) 中干燥 12 h。裁剪成直径 10 mm 的圆片(活性物质载量 $0.5\sim 1.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。在氩气氛围手套箱(水和氧浓度 $\leq 1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)中组装半电池,采用锂箔对电极,聚丙烯隔膜, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比 1 : 1)电解液。组装完成后放置 12 h 后进行测试。

使用蓝电电池测试系统((BT2013)A 型,武汉市蓝电电子股份有限公司)测试倍率、循环和恒流充放电性能。电压窗口为 0.01~3 V。使用电化学工作站(CHI600D 型,上海辰华仪器公司)测试循环伏安(CV)曲线,测试电压窗口为 $0.1\sim 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。同样使用电化学工作站测量电化学阻抗(EIS)谱图,测试范围为 $10^{-1}\sim 10^5 \text{ Hz}$ 。

材料结构表征方法和化学试剂见补充材料

2 结果与讨论

2.1 材料的微观形貌与结构

图 S1 为 ZnO/CuO/N-C 微球材料合成示意图。

该过程以 Cu-ZnSe 为模板, 经氮掺杂碳包覆后, 一步煅烧直接转化为 ZnO/CuO/N-C 复合材料。

图 1 为 Cu-ZnSe 微米球、ZnO/CuO 微米球与 ZnO/CuO/N-C 微米球的 XRD 谱图。图 1(a)中所有衍射峰均与立方晶系 ZnSe (PDF#37-1463)相匹配。图 1(b)中 ZnO/CuO/N-C 位于 $2\theta=31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 47.4^\circ, 56.6^\circ, 62.8^\circ, 67.9^\circ$ 处的衍射峰分别对应六方晶系 ZnO 标准卡片(PDF#36-1451)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面。位于 $2\theta=42.2^\circ$ 处的衍射峰对应单斜晶系 CuO 标准卡片(PDF#44-

0706) 的 (102) 晶面。ZnO/CuO/N-C 特征峰与 ZnO/CuO 相比未发生变化, Cu-ZnSe 微米球经过氮掺杂碳包覆后, ZnSe 特征峰消失。这表明在高温下, 氮掺杂碳包覆后的 Cu-ZnSe 已经完全转变为 ZnO/CuO。根据谢乐公式, 计算得到 Cu-ZnSe、ZnO/CuO 和 ZnO/CuO/N-C 的晶粒大小分别为 29、28、8 nm。在颗粒体积相同的情况下, ZnO/CuO/N-C 晶粒尺寸更加细小, 细小的晶粒之间形成更多的晶界, 从而建立高效的电子/离子传导网络, 促进锂离子快速传输^[16]。

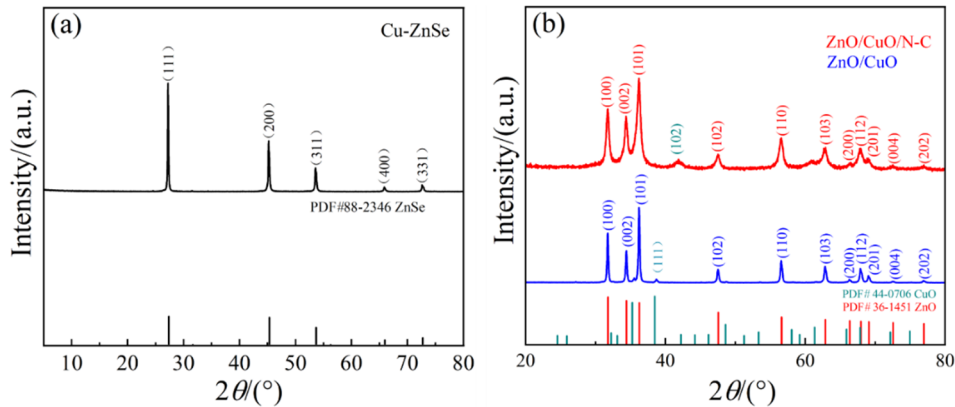


图 1 (a) Cu-ZnSe 与 (b) ZnO/CuO/N-C 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) Cu-ZnSe and (b) ZnO/CuO/N-C

