

文章编号:1674-9669(2021)04-0058-08 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2021.04.008

引文格式:文敏,徐子其,张克,等.氧化钨/碳纳米管膜复合负极的制备及其储锂性能[J].有色金属科学与工程, 2021,12(4):58-65.

氧化钨/碳纳米管膜复合负极的制备 及其储锂性能

文敏, 徐子其, 张克, 李轩, 胡君辉, 罗虹, 尹艳红

(江西理工大学材料冶金化学学部,江西 赣州 341000)

摘要:氧化钨(WO_3)因具有较高的理论比容量(693 mAh/g)已成为锂离子电池负极材料的有力候选者。但在电池充放电即锂离子脱/嵌入过程中 WO_3 会产生较大的体积变化,导致其放电比容量快速衰减,故对其循环稳定性研究仍是热点之一。文中采用水热法和喷涂法分别在碳纳米管膜(CMF)基底上成功合成了水热型-氧化钨/碳纳米管膜(H- WO_3 /CMF)和喷涂型-氧化钨/碳纳米管膜(S- WO_3 /CMF)复合电极。XRD 测试结果显示 H- WO_3 /CMF 和 S- WO_3 /CMF 中的 WO_3 分别属于单斜相和六方相。将 H- WO_3 /CMF 和 S- WO_3 /CMF 分别组装成扣式电池进行电化学性能测试,结果表明 H- WO_3 /CMF 的首次放电比容量高于 S- WO_3 /CMF。当 H- WO_3 /CMF 以 0.2 C 倍率循环时,第 1 圈放电比容量达到 635 mAh/g,循环 50 圈时放电比容量为 510 mAh/g,仍有上升趋势;S- WO_3 /CMF 在 0.2 C 倍率下循环时,第 1 圈放电比容量仅为 515 mAh/g,在后续循环过程中容量衰减较快。交流阻抗测试结果显示 H- WO_3 /CMF 的导电性高于 S- WO_3 /CMF。研究结果表明:H- WO_3 /CMF 作为锂离子电池负极,有望提升 WO_3 的电化学稳定性。

关键词:氧化钨;碳纳米管膜;负极;锂离子电池

中图分类号:TG146.4;TF841.1 **文献标志码:**A

Preparation of Tungsten oxide/carbon nanotube film composite anodes and their lithium storage performance

WEN Min, XU Ziqi, ZHANG Ke, LI Xuan, HU Junhui, LUO Hong, YIN Yanhong

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Thanks to its high theoretical specific capacity (693 mAh/g), tungsten oxide (WO_3) is a good substitute for anode material of lithium-ion batteries. However, WO_3 suffers a large volume change during the process of lithium-ion removal/embedding, leading to the rapid decline of discharge specific capacity. Therefore, the cycle stability of WO_3 anode electrode has been one of the research focuses. H- WO_3 /CMF and S- WO_3 /CMF composite electrodes were successfully synthesized on CMF substrate by hydrothermal method and spraying method, respectively. XRD results show that WO_3 in H- WO_3 /CMF and S- WO_3 /CMF are categorized into monoclinic phase and hexagonal phase respectively. H- WO_3 /CMF and S- WO_3 /CMF were separately

收稿日期:2021-03-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22062008);江西省教育厅科学基金资助项目(GJJ190436);江西省研究生创新专项基金资助项目(YC2020-S458)

通信作者:尹艳红(1979—),女,博士,副教授,主要从事钨基和碳纳米材料研究。E-mail: yinyanhong@jxust.edu.cn

assembled into button cells for electrochemical performance test. The results show that the first discharge specific capacity of H-WO₃/CMF was higher than that of S-WO₃/CMF. When H-WO₃/CMF was cycled at a rate of 0.2 C, the specific discharge capacity reached 635 mAh/g in the first cycle and 510 mAh/g in the 50 cycles, which still showed an upward trend. When S-WO₃/CMF is cycled at 0.2 C, the specific discharge capacity in the first cycle is only 515 mAh/g, and the capacity decays rapidly in the subsequent cycle. Ac impedance test results show that the conductivity of H-WO₃/CMF is higher than that of S-WO₃/CMF. The research results show that H-WO₃/CMF, as the negative electrode of lithium-ion battery, is expected to improve the electrochemical stability of WO₃.

