

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.11.013

氧化锌作为锂离子电池负极材料的研究进展

钱森森¹, 李伟伟², 刘孝伟², 石奥杰¹, 李俊哲¹, 秦清清¹

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002;

2. 超威电源集团有限公司 研究院, 浙江 湖州 313100)

摘要:作为锂离子电池负极材料,氧化锌具有理论比容量高(978 mAh/g)、来源广、环境友好和价格便宜等优势,是新一代高效环保的锂离子电池负极材料之一。然而氧化锌电极材料固有的电导率较低,不利于电池大电流充放电。并且在循环充放电过程中,易产生枝晶及周期性应力,导致材料体积膨胀或结构损坏,致使电池的循环性能衰减过快,容量保持率低。综述了改善氧化锌电化学性能的两种常用的策略:制备不同维度具有纳米结构的氧化锌电极材料;与碳材料、金属单质和金属氧化物等复合制备氧化锌复合电极,并对该类负极材料进一步研究、应用前景予以展望。

关键词:锂离子电池;负极材料;氧化锌;电化学性能

中图分类号:TM912.9;TG456

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)11-0119-12

Research Progress of Zinc Oxide as Anode Materials for Lithium-ion Battery

QIAN Sensen¹, LI Weiwei², LIU Xiaowei², SHI Aojie¹, LI Junzhe¹, QIN Qingqing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

2. Chilwee Power Ltd. Company, Huzhou 313100, China)

Abstract: As the anode electrode material for lithium-ion batteries, zinc oxide has the advantages of high theoretical specific capacity(978 mAh/g), abundant resources, environmental friendliness, and low cost. It is one of the new generations of high-efficiency and environmentally friendly anode electrode materials for lithium-ion batteries. However, the inherent conductivity of the zinc oxide is low, which is not conducive to the high-current charging and discharging of the battery. In addition, during the cycle of charging and discharging, dendrites and periodic stress are prone to occur, resulting in material volume expansion or structural damage. As a result, the cycle performance and the capacity retention rate of the battery decays rapidly. This article summarizes two commonly used strategies for improving the electrochemical performance of zinc oxide: preparing zinc oxide electrode materials with nanostructures in different dimensions; preparing zinc oxide composite electrodes via combining with carbon materials, metal, or metal oxides. Further research and application prospects of anode materials are expected.

Key words: lithium-ion battery; anode material; zinc oxide; electrochemical performance

收稿日期:2021-07-29

基金项目:安徽教育厅高校自然科学基金项目(KJ2020A0226, KJ2020A0269);安徽省自然科学基金项目(2108085QE195);安徽工业大学校青年基金项目(QZ201904)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Provincial Education Commission (KJ2020A0226, KJ2020A0269); Provincial Natural Science Foundation of Anhui(2108085QE195); Youth Foundation of Anhui University of Technology(QZ201904)

作者简介:钱森森(1997—),男,硕士研究生,主要从事锂离子电池负极材料方面的研究。

通信作者:秦清清(1991—),女,副教授,硕士生导师,主要从事储能材料及器件等方面的研究。

引用格式:钱森森,李伟伟,刘孝伟,等.氧化锌作为锂离子电池负极材料的研究进展[J].有色金属工程,2021,11(11):119-130.

QIAN Sensen, LI Weiwei, LIU Xiaowei, et al. Research Progress of Zinc Oxide as Anode Materials for Lithium-ion Battery[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(11): 119-130.

随着社会的飞速发展,近几十年来化石能源的不断开采与消耗,不可再生能源已经面临着资源匮乏的阶段,也造成了许多严重的环境问题^[1]。为了解决这些问题,二次电池作为一种高效环保的储能装置被研究人员大量关注^[2-4]。其中,锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长且无记忆效应等优点,已被广泛使用^[2]。目前商业化的锂离子电池的负极材料为石墨电极,但其理论比容量只有 372 mAh/g,且当电池进行大倍率充放电时,石墨电极易产生锂枝晶,使得电池内部结构遭到破坏,从而导致安全问题^[5-7]。相对于传统石墨电极来说,过渡金属氧化物

有着更为理想的嵌锂效应,更高的理论比容量(大于 600 mAh/g),能够满足动力电池等的相关储能需求^[8]。因此,过渡金属氧化物被普遍认为是代替石墨负极理想的电极材料之一^[5,9]。

在众多的过渡金属氧化物中,氧化锌具有理论容量高、来源广、成本低、安全性能好等优点。氧化锌具有较强的嵌锂活性,能够与锂进行转化和合金化反应,具有较高比容量^[10],氧化锌储锂机理如图 1 所示。其中,

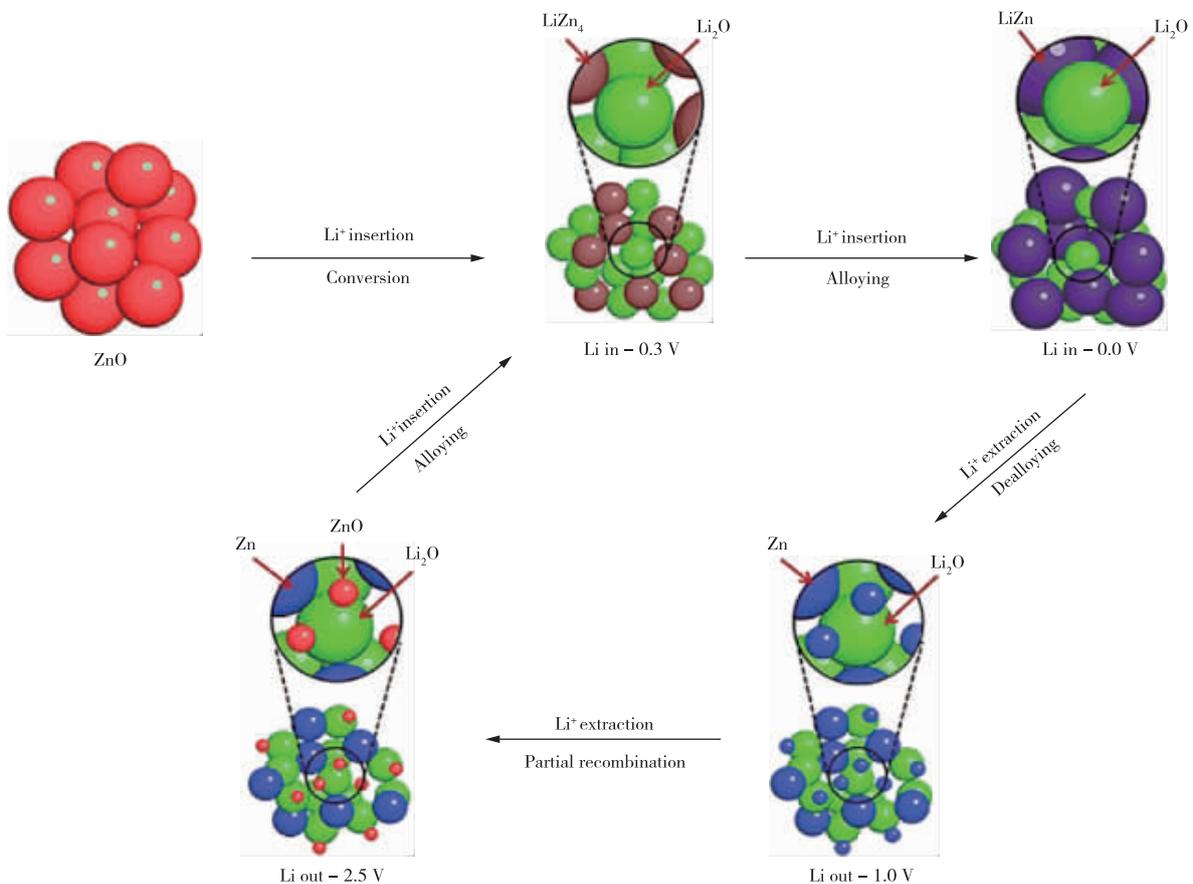
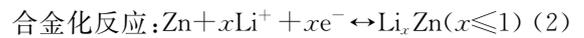
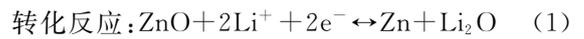