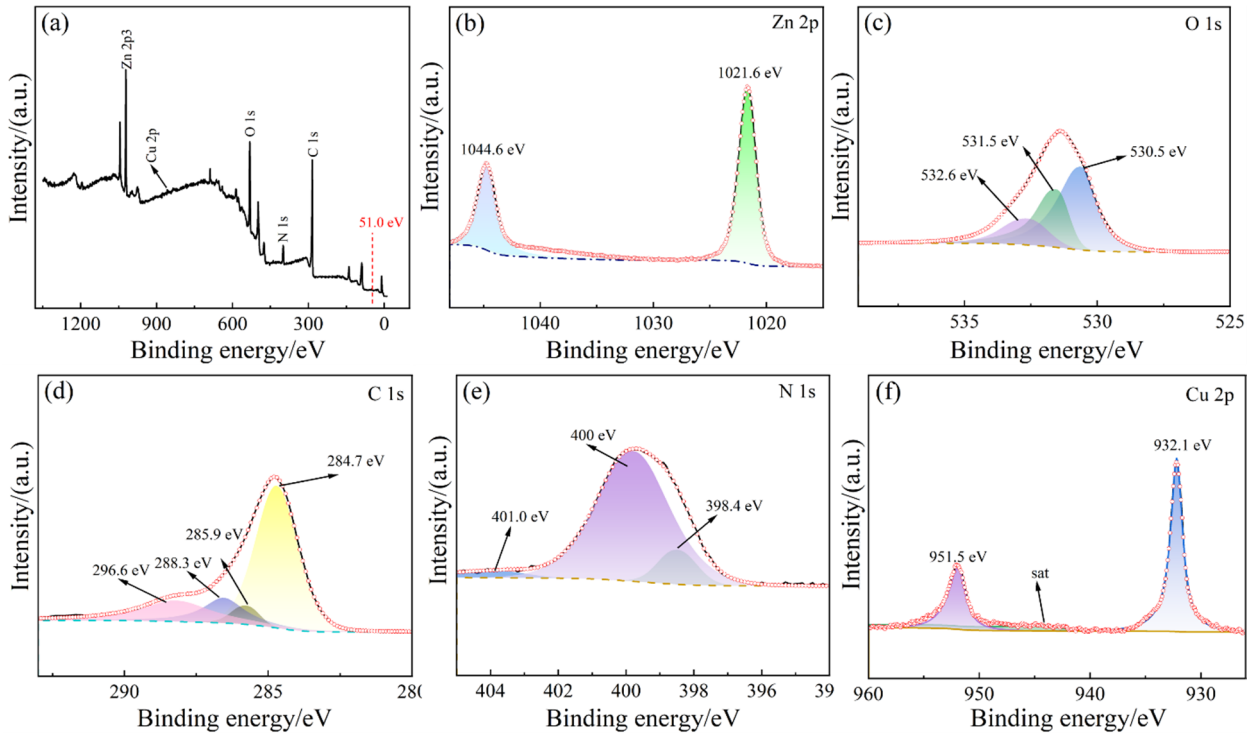


图 2 ZnO/CuO/N-C 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of ZnO/CuO/N-C

(a) Full; (b) Zn2p; (c) O1s; (d) C1s; (e) N1s; (f) Cu2p

通过 X 射线光电子能谱(XPS)进一步分析

ZnO/CuO/N-C 的表面元素组成和化学价态。

ZnO/CuO/N-C 微米球的 XPS 全谱图(图 2(a))说明该复合材料中含有元素 Zn、Cu、O、N、C。在 51.0 eV 处未观察到 Se 的特征峰,表明了模板中的 Se 元素被完全除去^[17]。图 2(b)为 Zn2p 高分辨 XPS 谱图, 1021.6 和 1044.6 eV 的结合能分别对应 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2}, 证实材料中存在+2 价 Zn^[18]。材料的 O1s 高分辨 XPS 谱图(图 2(c)), 可拟合为 530.5、531.5 和 532.6 eV 处的三个结合能峰, 分别对应 Zn-O/Cu-O、C=O 和 O-H。C1s 高分辨 XPS 光谱图(图 2(d)), 结合能 284.7、285.9、288.3、290.6 eV 处的结合能峰分别对应官能团 C-C、C-O/C-N、C-O/C=N、C=O, 表明在碳层中成功掺杂氮元素^[19-21]。图 2(e)为 N1s 高分辨 XPS 谱图, 398.4、400.0、401.0 eV 处的结合能峰分别对应吡啶氮、吡咯氮、石墨氮。其中, 吡啶氮和吡咯氮共占比高达 94%, 二者在充放电的过程中可以提供额外的活性位点, 而石墨氮主要提升材料的导电性, 三种不同的氮掺杂形式共同提升了电子/离子转移速度^[22]。图 2(f)为 Cu2p 高分辨 XPS 谱图, 932.1 和 951.5 eV 处的结合能峰分别对应 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}^[23]。

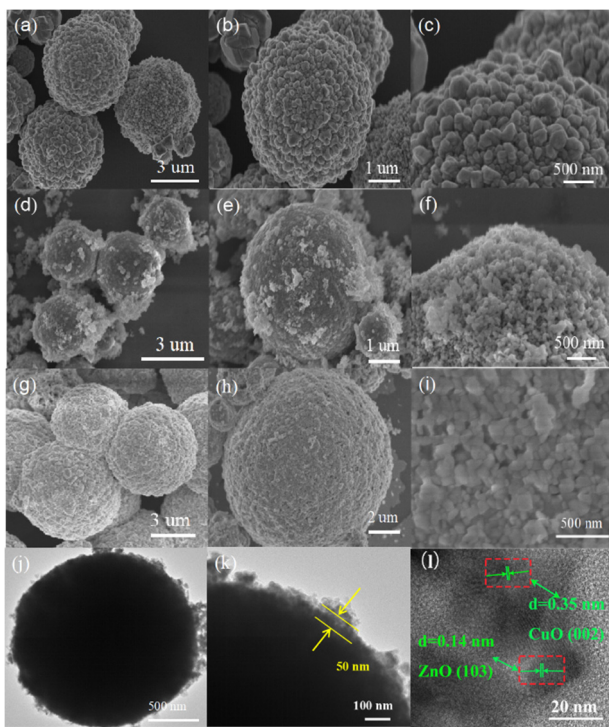


图 3 (a~c) Cu-ZnSe、(d~f) ZnO/CuO/N-C 和(g~i) ZnO/CuO 的 SEM 照片; (j, k) ZnO/CuO/N-C 的 TEM 和 (l) HRTEM 照片

Fig. 3 SEM images of (a-c) Cu-ZnSe and (d-f) ZnO/CuO/N-C; (g-i) ZnO/CuO; (j, k) TEM and (l) HRTEM images of ZnO/CuO/N-C

图 3(a~c)为 Cu-ZnSe 微米球的扫描电子显微镜(SEM)照片。Cu-ZnSe 是很多大小均一的球形二

次颗粒, 粒径大约 3 μm , 这些均一的微米球是由粒径 200 nm 的一次颗粒组成。图 3(d~f)为 ZnO/CuO/N-C 微米球的 SEM 照片。Cu-ZnSe 微米球在氮化/碳化后没有发生明显变化, 依然保持着直径为 3 μm 的球状结构。ZnO/CuO/N-C 与 Cu-ZnSe 不同的是外部颗粒尺寸减小到 100 nm, 这是因为外部被多巴胺涂层包覆。更加细小的纳米结构可以缩短锂离子运输距离。图 3(g~i)为 ZnO/CuO 的 SEM 照片。ZnO/CuO 表面具有孔隙, 可加快电解液进入材料内部, 缩短活化时间。图 3(j, k)为 ZnO/CuO/N-C 的透射电子显微镜(TEM)照片, 可以进一步分析该材料的形貌和结构。氮掺杂碳包覆形成的碳层厚度约为 50 nm, 能有效抑制充放电过程中材料剧烈的体积变化, 维持结构稳定性^[24]。图 3(l)为 ZnO/CuO/N-C 微米球的高分辨透射电子显微镜(HREM)照片。晶格条纹间距 $d=0.14$ 与 0.35 nm 分别对应 ZnO 的(103)晶面与 CuO 的(002)晶面。