Keywords: tungsten oxide; carbon nanotube films; anode electrode; lithium-ion batteries

0 引 言

目前,商业锂离子电池所采用的负极材料主要是石墨材料^[1-3],虽然其电势、稳定性和电化学性能具有足够优点,但仍存在一些缺陷,如在石墨材料中 6 个碳原子仅能够容纳 1 个锂离子嵌入而形成 LiC₆,导致其理论比容量比较低(372 mAh/g),又因其密度比较小(2.25 g/cm³),意味着达到同等容量需要更大体积,这无形中影响了电池的能量密度、体积比容量、功率密度和循环寿命等性能^[4-7]。此外,有机溶剂共嵌入、不可逆比容量高、电压滞后之类的问题也进一步限制了锂离子电池的实际应用。因此,寻找新型负极材料是锂离子电池领域的一个重要目标。

过渡金属氧化物因其具有较高的理论比容量而成为了极具潜力的锂离子电池负极材料^[8-11]。其中氧化钨(WO₃)作为锂离子电池负极活性物质^[12-13],其理论比容量(693 mAh/g)远远高于商业石墨负极。但 WO₃ 的导电率较低,导致其循环稳定性较差,限制了其作为负极材料的应用。通过发展包覆碳对 WO₃ 表面进行改性,虽然使其作为负极材料的电化学性能有所提升,但脱/嵌锂过程中仍存在着巨大的体积变化^[14-17]。近年来,大量研究工作报道了将 WO₃ 负载在柔性碳基体上可以提升其优异性能。Wu 等报道了一种在碳布表面生长 WO₃ 纳米管束的制备方法,在半电池中获得了高达 900 mAh/g 的比容量,并在 200 圈循环后仍能稳定保持这一数值^[18]。充分展现了 WO₃ 材料在柔性电池领域的应用潜力。但不同制备方法制备的 WO₃/C 复合材料,表现出具有明显差异的电化学性能变化特征^[19-21]。

本文分别采用喷涂法和水热法将 WO₃ 与碳纳米管膜(CMF)基底进行复合,制备了新型 S-WO₃/CMF 和 H-WO₃/CMF 复合材料,分别考察作为锂离子电池负极的电化学性能。

1 实 验

1.1 碳纳米管膜的制备

通过化学气相沉积法制备了碳纳米管(CNTs)气凝胶^[22],并通过牵引方式将 CNTs 气凝胶沉积在载玻片上,在 CNTs 沉积过程中适当喷洒乙醇,使其较为紧密地沉积在载玻片表面,形成连续的碳纳米管膜(CMF)。

1.2 喷涂法制备 S-WO₃/CMF 复合材料

将偏钨酸铵、浓盐酸和无水乙醇/去离子水(体积比 1:1)进行混合,得到前驱体溶液。在 CMF 制备过程中喷涂上述前驱体溶液,在载玻片上形成前驱体/CMF 膜状物。室温干燥 12 h,将前驱体/CMF 膜状物从载玻片上剥离,置于管式炉中,于氮气气氛中 500 °C 煅烧 2 h,获得 S-WO₃/CMF 复合材料。

1.3 水热法制备 H-WO₃/CMF 复合材料

将偏钨酸铵、浓盐酸和无水乙醇/去离子水(体积比 1:1)进行混合,再与经酸浸泡改性的碳纳米管膜/载玻片同时放入反应釜中,140 °C 水热 2 h,取出进行 70 °C 烘干。将前驱体/CMF 膜状物从载玻片上剥离,于氮气气氛中 600 °C 煅烧 2 h,获得 H-WO₃/CMF 复合材料。

1.4 组装扣式电池

S-WO₃/CMF 或 H-WO₃/CMF 极片(直径 12 mm)作为正极,锂片作为负极,Celgrad2000 聚丙烯膜作为隔膜,六氟磷酸锂/碳酸酯类有机溶剂作为电解液,配以电极壳、垫片、弹片零件等进行组装,最后经压制,制作扣式电池。

1.5 测试与表征方法

采用 X 射线衍射仪(XtaLAB P200)对复合材料进行物相测试。场发射扫描电子显微镜(XL30W/TMP)和透射电子显微镜(JEOL JEM-ARM200F)对复合材料进行形貌观察。采用深圳新威电子有限公司的电池测试柜对扣式电池进行电化学性能测试,在

0.01~3.0 V 的电压区间进行恒流充放电测试。使用型号为 CHI760E 的电化学工作站对扣式电池进行电化学性能检测,以扫描速率 0.1 mV/s 进行 CV 测试,在频率为 0.01~10 kHz 区间范围内振幅为 0.005 V 时进行交流阻抗(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 喷涂法制备 S-WO₃/CMF 的微观形貌

