

溶胶-凝胶法制备 $ZnWO_4$ 负极材料 及其电化学性能研究

谢文菊¹, 王志涛¹, 张林森², 金恺², 吴方棣¹

(1. 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300;

2. 郑州轻工业学院 河南省表面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 $ZnWO_4$ 材料, 考察了焙烧温度对制备过程的影响. 利用 TG/DSC 分析了 $ZnWO_4$ 前驱体的分解过程; 通过 XRD 和 SEM 研究了 $ZnWO_4$ 材料的晶体结构组成和形貌; 选择恒电流充放电、循环伏安及交流阻抗测试了该材料的电化学性能. 结果表明: $ZnWO_4$ 材料在 550 °C 下晶体结构完整, 综合电化学性能较好, 首次放电比容量为 446.29 mAh/g, 循环 20 次可逆比容量为 200.7 mAh/g, 比容量衰减相对较慢, 充放电效率也较高, 循环性能较好.

关键词: 锂离子电池; $ZnWO_4$ 材料; 溶胶-凝胶法; 焙烧温度; 电化学性能

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.02.003

$ZnWO_4$ anode material preparation by sol-gel method and its electrochemical performance

XIE Wen-ju¹, WANG Zhi-tao¹, ZHANG Lin-sen², JIN Kai², WU Fang-li¹

(1. College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;

2. He'nan Provincial Key Lab of Surface & Interface Science Zhengzhou University of Light Industry Zhengzhou 450001, China)

Abstract: $ZnWO_4$ materials were prepared by citrates sol-gel method. The effect of sintering temperature on preparation process of samples was studied. The thermo-decomposing process of the precursor was analyzed by TG/DSC; the crystal structure and morphology of samples were characterized by XRD and SEM, and the electrochemical performance was tested by continuous current charge-discharge, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the materials prepared at 550 °C had well developed crystal structure and better electrochemical properties with the first discharge specific capacity of 446.29 mAh/g and the reversible specific capacity of 200.7 mAh/g after cycle 20 times, specific capacity decayed slowly, charge and discharge efficiency was also high, and it showed a good cycle performance.

Key words: lithium-ion battery; $ZnWO_4$ material; sol-gel method; sintering temperature; electrochemical performance

收稿日期: 2014-09-29

基金项目: 河南省科技计划项目(122300410297); 武夷学院青年基金项目(XQ201101)

作者简介: 谢文菊(1986—), 女, 河南省社旗县人, 武夷学院助教, 硕士, 主要研究方向为电极材料.

通信作者: 张林森(1979—), 男, 河南省信阳市人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要研究方向为电池材料与表面处理.

0 引言

钨酸锌($ZnWO_4$)是一种重要的功能无机材料,在闪烁晶体、光导纤维、光致发光物质、微波材料、湿度传感器和光催化剂等领域有重要的应用^[1-7]。由于其结构的特殊性及其功能的多样性,科研人员对其性能的研究从未止步。2011年,H. W. Shim等^[8]研究发现,以 $ZnWO_4$ 作为锂离子电池负极材料,在0.2 C(120 mA/g)的电流密度下,经过150次循环后,电池的比容量保持在420 mAh/g,远高于碳素类负极材料电池的比容量。这开辟了 $ZnWO_4$ 应用的新领域,引起了科研人员的关注。

作为锂离子电池的负极材料, $ZnWO_4$ 具有一般过渡金属氧化物材料的稳定性、高容量及高嵌锂电位等优点,理论比容量为600 mAh/g^[8],常温下具有比商业化碳素类负极材料(372 mAh/g)^[9]更高的比容量,并且热稳定性好、安全性高,有望成为新一代锂离子电池负极材料。但是,过渡金属氧化物也存在着电子导电率低、充放电过程中体积膨胀严重等缺陷,导致该类负极材料在充放电过程中可逆容量较低、倍率性能及循环性能较差^[10-11]。探索制备该类材料的新方法并改进制备工艺条件,是解决上述问题的有效途径之一。便于工业化生产的高温固相法是目前广泛采用的方法,但存在合成材料周期长、物料混合不均、产物粒径大及能耗高等缺点。与高温固相法相比,溶胶-凝胶法具有原料混合均匀性好(可达分子级水平)、凝胶热处理温度低、产物粒径小且分布窄、材料的综合性能较好等优点,因而成为合成高性能锂离子电池负极材料的重要方法之一。