图 4 为 ZnO/CuO/N-C 微米球的拉曼光谱图。其中 1365.9 与 1588.9 cm^{-1} 处的特征峰分别对应碳的无序结构(D 带)与石墨结构(G 带)。此外 D 峰与 G 峰面积比约为 2.12, 表明碳化形成的无定形碳具有高度的无序性和丰富的结构缺陷, 这些缺陷可为电化学反应提供更多的活性位点, 从而有助于提升材料的倍率性能^[19]。图 S2(a~c)分别为 Cu-ZnSe、ZnO/CuO 和 ZnO/CuO/N-C 的氮气吸附脱附等温线, 计算得到其比表面积分别为 1.93、7.57、7.01 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 Cu-ZnSe 相比, ZnO/CuO 具有较高的比表面积, 这是由于在升温过程中 Cu-ZnSe 中的硒元素排出, 形成了丰富的微孔与介孔。值得注意的是, ZnO/CuO/N-C 的比表面积低于 ZnO/CuO。这是由于在碳包覆的过程中, 部分孔隙被氮掺杂的碳占据所致。

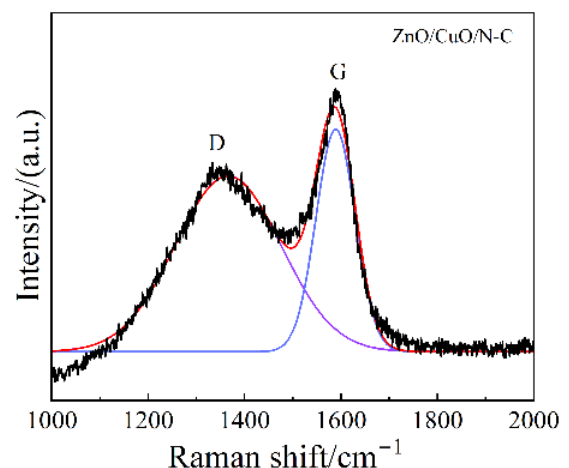


图 4 ZnO/CuO/N-C 的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectrum of ZnO/CuO/N-C

2.2 电池性能

2.2.1 电化学性能

通过循环伏安法(CV)对以 ZnO/CuO/N-C 材料为负极的锂离子电池器件进行电化学性能测试。如图 5(a)为 ZnO/CuO/N-C 电池在 0.01~3.00 V 电压窗口内以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行扫描的前四次 CV 曲线。首次扫描中,位于 0.3 V 的不可逆还原峰对应固体电解质(SEI)膜的产生。后续的循环

中, CV 曲线高度重合,表明了 ZnO/CuO/N-C 负极材料具有高的电化学可逆性。在随后的扫描中, 2.00、0.78、0.60 和 0.43 V 处的还原峰分别对应 CuO 还原成 Cu_2O 、 Cu_2O 还原成 Cu 金属、ZnO 还原成 Zn 金属、Zn 与 Li 形成 ZnLi 合金的合金化过程^[25]。CV 曲线中的 0.72 和 1.49 V 的氧化峰分别对应 ZnLi 合金的脱合金反应以及 Zn 金属氧化为 ZnO。1.85、2.20、2.54 V 处的氧化峰对应 Cu 金属氧化为 CuO 的过程^[26]。

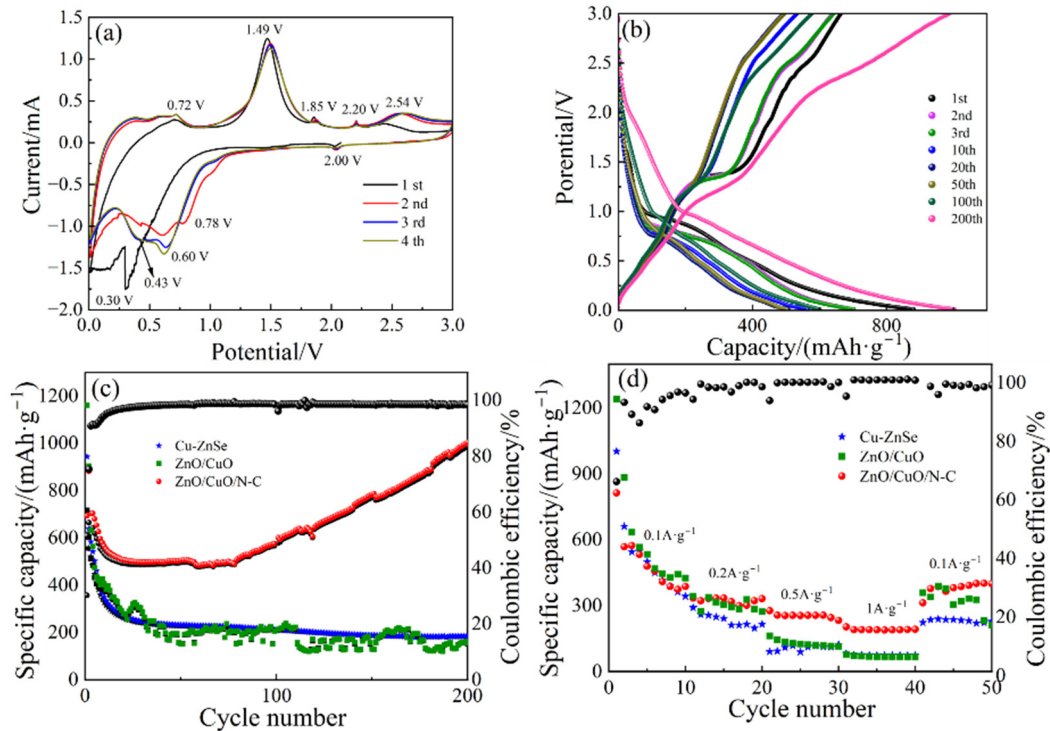


图 5(a) ZnO/CuO/N-C 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下初始 4 次的 CV 曲线; (b) 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下第 1、2、3、10、20、50、100、200 次循环的充放电曲线; (c) ZnO/CuO/N-C、Cu-ZnSe 与 ZnO/CuO 负极材料在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度的循环性能; (d) ZnO/CuO/N-C、Cu-ZnSe 与 ZnO/CuO 负极材料的倍率性能

