



Bi 含量对锌负极 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料结构与电化学性能的影响

田忠良¹, 郭 春¹, 赵泽军¹, 汪 滔¹, 李 铮¹, 邓朝勇²

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 稀美资源(广东)有限公司, 清远 513055)

摘 要: 以 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用溶剂热法制备出锌二次电池负极用 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料, 利用 XRD、SEM、ICP、Tafel、EIS 和恒电流充放电等研究 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料中 Bi 含量对材料组成、结构及电化学性能的影响。结果表明: 当前驱体在 600 °C 下热处理 5 h, $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料中 Bi 含量由 2.7% 提高至 8.6% 时, 其腐蚀电位先从 -1.466 V 正移至 -1.441 V, 100 次循环后, 放电比容量从 383.8 mA·h/g 提高至 621.3 mA·h/g; 进一步提高 Bi 含量至 11.4% (质量分数) 时, 腐蚀电位则负移至 -1.447 V, 100 次循环后的放电比容量降低至 493.3 mA·h/g。Bi 含量为 8.6% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料用于锌二次电池负极表现出较好的电化学性能, 1C 倍率下循环 100 圈后容量保持率达 97.4%, 平均放电比容量为 604.9 mA·h/g。

关键词: 锌二次电池; 锌负极; Bi 含量; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3583-09

中图分类号: TM911

文献标志码: A

引文格式: 田忠良, 郭 春, 赵泽军, 等. Bi 含量对锌负极 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料结构与电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3583–3591. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36709

TIAN Zhong-liang, GUO Chun, ZHAO Ze-jun, et al. Effects of Bi content on structure and electrochemical performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite for zinc anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3583–3591. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36709

金属锌因具有高理论比容量(820 mA·h/g)、低平衡电势(-0.763 V)、高析氢过电位(~1.2 V)、低成本和储量丰富等特点吸引了人们的注意^[1-3], 以其为负极构建的水系二次电池被认为具有广泛的应用前景^[4-5]。然而, 在碱性电解液中, 锌负极在充放电过程存在的析氢腐蚀和枝晶生长等问题, 将降低其放电比容量和循环稳定性^[6-8]。为此, 研究者们采用表面改性、包覆或加入添加剂等方式以降低锌负极的析氢腐蚀, 提高电池性能^[9-13]。

研究表明, 具有较高析氢过电位的金属 Bi、Sn、In 或其氧化物, 特别是具有立方萤石矿型特征的 Bi_2O_3 为添加剂时, 可促进 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的致密化沉积, 且充电过程 Bi_2O_3 被还原为金属 Bi, 使电极表面电

流均匀分布, 有效降低锌负极析氢腐蚀的同时, 还可抑制枝晶生长^[14-19]。YANG 等^[20]采用共沉淀法制备出 Zn/Ni 二次电池负极用纳米级 Bi 化合物包覆 ZnO 复合材料, 一定 Bi 含量的锌负极放电比容量为 450 mA·h/g, 而物理混合法制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 材料用于锌负极时, 放电比容量为 323 mA·h/g, 且认为 Bi 在活性物质表面分布不均匀, 会加速电池容量衰减, 降低循环寿命; 进一步的研究结果表明, Bi 含量的增加有利于提高锌负极的循环稳定性和放电比容量, 但 Bi 含量过高将降低活性物质的含量、降低放电比容量^[21]。同时, Bi 基化合物包覆 ZnO 材料的电化学性能研究结果也表明, Bi 基化合物的包覆尽管可提高其循环稳定性, 但电池容量衰

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974380)

收稿日期: 2021-02-25; 修订日期: 2021-05-14

通信作者: 邓朝勇, 工程师, 博士; 电话: 18692224448; E-mail: melodycyd@163.com

减较严重^[22]。PARK 等^[23]的研究表明, Bi 含量增加可显著抑制枝晶生长, 提高锌负极的循环性能, 但会带来较大的容量损失。由此可见, 活性物质中 Bi 的添加, 有利于抑制锌负极析氢腐蚀与枝晶生长, 但其分布状态与含量会影响电池电化学性能。

研究表明, 溶剂热法具有可控性和调变性, 易于控制产物的形貌和尺寸, 可用于制备添加剂均匀修饰的纳米级复合材料^[24]。前期研究中, 本研究小组以 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为锌源, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铋源, 采用溶剂热法制备出 Bi 均匀分布的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料。本文正是在此基础上, 对前驱体的热处理温度和时间进行优化, 研究所制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料中 Bi 含量对其组成、结构及作为锌二次电池负极时电化学性能的影响, 以获得材料中 Bi 含量与其结构及性能之间的关系。

1 实验

1.1 材料制备

1.1.1 前驱体

取 1.756 g 二水合乙酸锌($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯 $\geq 99.0\%$, 国药集团)溶解于 40 mL 的乙二醇(分析纯 $\geq 99.5\%$, 阿拉丁试剂有限公司)溶液中, 分别取 1g 葡萄糖(分析纯, 国药集团)和一定量(0.05 mmol、0.1 mmol、0.15 mmol、0.2 mmol)的五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯 $\geq 99.0\%$)溶解于 30 mL 的乙二醇溶液中, 将两种溶液混合均匀同时不断搅拌使其完全溶解。将该混合液转移至内衬为聚四氟乙烯的 100 mL 高压反应釜中, 于 180 °C 温度下保温 5 h, 待冷却至室温后过滤, 采用去离子水和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 天津富宇精细化工)的混合溶液($V_1:V_2=1:3$)洗涤固体产物 3 次, 置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 8 h, 得到不同的前驱体材料。