本文拟在课题组前期研究的基础上^[12-14]利用柠檬酸既可作为络合剂又可作为碳源对材料进行原位掺杂的优势,采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成 $ZnWO_4$ 材料,同时考察焙烧温度对电极材料结构、粒度、形貌及其电化学性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:硝酸锌 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (AR),天津市科密欧化学试剂有限公司产;仲钨酸铵 $H_{42}N_{10}O_{42}W_{12} \cdot xH_2O$ (AR),阿拉丁化学试剂有限公司产;柠檬酸 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (AR),天津市风船化学试剂科技有限公司产。

仪器:ZKX型真空手套箱,南京大学仪器厂产;

101-1A型电热鼓风干燥箱,北京市永光明医疗器械厂产;PHS-3C型数字pH计,上海雷磁仪器厂产;HH型恒温水浴锅,江苏金坛市中大仪器厂产;XD-1200N型真空管式炉,河南兄弟仪器设备有限公司产;MiCROTRAC S3500激光粒度分析仪,美国Microtrac公司产;SDTQ600型同步热分析仪,美国TA仪器公司产;D8-ADVANCE型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司产;BTS-5V10mA型充放电仪,深圳市新威尔电子有限公司产;CHI660C型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;IM6ex型电化学工作站,德国Zahner公司产;JSM-6700F型SEM-EDXA,日本电子株式会社产。

1.2 $ZnWO_4$ 材料的制备

按摩尔比 $n(Zn) : n(W) : n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O) = 1 : 1 : 2$ 称取 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $H_{42}N_{10}O_{42}W_{12} \cdot xH_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 并混合均匀,以去离子水作溶剂,用7.28 mol/L的氨水将混合液的pH值调至2.0~3.0,在85℃恒温水浴中搅拌,待形成淡黄色溶胶时,取出转移至鼓风干燥箱中干燥一定时间,得到蓬松的浅黄色干凝胶。将干凝胶置于管式炉内,在550~700℃条件下焙烧3h,随炉温自然冷却至室温后,粉碎、研磨均匀,即可得到所需样品。

1.3 测试与表征

采用同步热分析仪在 N_2 气氛下测定 $ZnWO_4$ 凝胶前驱体的TG/DSC曲线,升温速率为10℃/min;采用XRD对 $ZnWO_4$ 样品进行物相分析,其管压40 kV,管流30 mA,Cu靶Ka射线入射, $\lambda = 0.1542$ nm,扫描速度为3°/min;采用SEM-EDXA对该样品进行形貌分析。

采用纽扣电池(CR2016)测试 $ZnWO_4$ 样品的电化学性能。将 $ZnWO_4$ 样品与导电剂SP及粘结剂PVDF(10 wt%乳液)充分混合均匀制成极片,作为正极,以金属锂片(纯度99.99%)为负极、Celgard 2400为隔膜、1M $LiPF_6$ /(EC + DMC)(体积比1:1)为电解质,在高纯氩气(99.999%)保护的手套箱中组装成测试电池。

采用充放电仪,以恒流方式对电池样品进行充放电测试,电流密度为50 mA/g, $ZnWO_4$ 的终止电压设置为0.01~3.00 V;用CHI600C型电化学工作站对电池样品进行循环伏安测试,扫描范围为0.01~3.00 V,扫描速度为0.1 mV/s,扫描方向为负向扫描。扫描步骤是:首先从开路电压反向扫描到0.01 V,对应着放电过程(锂离子嵌入到负极材料中);再从0.01 V正向扫描到3.00 V,对应着充电

过程(锂离子从负极材料中脱出);用 IM6ex 电化学工作站对电池样品进行交流阻抗测试,交流电压信号的振幅为 5 mV,测试频率范围为 10 mHz ~ 1 MHz,测试状态为活化状态(恒流充放电 3 个循环,零荷电状态)。