Fig. 5 (a) Initial four CV curves at a scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Charge-discharge curves for the 1st, 2nd, 3rd, 10th, 20th, 50th, 100th and 200th at a current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ of ZnO/CuO/N-C anode; (c) Cycling performance of ZnO/CuO/N-C, ZnO/CuO and Cu-ZnSe anodes at $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) Rate performance of ZnO/CuO/N-C, Cu-ZnSe and ZnO/CuO anodes

图 5(b)为 ZnO/CuO/N-C 负极材料在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电曲线。结果表明, ZnO/CuO/N-C 负极的初始充放电比容量分别为 356.6 和 $692.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 51.4%, 这是由于首次形成 SEI 膜消耗一定量的锂离子, 200 次循环后库仑效率提高至 98.6%。充放电平台随着循环的进行逐渐消失, 这是由于在初始阶段电极材料未完全活化, ZnO/CuO/N-C 转化机制和合金化机制产生了部分不可逆损耗, 形成稳定的相。随着电极材料的不断活化, ZnO/CuO/N-C 的氧化物开始发生多级相变, 导致平台逐渐倾斜消失。这一过程暴露出活性位点, 从而促进比容量持续增大^[27-28]。

图 5(c)为以 ZnO/CuO/N-C、ZnO/CuO 和 Cu-ZnSe 为负极的锂离子电池器件在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度的循环性能。Cu-ZnSe、ZnO/CuO 和 ZnO/CuO/N-C 负极的初始放电比容量分别为 943.0 、 1160.8 和 $692.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。ZnO/CuO/N-C 负极的初始放电比容量最低。这是因为氮掺杂碳包覆后初始充放电阶段电解液无法完全渗透活性材料, 导致活性位点未能充分发生反应^[29]。在 20 次循环前所有电极放电比容量呈现下降趋势, 对应材料活化阶段, 转化反应与合金化储锂机制未完全发挥作用。20 次循环后, ZnO/CuO/N-C 负极放电比容量开始上升, 最终在 200 次循环达到 $1010.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相比之下,

ZnO/CuO 负极材料随着循环次数的增加比容量不断衰减,这是过渡金属氧化物负极的正常现象。图 S3(a)为三种电池在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能。Cu-ZnSe 与 ZnO/CuO 负极在 500 次循环后,放电比容量分别为 63.1 和 $68.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。ZnO/CuO/N-C 负极放电比容量在 500 次循环后达到 $385.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。并且从图 S3(b) ZnO/CuO/N-C 电池在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 1000 次循环性能中可知, ZnO/CuO/N-C 电池放电比容量在 1000 次循环后达到 $447.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这归功于:一方面,随着充放电的进行,电极材料逐渐活化,活性位点不断暴露;另一方面,氮掺杂碳层不只增加了活性位点,并且改善了材料的导电性^[30]。

图 5(d)为三种电池的倍率性能。ZnO/CuO/N-C 负极在 0.1 、 0.2 、 0.5 、 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电比容量分别为 409.9 、 334.2 、 277 、 $190.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度恢复至 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, ZnO/CuO/N-C 负极的放电比容量回升至 $401.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出优秀的可逆充放电能力和结构稳定性。而 Cu-ZnSe 与 ZnO/CuO 负极在相同测试条件下的比容量分别恢复至 233.3 与 $211.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明氮掺杂碳包覆有效提升了电极材料的电化学性能。此外,如表 S1 所示,与已报道的其他 ZnO 基负极材料相比, ZnO/CuO/N-C 在长循环稳定性方面具有显著优势。

2.2.2 动力学性能

图 6(a)为 ZnO/CuO/N-C 负极在不同扫速下 CV 曲线。随着扫速的增加,氧化峰和还原峰发生电位偏移,这是因为产生了电极极化。通过不同扫速下的峰电流(i)与峰电压(v)可得到图 6(b) $\lg i - \lg v$ 拟合直线,以斜率 b 分析电极材料的离子扩散特性。 b 接近 0.5 时,电极材料表现为离子扩散行为(DCP),特点为高比容量; b 接近 1 时,电极材料表现为赝电容行为(SCP),特点为快速充放电能力^[31]。通过补充材料公式(S1)得到还原峰 b_1 和氧化峰 b_2 分别为 0.91 和 0.77 。表明电化学反应由两种行为共同控制,赝电容行为占比更高。

图 6(c)为通过补充材料公式(S2)计算得到 ZnO/CuO/N-C 负极材料在不同扫速下的赝电容行为占比^[32]。随着扫速的增加,赝电容行为(SCP)占比增加,这表明 ZnO/CuO/N-C 负极材料具有快速充放电能力。图 6(d)显示了 ZnO/CuO/N-C 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下具有 90% 的高赝电容占比。高的赝电容占比可以改善循环寿命,增强循环过程中的稳定性。这是因为:1)氮掺杂碳包覆负极材料后,在 ZnO/CuO/N-C 负极材料表面的碳层引入丰富的表面缺陷,促进了离子与电子的传输动力学^[33];2)氮元素形成的吡啶氮和吡咯氮提供了更多的锂离子活性位点,并且增强了材料的导电能力^[34]。

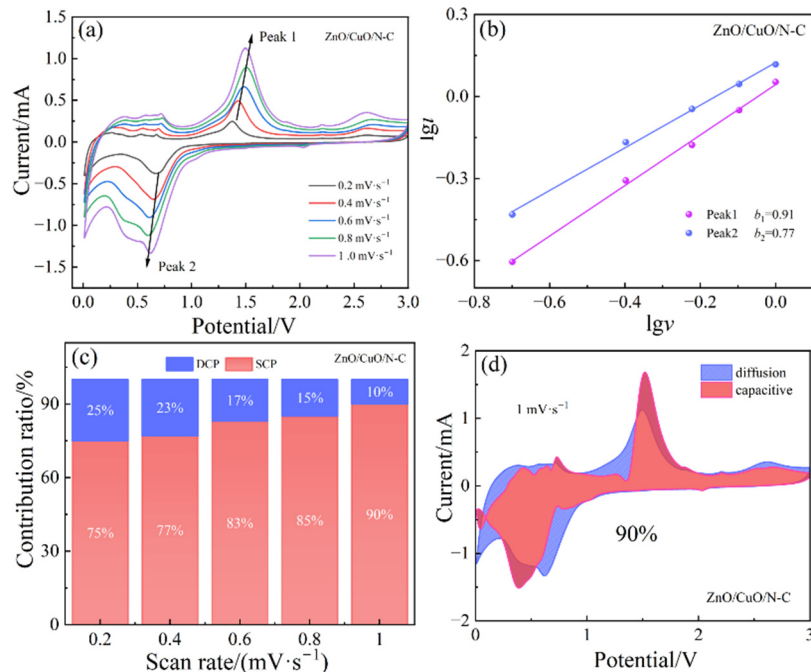


图 6 (a) ZnO/CuO/N-C 负极在不同扫速下的 CV 曲线; (b) $\lg i - \lg v$ 拟合直线; (c) 不同扫速下的赝电容行为占比柱状图; (d) 基于 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下 CV 曲线赝电容行为面积占比拟合