图 1(a)~图 1(c)展示了 S-WO₃/CMF 的不同放大

倍数 SEM 图。为了便于观察 CMF 内部包裹的 WO₃ 颗粒形貌,制样时用镊子剥离了复合材料表面的碳纳米管膜。从图 1(a)~图 1(c)可以观察到,WO₃ 颗粒长度为 1~3 μm,宽度约 500~800 nm,稀疏分布在 CMF 中碳纳米管管束表面。部分 WO₃ 颗粒表面有薄层存在,表明了通过喷涂方式成功制备了三明治结构 S-WO₃/CMF,但 WO₃ 载量较少。图 1(d)为 S-WO₃/CMF 的 TEM 图,从图 1(d)中可以看出,WO₃ 附着在碳纳米管管束上,同时部分被 CMF 包覆,也证实了喷涂法制备的 WO₃ 确如 SEM 图像中所得的块状结构。

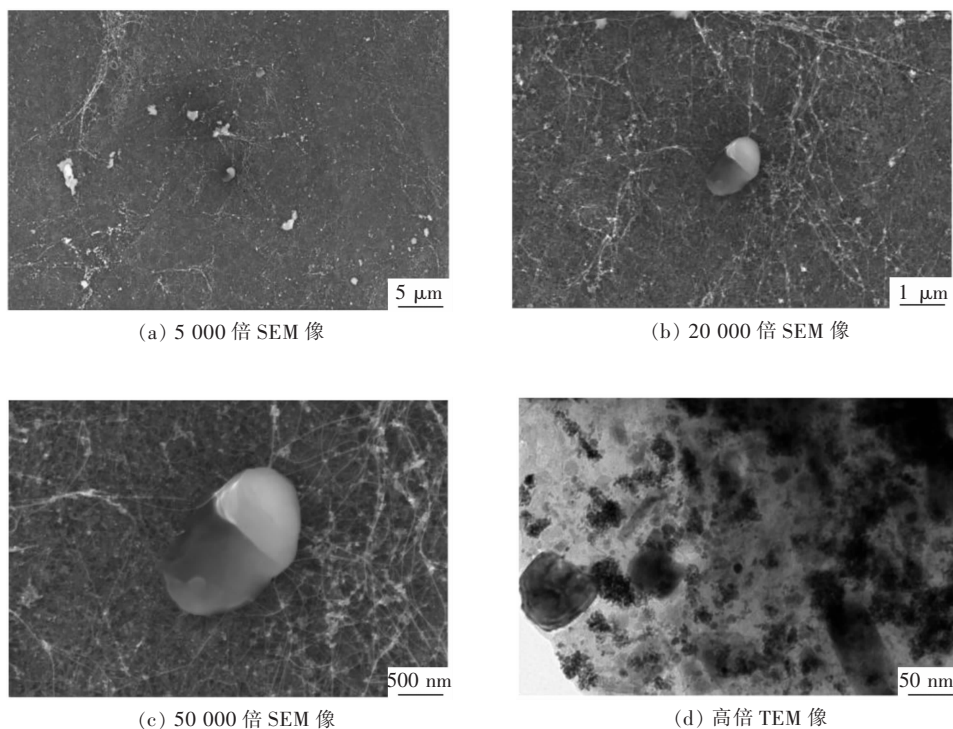


图 1 S-WO₃/CMF 复合电极的 SEM 像和 TEM 像

Fig. 1 SEM image and TEM image of S-WO₃/CMF composite electrode

2.2 水热法制备 H-WO₃/CMF 的微观形貌

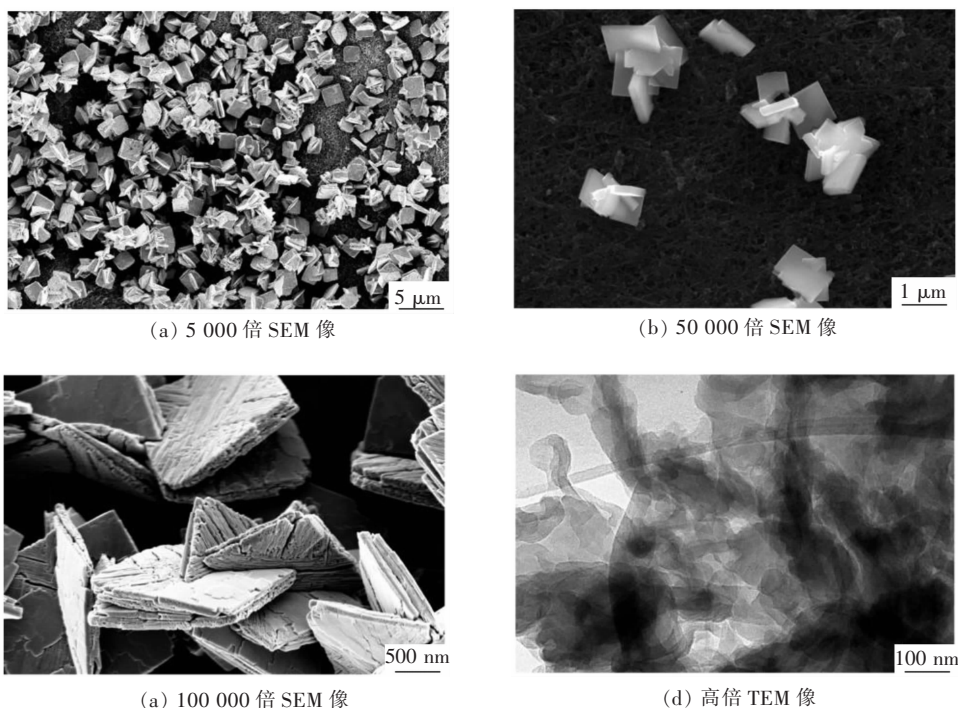
水热法所制备的 H-WO₃/CMF 样品形貌如图 2 所示,WO₃ 呈片状形貌,长度为 1~3 μm,厚度约 200 nm,片状 WO₃ 层层堆叠插嵌形成三维插层状结构。

图 2(a)~图 2(c)是 H-WO₃/CMF 的不同放大倍数 SEM 像,可以看出,WO₃ 较为均匀地分布在 CMF 中碳纳米管管束表面,部分 WO₃ 呈插层状结构并嵌入至 CMF 中,使 WO₃ 与 CMF 具有一定结合能力。图 2(d)为 H-WO₃/CMF 的 TEM 图,从图 2(d)中并未观察到 WO₃,只能观察到 CMF 中碳纳米管的微观形貌结构与尺寸,可能经连续长时间超声分散,部分片状插层结构 WO₃ 脱离 CMF 表面,导致从 TEM 图中观察不到片状 WO₃。