1.1.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料

将前述所获前驱体置于管式炉中, 以 3 °C/min 的速率升温至目标温度, 并于空气气氛下保温一定时间, 制备出不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料。作为对比, 采用相同方法, 在不添加 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的条件下获得纯 ZnO 材料。

1.1.3 锌电极

取 0.488 g 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料、0.0588 g 的导电炭(Super P)和 0.0118 g 的羧甲基纤维素钠

(CMC, 分析纯, 相对分子质量: 700000, 取代度: 0.9, 阿拉丁试剂有限公司)于玛瑙研钵中研磨, 滴加 2 滴聚四氟乙烯浓缩分散液(PTFE, 60%, 阿拉丁试剂有限公司)和 10 滴去离子水得到泥状混合物。然后将该混合物涂覆在 1.0 cm $\times$ 1.0 cm 的铜网上, 用辊压机将其压制厚度为 0.3 mm 的极片, 于 60 °C 真空干燥箱中干燥 8 h。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku3014, 扫描速度为: 10 (°)/min)分析所制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料和纯 ZnO 晶体结构与物相组成, 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV, JELO)分析其结构与形貌特征, 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, iCAP7200 Radial)分析材料中 Bi 含量。

1.3 电化学性能测试

以烧结镍为正极, 聚丙烯膜为隔膜, 浓度为 6 mol/L 的 KOH(分析纯, 国药集团)和 0.5 mol/L 的 ZnO(分析纯 $\geq 99\%$, 西陇科学)混合水溶液作为电解液, 以 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料为活性物质的极片为负极, 组装成锌二次电池。

采用 LAND 测试系统(CT2001A)对电池进行恒电流充放电测试, 循环性能测试前, 先将电池在 0.2C 下活化 5 圈, 然后以 1C 的倍率恒电流充电 1 h, 再以 1C 的倍率放电至 1.2 V(1C=659 mA $\cdot$ h/g)。采用三电极体系, 以 Hg/HgO 电极为参比电极, 在电化学工作站(CHI660E A17177)上进行 Tafel 曲线和阻抗谱(EIS)测试。Tafel 测试前, 将锌负极在 0.2C 下活化三圈, 扫描电压范围为-1.65~-0.9 V, 扫描速率为 10 mV/s; EIS 测试频率在 0.1 Hz~10 kHz 的范围内进行, 电压振幅为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 热处理条件对材料组成与结构的影响

2.1.1 温度

图 1 所示为 ZnO 和前驱体分别在 500、600 和 700 °C 下热处理后所获 $\text{Bi}_2\text{O}_3 @ \text{ZnO}$ 复合材料的 XRD 谱。从图 1 中曲线来看, 不同热处理温度下所获材料均存在 ZnO 的特征峰, 且与其标准卡片(JCPDS#36-1451)衍射峰完全吻合。但随着热处理

温度由 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ZnO 衍射峰强度增加, 且在 36.25° 处的衍射峰半峰宽度从 0.190° 变窄为 0.146° 。这说明前驱体的热处理温度越高, 有利于提高所获材料中 ZnO 的结晶性^[25]。在 27.94° 、 32.69° 、 46.90° 、 55.48° 处的衍射峰为 Bi_2O_3 的特征峰, 随着温度的升高, Bi_2O_3 衍射峰的强度先增强后减弱。当温度升高至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, Bi_2O_3 的衍射峰减弱, ZnO 的特征峰强度增强, 表明在较高温度下热处理时, 材料中 Bi_2O_3 含量减少, ZnO 的相对含量增加。由此可见, 适宜的热处理温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

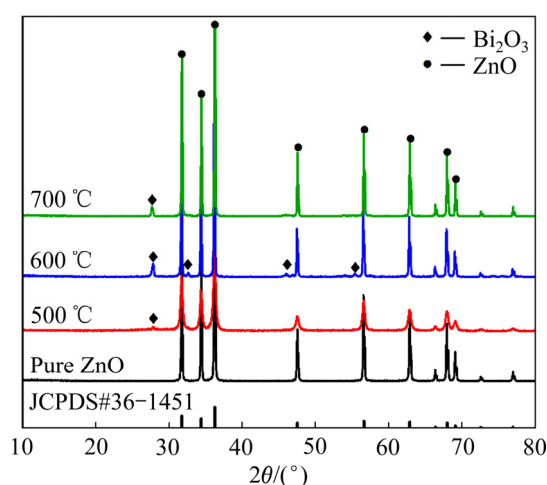


图 1 不同热处理温度下的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料和纯 ZnO 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite calcinated at different temperatures and pure ZnO

2.1.2 时间

图 2 所示为前驱体在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下分别热处理 3 h、5 h 和 8 h 的 XRD 谱。从图 2 中可以看出, 当前驱体在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下处理 3 h 时, 所获材料中 Bi_2O_3 特征峰强度较弱。随着热处理时间延长至 5 h, 所获材料中 Bi_2O_3 特征峰强度增强, 表明延长热处理时间将提高材料中 Bi_2O_3 的含量。但当热处理时间进一步延长至 8 h 时, 在 24.75° 、 30.45° 、 54.45° 等处出现了物相 $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ 的衍射峰, 表明 ZnO 和 Bi_2O_3 之间发生反应(1), 生成了锌铋复合材料。