图 1 氧化锌储锂机理^[11]

Fig. 1 Lithium storage mechanism of zinc oxide^[11]

在上述反应过程中,氧化锌虽可以提供高的容量,但在锂化反应中常常由于应力作用以及枝晶生长,使得电极材料发生破损、脱落等不可逆伤害,导致电极材料容量下降、循环寿命大大缩短^[11]。此外,在反复充放电过程中,电极材料会产生团聚、结构塌陷等现象,使得活性物质比表面积大大减小,导致电极性能快速衰减^[12]。为解决上述问题,通常采用电极材料结构纳米化或与其他物质进行复合等策

略,以改善电极材料的电化学性能^[13-16]。目前,根据不同维度划分,研究者已制备出零维氧化锌材料、一维氧化锌纳米线材料^[17]、二维氧化锌纳米片材料^[18]、三维氧化锌微纳米球材料^[19]等。同时,调控过渡金属氧化物负极材料的微观形貌^[20]、粒子尺寸^[21]、与其他高导电物质(C、Ni、Co 单质及化合物等)复合^[22]等,也是提高锂离子电池电化学性能的有效手段。

1 不同维度 ZnO 结构及电化学性能

不同微观结构下的氧化锌对锂离子的转化效率大有不同,颗粒较大的氧化锌在锂化过程中,离子传输距离较远,与锂离子接触面积较小,储锂能力不强,在初始放电时容量较低且后续循环阶段,容量下降过快。而纳米线、纳米片以及三维微纳米结构的氧化锌电极材料,比表面积较大,电解液离子接触面积大,可以提高反应效率,同时减小不良应力带来的结构破坏,进而改善电化学性能。

1.1 零维氧化锌纳米材料

合成零维 ZnO 纳米颗粒的方法有很多种,近年来常用沉淀法^[23-24]、离子体处理^[25]、化学气相沉积^[26]等方法得到该结构。而沉淀法相对于其余两种制备方法来说,操作更简单,更适合实际生产应用。LI 等^[27]通过直接沉淀法合成了具有多孔结构

的氧化锌纳米颗粒团簇(图 2),其多孔结构能够为锂离子提供很好的嵌锂位点,在对该氧化锌电极材料进行电化学性能测试时,初始放电比容量达到 1 803 mAh/g,远远高于氧化锌在锂离子电池中的理论比容量,但后续衰减程度较大,其循环性能较差。

LI 等^[23]通过简单的化学沉淀法和一步煅烧法合成了氧化锌/介孔碳纳米复合材料,氧化锌纳米粒子直径约为 6.3 nm,并均匀分散在非晶碳基体中,如图 3a 所示,对氧化锌/碳纳米复合材料作为锂离子电池的负极材料进行测试,在 100 mA/g 的电流密度下,经过 50 次循环,能够保持 610 mAh/g 的稳定可逆容量,如图 3b 所示。此外,RUN 等通过电化学剥离石墨烯上制备多孔碳包覆氧化锌纳米粒子时^[25],所合成的氧化锌粒子直径更是达到了 3~5 nm 左右,该方法使得碳包覆更均匀,与锂离子接触更充分。

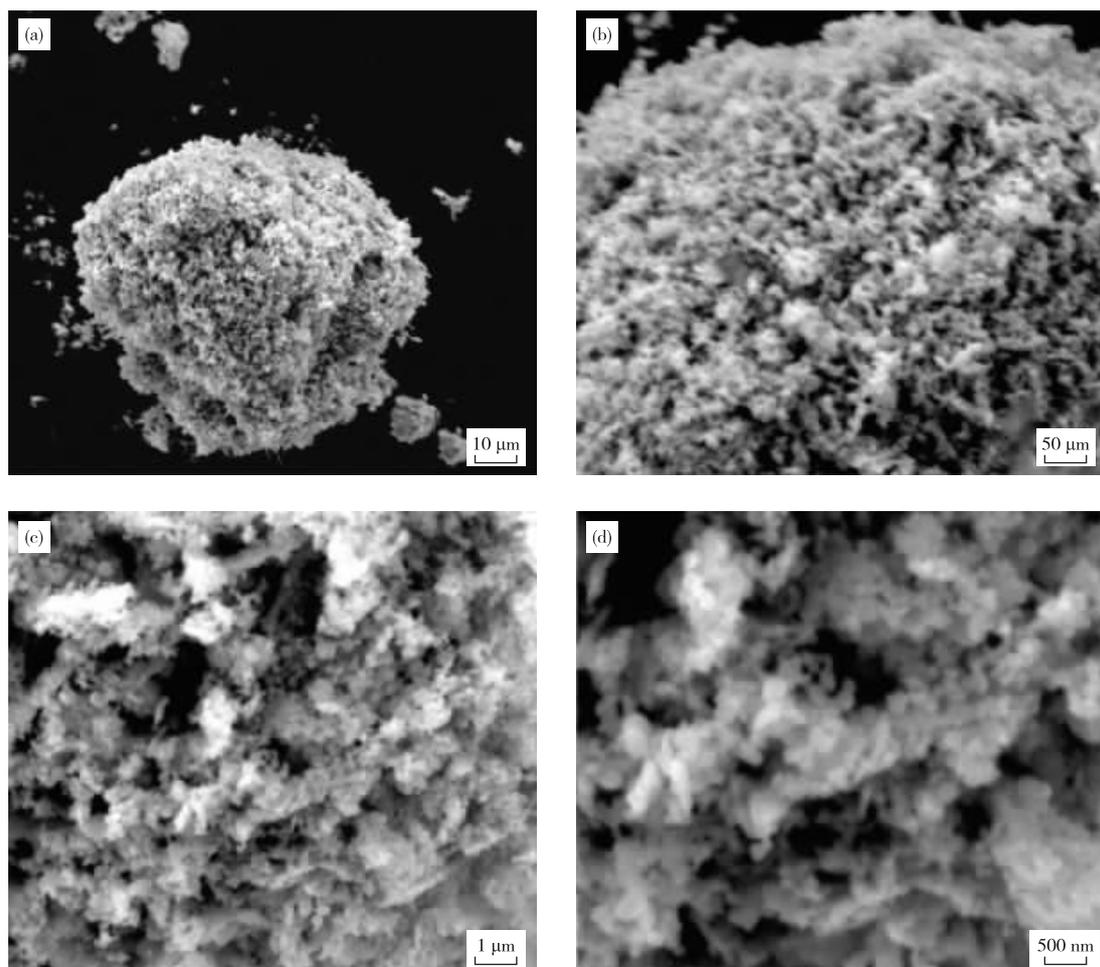


图 2 氧化锌团聚体的典型 SEM 图像^[27]

Fig. 2 Typical SEM images of zinc oxide agglomerates^[27]

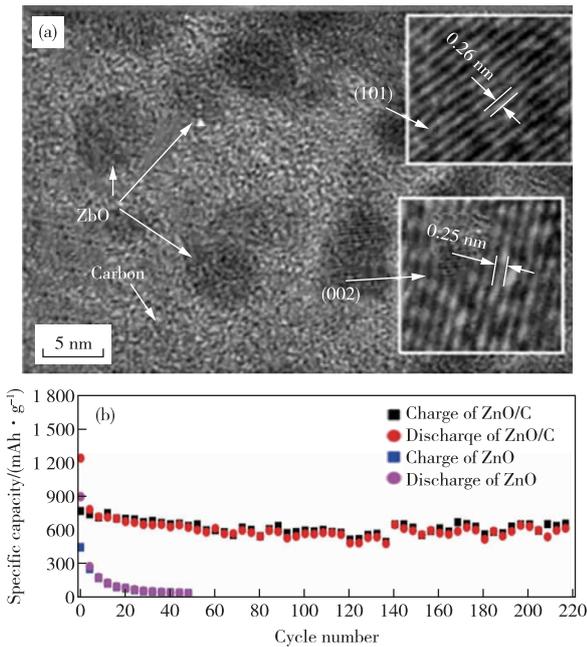


图 3 (a) 氧化锌/碳的 TEM 图像; (b) 氧化锌/碳和氧化锌的循环性能^[23]

Fig. 3 (a) TEM image of zinc oxide/carbon;