Fig. 6 (a) CV curves of ZnO/CuO/N-C anode at different scan rates; (b) $\lg i - \lg v$ fitting lines; (c) Capacitance control proportion histogram at different sweep speeds; (d) Fitting areas of capacitance control in CV curves at scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

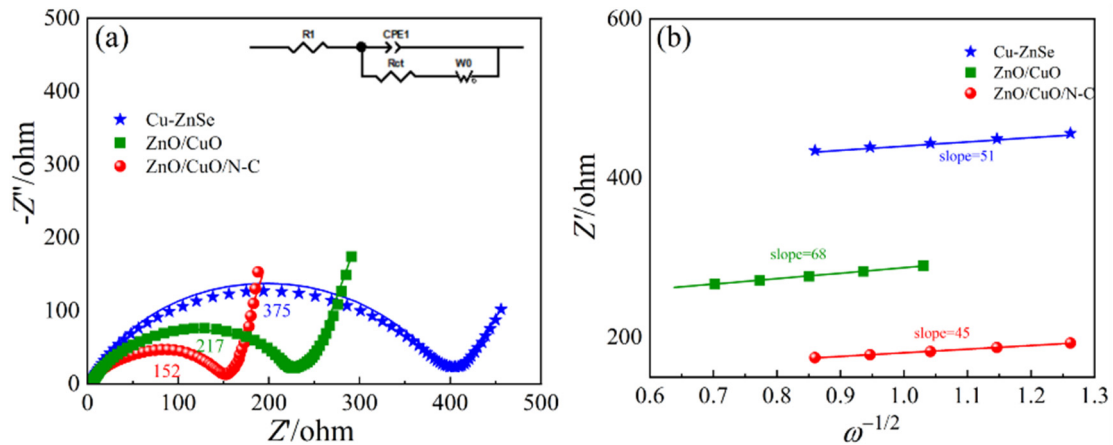


图 7 (a) ZnO/CuO/N-C、ZnO/CuO 和 Cu-ZnSe 电池的 EIS 谱图; (b) ZnO/CuO/N-C、ZnO/CuO 和 Cu-ZnSe 的 Warburg 阻抗拟合图

Fig.7 (a) Nyquist plots of ZnO/CuO/N-C, ZnO/CuO and Cu-ZnSe batteries; (b) Warburg impedance linear fitting diagram of ZnO/CuO/N-C, ZnO/CuO and Cu-ZnSe anodes

图 7(a, b)为 ZnO/CuO/N-C、ZnO/CuO 和 Cu-ZnSe 电池的电化学阻抗(EIS)谱图。EIS 谱图由高频区域的半圆与低频区域的直线组成。其中半圆直径代表电化学转移阻抗(R_{ct})，半径越小 R_{ct} 越小，电荷转移越迅速快。直线斜率代表锂离子进入电极材料的扩散阻抗(Warburg 阻抗)，斜率越大，阻抗越大。图 7(a)拟合电路图中 R_1 对应电解质溶液电阻，CPE1 对应电层电容相关器件。由图 7(a)可知 ZnO/CuO/N-C、ZnO/CuO、Cu-ZnSe 的 R_{ct} 分别为 152、217 和 375 Ω 。这归功于：1)经过氮掺杂碳包覆的负极材料可促进电子移动离子迁移，改善负极材料循环性能^[19]。2)氮形成的石墨氮与碳层形成了导电网络，提升了材料的整体电导率^[35]。

图 7(b)中 ZnO/CuO/N-C、ZnO/CuO 和 Cu-ZnSe 的 Warburg 阻抗分别为 45、68 和 51 $\Omega \cdot s^{-0.5}$ 。由锂离子扩散系数公式(S3)可得到 ZnO/CuO/N-C 锂离子扩散系数($2.22 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)大于 Cu-ZnSe($1.88 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)和 ZnO/CuO($1.41 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)，表明 ZnO/CuO/N-C 负极具有更快的锂离子传输动力学。这归功于 ZnO/CuO/N-C 负极表面的 N 原子官能团促进了锂离子的界面迁移与扩散。

2.3 充放电后的微观形貌

图 S4 分别为 Cu-ZnSe, ZnO/CuO, ZnO/CuO/N-C 负极 200 次循环后的 SEM 照片。ZnO/CuO/N-C 负极材料的二次颗粒绝大多数依旧维持球型结构，显示出较好的稳定性，而 Cu-ZnSe 和 ZnO/CuO 的形貌遭到破坏，二次颗粒没有保持原有的球状结构。说明氮掺杂碳包覆电极材料后，可以有效缓解循环过程中的体积膨胀。

3 结 论

本研究通过水热法制备了 Cu-ZnSe 微米球，以 Cu-ZnSe 微米球为模板，经过多巴胺包覆和一步煅烧，得到 ZnO/CuO/N-C 复合材料。其中，掺杂在碳层中的氮元素为锂离子与电子运输提供了额外的活性位点，ZnO/CuO/N-C 通过转化反应与合金化反应实现了多机制储锂形式。并且，ZnO/CuO/N-C 内部的孔隙与表面的碳层，有效缓冲了循环中的体积膨胀，从而提高 ZnO/CuO/N-C 负极材料结构的稳定性和可逆性。作为锂离子电池负极材料，ZnO/CuO/N-C 表现出优异的电化学性能。在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，循环 200 次后依旧有 $1010.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量；在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，循环 1000 次依然维持了 $447.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。本研究开发了一种新型锂电池负极材料的制备方法，提供了一种新的设计思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250409> 查看。

参考文献:

- [1] LIU J B, LIN C J, XIE Q S, *et al.* Core-shell zeolite imidazole framework-derived ZnSe@CoSe₂/C heterostructure enabling robust polysulfide adsorption and rapid Li⁺ diffusion in high-rate and high-loading lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 133099.