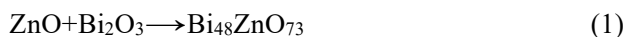


图 3 所示为前驱体及其热处理不同时间后所获 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的扫描电镜图。由图 3 中的形貌可知, 材料均为球形颗粒, 且在热处理过程中前

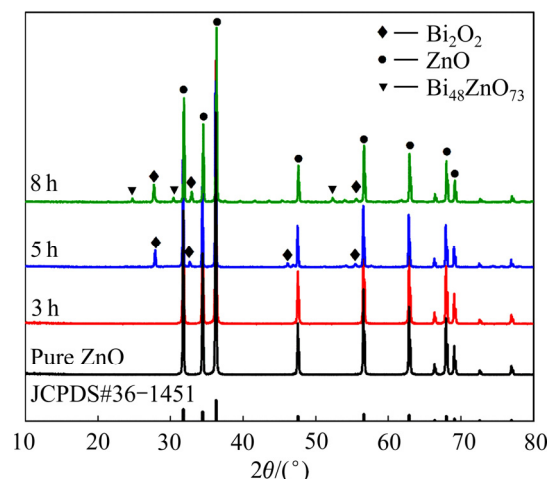


图 2 不同热处理时间的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料和纯 ZnO 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite calcinated at different time and pure ZnO

驱体(见图 3(a))中的聚合物葡萄糖发生热解, 使 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 尺寸减小, 故所获 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料的粒径均有一定程度减小。此外, 随着前驱体热处理时间由 3 h 延长至 5 h, 所获 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的粒径分布更加均匀, 当热处理时间延长至 8 h 时, 部分颗粒破碎(见图 3(d)), 表明较长的热处理时间会导致材料结构的不稳定。由此可见, 前驱体在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度的空气气氛中煅烧 5 h, 可获得具有稳定结构特征的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料。

2.2 Bi 含量对 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料组成与结构的影响

2.2.1 物相组成

通过调整 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的添加量制备出不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料, ICP 分析表明, 材料中 Bi 含量分别为 2.7%、5.3%、8.6% 和 11.4% (质量分数)(为便于讨论, 依次记为 Bi-1、Bi-2、Bi-3 和 Bi-4)。不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的 XRD 谱(见图 4(a)), 在 27.94° 、 32.69° 、 46.90° 、 55.48° 处的衍射峰分别对应于 Bi_2O_3 的 (201)、(220)、(400) 和 (421) 晶面。由于 Bi-1 的 Bi_2O_3 含量较少, 其特征峰强度较弱。随着 Bi 含量从 2.7% 增加到 11.4%, Bi_2O_3 衍射峰的强度不断增强, 且从图 4(b) 中看出, 随着 Bi 含量的增加, ZnO 的衍射峰向右偏移。由于 Bi 的半径 ($1.46\text{ }\text{\AA}$) 小于 Zn ($1.53\text{ }\text{\AA}$), 当 Bi 掺杂进入 ZnO 晶格取代 Zn 时, 使 ZnO 晶格收缩, 晶面间距减小^[26]。