(b) Cycle performance of zinc oxide/carbon and zinc oxide^[23]

1.2 一维氧化锌纳米材料

氧化锌一维结构主要有纳米线、纳米管和纳米棒。近些年来,常用的合成方法有水热法^[28]、溶胶-凝胶法^[29]、热解法^[30]、原位生长法^[31]、共沉淀法^[32]等。ZHU 等^[28]采用水热法在泡沫镍和锌箔表面制备了超长氧化锌纳米线。通过实验对比发现,由于泡沫镍具有三维框架结构,可为氧化锌纳米线的生长提供较大的表面积,使得氧化锌纳米线的振实密度更高,比表面积更大,如图 4a 所示。此外,水热生长时间对氧化锌纳米线也有着不同的影响,HOLI 等^[33]通过溶胶-凝胶旋涂和水热法,在铟掺杂氧化锡(ITO)衬底上合成了高密度垂直排列的氧化锌纳米棒阵列,实验根据不同反应时间设定对照组,由 SEM 图像可知,在水热时间 4 h 时,氧化锌纳米线生长最为均匀,如图 4b 所示。ZHAO 等^[34]通过水热法合成的纳米线,能够精确控制纳米线尖锐尖端的形成和成核,将氧化锌纳米线直径的分布从 13.5 nm 缩小到 1.3 nm,并能够实现完全自下而上的方法控制其尖端直径。SOLIS-POMAR 等^[35]采用微波辅助热分解法制备氧化锌纳米线,该方法简单、经济、重复性好;在 1 200 W 的功率下生产的氧化锌纳米线的直径在 20~70 nm,长度在 1~15 mm。同样,CHOUDHARY 等^[36]通过一步热解醋酸锌,得到的氧化锌纳米线的直径也能控制在 34~47 nm。

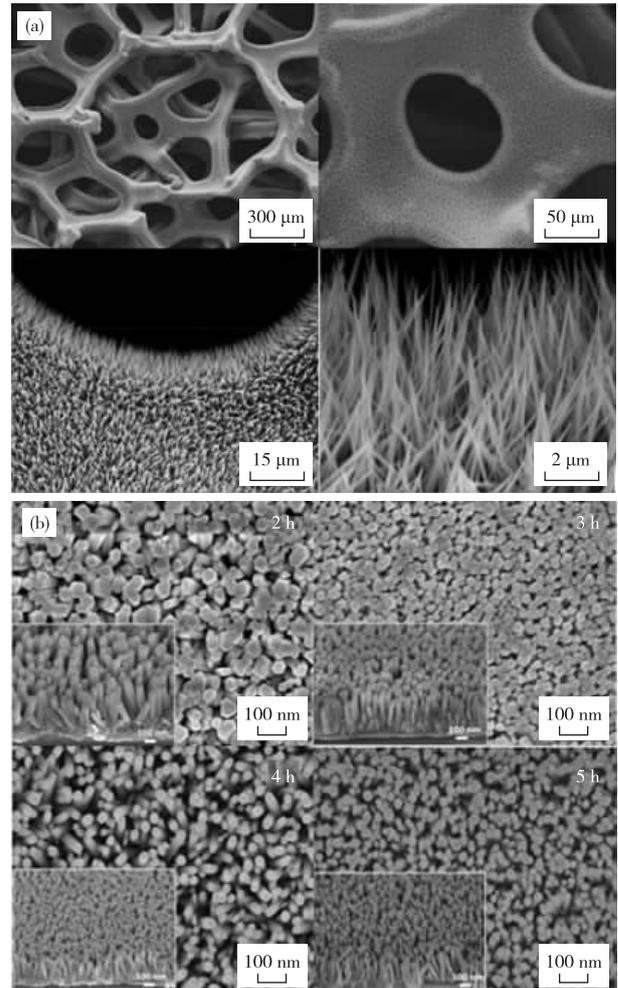


图 4 (a) 不同放大倍率下泡沫镍上 ZnO 纳米线的 SEM 图像; (b) 不同生长时间下 ITO 衬底上 ZnO 纳米棒的 SEM 图像:

2, 3, 4, 5 h^[28,33]

Fig. 4 (a) SEM images of zinc oxide nanowires grown on foam nickel with different magnifications; (b) SEM images of ZnO nanorods grown on ITO substrates at different growth times: 2, 3, 4, 5 h^[28,33]

1.3 二维氧化锌纳米材料

制备氧化锌纳米片最为广泛的方法为水热法。XIA 等^[37]通过简单的水热方法来合成具有大表面积的氧化锌纳米片,其厚度只有 50 nm 左右,如图 5a、5b 所示。该纳米片位于镍泡沫框架上,用作锂离子电池的无黏结剂阳极,能够增加暴露于电解质的反应活性区域,并提供有效的电荷传输路径以获得高比容量。此外,两个纳米片之间相对较大的空隙能够有效地缓冲体积变化,从而保持了氧化锌的锂化可循环性。氧化锌纳米片以 0.1 mV/s 的扫描速率进行测试,除第一次外,其余四次的伏安特性曲线重合度较高,说明该氧化锌纳米片在锂离子电池中的可逆性能较好,如图 5c 所示。氧化锌纳米片作

为负极在 0.2 A/g 的电流密度下,初始放电容量达到 1 507 mAh/g,在经过循环 45 次后,比容量依旧

能到 1 292 mAh/g,表明材料具有良好的循环充放电性能,如图 5d 所示。

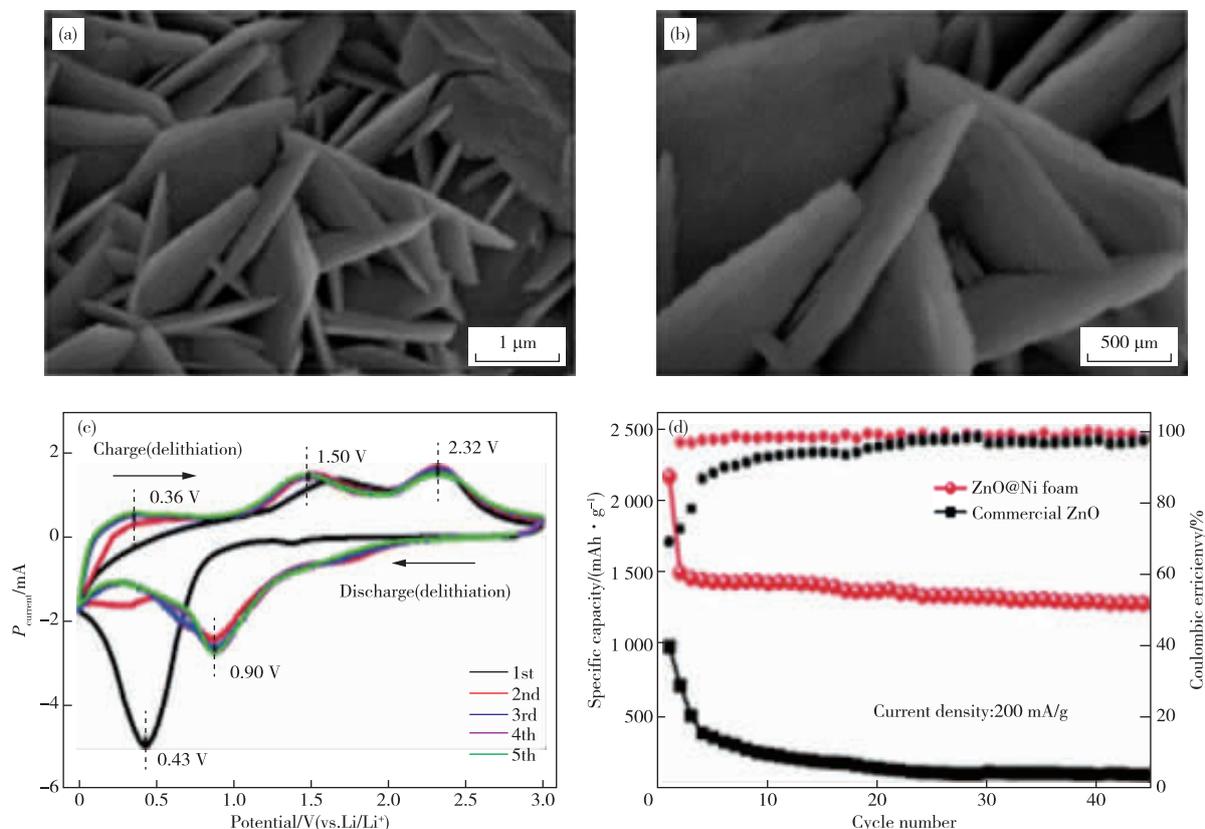


图 5 (a)、(b)不同放大倍数下氧化锌纳米片的 SEM 图像;(c)氧化锌纳米片在 0.1 mV/s 的扫描速率下前 5 次的伏安特性曲线;(d)氧化锌纳米片在 0.2 A/g 时的循环性能^[37]