2 结果与讨论

2.1 ZnWO₄ 前驱体热分解过程分析

为了确定目标产物晶化的焙烧温度范围,首先对合成的 ZnWO₄ 前驱体进行 TG/DSC 分析,如图 1 所示。由 TG 曲线可见,250 °C 之前的质量变化主要是干凝胶前驱体吸附水脱附所致,对应 DSC 曲线有一个较明显的吸热峰。而在 380 ~ 520 °C 范围内,失重量逐渐减小,520 °C 后原料质量变化不明显,说明合成反应基本完成。温度超过 800 °C 的少许失重可能是由具有 WO₆ 多面体堆积而成的 ZnWO₄ 晶型结构发生转变所致,这是由于高温有利于 WO₄ 多面体的形成^[15]。由此可见,以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法合成的前驱体制备 ZnWO₄ 材料的温度应该高于 520 °C。为了得到纯度高、晶型发育完整、电化学性能优良的材料,需要更高的温度,因此应选择高于 520 °C 的温度合成目标产物。

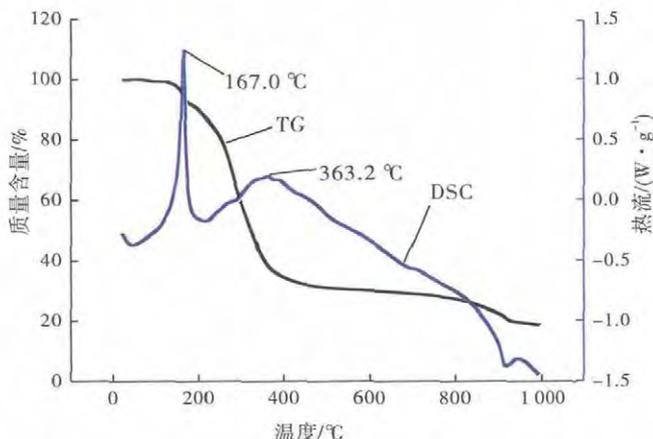


图 1 ZnWO₄ 前驱体的 TG 和 DSC 曲线

2.2 焙烧温度对 ZnWO₄ 样品晶体结构的影响

由上述热分解过程分析可知, ZnWO₄ 前驱体在 520 °C 左右可完全分解,将前驱体分别于 550 °C, 600 °C, 650 °C 和 700 °C 下的惰性气氛中焙烧 3 h,随炉冷却所得 ZnWO₄ 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,前驱体在 550 °C 焙烧 3 h 已明显出现了黑钨矿结构 ZnWO₄ 的特征衍射峰,与标准卡片 PDF15 - 0774 一致,表明 ZnWO₄ 前驱体在 550 °C 下就已经形成黑钨矿相产物。这主要是由于

前驱体中 Zn 与 W 可以进行分子级水平的混合,焙烧过程中 Zn 与 W 不需要进行长程迁移即可结合形成 ZnWO₄。此外,随着焙烧温度的升高,所得产物的最强衍射峰变得更尖锐,半峰宽逐渐变小,表明进一步提高焙烧温度可使 ZnWO₄ 样品的晶相结构更加完美。