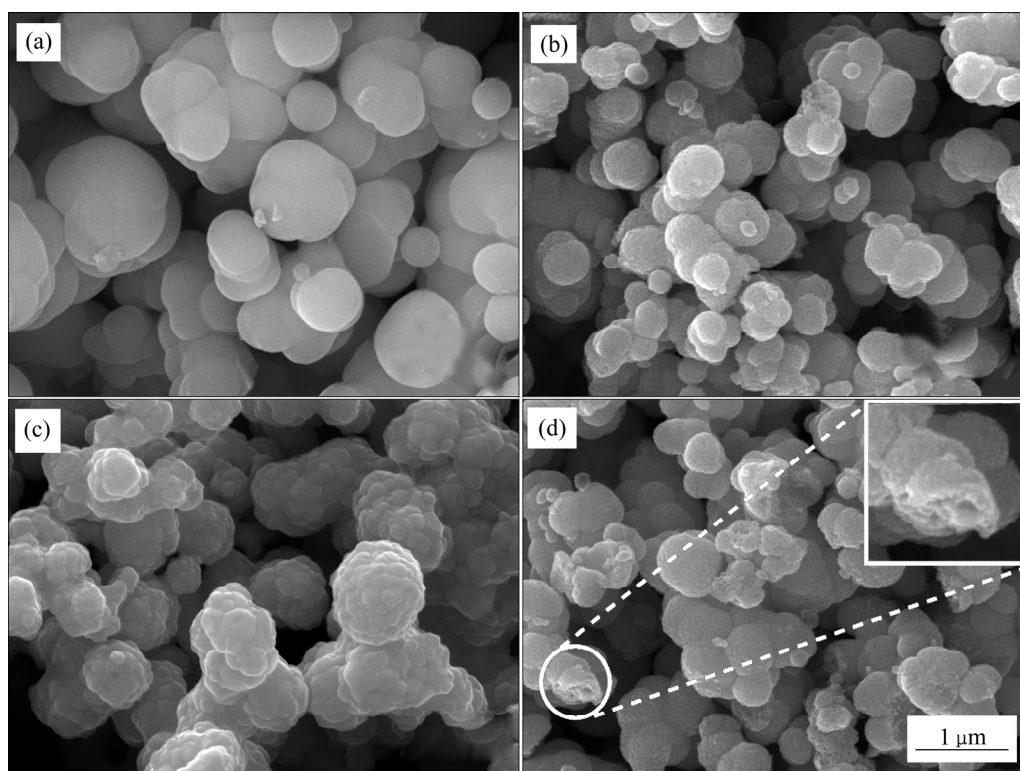


图3 前驱体和不同热处理时间所获 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of precursor and $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite calcinated for different time: (a) Precursor; (b) $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$, 3 h; (c) $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$, 5 h; (d) $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$, 8 h

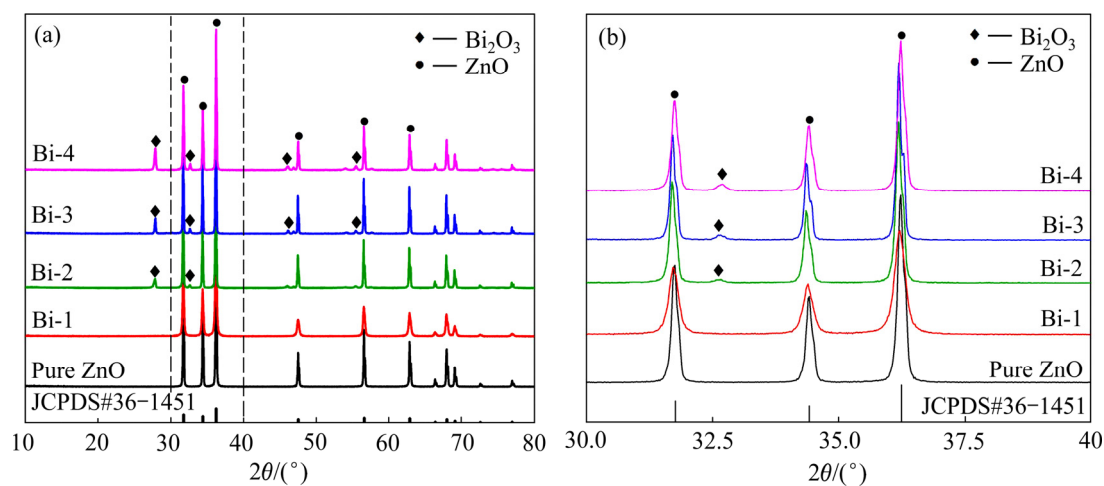


图4 不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents

2.2.2 微观结构

图5所示为 Bi-1、Bi-2、Bi-3 和 Bi-4 的 SEM 像。从图5中看出,不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料均为颗粒分布均匀、粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 且表面光滑无团聚和破碎现象的球形颗粒。随着 Bi 含量

的增加,所获 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料都能保持较为稳定的状态,粒度呈减小的变化趋势。这是由于前驱体制备过程中,随着 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 添加量的增加,溶液中会产生大量的晶核,有助于细化晶粒,减小 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料的粒径^[27]。