Fig. 5 (a),(b)SEM images of zinc oxide nanosheets under different magnifications;(c)The first 5 volt-ampere characteristics curves of zinc oxide nanosheets at a scan rate of 0.1 mV/s;(d)The cycle performance of zinc oxide nanosheets at 0.2 A/g^[37]

此外, YAN 等^[38]通过一种简单的化学浴沉积在碳布上生长出了 10 nm 厚的氧化锌纳米片,由该氧化锌纳米片制备的锂离子电池负极在 0.1 A/g 的电流密度下,初始循环表现出 1 754 mAh/g 的高比容量,即使在 100 次循环后,比容量依旧可达 1 650 mAh/g,容量衰减仅为 6% 左右,并且在 2 A/g 的电流密度下几乎保持 52.9% 的容量,表明其具有很好的循环充放电性能及较高的倍率性能。这些研究表明,二维纳米薄片结构具有较大比表面积和孔隙体积,使得活性物质与电解液接触更加充分,有利于电解液离子和电子的快速传输,可以有效提高材料比容量与循环性能。

1.4 三维氧化锌纳米材料

三维结构氧化锌主要包括纳米球、纳米核壳结构及一些特殊的三维微纳米结构。主要的合成方法有水热法、溶胶-凝胶法、模板法等。三维结构不仅可以有效的缩短锂离子的扩散距离,而且因其特殊的结构优势,可为材料体积膨胀提供充足的空间,能

够充分缓解因机械应力造成的结构坍塌,所以近年来该结构得到了广泛的关注和研究。WU 等^[39]使用简单的水热法制备了均匀的 ZnO 空心球,并且通过控制煅烧工艺来调控内部壳层结构,从而合成了刺猬状和三壳结构的氧化锌,如图 6a、b 所示。图 6c 为刺猬状氧化锌空心球在 0.1 mV/s 扫速下的伏安特性曲线,对于第一个放电循环,存在不可逆的电化学反应,使之在 0.33 V 的还原峰与后两次放电循环相差较大,从第二次循环开始,还原峰和氧化峰几乎重叠,这表明氧化锌电极对锂离子表现出较好的稳定性,与图 6d 中充放电测试结果相对应。其中刺猬状氧化锌空心球作为锂离子电池的负极,在 0.1 A/g 的电流密度下,初始比容量达到 1 390 mAh/g,经过 100 次循环,比容量为 109 mAh/g,较三壳结构的氧化锌空心球,循环性能更好,并且在 1 A/g 时,比容量依旧能保持在 98.8 mAh/g,表明该电极具有优异的倍率性能、良好的循环性能和高的初始比容量,如图 6e、f 所示。

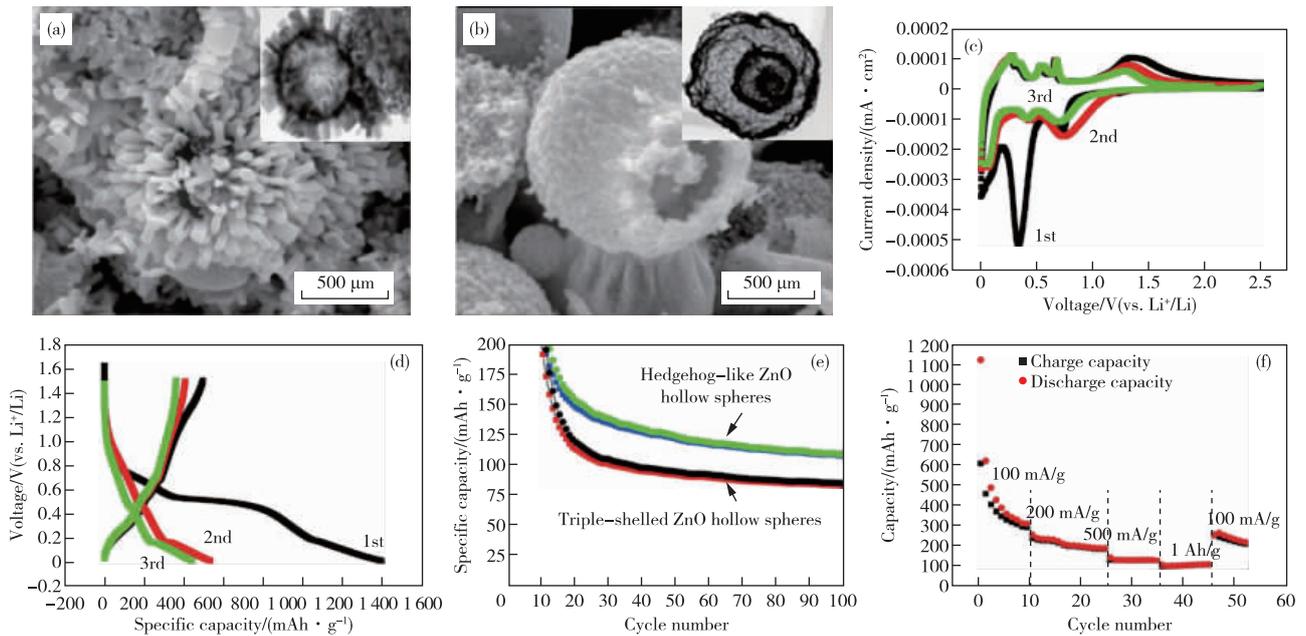


图 6 (a)刺猬状氧化锌空心球的 SEM 和 TEM 图像;(b)三壳结构氧化锌空心球的 SEM 和 TEM 图像;(c)刺猬状氧化锌空心球的伏安特性曲线;(d)刺猬状氧化锌空心球的前三圈容量与电压关系图;(e)刺猬状和三壳结构氧化锌空心球的循环性能图;(f)刺猬状氧化锌空心球的倍率性能图^[39]

Fig. 6 (a)SEM and TEM images of a hedgehog-shaped zinc oxide hollow sphere;(b)SEM and TEM images of a three-shell structure zinc oxide hollow sphere;(c)Voltametric characteristics of the hedgehog-shaped zinc oxide hollow sphere curve;(d)The relationship between the capacity and voltage of the first three circles of the hedgehog-shaped zinc oxide hollow spheres;(e)The cycle performance diagram of the hedgehog-shaped and three-shell zinc oxide hollow spheres;(f)The rate performance diagram of the hedgehog-shaped zinc oxide hollow spheres^[39]

YUAN 等^[40]采用静电喷雾沉积法,在氩气气氛中退火后,在镍泡沫基底上制备了三维多孔氧化锌薄膜,孔径范围为 $3.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 。镍泡沫独特的三维框架结构为氧化锌薄膜提供了更多的反应位点和对循环过程中体积变化的有效耐受性,从而提高了储能性能。当用作锂离子电池负极材料时,在 200 mA/g 的电流密度下,经过 100 次循环后,容量保持在 402 mAh/g ,表明三维多孔氧化锌薄膜具有良好的循环稳定性和优异的倍率性能。

2 氧化锌复合材料结构及电化学性能

为了进一步提高氧化锌电极材料的电化学性能,除了上述调控 ZnO 的尺寸,优化微观形貌及结构等手段,也可通过与电子传导率较高的物质(如碳材料、金属单质、金属氧化物等)制备纳米复合材料,从而克服其电子传导率较低的缺点,提高氧化锌基电极材料在锂离子电池中的可逆性能、倍率性能以及循环稳定性。

