



一维棒状 ZnO 的制备及电化学嵌锂性能研究

郑占丰¹ 高学平^{*1} 潘桂玲¹ 鲍建莉¹ 曲金秋¹ 吴 锋^{1,2} 宋德璞¹

(¹南开大学新能源材料化学研究所,天津 300071)

(²北京理工大学化工与环境学院,北京 100081)

关键词: 水热法 ZnO 超细棒 锂离子电池
分类号: O614.24⁺¹ O646.54

目前,商业化锂离子电池一般采用石墨作为负极材料,因其电位与金属锂电极的电位很接近,所以当电池反复循环和过充时,石墨表面易析出金属锂,会因形成枝晶而短路。在温度过高时还容易引起热失控。同时,锂离子电池的容量在很大程度上取决于负极的锂嵌入量,而且石墨材料容量相对较低(LiC_6 理论比容量 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。因此寻求较石墨负极材料嵌锂电位稍正的电位下嵌入锂、安全可靠和高比容量的新型锂离子电池负极材料具有一定的理论意义。而氧化物材料作为负极材料,因其具有较高的比容量,引起了人们广泛的关注,其中对锡基氧化物材料研究的较为深入,并对其电化学嵌锂机制进行了阐述^[1-3]。过渡金属氧化物嵌锂材料也引起了人们的广泛关注,Poizot 等^[4]在《Nature》杂志报道了纳米尺度的过渡金属氧化物 MO ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$) 作为锂离子电池负极材料具有良好的电化学性能。 ZnO 是一种很好的半导体氧化物材料,具有优异的电、磁、光、力学和化学等宏观特性,在精细陶瓷、紫外线屏蔽、压电材料、光电材料、高效催化材料、磁性材料等方面都有着广泛的应用^[5],但对其电化学嵌锂性能的报道并不多^[6]。

水热法是一种制备优质氧化物粉体的湿化学方法^[7],可以在较低温度下很容易的合成各种氧化物一维超细材料^[8,9]。因一维超细材料具有的小尺寸结构,锂离子嵌入脱出深度小、行程短,产生有效的电

子传输,是一种锂离子的嵌入与脱出的理想的基质材料。本文采用水热法制备了 ZnO 一维超细材料,并对 ZnO 一维超细材料的电化学嵌锂性能进行了初步的研究。

1 实验部分

将 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 80 mL 逐滴加入到 40 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2 水溶液中,并不断搅拌,待沉淀完全后,离心倾去上层清液,再反复洗涤该沉淀,至无 Cl^- ,然后将沉淀加去离子水超声分散均匀并填充到具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,反应釜置于 100°C 烘箱内恒温 12 h 。取出反应釜,自然冷却后,离心收集水热产物, 100°C 干燥 2 h , 600°C 下烧结使其完全脱水且趋于结晶完美。制备的 ZnO 材料用 X 射线粉末衍射仪 (RIGAKU, D/Max-2500)、扫描电镜 (HITACHI, S-3500N) 和透射电镜 (FEI, Tecnai 20) 对其结构和形貌进行表征。采用热分析仪 (NETZSCH TG-209/DSC-204) 考察 ZnO 加热时的结构稳定性及热力学吸放热情况。

将 ZnO 、乙炔黑、PTFE 按 $80:15:5$ 的质量比混合均匀,压制在铜网集流体上制成研究电极。实验测试模拟电池采用二电极体系扣式电池,在干燥的氩气手套箱中进行装配。测试电池以金属锂片作为对电极及参比电极;采用 Celgard 2300 隔膜;电解液采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{PC-EC-DEC}$ ($10/30/60 \text{ v/v}$)。组装好

收稿日期:2003-11-12。收修改稿日期:2003-12-22。

国家重点基础研究发展规划(No.2002CB211800);国家基础研究重大项目前期研究专项(No.2001CCA05000);国家自然科学基金(No.90206043)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: xpgao@nankai.edu.cn