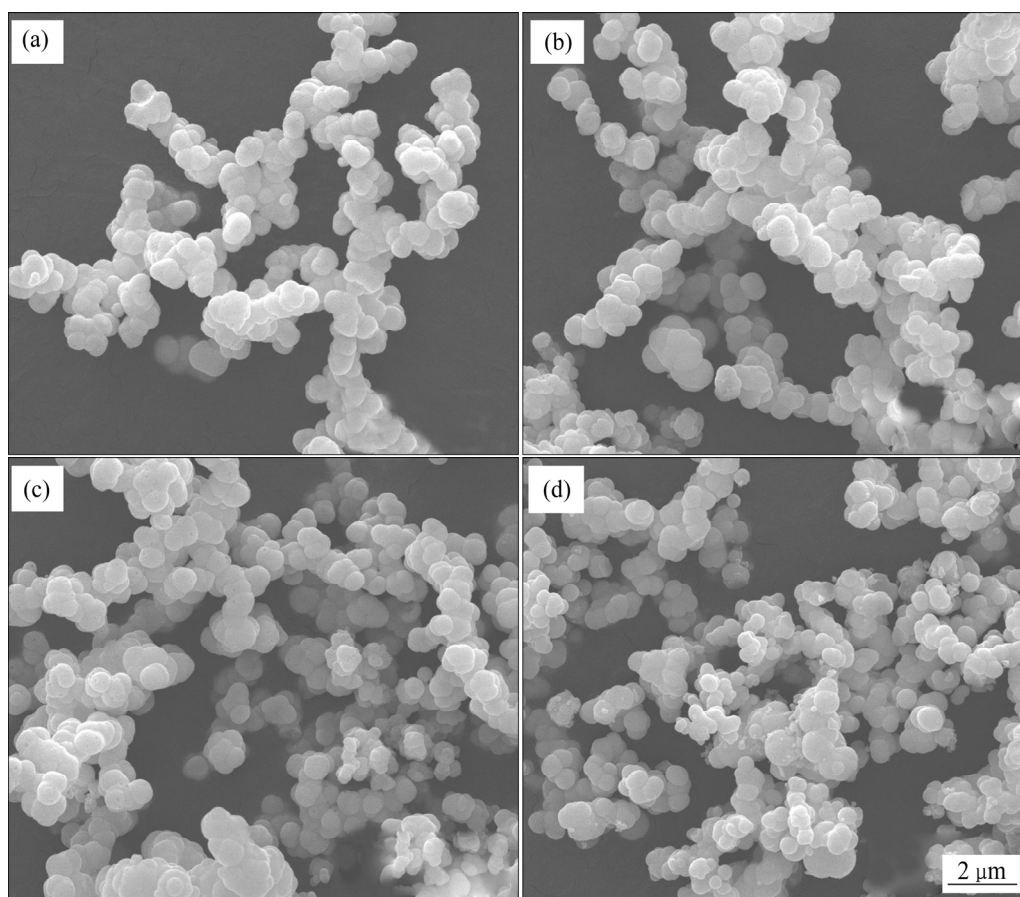


图 5 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents: (a) 2.7%; (b) 5.3%; (c) 8.6%; (d) 11.4%

2.3 Bi 含量对 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料电化学性能的影响

2.3.1 循环性能

图 6 所示为不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 材料作为锌二次电池负极的循环性能图。从图 6 中可以看出, Bi-1、Bi-2、Bi-3 和 Bi-4 的放电比容量前 10 次循环中均呈上升趋势; 当循环至 100 圈时, 放电比容量分别为 383.8、492.8、621.3 和 493.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料中 Bi 含量从 2.7% 增加到 11.4% 而呈现先增大后减小的趋势。对于 Bi-1 和 Bi-2, 材料中 Bi 含量较少, 对于修饰 ZnO 的作用不明显, 析氢腐蚀和枝晶生长现象较严重, 电池电化学极化增大, 导致容量衰减较快, 循环容量波动较大。而 Bi-3 表现出良好的循环性能, 主要是由于随着 Bi 含量的增加, 材料的电导率和腐蚀电位增大, 显著地抑制了析氢腐蚀, 提高了材料的电化学性能。其放电比容量在第 10 圈后基本保持稳定, 平均放电比容量为 604.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 100 圈循环后放电比容量为 621.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量保持率为 97.4%。

但随着 Bi 含量的进一步增加, 过高的 Bi 含量限制了活性物质与电解液的接触, 电池极化加剧, 可逆性降低, 且材料中 ZnO 的相对量减少, 其放电比容

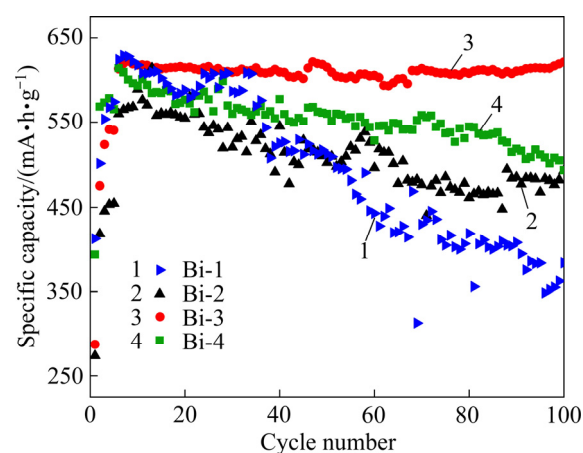


图 6 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料用于锌负极的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents for zinc anode

量降低,故 Bi-4 的放电比容量明显低于 Bi-3 的。

2.3.2 Tafel 曲线

图 7 所示为不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的 Tafel 曲线,表 1 所示为根据塔菲尔直线外推法^[28]所获相应材料的腐蚀电流密度。从图 7 中曲线来看,随着 Bi 含量从 2.7%增加到 8.6%,以 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料为电极的腐蚀电位,由 -1.466 V 正移至 -1.441 V ,腐蚀电流密度由 7.308 mA/cm^2 减小至 5.955 mA/cm^2 ,表明材料中 Bi 含量的增加,可降低其作为锌负极时的析氢腐蚀,提高材料的抗腐蚀能力,有利于其放电比容量的提高^[29]。Bi 含量进一步增加至 11.4%,腐蚀电位则负移至 -1.447 V ,腐蚀电流密度提高至 9.436 mA/cm^2 ,这是由于 Bi 含量过高,充电过程中形成的金属 Bi 将会以电位相对较高的独立相存在于锌负极内部,形成微电池,从而增大电极极化与腐蚀电流密度^[30]。由此,对于 Bi 含量为 8.6%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料,其具有相对较正的腐蚀电位(-1.441 V)和较小的腐蚀电流密度(5.955 mA/cm^2),从而表现出较强的抗腐蚀