2.1 氧化锌与碳材料复合

利用碳材料较高的电子电导优势,将氧化锌

与石墨烯、碳纳米管以及其他碳质材料复合,可以有效改善其导电性和循环稳定性,同时结合碳材料的结构特点,在一定程度上缓解不良应力对电极材料所产生的危害。LI 等^[41]采用简单的水热法将氧化锌与稻壳纤维素(RHC)中的生物质空心碳结合,获得 ZnO/RHC 复合材料,其合成示意图如图 7 所示。

图 8a、8b 是对 ZnO/RHC 进行形貌表征,其微观下呈三维花状结构,可提供较大的比表面积,促进锂离子的传输。由图 8c 可知,ZnO/RHC 复合材料的阻抗比纯 ZnO 小,说明碳材料的复合能够提高其电子传导率。将 ZnO/RHC 复合材料作为锂离子电池负极,以 0.1 mV/s 的扫描速率测量循环伏安特性,如图 8d 所示,其氧化还原峰明显且丰富,不可逆容量较小,并且通过对其进行循环稳定性和倍率性能测试,如图 8e、f 所示,该复合材料以 0.2C 的倍率循环 160 次后,依然可提供 1002.5 mAh/g 的可逆比容量,表明了对氧化锌进行碳复合后,能够有效改善电导率,提高电化学性能。

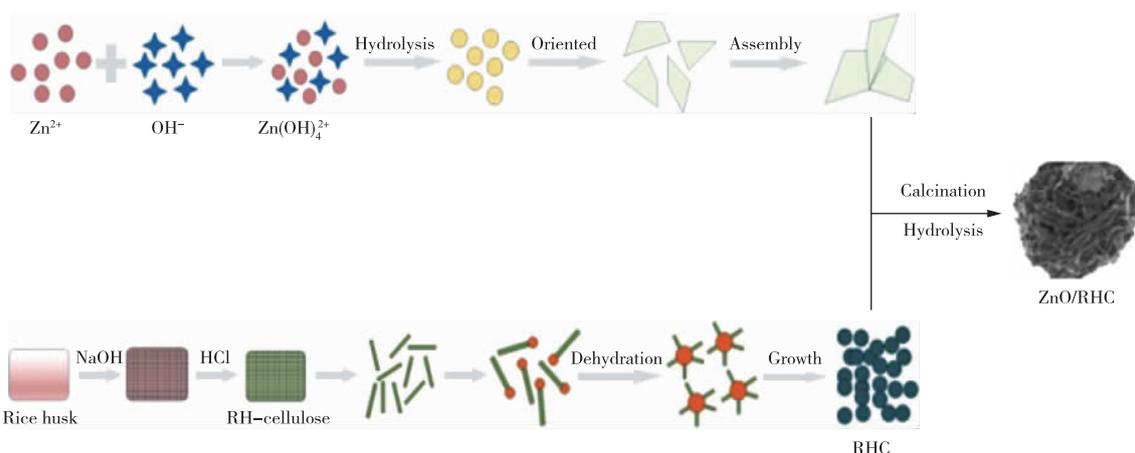


图 7 ZnO/RHC 合成示意图^[41]

Fig. 7 Schematic diagram of ZnO/RHC synthesis^[41]

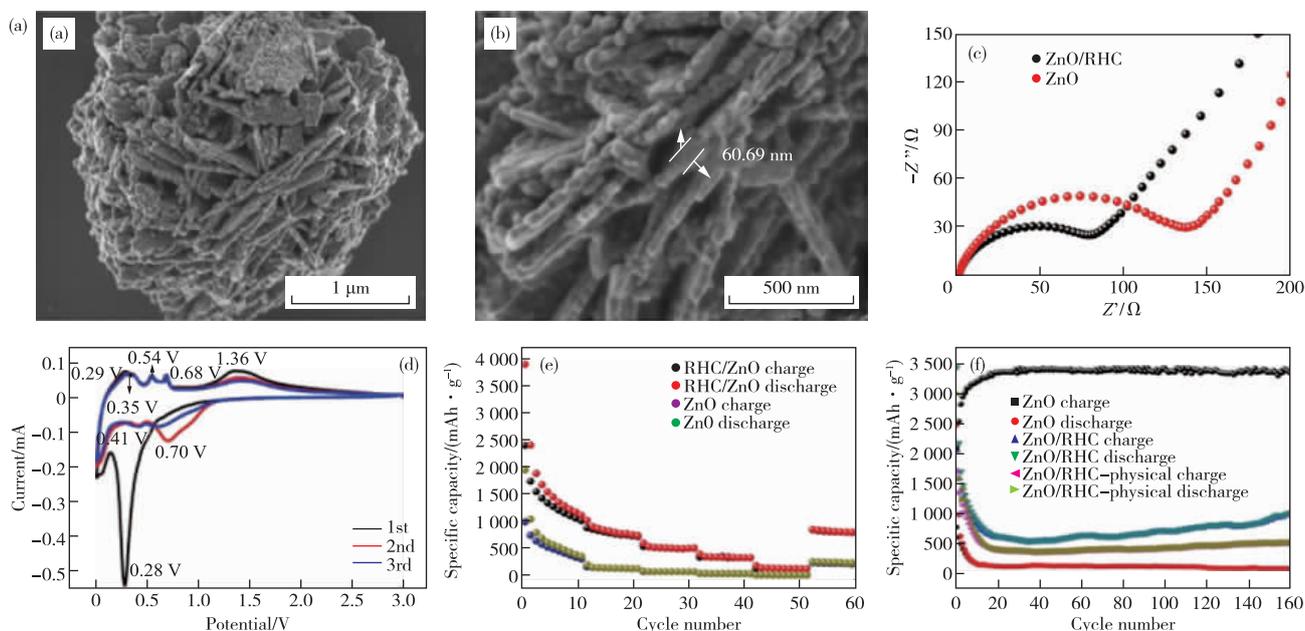


图 8 (a)、(b)为 ZnO/RHC 在不同放大倍数下的 SEM 图像;(c)ZnO/RHC 和纯 ZnO 的阻抗曲线;(d)ZnO/RHC 以 0.1 mV/s 的扫描速率的伏安特性曲线;(e)ZnO/RHC 和纯 ZnO 的倍率性能图;(f)ZnO/RHC 和纯 ZnO 循环稳定性^[41]

Fig. 8 (a),(b)SEM images of ZnO/RHC at different magnifications;(c)Impedance curves of ZnO/RHC and pure ZnO; (d)Voltammetry of ZnO/RHC at scan rate of 0.1 mV/s characteristic curve;(e)ZnO/RHC and pure ZnO rate performance graph;(f)ZnO/RHC and pure ZnO cycle stability^[41]

除此之外,GUO 等^[42]采用溶胶凝胶法与两步煅烧工艺制备了具有胶囊状的 ZnO@C,碳胶囊在结构方面起到支撑作用,防止在循环过程中发生结构塌陷。该 ZnO@C 复合材料作为锂离子电池负极,在 0.1 A/g 的电流密度下,初始电荷容量为 790 mAh/g,经过 100 次循环后可逆容量保持率为 63%。YANG 等^[43]通过简单的化学沉淀法和球磨法将石墨烯与氧化锌复合,制备了 ZnO@graphene,当石墨烯含量为 15%时,表现出最佳储能性能。在 200 mA/g 的电流

密度下,可逆比容量达到 720 mAh/g,即使在 1 600 mA/g 大电流密度下,依旧能达到 480 mAh/g 的可逆比容量。WANG 等^[44]采用液相法合成了碳纳米管/氧化锌复合材料,以 100 mA/g 循环充放电 50 次后,放电比容量可达 709.2 mAh/g。

2.2 氧化锌与金属单质复合

金属单质在电化学反应中通常具备催化功能,并且有着较高的电导率,因此氧化锌与金属单质复合,能够增加电子在氧化锌电极中的传输,提高反应

速率。同时,由于置换反应的作用,金属单质能够起到保护氧化锌的效果,一方面可防止氧化锌结晶或溶解,增加氧化锌稳定性,另一方面,能够减缓在循环充放电过程中的体积膨胀等问题,造成的电池寿命降低或损坏。SHEN 等^[45]采用由单层有序的聚苯乙烯微球组成的胶体晶体作为模板,利用磁控溅射技术制备了有序微球阵列的 ZnO/Ni 复合膜,图 9a 为 ZnO/Ni 复合膜的扫描电子显微图像表明,产物形貌均匀,微观粒子直径在 1 μm 左右,将其作为锂离子电池负极材料时,不仅能够为反应离子提供更多的活性位点,加快氧化还原反应速率,而且在反复充放电过程中,电极材料结构保持稳定,破坏度较低。如图 9b 所示,前三圈电池容量与电压关系图