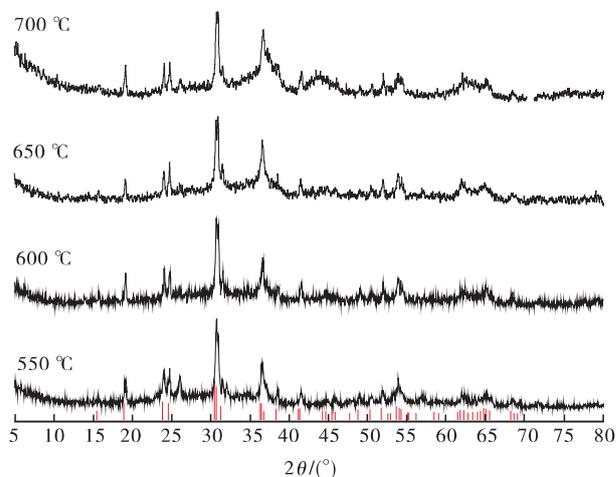


图 2 不同焙烧温度下 ZnWO₄ 样品的 XRD 图谱

2.3 焙烧温度对 ZnWO₄ 样品电化学性能的影响

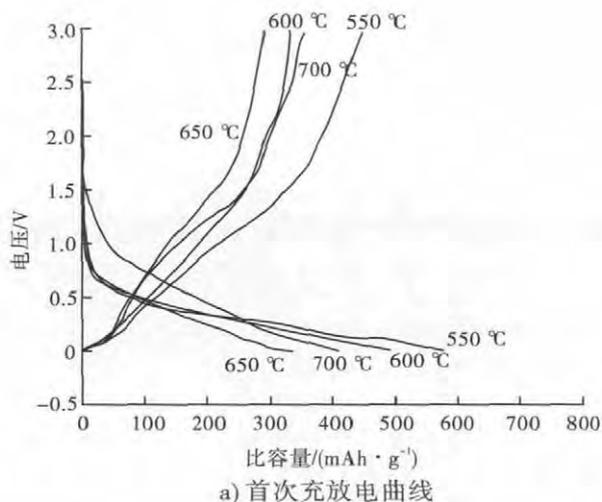
图 3 为不同焙烧温度下制备的 ZnWO₄ 样品的首次充放电曲线和循环性能曲线。表 1 给出了不同焙烧温度下制备的 ZnWO₄ 样品的首次充放电和 20 次循环后的性能。由图 3a) 可以看出,不同焙烧温度下所得 ZnWO₄ 样品的充放电曲线没有明显的充放电平台。由图 3b) 可知, ZnWO₄ 样品的循环性能均较差。结合表 1 可知,焙烧温度为 600 °C 时, ZnWO₄ 样品的首次放电比容量最高达 507.07 mAh/g,但循环 20 次后其容量保持率最低,仅为 33.0%。而当焙烧温度为 550 °C 时,该样品的首次放电比容量为 446.29 mAh/g,相对低于焙烧温度为 600 °C 的样品,但其循环 20 次可逆比容量为 200.7 mAh/g,容量保持率为 45.1%。焙烧温度为 650 °C 和 700 °C 样品的 20 次循环后容量保持率均高于焙烧温度为 550 °C 的样品,但其首次放电比容量较低(分别为 293.32 mAh/g 和 353.13 mAh/g)。综合对比,焙烧温度为 550 °C 的样品电化学性能较优。

图 4 为焙烧温度为 550 °C 所得样品在 0.01 ~ 3.00 V 范围内的循环伏安(CV)曲线。由图 4 可以看出,在首次循环的反向扫描过程中, ZnWO₄ 在 1.65 V 附近出现了一个较强的还原峰,如标记 a 所示,而此峰在后面的循环中不再出现,其对应的电位可能是 SEI 膜成膜电位^[16];正向扫描过程中,

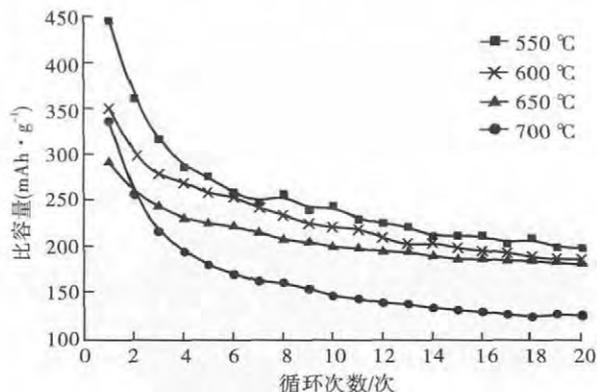
ZnWO₄ 样品在 0.20 V 和 0.25 V 附近均出现了较强的氧化峰,如标记 b 和 c 所示,而且在后续循环过程中,其峰值电位偏移较小,对应于充放电曲线上的两个充放电平台,分别为 1.0 V 和 0.3 V 左右.第 3 次和第 2 次循环曲线重合性较好,这表明该电极材料结构逐渐趋于稳定,与充放电结果一致.