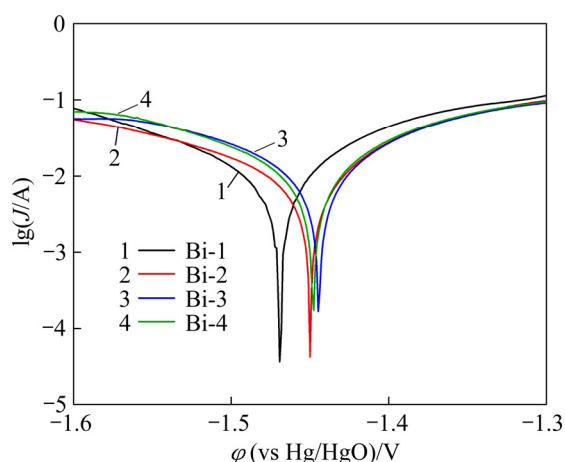


图 7 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的 Tafel 曲线

Fig. 7 Tafel curves of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents

表 1 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的腐蚀电位和腐蚀电流

Table 1 Corrosion potential and corrosion current of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents

Electrode	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Bi-1	-1.466	7.308
Bi-2	-1.445	6.201
Bi-3	-1.441	5.955
Bi-4	-1.447	9.436

能力和较小的极化,有利于提高锌负极放电比容量与循环性能。

2.3.3 阻抗特征

图 8 所示为不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的电化学阻抗图及等效电路图。其中, R_s 为欧姆阻抗, R_{ct} 为电极的电荷转移阻抗, CPE 为双电层电容恒相元件。对于 Bi 含量为 2.7%、5.3%、8.6%和 11.4%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料,其电化学转移阻抗值分别为 19.56、17.67、14.98 和 $10.23\ \Omega$ 。这表明随着材料中 Bi 含量的增加,电极导电性能提高,电荷在电解液中的传递与转移加快,有利于降低电极极化,加快电极电化学反应的进行^[23]。

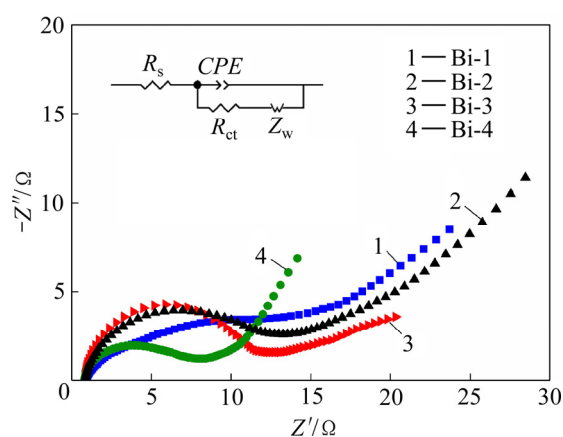


图 8 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的交流阻抗图

Fig. 8 AC impedance diagrams of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents

2.3.4 充放电特性

图 9(a)所示为不同 Bi 含量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料用于锌二次电池负极时第 50 圈的充放电曲线,充放电中值电压及电压差如表 2 所示。从表 2 中数据来看, Bi-1、Bi-2、Bi-3 和 Bi-4 的充放电中值电压差分别为 0.214、0.158、0.116 和 0.156 V, $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料充放电中值电压差随 Bi 含量增加而呈先减小后增大的趋势。这是由于金属 Bi 还原电位相对较正,充电过程材料中 Bi_2O_3 被还原为金属 Bi,并优先于 Zn 沉积于锌负极表面,作为基底均匀分布电流,有利于锌在集流体上的均匀沉积,从而降低电极极化^[14]。但当 Bi 含量进一步增加至 11.4%时,由于较高的 Bi 含量会减小活性物质与电解液的接触,从而增大极化,增大充放电中值电压差,降低充电效率。

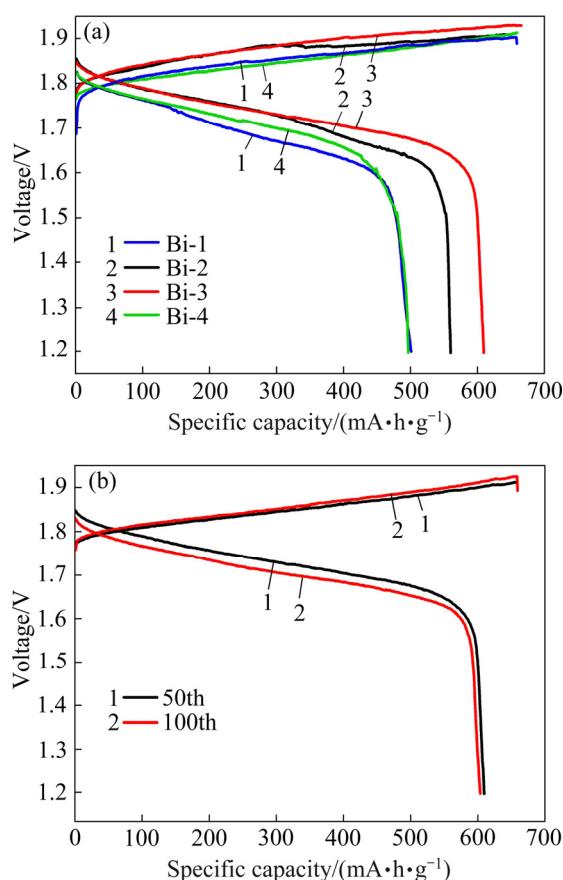


图 9 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料用于锌负极的第 50 圈充放电曲线以及 Bi-3 在第 50 圈和 100 圈的充放电曲线