- [2] SONG W J, WANG J X, TANG P C, *et al.* Construct wave-like structure on the anode surface for achieving controllable zinc deposition in aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 2025, **115**: 115991.
- [3] WANG F, PAN J Q, WU G Z, *et al.* Preparation of $\text{CoS}_2/\text{FeS}_2@\text{NC}$ nanorods served as anode material with high electrochemical performance for sodium-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1014**: 178762.
- [4] DU J, LIU Q, QIU H R, *et al.* $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{graphene}@\text{NF}$ nanocomposites as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *Diamond and Related Materials*, 2025, **153**: 112121.
- [5] FENG L F, ZHOU S L, CUI H A, *et al.* Multi-functional MXene binder enables ultra-stable and high-capacity $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2025, **75**: 104079.
- [6] MUCHUWENI E, MOMBESHORA E T, MUIVA C M, *et al.* Lithium-ion batteries: recent progress in improving the cycling and rate performances of transition metal oxide anodes by incorporating graphene-based materials. *Journal of Energy Storage*, 2023, **73**: 109013.
- [7] ZHANG J J, YU A S. Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries. *Science Bulletin*, 2015, **60(9)**: 823.
- [8] LU Z, WU X Y, ZHANG X Q, *et al.* *In-situ* synthesis of porous $\text{Co/MnO}@\text{C}$ with low crystallinity as advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1004**: 175810.
- [9] LI X Q, ZHOU L L, ZHAO S H, *et al.* Reduced graphite oxide wrapped ZnO-SnO_2 hollow nanospheres with as anodes for hybrid high energy density supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, 2023, **136**: 110076.
- [10] AAZD A, ABDALLA A M, KUMARASINGHE P I I *et al.* Developments and key challenges in micro/nanostructured binary transition metal oxides for lithium-ion battery anodes. *Journal of Energy Storage*, 2024, **84(B)**: 110850.
- [11] SHI H B, YANG Y Y, LIU Y B, *et al.* $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-ZnO}@\text{ZnO}$ microspheres for ultrasensitive detection of formaldehyde at room temperature. *Applied Surface Science*, 2025, **698**: 163133.
- [12] MEHEK R, IQBAL N, NOOR T, *et al.* $\alpha\text{-MnO}_2@\text{ZIF-67}$ as bifunctional electrocatalyst for air cathode in high performance rechargeable zinc-air batteries. *Journal of Power Sources*, 2025, **641**: 236859.
- [13] LI M Y, DU H W, HONG L, *et al.* Modification of *in-situ* N-doped graphene coated ZnO composites as anode for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **967**: 171731.
- [14] ZHAN C Y, YAO S Y, LI C, *et al.* Recent advances in transition metal oxides as anode materials for high-performance lithium-ion capacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **497**: 154535.
- [15] YANG X C, WEN S F, JI S Y *et al.* High specific capacity lithium-ion batteries based on ZnO/MnO hybrid porous carbon nanofiber anode. *Journal of Power Sources*, 2025, **648**: 237340.
- [16] LIAO M L, DENG Z H, HE H S, *et al.* PVP-guided precipitant-free synthesis of octahedral-like bimetallic ZnMn_2O_4 with rich grain boundaries for enhanced lithium storage. *Materials Today Chemistry*, 2025, **45**: 102617.
- [17] WANG L, ZHOU H X, CHEN Z F, *et al.* Modulating MOF-derived cobalt nickel selenide *via* vacancies to accelerate water dissociation for efficient alkaline water electrolysis. *Materials Science and Engineering: B*, 2025, **321**: 118469.
- [18] LIU G C, YANG Y, ZHOU P, *et al.* $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{ZnMnO}_3/\text{ZnO}$ composite with novel bilayer heterojunction structure for enhanced lithium storage performance. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 35349.
- [19] YANG J, GU C P, ZHAO M M, *et al.* N-doped carbon coated Ga_2O_3 nanotubes as anode materials for Li-ion battery to achieve superior performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **940**: 168869.
- [20] SALEEM H M, KHOJA A H, LI A, *et al.* *In situ* fabrication of nitrogen-doped carbon nanotube-modified Fe_3C -decorated silicon composites for enhanced electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Diamond and Related Materials*, 2025: 112498.
- [21] GUO X L, YANG M Z, HOU J H, *et al.* Atomically dispersed cobalt sites on nitrogen-doped hollow carbon spheres as efficient electrocatalysts for high performance lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **513**: 162955.
- [22] JIANG D W, LI S Q, LI X, *et al.* Nitrogen-doped coal-based porous carbon: a one-step synthesis approach for superior anode performance in lithium-ion batteries. *Diamond and Related Materials*, 2025, **157**: 112531.
- [23] HU T, HAO L, ZHU M R, *et al.* Readily available preparation of $\text{BiOI}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ternary heterojunction films and their excellent solar-responsive photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1036(20)**: 182192.
- [24] GAO L, ZHANG E S, SUN Y, *et al.* Nitrogen doped, carbon coated $(\text{Zn}_{0.71}\text{Mn}_{0.29})\text{Se}/\text{MnSe}$ heterostructure as an anode for a fast-charging sodium ion battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, **960**: 118210.
- [25] LIU B, CHUAN Y M, ZHANG Y Y, *et al.* The preparation of CuO/ZnO core-shell materials as high-stability anodes for lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, **14(9)**: 8973.
- [26] CHEN X F, HUANG Y, ZHANG X, *et al.* Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 2015, **152**: 181.