第一作者:郑占丰,男,23岁,硕士研究生;研究方向:材料化学。

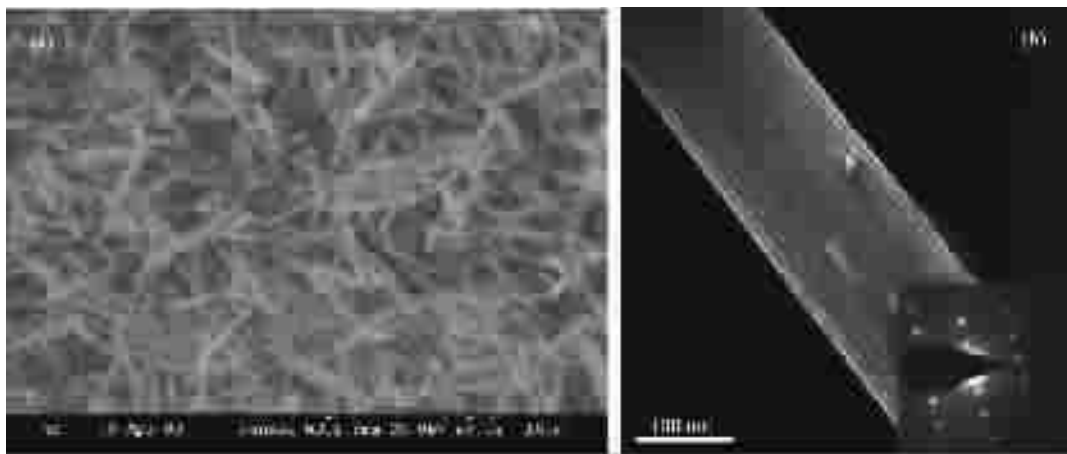


图1 制得的棒状 ZnO 的 SEM(a)和 TEM(b)图

Fig.1 SEM (a) and TEM (b) images of as-prepared rod-like ZnO

的电池密封后静置 12 h,以使得电解液充分浸润隔膜及活性极片,然后在室温下进行循环伏安测试(CHI600A 电化学测试仪)和恒电流充放测试(LAND-CT2001A)。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 的合成及结构表征

图1中 SEM 和 TEM 图像显示,水热合成的 ZnO 一维超细材料粒度均匀(150~300 nm),分散性好,外貌呈长径比约为 10 的棒状结构。暗场 TEM 图中单个 ZnO 棒的选区电子衍射图(SAED)显示(图1b),经水热制备的棒状 ZnO 具有单晶结构,其生长方向为[001]。

将制备的 ZnO 样品进行 X-射线粉末衍射分析(图2),显示为六方结构,与标准六方相卡片(JCPDS 36-1451)相吻合。对制备的 ZnO 样品的热分析,对

应其 TG 看出 ZnO 样品在 250 °C 时有一个失重,与 DSC 上的吸热峰对应,考虑可能是脱去结构水,在加热温度至 600 °C 时,总体重量损失为 3.96%,此后继续升温其重量几乎无损失,可以认为是纯度较高的产物。对应 600 °C 烧结过的 ZnO 样品的 XRD(图2b)可以看出衍射峰强度稍有增加,在经高温烧结后棒状 ZnO 的形貌并没有被破坏,烧结后的棒状 ZnO 仍旧分散均匀,粒度与烧结前没有什么变化。所以制作电极片的 ZnO 材料先将其在 600 °C 进行热处理,使其完全脱水,以免影响电池性能。

2.2 ZnO 负极材料电化学行为研究

图3为测试模拟电池恒电流充放曲线。测试电池开路电压为 3.1 V(vs Li⁺/Li),恒定电流 50 mA·g⁻¹ 充放电测试研究电极在 0.05~2.5 V(vs Li⁺/Li)范围内的充放电行为。这里采用铜网做集流体,经实验发现铜在低电位放电时,仍能保持稳定,不会发生锂的嵌入的问题。电池首次放电容量为 1 277 mAh·g⁻¹,

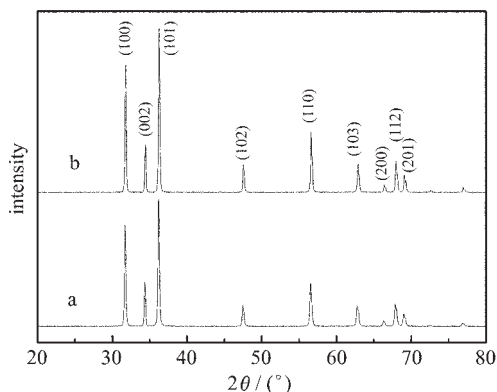


图2 600 °C 烧结前(a)后(b)棒状 ZnO 的 X-射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of (a) as-prepared rod-like ZnO (b) ZnO sample after calcination at 600 °C