可以看出容量曲线重合度较高,表明 ZnO/Ni 复合膜具有很好的可逆性。对该电极材料进行循环稳定性测试,如图 9c 所示,在 0.1 A/g 的电流密度下,经过 100 次循环充放电,可逆容量达到 470 mAh/g,而对纯氧化锌进行同电流密度测试,仅循环 30 圈,其容量已跌至 100 mAh/g 以下,最终在 100 圈后,容量仅保持 60 mAh/g,说明氧化锌与 Ni 单质复合可以有效提高循环寿命。与此同时,对 ZnO/Ni 复合膜进行倍率测试,如图 9d 所示,在最高电流密度为 2 A/g 时,电极仍具有约 105 mAh/g 的容量,而当电流密度恢复到初始的 100 mAh/g 时,容量可回升约 405 mAh/g,表明该材料具有良好的倍率性能和循环稳定性。

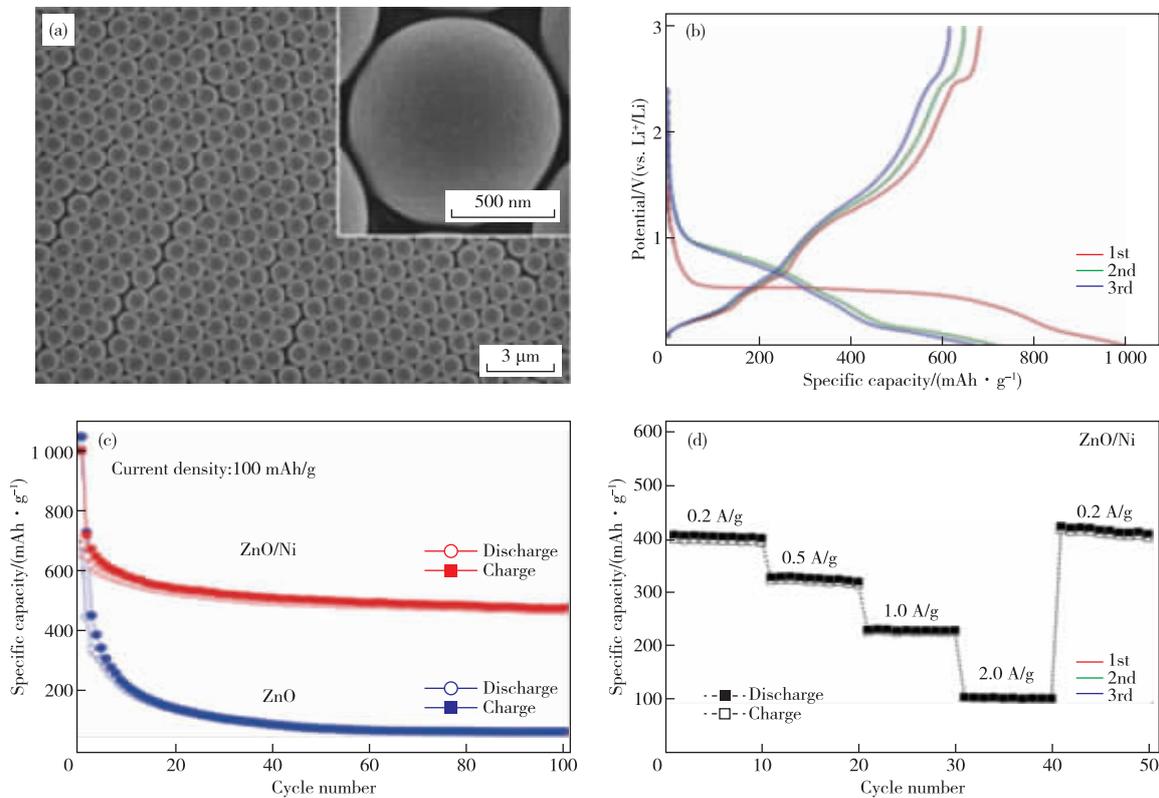


图 9 (a) ZnO/Ni 在不同放大倍数下的 SEM 图像; (b) ZnO/Ni 前三次的电压与容量的关系图; (c) ZnO/Ni 和 ZnO 的循环充放电曲线; (d) ZnO/Ni 的倍率性能图^[45]

Fig. 9 (a) SEM image of ZnO/Ni at different magnifications; (b) The relationship between the voltage and capacity of the first three times of ZnO/Ni; (c) The cyclic charge-discharge curve of ZnO/Ni and ZnO; (d) The rate performance graph of ZnO/Ni^[45]

PARK 等^[46]采用无模板电化学沉积法,在超稀电解液中,通过电化学反应合成了镍纳米粒子修饰的氧化锌纳米棒(ZnO NRs)。然后将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于质量分数 15% 的丙酮中,并将所制备的 ZnO NRs 置于丙酮溶液中,使 PVDF 浸入并渗透至 ZnO NRs。PVDF 的加入,能够调节锂离子放电和充电过程引起的负极体积变化,使得 ZnO NRs

提高了电化学容量和循环性能,再者,归因于镍纳米粒子的复合,可以大幅度提高氧化锌的电导率,使得电解质和电极之间的界面处的电子和离子传输更快,从而提高电极容量。将 PVDF 渗透的 ZnO NRs 作为锂离子电池负极材料,在 0.5C 的倍率下经过 100 次循环,其平均比容量约为 595 mAh/g,并对其进行倍率性能测试,0.1、0.5、1、2、5 和 10C 速率下

的平均放电容量分别为 1280、619、490、417、295 和 202 mAh/g,容量在 0.1 和 0.5C 时逐渐降低。然而,从 10C 返回到 0.1C 时,该阳极显示出高达 782 mAh/g 的恢复容量和 98% 的高库仑效率,表明电极材料具有良好的稳定性和倍率性能。

2.3 氧化锌与金属氧化物复合

ZnO 与金属氧化物形成的纳米复合材料在锂离子电池中已经被研究者研究多年,主要是与 NiO^[47]、CoO^[48] 和 SnO₂^[49] 复合等,而与金属氧化物复合可以利用催化协同作用,提高电极的电化学性能。DENG 等^[49] 通过水热法和球磨工艺合成了二氧化锡-氧化锌-碳纳米复合材料(SnO₂-ZnO-C 复合材料),如图 10a、10b 所示,石墨被剥离成超细纳米片装,将 SnO₂-ZnO 杂化物均匀分散在石墨基体中,

从而提高复合材料的提高电导率、缓冲活性物质体积膨胀。并且由于 SnO₂ 的嵌入,也可以大幅度提高电子和 Li⁺ 的传输速率。将 SnO₂-ZnO-C 复合材料作为锂离子电池负极材料,如图 10c 所示,在前三次的容量-电压图中可以看出,初始容量很高,且后两次曲线重合度较高,说明可逆性较好。接着对其进行倍率性能和循环稳定性测试,如图 10d、10e 所示,以 0.2 A/g 电流密度测得放电比容量高达 1 279.5 mAh/g,在 5 A/g 时比容量为 723.6 mAh/g,而当再次以 0.2 A/g 测试时,依旧能回归至 1 142.6 mAh/g 的高比容量,除此之外,当以 5 A/g 进行循环充放电 1 000 次后,容量为 596.3 mAh/g,表明 SnO₂-ZnO-C 复合材料具有很好的倍率性能及优异的循环稳定性。