2.4 ZnWO₄ 样品的形貌及能谱分析

采用激光粒度分析仪测试不同焙烧温度所得



a) 首次充放电曲线



b) 循环性能曲线

图 3 不同焙烧温度下制备 ZnWO₄ 样品的首次充放电曲线和循环性能曲线

表 1 ZnWO₄ 在 0.01 ~ 3.00 V (vs. Li⁺/Li) 的充放电与循环性能 mAh/g

t/°C	首次循环		20 次循环		容量保持率/%
	充电 比容量	放电 比容量	充电 比容量	放电 比容量	
550	738.853	446.287	200.718	201.162	45.1
600	789.493	507.067	168.781	167.258	33.0
650	412.627	293.327	185.133	183.223	62.5
700	498.961	353.129	189.402	189.006	53.5

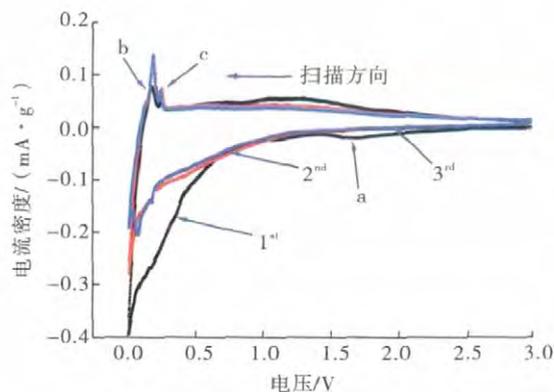


图 4 550 °C 条件下制备 ZnWO₄ 样品的循环伏安曲线

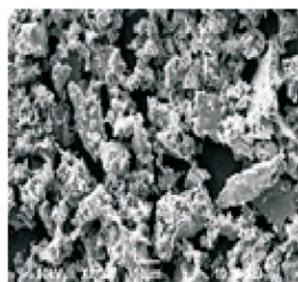
ZnWO₄ 样品的粒度分布,结果如表 2 所示.由表 2 可知,在不同焙烧温度下所得样品的中值粒径分别为 $D_{550\text{ °C}} = 21.01\ \mu\text{m}$, $D_{600\text{ °C}} = 22.26\ \mu\text{m}$, $D_{650\text{ °C}} = 21.77\ \mu\text{m}$, $D_{700\text{ °C}} = 19.28\ \mu\text{m}$,即随着温度的升高,中值粒径呈先增大后减小的趋势.550 °C 条件下制备的 ZnWO₄ 样品的径距最大($D_{90} - D_{10} = 40.18\ \mu\text{m}$),细小颗粒分散在大颗粒的缝隙之间,既能保证颗粒之间的良好接触,又能保证颗粒之间的多孔性,明显改善电极的电子导电性和离子迁移性,因而该样品可能具有更好的电化学性能.

为进一步了解焙烧温度为 550 °C ZnWO₄ 样品的形貌特征,对其进行扫描电镜测试及表面能谱分析(EDS),结果如图 5 和图 6 所示.由图 5a)可知,ZnWO₄ 粉末颗粒分布比较均匀,由图 5b)可以看出,在高倍电镜下 ZnWO₄ 颗粒呈无规则状、表面光滑,有许多圆形及半圆形孔洞. ZnWO₄ 颗粒表面多孔,有利于电解液的渗透,从而改善电极中离子的迁移性能,减小电极极化.由图 6 可以看出,不同区域的 EDS 能谱中除了 Zn, W, O 元素外还有 C 元素峰,这是由于在惰性气体氛围中焙烧,柠檬酸根不能以氧化物形式燃烧,而是以热分解方式分解,这就在 ZnWO₄ 样品中产生碳元素.另外,各元素的质量百分数相差较小,说明其化学组成一致. C 元素大量存在并且均匀分散在 ZnWO₄ 体相中,有利于提高材料的电子导电性.