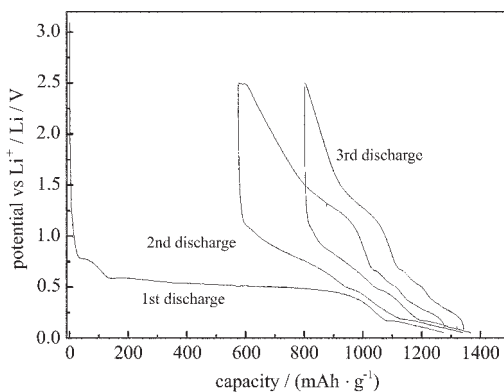


图3 ZnO 电极电压容量曲线

Fig.3 Voltage profiles of the ZnO electrode

随后的可逆容量为 $766 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。比先前报道^[5]的球磨 ZnO 粉末相初次放电容量 $980 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 及可逆容量 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 略高。从首次放电曲线上看, 1.0 V (vs Li^+/Li) 以上电压范围内几乎没有容量, 在 0.5 V (vs Li^+/Li) 附近有一个明显的宽平台出现。初次放电有别于其后的放电, 而且初次放电后容量有大幅度的降低, 造成初次放电后的不可逆容量损失, 初始不可逆容量损失约为 40%。从首次放电后以后的放电曲线可以看出, 没有呈现初次放电时的较平缓的宽平台, 而是表现出较倾斜的走势, 同样在 1.0 V (vs Li^+/Li) 以上容量较少。首次放电平台与以后循环的不同证明了电极片活性物质结构的改变, 后面的 XRD 证明了其被还原为单质锌, 因此首次放电 $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$ 之间的大容量显然由 ZnO 还原所致。

图 4 给出了 ZnO 电极的循环伏安图。图中可以看出, 初次循环过程中, 各个阶段的线形基本一致, 阳极过程明显有 4 个氧化峰出现, 对应先前报道^[10]的顺次形成的 Li-Zn 合金的 LiZn , Li_2Zn_3 , LiZn_2 , Li_2Zn_5 。阴极过程有 2 个还原峰, 没有与阳极过程完全对应的峰的出现, 考虑可能是由于有些还原峰为电位接近的峰形所合并掩盖。这些氧化及还原峰在恒流充放电曲线上都能找到与之相对应的平台。从恒流充放电曲线看出每次循环都有部分容量损失, 对应循环伏安曲线中峰形变化, 峰强度降低。特别是循环伏安图首次放电曲线在 0.75 V 附近的还原峰明显小于其后循环的峰强度, 并且发生位移, 说明在此电位下 ZnO 并未完全还原, 对应此过程只有少量 Li_2Zn_3 的形成。在充放电曲线中也可看出大部分容量在 0.5 V 附近, 应为 ZnO 的还原。可以看出, 其中在第一周循环阳极过程 2.6 V (vs Li^+/Li) 存在一个小

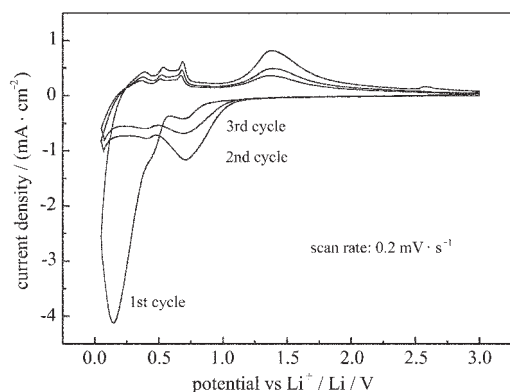


图 4 ZnO 电极循环伏安曲线

Fig.4 CVs of the ZnO electrode

的不可逆氧化峰, 以后的测试中不再出现。当充电截止电位为 3.0 V (vs Li^+/Li) 时, 经常出现电位充不上去, 极片就达到平衡而开始放电的情况, 因此恒流充电的截止电位选为 2.5 V (vs Li^+/Li)。