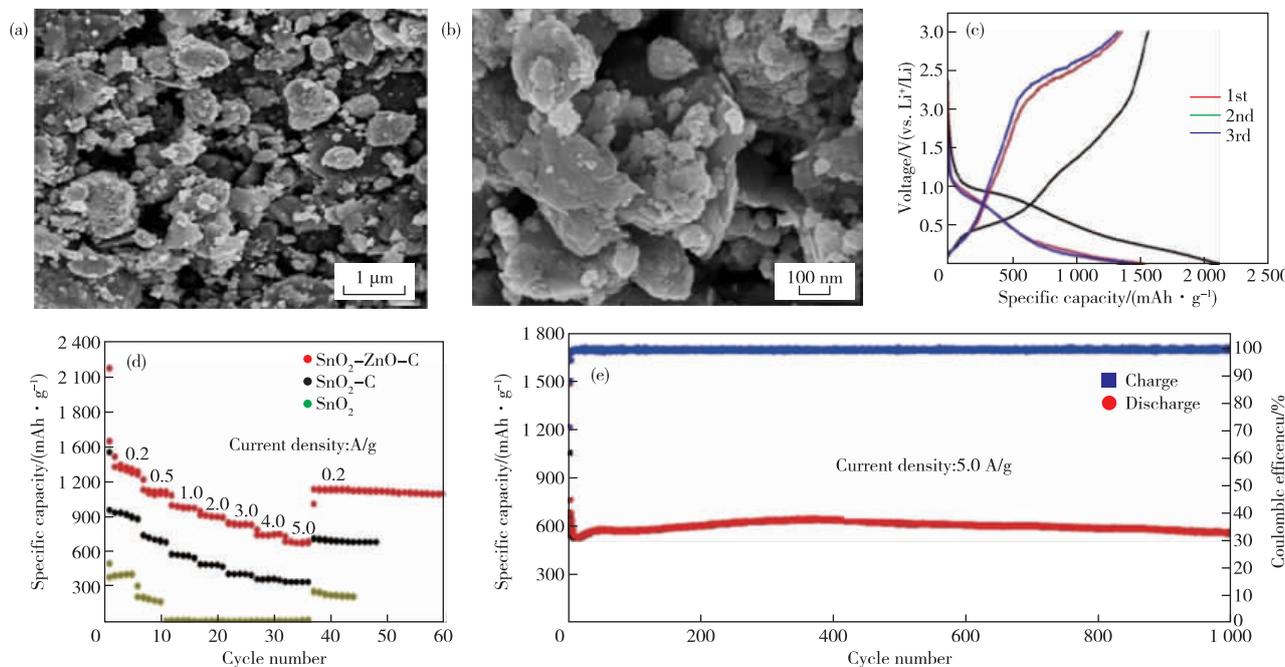


图 10 (a)、(b)SnO₂-ZnO-C 在不同放大倍数下的 SEM 图像;(c)SnO₂-ZnO-C 前三次充放电电压与容量的关系图;
(d)SnO₂-ZnO-C、SnO₂-C、SnO₂ 的倍率性能图;(e)SnO₂-ZnO-C 的循环图^[49]

Fig. 10 (a), (b)SEM images of SnO₂-ZnO-C under different magnifications; (c)The relationship between the voltage and capacity of SnO₂-ZnO-C the first three times; (d)SnO₂-ZnO-C, SnO₂-C. The rate performance diagram of SnO₂; (e)The cycle diagram of SnO₂-ZnO-C^[49]

LI 等^[50] 通过在空气中煅烧双金属有机骨架前驱体,合成了纳米结构的 ZnO/NiO 微球。在对其进行电化学性能测试,结果表明,所制备的 ZnO/NiO 显示出优异的锂存储性能,在 0.1 A/g 的电流密度下循环 200 次,比容量可达 1 008.6 mAh/g,在 0.5A/g 的电流密度下循环 1 000 次,比容量为 592.4 mAh/g,并且,以 2 A/g 的大电流充放电时,依旧能达到 437.1 mAh/g 的可逆容量,说明 ZnO/NiO 微球具有

出色的长期循环稳定性和优异的倍率性能。此外, WANG 等^[51] 制备的氮掺杂碳包覆的多孔 ZnO/Co₃O₄ 微球作为锂离子电池的高容量正极,在 0.5 A/g 时循环 350 次后显示出 750 mAh/g 的可逆容量。ZHANG 等^[52] 采用溶剂热法合成了笼状 ZnO/Mn₃O₄ 空心球,该结构具有更高的比表面积和放电比容量。将笼状 ZnO/Mn₃O₄ 空心球作为锂离子电池负极材料时,以 0.2 A/g 循环 100 次后,可逆容量达

1 091 mAh/g。HE 等^[53]采用静电纺丝和碳化相结合的方法,制备了一种高度可折叠的氧化锗/氧化锌/碳纳米纤维(GeO_x/ZnO/C)复合材料,将其作为锂电负极,在 1 A/g 的电流密度下,循环 500 次后,也能保持 464 mAh/g 的放电容量。

3 结语与展望

综述了过渡金属氧化物作为锂离子电池电极近些年来的研究现状。针对氧化锌存在电导率低、易产生枝晶,体积膨胀等问题,对其进行系统深入的改性研究仍然至关重要。为有效缓解此类问题,一方面,通过合理调控氧化锌的微观形貌及结构,制备纳米颗粒、纳米线/纳米棒、纳米片、纳米球等不同维度下氧化锌电极材料,可有效提高其比表面积、缓解体积膨胀等问题;另一方面,通过与碳材料、金属单质或金属氧化物材料进行复合,可以有效提升电导率,结合复合元素的催化协同作用,可有效提高锂离子的传输效率,使得电极材料的循环稳定性及倍率性能得以明显提升。虽然目前对氧化锌材料作为锂电负极的研究已经有了较深入的研究和报道,但新型氧化锌复合电极材料的设计与制备,以及普适、低成本合成方法仍需要广大研究者不懈探索和进一步突破。

参考文献:

- [1] ZHANG J, GU P, XU J, et al. High performance of electrochemical lithium storage batteries; ZnO-based nanomaterials for lithium-ion and lithium-sulfur batteries [J]. *Nanoscale Cambridge*, 2016 (8): 18578-18595.
- [2] XIE Q, LIU P, ZENG D, et al. Dual electrostatic assembly of graphene encapsulated nanosheet-assembled ZnO-Mn-C hollow microspheres as a lithium-ion battery anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(19): 1707433. 1-1707433. 11.
- [3] WU X, ZHANG H, HUANG K J, et al. Stabilizing metallic iron nanoparticles by conformal graphitic carbon coating for high-rate anode in Ni-Fe batteries[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(3): 1700-1706.
- [4] ZENG X, YANG Z, CUI F, et al. The dodecahedral nitrogen-doped carbon coated ZnO composite derived from zeolitic inidazolate framework-8 with excellent cycling performance for zinc based rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 463: 228193. DOI:10. 1016/j. jpowsour. 2020. 228193.
- [5] GAO J, CHENG X, LOU S, et al. Surface nitrated and carbon coated TiNb₂O₇ anode material with excellent performance for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155241. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2020. 155241.
- [6] SUN X, GAO J, WANG C, et al. A hybrid ZnO/Si/porous-carbon anode for high performance lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123198. DOI:10. 1016/j. cej. 2019. 123198.
- [7] SONG X, WANG H, WU H, et al. Free-standing hollow carbon nanofibers scaffold with spherical nanocavities and lithiophilic N/ZnO heteroatoms as stable dendrite-free lithium metal anode [J]. *Applied Surface Science*, 2021 (9): 150589. DOI: 10. 1016/j. apusc. 2021. 150589.
- [8] ZANG W, PANG X, XUE Z, et al. Synthesis of metal oxides@C(metal= Ni, Fe) based prussian blue analogs as a high-performance anode material for lithium-ion battery[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 2021, 34(3): 435-443.
- [9] ZHAO Q, XIE H, NING H, et al. Intercalating petroleum asphalt into electrospun ZnO/carbon nanofibers as enhanced free-standing anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 330-336.
- [10] FERNANDO J, ZHANG C, FIRESTEIN K, et al. ZnO quantum dots anchored in multilayered and flexible amorphous carbon sheets for high performance and stable lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 8460-8471.
- [11] PARK M, SUNG G, SUNG N, et al. Partially reversible Li₂O formation in ZnO: A critical finding supporting realization of highly reversible metal oxide electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328(1): 607-614.
- [12] 王燕刚, 姚明翠, 李博, 等. 铁氧化物锂离子电池负极材料研究进展 [J]. *上海有色金属*, 2015, 36(4): 139-147. WANG Yangang, YAO Mingcui, LI Bo, et al. Progress in iron oxide anode materials for lithium ion batteries [J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2015, 36(4): 139-147.
- [13] KIM D, SHIN S, KIM Y, et al. Hierarchical assembly of ZnO nanowire trunks decorated with ZnO nanosheets for lithium-ion battery anodes [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(23): 13655-13661.
- [14] XIE Q, ZHANG X, WU X, et al. Yolk-shell ZnO-C microspheres with enhanced electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125: 659-665.
- [15] MA X, LI Z, CHEN D, et al. Nitrogen-doped porous