- [27] LIU Y H, JIANG D W, LI S Q, *et al.* Helical carbon nanofibers-enhanced nickel silicate: an innovative anode material for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2025, **537**: 146844.
- [28] LIN Y X, CHEN S M, MA Y Z, *et al.* One-step, binder-free and rapid synthesis of high-entropy oxide anode materials for the lithium-ion batteries. *Next Materials*, 2025, **8**: 100855.
- [29] GUO S M, WANG Y, XIA S B, *et al.* Electrochemical performance of porous TiO₂ microspheres coated with nitrogen-doped carbon as an anode material for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2025, **15(15)**: 11790.
- [30] HUANG A Q, TU Y B, YU Q C. Preparation and electrochemical properties of nitrogen-doped starch hard carbon anode materials for lithium-ion battery. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, **19(10)**: 100774.
- [31] CHEN K M, LI Z W, ZHOU J H, *et al.* Hollow nitrogen-doped carbon layer-coated nano-silicon as anode material for high-performance lithium-ion batteries. *Applied Materials Today*, 2025, **42**: 102561.
- [32] YU Y, LIU G, CHEN R, *et al.* Constructing robust solid electrolyte interphase by coating Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ on silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Science China*, 2025, **68(11)**: 117.
- [33] WANG X, YAO X, SUN J W, *et al.* All biomass-derived autogenous nitrogen-doped porous carbon with pseudo-graphitic structure for advanced lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*, 2025, **629**: 235980.
- [34] CAO Y X, SU M L, BI T T, *et al.* Three-dimensional graphitic hierarchical porous carbon-supported SnO_x@nitrogen-doped carbon composite as high-performance lithium-ion battery anode material. *Journal of Energy Storage*, 2024, **76(15)**: 109783.
- [35] ZHANG S Y, ZHNG Z H, ZHI J, *et al.* Rational design of embedding dispersed Mo₂C in nitrogen-doped carbon layer for Si-based anodes enable stable and superior lithium storage performance. *Materials Today Energy*, 2025, **51**: 101903

补充材料

氮掺杂碳包覆的 ZnO/CuO 微球作为锂离子电池负极材料的性能研究

张高举, 任海波, 李文正, 王 刚

(安徽工程大学 材料科学与工程学院, 芜湖 241000)

S1 表征方法

采用 XRD(D8-Advance, Bruker; Cu K α ; 扫描区间为 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$; 步长为 0.02° ; 电压为 40 kV, 电流 40 mA, $\lambda=0.15418\text{nm}$)表征所得产物的晶体结构、SEM(日本日立 S-8600 型高分辨发射扫描电镜, 电压为 5 kV)分析样品的微观形貌和结构, EDS(S-8600 型 X 射线能谱仪)分析样品中的所含元素种类和含量、TEM(Thermo Fisher Scientific Inc Talos F200S 透射电子显微镜, 电压 200 kV)分析样品的结构特性、BET(日本岛津 NOVA 2000e)测量比表面积、XPS(Thermo Fisher Scientific Inc NexsA·g2 X 射线光电子能谱仪)测量元素价态、GT(日本岛津热重分析仪器)测量碳含量。

S2 化学试剂

硒粉、乙酸锌、氢氧化钠、二水合氯化铜、乙二醇、乙二胺四乙酸、十六烷基三甲基溴化铵、三羟基氨基甲烷、Tris 盐酸均购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 电解液(六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯)、锂箔(Li)购买于南京莫杰斯有限公司; 电池壳(316L-CR2032)、泡沫镍(NF)厚度(1 mm)购买于科路德新能源科技有限公司; 铜箔(单面光 35U*200)购买于深圳市晶亮铜业有限公司; 隔膜购买于松湖神健科技(东莞)有限公司。

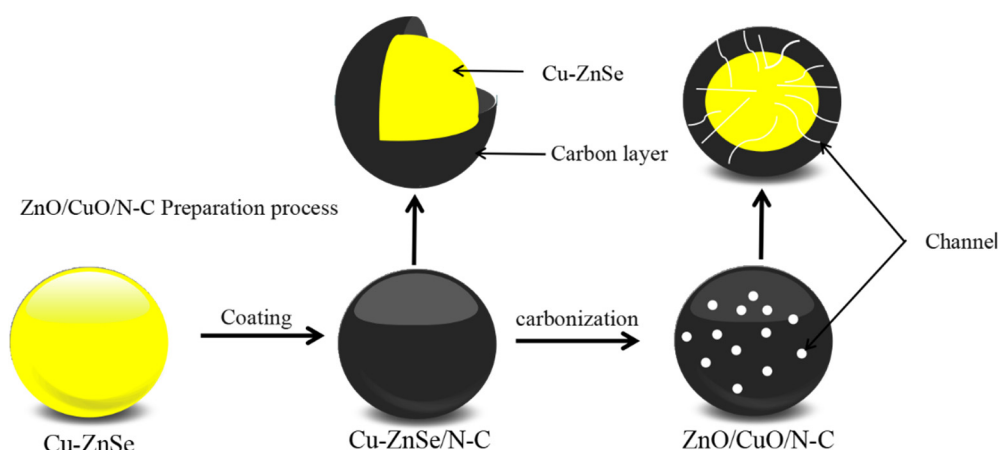


图 S1 ZnO/CuO/N-C 微球材料合成示意图

Fig. S1 Schematic diagram of ZnO/CuO/N-C microsphere material synthesis

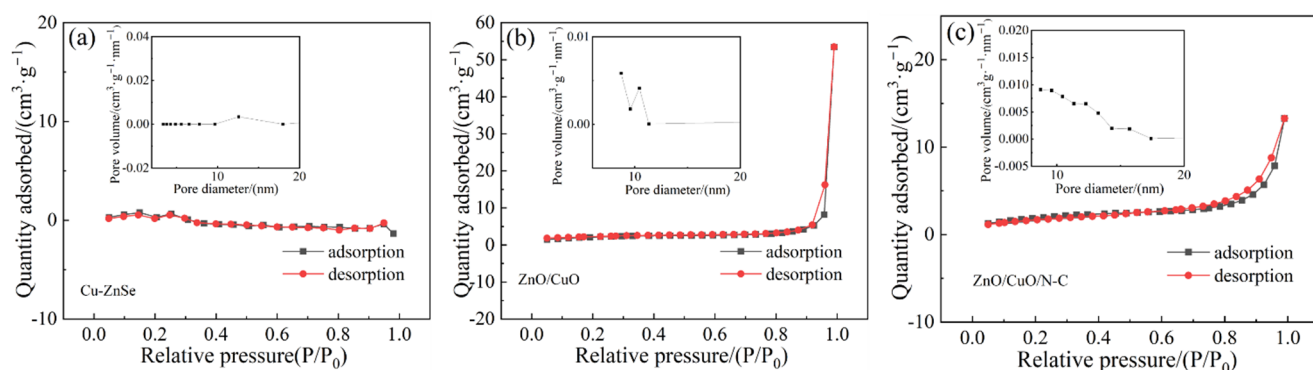


图 S2 (a)Cu-ZnSe、(b)ZnO/CuO 和(c)ZnO/CuO/N-C 氮气吸附脱附曲线，插图为对应的孔尺寸分布
Fig. S2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) Cu-ZnSe, (b) ZnO/CuO and (c) ZnO/CuO /N-C with insets showing the corresponding pore size distributions