2.3 ZnO 负极材料的结构

为了研究 ZnO 的电化学嵌锂机理, 我们采用了 XRD 检测经充放电循环后的电极片的结构。因为经过放电的富锂态的极片很活泼, 在 XRD 检测过程中难免氧化而干扰分析, 而且经充放后的极片材料为粒度较小的晶态或非晶物质, 难于检测, 所以我们主要分析了充电结束时的极片的 X-射线衍射谱图 (图 5)。将充电至 2.5 V (vs Li^+/Li) 的测试电池在充满干燥氩气的手套箱中拆卸, 极片用无水 DMC 洗涤, 洗去吸附的锂盐, 并马上转移至 XRD 样品室进行检测。得到的 XRD 谱图有明显的 Zn 单质衍射峰的出现, 说明电极片在放电过程中, ZnO 被还原为 Zn 单质, 同时生成 Li_2O , 而 Li_2O 状态为非晶, 其颗粒度很小, 在 XRD 仪器的检出限以外。图 6 是历经充放电

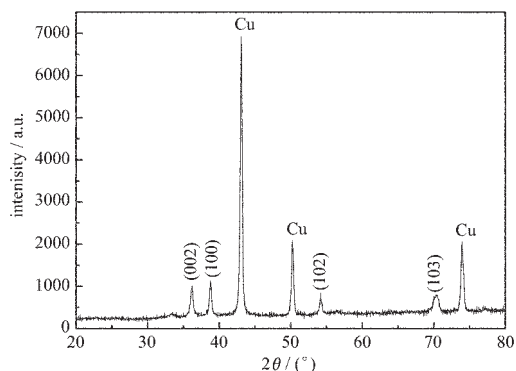


图 5 初次充电后 ZnO 电极的 X-射线衍射图

Fig.5 XRD pattern of ZnO electrode after the first charge

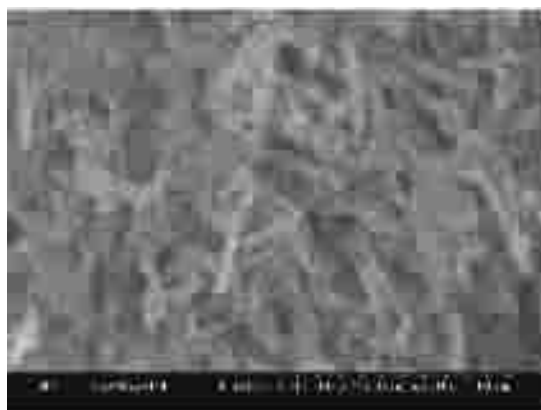


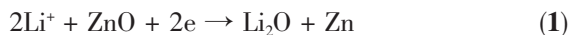
图 6 循环 10 次后 ZnO 电极片的 SEM 图

Fig.6 SEM image of ZnO after 10 cycles

10周循环之后,充电完毕时的电极片的 SEM 图。历经多次充放电之后仍然保持了其较均匀棒状形貌,但棒状材料的组成已经发生了变化,从 XRD 的分析结果可知主要为 Zn 和 Li_2O 。这说明在本实验条件的充放电流下,ZnO 的还原为一缓慢过程,虽然锂嵌入过程中难免有体积的变化,极片中的乙炔黑、粘结剂也起了一定的缓冲作用,极片活性物质并没有在充放过程中粉化而失去原来的形貌,仍维持原貌进行可逆嵌锂。所以一维电极材料的应用可以发挥其线性优势有利于锂离子的嵌入与脱出,有其研究价值。 Li_2O 作为基体,吸附进一步还原的 Zn,维持了整体结构,并对以后的放电过程中 Zn 嵌 Li 的体积膨胀起了缓冲作用,使得极片不至于因充放引起的体积涨缩而迅速恶化失效。在以后的循环中,我们认为 Li_2O 并不是完全不可逆,而是部分可逆,使得电极表现出较单纯 LiZn 可逆合金更高的可逆容量。

2.4 ZnO 负极材料反应机理

按 Belliard 的合金机理^[6],可有下面的反应:



Belliard 认为首次放电形成 Li_2O , 认为 Li_2O 是电化学惰性物质,在以后的充放电过程中完全不可逆。这与我们的观察不一致,从首次放电容量 $1277 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次可逆放电容量 $766 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其间容量损失为 $511 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,小于因两个 Li 还原 ZnO 形成 Li_2O 而造成的容量损失 ($658 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),因此第一步应为部分可逆。但因仪器检测灵敏度的关系,在我们的 XRD 检测中没有发现 ZnO 的衍射峰。Belliard 等人在首次放电以后的充放电循环中电位范围 $0.02 \sim 1.5 \text{ V}$,认为主要是形成合金成分 LiZn 而维持可逆循环 $329 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (形成 LiZn 合金的理论容量),而实际观察到容量为 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,可逆容量反而高于理论模型值。所以我们认为棒状 ZnO 的嵌锂机理按此解释并不完全合理。我们认为 Li_2O 并不是完全不可逆的,而是部分可逆,所以可逆容量大于形成 LiZn 合金的理论可逆容量。

首次充电完毕时的电极极片的 XRD 图(图 5),显示了 Zn 的存在,很好的揭示了其充放电机理。在首次放电时,电极片的活性物质 ZnO 首先被还原成单质 Zn,同时形成 Li_2O , Li_2O 在以后的过程中只部

分可逆,因此造成了大容量的损失。但在另一方面, Li_2O 又可作为惰性基质,吸附被还原的锌单质,在以后的充放电过程中,抵消部分来自体积变化,阻止电极迅速恶化,容量衰减。充放电曲线也很好的证明了这一点,从充放循环中可以明显看出首次放电与其后的放电过程平台的变化及曲线形状的改变,同时说明了极片结构的改变。我们认为还有一部分容量的损失可能来自嵌入基质结构的锂一部分与主体结合紧密,不能在随后的充电过程中脱出,导致不可逆容量损失,而且在以后的循环中几乎每步充放电过程都有一定量的容量损失。

3 结 论

本文采用水热法制备了一维棒状超细 ZnO 材料,并将其作为锂离子电池负极材料进行初步研究。研究发现,ZnO 一维超细材料具有较高的电化学嵌锂容量和相对碳负极较高的嵌锂电位。但其循环性能目前并不理想,几乎每一步都有一定的容量损失,其容量损失的详细原因尚需要进一步的探索,制备复合型氧化物将可能抑制电化学容量的快速衰减。

参 考 文 献

- [1] Courtney I. A., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**, 2045.
- [2] Li H., Huang X. J., Chen L. Q. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**,**1**,241.
- [3] Li N. C., Martin C. R., Scrosati B. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**,**3**,316.
- [4] Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Beaudoin B., Tarason J. M. *Nature*, **2000**,**407**,496.
- [5] Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H. Q., Wu Y. Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. D. *Science*, **2001**,**292**, 1897.
- [6] Belliard F., Connor P. A., Irvine J. T. S. *Solid States Ionics*, **2000**,**135**,163.
- [7] Ahieyuki S., Khishinuma *Bull. Mater. Sci.*, **1995**,**18**,811.
- [8] Li W. J., Shi E. W., Zhong W. Z., Yin Z. W. *J. Cryst. Growth*, **1999**,**203**,186.
- [9] Wang Y. Q., Hu G. Q., Duan X. F., Sun H. L., Xue Q. K. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**365**,427.
- [10] Belliard F., Irvine J. T. S. *J. Power Sources*, **2001**,**97~98**, 219.

Synthesis and Electrochemical Lithium Insertion of the Rod-like ZnO

ZHENG Zhan-Feng¹ GAO Xue-Ping^{*,1} PAN Gui-Ling¹

BAO Jian-Li¹ QU Jin-Qiu¹ WU Feng^{1,2} SONG De-Ying¹

(¹*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

(²*School of Chemical Engineering and Environmental, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

In this work, we report the synthesis of ZnO ultrafine-rods with aspect ratio of about 10 via hydrothermal method. The as-prepared rod-like ZnO are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and selected area electron diffraction (SAED). And the electrochemical performance of the ZnO material for Li-ion insertion and extraction is also investigated. It is found that the initial discharge capacity of 1 277 mAh·g⁻¹ and the high reversible capacity of 766 mAh·g⁻¹ with low Li-ion insertion potential are obtained although the cyclic stability is relatively poor. The ZnO electrode after charging is characterized by X-ray diffraction, and only metallic Zn peaks with rod-like morphology are detected. The CV measurements prove the serial formation of Li-Zn alloys during discharging and charging process.

Keywords: hydrothermal method ZnO ultrafine-rods lithium-ion battery