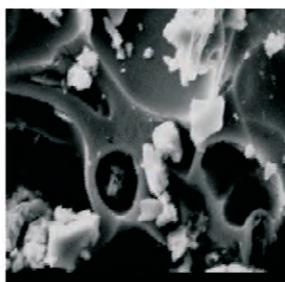
表 2 不同焙烧温度下所得 ZnWO₄ 样品的粒径尺寸

t/°C	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
550	3.43	21.01	43.61
600	7.50	22.26	45.76
650	7.44	21.77	43.20
700	5.15	19.28	38.90

注:粒度 D₁₀, D₅₀, D₉₀ 分别为累积体积分数为 10%, 50%, 90% 时所对应的颗粒粒径.



a) 1 000 x



b) 10 000 x

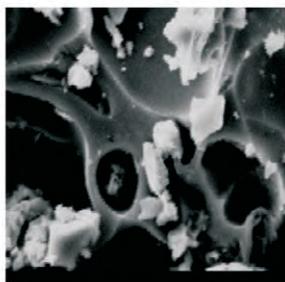
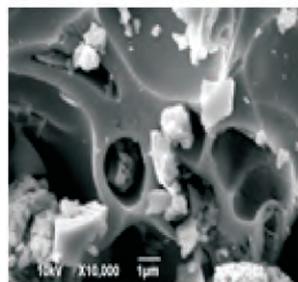


图 5 550 °C 条件下制备的 ZnWO₄ 样品的 SEM 照片

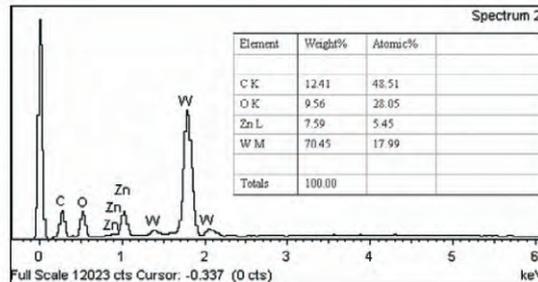
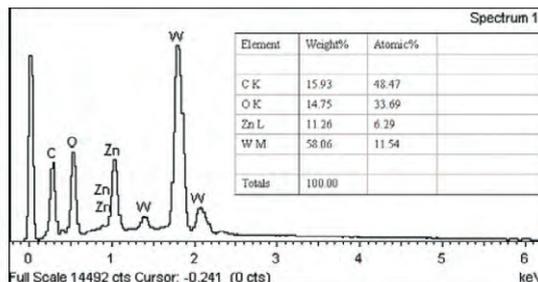


图 6 550 °C 条件下制备的 ZnWO₄ 样品的 EDS 谱图

3 结论

以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法制备了单斜相黑钨矿型 ZnWO₄ 材料.研究了焙烧温度对其晶体结构、形貌及电化学性能的影响.结果表明,焙烧温度对 ZnWO₄ 材料的电化学性能影响较大.550 °C 下制备的 ZnWO₄ 样品晶体结构完整,为单斜相黑钨矿型结构,颗粒粒径分布均匀,电化学性能较好,首次放电比容量为 446.29 mAh/g,循环 20 次可逆比容量为 200.7 mAh/g,比容量衰减相对较慢,充放电效率也较高.此外,提高焙烧温度,样品的晶型趋于更加完整,但该材料的比容量和循环性能有所降低,可能是其颗粒长大所致.虽然该法制备的 ZnWO₄ 材料的首次循环容量损失较大,循环性能较差,但作为一种新型锂离子电池负极材料,其电化学性能仍有较大的提升空间.

参考文献:

[1] Oi T, Takagi K, Fukazawa T. Scintillation study of ZnWO₄ single crystals [J]. Applied Physics Letters, 1980, 36(4): 278.
 [2] Wang H, Medina F D, Zhou Y D, et al. Temperature dependence of the polarized Raman spectra of ZnWO₄ single crystals [J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1992, 45(18): 10356.