- carbon sponge-confined ZnO quantum dots for metal collector-free lithium-ion battery [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 848: 113275. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113275.
- [16] WANG Y, FENG J, WANG H, et al. Fabricating porous ZnO/Co₃O₄ microspheres coated with N-doped carbon by a simple method as high capacity anode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 873: 114479. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114479.
- [17] KUNDU S, SAIN S, YOSHIO M, et al. Structural interpretation of chemically synthesized ZnO nanorod and its application in lithium ion battery[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 329: 206-211.
- [18] XIA T, WANG Y, MAI C, et al. Facile in situ growth of ZnO nanosheets standing on Ni foam as binder-free anodes for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(34): 19253-19260.
- [19] SHEN S, ZHONG W, HUANG X, et al. Ordered ZnO/Ni hollow microsphere arrays as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Materials* 2019, 12, 1193. DOI:10.3390/ma12071193.
- [20] KWAK B, JO S, PARK K, et al. Synthesis of microcrystalline ZnO as an anodic material via a solvothermal method, and its electrochemical performance in Ni/Zn redox battery [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 46: 111-118.
- [21] SONG Y, CHEN Y, WU J, et al. Hollow metal organic frameworks-derived porous ZnO/C nanocages as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 1246-1253.
- [22] ZHAO W, LIU Z, ZHONG C, et al. ZIF-derived ZnO/Sb composite scaffolded on carbon framework for Ni-Zn batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 823-831.
- [23] LI P, LIU Y, LIU J, et al. Facile synthesis of ZnO/mesoporous carbon nanocomposites as high-performance anode for lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 173-179.
- [24] LI Z, YIN L. Nitrogen-doped MOF-derived micropores carbon as immobilizer for small sulfur molecules as a cathode for lithium sulfur batteries with excellent electrochemical performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4029-4038.
- [25] ZHANG Y, LU Y, FENG S, et al. On-site evolution of ultrafine ZnO nanoparticles from hollow metal-organic frameworks for advanced lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017 (5): 22512-22518.
- [26] TANG L, ZHANG R, ZHANG X, et al. ZnO nanoconfined 3D porous carbon composite microspheres to stabilize lithium nucleation/growth for high-performance lithium metal anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019(7): 19442-19452.
- [27] LI C, YU Z, FANG S, et al. Preparation and performance of ZnO nanoparticle aggregation with porous morphology [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1/2): 718-722.
- [28] ZHU Y, ZHOU L, JIANG Q. One-dimensional ZnO nanowires grown on three-dimensional scaffolds for improved photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 1158-1163.
- [29] OBREJA P, CRISTEA D, DINESCU A, et al. Influence of surface substrates on the properties of ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463(1): 1117-1123.
- [30] SOLIS-POMAR F, JARAMILLO A, LOPEZ-VILLAREAL J, et al. Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal decomposition[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 18045-18052.
- [31] MAITI U, MAITI S, CHATTOPADHYAY K. An ambient condition, one pot route for large scale production of ultrafine (<15 nm) ZnO nanowires from commercial zinc exhibiting excellent recyclable catalytic performance: Approach extendable to CuO nanostructures[J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14(2): 640-647.
- [32] GENG Y, JERONIMO K, MAHZAN M, et al. Comparison of ZnO nanowires grown on e-beam evaporated Ag and ZnO seed layers [J]. *Nanoscale Advances*, 2020(2): 2814-2823.
- [33] HOLI A, ZAINAL Z, TALIB Z, et al. Effect of hydrothermal growth time on ZnO nanorod arrays photoelectrode performance [J]. *Optik*, 2016, 127(23): 11111-11118.
- [34] ZHAO X, NAGASHIMA K, ZHANG G, et al. Synthesis of monodispersedly sized ZnO nanowires from randomly sized seeds [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(1): 599-605.
- [35] SOLIS-POMAR F, JARAMILLO A, LOPEZ-VILLAREAL J, et al. Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal decomposition[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 18045-18052.
- [36] CHOUDHARY S, SAHU K, BISHT A, et al. Rapid synthesis of ZnO nanowires and nanoplates with highly

- enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148484. DOI: 10. 1016/j.apsusc. 2020. 148484.
- [37] XIA T, WANG Y, MAI C, et al. Facile in situ growth of ZnO nanosheets standing on Ni foam as binder-free anodes for lithium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(34): 19253-19260.
- [38] YAN Y, WANG B, YAN C, et al. Decorating ZnO nanoflakes on carbon cloth: Free-standing, highly stable lithium-ion battery anodes [J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 15906-15912.
- [39] WU G, JIA Z, CHENG Y, et al. Easy synthesis of multi-shelled ZnO hollow spheres and their conversion into hedgehog-like ZnO hollow spheres with superior rate performance for lithium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 472-478.
- [40] YUAN J, ZHANG X, CHEN C, et al. Facile fabrication of three-dimensional porous ZnO thin films on Ni foams for lithium-ion battery anodes [J]. *Materials Letters*, 2017, 19: 37-39.
- [41] LI Y, HUANG Y, WANG X, et al. Simple synthesis of rice husk hollow carbon-coated flower ZnO for the anode in a high performance lithium-ion battery [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 145: 109540. DOI: 10. 1016/j. jpcs. 2020. 109540.
- [42] GUO R, HUANG X, WU J, et al. ZnO/C nanocomposite microspheres with capsule structure for anode materials of lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(12): 19966-19972.
- [43] YANG X, QIU J, LIU M, et al. A surface multiple effect on the ZnO anode induced by graphene for a high energy lithium-ion full battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824: 153945. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2020. 153945.
- [44] WANG D, GUO J, CUI C, et al. Controllable synthesis of CNT@ZnO composites with enhanced electrochemical properties for lithium-ion battery [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 101: 305-310.
- [45] SHEN S, ZHONG W, HUANG X, et al. Ordered ZnO/Ni hollow microsphere arrays as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials*, 2019, 12: 1193. DOI: 10. 3390/ma12071193.
- [46] PARK H, PARK S, SHIN J, et al. Template-free electrochemical growth of Ni-decorated ZnO nanorod array: Application to an anode of lithium-ion battery [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 415. DOI: 10. 3389/fchem. 2019. 00415.
- [47] MA L, PEI X, MO D, et al. Fabrication of NiO-ZnO/RGO composite as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (18): 22664-22670.
- [48] LI Z, NIE J, ZHAO J, et al. ZnO/Co₃O₄/C hollow dodecahedrons derived from ZnCo-ZIFs as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2021, 285: 129202. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2020. 129202.
- [49] DENG X, ZHU M, KE J, et al. SnO₂-ZnO nanoparticles wrapped in graphite nanosheets as a large-capacity, high-rate and long-life time anode for lithium-ion batteries [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 769: 138392. DOI: 10. 1016/j. cplett. 2021. 138392.
- [50] LI J, YAN D, HOU S, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 579-589.
- [51] WANG Y, FENG J, WANG H, et al. Fabricating porous ZnO/Co₃O₄ microspheres coated with N-doped carbon by a simple method as high capacity anode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 873: 114479. DOI: 10. 1016/j. jelechem. 2020. 114479.
- [52] ZHANG W, CHEN J, NI J, et al. Synthesis of cage-like ZnO/Mn₃O₄ hollow nanospheres as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2020, 260: 126917. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2019. 126917.
- [53] HE X, HU Y, CHEN R, et al. Foldable uniform GeO_x/ZnO/C composite nanofibers as a high-capacity anode material for flexible lithium ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1020-1029.