Fig. 9 Charging-discharging curves of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with different Bi contents in 50th for zinc anode(a) and electrode Bi-3 in 50th and 100th circles(b)

表 2 不同 Bi 含量 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 用于锌负极第 50 圈的充放电中值电压及电压差

Table 2 Median voltage of charging-discharge and voltage difference of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ with different Bi contents used in 50th circle of zinc anode

Electrode	Median charging voltage/V	Median discharge voltage/V	Median voltage difference/V
Bi-1	1.884	1.670	0.214
Bi-2	1.884	1.726	0.158
Bi-3	1.846	1.730	0.116
Bi-4	1.854	1.698	0.156

从电极 Bi-3 在第 50 圈和 100 圈的充放电曲线 (见图 9(b)) 来看, 循环次数分别为 50 次和 100 次时, Bi 含量为 8.6% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料作为锌负

极, 其充电中值电压分别为 1.826 V 和 1.839 V; 放电比容量分别为 609.5 mA·h/g 和 603.5 mA·h/g; 放电中值电压分别为 1.762 V 和 1.742 V。其充电电压随循环次数的增加变化不明显, 放电比容量也未出现明显衰减, 但放电电压平台略有下降, 表现出较好的循环稳定性。

3 结论

1) 在热处理温度为 600 °C、时间为 5 h 时, 可获得结晶度好、粒度分布均匀、且无团聚的锌二次电池用负极 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料。 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料中 Bi 含量的增加对材料颗粒分布的影响较小, 粒度呈现减小的趋势。

2) 当 Bi 含量从 2.7% 增加到 11.4% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料的腐蚀电位先从 -1.466 V 正移至 -1.441 V, 而后负移至 -1.447 V, 电化学转移阻抗从 19.56 Ω 降低至 10.23 Ω; 循环至 100 圈时, 放电比容量呈现先增后减的趋势, 从 383.8 mA·h/g 提高至 621.3 mA·h/g, 而后降低至 493.3 mA·h/g。

3) 当 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 添加量为 0.15 mmol, 热处理温度 600 °C、时间 5 h 时, 所获 Bi 含量为 8.6% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ 复合材料表现出较好的电化学性能, 1C 倍率下循环 100 圈后放电比容量为 621.3 mA·h/g, 容量保持率达 97.4%, 其平均放电比容量为 604.9 mA·h/g。

REFERENCES

- [1] 王福慧, 刘辉彪. 水系锌离子二次电池锌负极的研究进展[J]. 无机化学学报, 2019, 35(11): 1999–2012.
WANG Fu-hui, LIU Hui-biao. Research progress of zinc anode materials for aqueous zinc ion recharge battery[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(11): 1999–2012.
- [2] LI Y B, FU J, ZHONG C, et al. Recent advances in flexible zinc-based rechargeable batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(1): 1802605.
- [3] 梁叔全, 程一兵, 方国赵, 等. 能源光电转换与大规模储能二次电池关键材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2064–2114.
LIANG Shu-quan, CHENG Yi-bing, FANG Guo-zhao, et al. Research progress of key materials for energy photoelectric

- Conversion and large-scale energy storage secondary batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 2064–2114.
- [4] DONGMO S, KREISSL J A, ABE T, et al. Reproducible and stable cycling performance data on secondary zinc oxygen batteries[J]. *Scientific Data*, 2020, 7(1): 395.
- [5] ZUO W H, LI R Z, ZHOU C, et al. Battery supper capacitor hybrid devices: Recent progress and future prospects[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(7): 1600539.
- [6] FU J, CANO Z P, PARK M G, et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: Progress, challenges, and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(7): 1604685.
- [7] ZHAO Z Q, FAN X Y, JIA D, et al. Challenges in zinc electrodes for alkaline zinc-air batteries: Obstacles to commercialization[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(9): 2259–2270.
- [8] LI L, JIANG L L, QING Y, et al. Manipulating nickel oxides in naturally-derived cellulose nanofiber networks as robust cathodes for high-performance Ni-Zn batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(2): 565–572.
- [9] SUN K E K, HOANG T K A, YU Y, et al. Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9681–9687.
- [10] 张行, 朱黎霞, 王效聪, 等. 二次锌-空气电池锌阳极研究新进展[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(8): 1895–1905. ZHANG Hang, ZHU Li-xia, WANG Xiao-cong, et al. Latest research progress in zinc anode of secondary zinc-air batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(8): 1895–1905.
- [11] XIA A, PU X M, TAO Y Y, et al. Graphene oxide spontaneous reduction and self-assembly on the zinc metal surface enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechargeable aqueous batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 852–859.
- [12] PENG K, ZHANG Z J, ZHAO Z J, et al. Performance of carbon-coated nano-ZnO prepared by carbonizing gel precursor as anodic material for secondary alkaline Zn batteries[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(10): 2151–2159.
- [13] KIM H S, SEO H, KIM K, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of carbon-coated ZnO nanotubes for high-rate lithium storage[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18222–18226.
- [14] JO Y N, PRASANNA K, KANG S H, et al. The effects of mechanical alloying on the self-discharge and corrosion behavior in Zn-air batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 53: 247–252.
- [15] WANG J W, YANG Y, ZHANG Y X, et al. Strategies towards the challenges of zinc metal anode in rechargeable aqueous zinc ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 19–46.
- [16] YANG C, GUO W C, TIAN Z L, et al. ZIF-8 derived nano-SnO₂@ZnO as anode for Zn/Ni secondary batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 82: 159–162.
- [17] PARK D J, AREMU E O, RYU K S. Bismuth oxide as an excellent anode additive for inhibiting dendrite formation in zinc-air secondary batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 507–514.
- [18] YANG C, ZHANG Z J, TIAN Z L, et al. Communication—Bi@CMC composite as a multifunctional electrolyte channel for the anode of rechargeable Zn-Ni battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(2): A86–A88.
- [19] 屈亚松, 俞小花, 谢刚, 等. Zn-In LDHs 在锌二次电池中的电化学性能[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(12): 1624–1630. QŪ Ya-song, YU Xiao-hua, XIE Gang, et al. Electrochemical properties of Zn-In LDHs in Zn-Ni secondary batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(12): 1624–1630.
- [20] 杨金林, 袁永峰, 陈元斌, 等. Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的制备和电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(11): 2063–2068. YANG Jin-lin, YUAN Yong-feng, CHEN Yuan-bin, et al. Preparation and electrochemical performance of Bi-based compounds film-coated ZnO[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(11): 2063–2068.
- [21] 李艳, 郭绍义, 陈红雷, 等. 纳米 Bi₂O₃/BiO 复合物表面包覆氧化锌的制备及电化学性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2010, 27(2): 259–263. LI Yan, GUO Shao-yi, CHEN Hong-lei, et al. Preparation and electrochemical properties of nano-sized Bi₂O₃/BiO compounds-coated ZnO for Ni/Zn secondary battery[J]. *Journal of Zhejiang University of Science and Technology*, 2010, 27(2): 259–263.
- [22] YUAN Y F, LI Y, TAO S, et al. Preparation and electrochemical performance of nanosized Bi compounds-modified ZnO for Zn/Ni secondary cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6617–6621.
- [23] PARK J H, SCHNEIDER N M, STEINGART D A, et al. Control of growth front evolution by Bi additives during