[3] Mikhailik V B, Kraus H, Miller G, et al. Luminescence of CaWO₄, CaMoO₄ and ZnWO₄ scintillating crystals under different excitations [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(8): 083523.
 [4] Vergados J D. The neutrinoless double beta decay from a modern perspective [J]. Physics Reports, 2002, 361(1): 1.
 [5] Qu W M, Meyer J U, Wlodarski W. Comparative study on micromorphology and humidity sensitive properties of thin-film and thick-film humidity sensors based on semiconducting MnWO₄ [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 64(1-3): 76.
 [6] Yu C L, Yu J C. Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic properties of Ag/ZnWO₄ nanorod catalyst [J]. Materials Science and Engineering B: Advanced Functional Solid, 2009, 164(1): 16.
 [7] Bai X J, Wang L, Zhu Y F. Visible photocatalytic activity enhancement of ZnWO₄ by graphene hybridization [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(12): 2769.
 [8] Shim H W, Cho I S, Hong K S, et al. Wolframite-type ZnWO₄ nanorods as new anodes for Li-ion batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(32): 16228.
 [9] Tran T D, Song X, Kinoshita K, et al. Commercial carbonaceous materials as lithium intercalation anodes [J]. Journal of Electrochemical Society, 1995, 142(10): 3297.
 [10] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407(6803): 496.

(下转第 21 页)

- al. Temperature simulations in tissue with a realistic computer generated vessel network [J]. *Phy Med Biol* 2000, 45(4):1035.
- [10] 陈琦, 白景峰, 陈亚珠. 伴行血管在高强度聚焦超声下对温度场的影响 [J]. *上海交通大学学报: 医学版*, 2004, 38(1):130.
- [11] Pennes H H. Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting human forearm [J]. *Journal of Applied Physiology*, 1948, 1(2):93.
- [12] 曹蕾蕾, 张涛, 刘琼, 等. 生物组织热传导问题的数值仿真 [J]. *计算机仿真* 2013, 30(2):221.
- [13] Chiang J, Hynes K, Brace C L. Flow-dependent vascular heat transfer during microwave thermal ablation [C]// *Proceeding of 2012 Annual International Conference on Engineering in Medicine and Biology Society* Piscataway: IEEE 2012:5582.
- [14] 吕鉴尧, 吴洁贞. 探讨彩色多普勒超声对肝硬化患者门脉血流改变的诊断价值 [J]. *中国现代医生* 2010, 48(13):72.
- [15] 卓子寒, 翟伟明, 刘玲玲, 等. 肿瘤热疗计划系统的研究进展 [J]. *计算机应用研究* 2012, 12(1):81.
- [16] Yue Y, Chen W, Wang Z. The impact of microbubbles-mediated intermittent HIFU on bloodflow in femoral artery of rabbit [J]. *Journal of Biomedical Engineering* 2010, 27(1):58.
- [17] 王朝露. 舌体三维温度场的数值模拟及不确定分析 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [18] 张艳. 基于中医舌诊理论的人舌三维温度场数值模拟与实验研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [19] 张艳, 解海卫, 诸凯. 分步模拟三维动脉血管树方法及优越性分析 [J]. *生物医学工程学杂志* 2010(4):902.
- [20] 张燕, 乐恺, 张欣欣. 基于模拟血管树以及改进 Pennes 方程的生物传热模型 [J]. *热科学与技术* 2006, 5(4):306.
- [21] 吕鹏, 黄家祥. 心血管三维重建的拓扑匹配方法 [J]. *生物医学工程学杂志* 2011(1):153.
- [22] 陈瑞球, 诸凯, 侯晓飞, 等. 人舌三维温度场的实验研究与数值模拟 [J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(4):647.
- (上接第 15 页)
- [11] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414(6861):359.
- [12] Zhang L S, Wang Z T, Wang L Z, et al. Preparation of ZnWO₄/graphene composites and Its electrochemical properties for lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters* 2013(108):9.
- [13] Zhang L S, Wang Z T, Wang L Z, et al. Electrochemical performance of ZnWO/CNTs composite as anode materials for lithium-ion battery [J]. *Applied Surface Science* 2014(305):179.
- [14] 韩莉锋, 王志涛, 金恺, 等. ZnWO₄/竹炭复合材料的制备及其光催化性能研究 [J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版* 2014, 29(4):16.
- [15] Orhan E, Anicete-Santos M, Maurera M M A, et al. Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO₄ from a joint experimental and theoretical analysis [J]. *Journal of Solid State Chemistry* 2005, 178(4):1284.
- [16] Laruelle S, Grugeon S, Poizot P, et al. On the origin of the extra electrochemical capacity displayed by MO/Li cells at low potential [J]. *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149(5):A627.