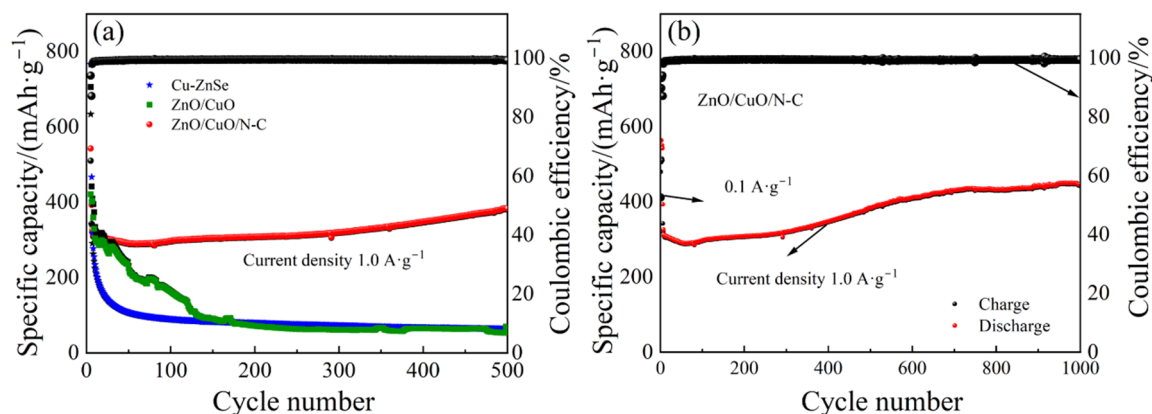


图 S3 (a) ZnO/CuO/N-C、Cu-ZnSe 与 ZnO/CuO 负极材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 500 次循环性能；(b) ZnO/CuO/N-C 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 1000 次循环性能

Fig. S3 (a) Cycling performance of ZnO/CuO/N-C, ZnO/CuO and Cu-ZnSe at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (b) Performance of ZnO/CuO/N-C for 1000 cycles at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

表 1 ZnO/CuO/N-C 和文献报道的 ZnO 基负极材料循环性能
Table 1 Electrochemical properties of ZnO/CuO/N-C and reported ZnO-based anodes.

Material Name	Current density/($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycle number	specific capacity/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ref.
ZnO/CuO/N-C	0.1	200	1010.4	This work
ZnO/CuO/N-C	1	1000	447.1	This work
ZnO/MnO	1	1000	315.0	[S1]
ZnO@C	0.1	100	500.0	[S2]
ZnO/CuO/GNS	0.3	50	186.1	[S3]
CuO-ZnO@ Al_2O_3	0.1	50	715.0	[S4]
CS-ZnO-60@NC	0.2	500	940.9	[S5]

S3 b 值公式

$$\lg i = b \cdot \lg v + \lg a \quad (\text{S1})$$

其中 i 表示峰值电流, v 代表扫描速度, a 为常数

S4 电容占比率公式

$$I(v) = k_1 v + k_2 v^{-0.5} \quad (S2)$$

其中, $k_1 v$ 表示电容控制行为, $k_2 v^{-0.5}$ 表示扩散控制行为

S5 锂离子扩散系数(D)求值公式

$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma_w^2 \quad (S3)$$

其中, R 为气体常数, T 为热力学温度, A 为电极表面积, n 为电子数, F 为法拉第常数, c 为锂离子浓度, σ_w^2 为低频区的 Warburg 阻抗系数

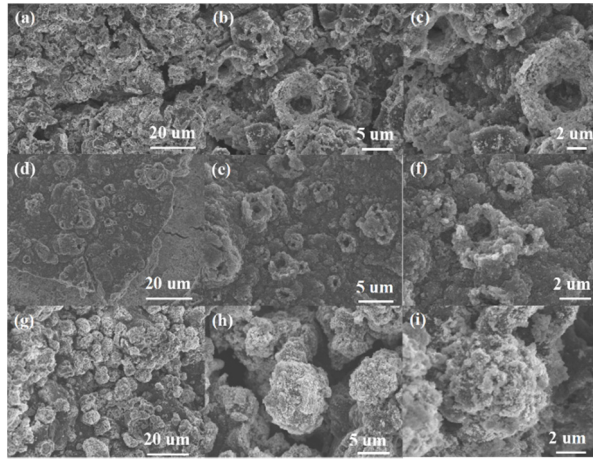


图 S4 (a~c) Cu-ZnSe、(d~f) ZnO/CuO 与(g~i) ZnO/CuO/N-C200次循环后的 SEM 照片

Fig. S4 SEM images of (a-c) Cu-ZnSe, (d-f) ZnO/CuO and (g-i) ZnO/CuO/N-C after 200 cycles

参考文献:

- [S1] YANG XC, WEN SF, JI SY *et al.* High specific capacity lithium-ion batteries based on ZnO/MnO hybrid porous carbon nanofiber anode. *Journal of Power Sources*, 2025, **648**: 237340.
- [S2] ULLAH K, SHAH N, WADOOD R, *et al.* Recent trends in graphene based transition metal oxides as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Nano Trends*, 2023, **1**: 100004.
- [S3] CHEN XF, HUANG Y, ZHANG X, *et al.* Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 2015, **152**: 181.
- [S4] SUN XL, JING MY, DONG H, *et al.* CuO-ZnO submicroflakes with nanolayered Al₂O₃ coatings as high performance anode materials in lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **953**: 170137.
- [S5] LIY, WANG GL, YU H, *et al.* Yolk-shell structured ZnO@N-doped carbon with controllable cavity as anode of lithium ion battery. *Journal of Energy Storage*, 2025, **109**: 115143.