- ZnAu electrodeposition[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 1093–1098.
- [24] LI Cheng-chao, ZNEG Hua-chun. Coordination chemistry and antisolvent strategy to rare-earth solid-solution colloidal spheres[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(46): 19084–19091.
- [25] DOUMENG M, MAKHLOUF L, BERTHET F, et al. A comparative study of the crystallinity of polyetheretherketone by using density, DSC, XRD, and Raman spectroscopy techniques[J]. *Polymer Testing*, 2021, 93: 106878.
- [26] XU J N, LI F H, WANG D D, et al. Co_3O_4 nanostructures on flexible carbon cloth for crystal plane effect of nonenzymatic electrocatalysis for glucose[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 123: 25–29.
- [27] ZHANG K Q, HE R J, DING G J, et al. Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al_2O_3 ceramic[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(2): 2303–2310.
- [28] EKEN T Y, SARIOGLU C, KUCUK I. Comparison of Tafel extrapolation and linear polarization resistance readings for TRC 8006 aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl aqueous solution[J]. *Journal of Innovative Science and Engineering*, 2018, 2(1): 19–24.
- [29] ZHAO Ze-jun, YANG Kai, PENG Ke, et al. Synergistic effect of $\text{ZnO}@\text{Bi}/\text{C}$ sphere for rechargeable Zn-Ni battery with high specific capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 410/411: 10–14.
- [30] 袁永锋. 锌镍电池电极材料氧化锌纳米化与表面修饰的结构及其电化学性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- YUAN Yong-feng. Nanostructured and surface modified ZnO electrode materials for zinc-Ni batteries and their electrochemical properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.

Effects of Bi content on structure and electrochemical performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite for zinc anode

TIAN Zhong-liang¹, GUO Chun¹, ZHAO Ze-jun¹, WANG Tao¹, LI Zheng¹, DENG Chao-yong²

(1. School of Metallurgy and the Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Ximei Resources (Guangdong) Limited, Qingyuan 513055, China)

Abstract: The $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite for anode of zinc secondary battery was prepared by solvothermal method, using $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The effects of bismuth content on the composition, structure and electrochemical properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composites were investigated by XRD, SEM, ICP, Tafel, EIS and galvanostatic charge/discharge methods. The results show that, when the Bi contents in $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composites increase from 2.7% to 8.6% after calcined at 600 °C for 5 h, the corrosion potential of $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composites first moves from -1.466 V to -1.441 V, and the discharge capacity increases from 383.8 mA·h/g to 621.3 mA·h/g after 100 cycles. When the Bi contents further increase to 11.4%, the corrosion potential decreases to -1.447 V, and the discharge capacity decreases to 493.3 mA·h/g after 100 cycles. The $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ composite with Bi content of 8.6% used in the anode of zinc-nickel secondary battery shows good electrochemical performance. The capacity retention rate reaches 97.4% after 100 cycles at 1C rate, and the average discharge specific capacity is 604.9 mA·h/g.

Key words: zinc secondary battery; zinc anode; Bi content; electrochemical performance

Foundation item: Project(51974380) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-05-14

Corresponding author: DENG Chao-yong; Tel: +86-18692224448; E-mail: melodycyd@163.com

(编辑 李艳红)