综上所述,喷涂法制备的 S-WO₃/CMF 中 WO₃ 呈块状结构,部分 WO₃ 被 CMF 包裹,WO₃ 载量较少。水热法制备的 H-WO₃/CMF 中 WO₃ 呈片状结构,层层堆叠插嵌构成三维插层结构沉积在 CMF 表面,WO₃ 载量较多。

2.3 WO₃/CMF 的组成分析

图 3 中曲线 b 为喷涂法制备的 S-WO₃/CMF 的衍射图谱,经过 PDF 卡片比对后发现,该试样中 WO₃ 对应于六方晶系的 WO₃,其对应的 PDF 卡片为 PDF#85-2460。由于 CMF 的主要成分是碳,使 XRD 中出现大量碳衬底,导致部分 WO₃ 所对应的衍射峰被掩盖。图 3 曲线 a 为水热法制备 H-WO₃/CMF 的 XRD 图,证实 H-WO₃/CMF 中含有 WO₃,且所得 WO₃

图 2 H-WO₃/CMF 复合电极的 SEM 像和 TEM 像Fig. 2 SEM image and TEM image of H-WO₃/CMF composite electrode

对应于单斜晶系 WO₃, 其所对应的 PDF 卡片为 PDF#71-2141。CMF 作为含碳材料衬底掩盖了大部分 WO₃ 对应的衍射峰, 说明试样中 WO₃ 载量较少。

经查阅文献[16]后得知, 六方相 WO₃ 具有孔径较大的六方通道和三方通道, 有利于离子扩散运动。而单斜相结构的晶胞体积大于六方相结构, 说明单斜相结构中可利用空间多于六方相, 理论上拥有更大的锂离子容纳空间。

XRD 结果表明, 以钨酸钠为钨源, 浓盐酸为酸源, 水热后经 600 °C 热处理后得到的 H-WO₃/CMF, 具有单斜晶系 WO₃。而以偏钨酸铵为钨源, 喷涂后经 500 °C 热处理后得到的 S-WO₃/CMF, 具有六方晶系 WO₃。因单斜相结构具有比六方相结构更大的晶胞体积^[23], 这表明 Li⁺ 更容易进入单斜相结构中, 即单斜相结构具有更大的锂离子容纳空间。

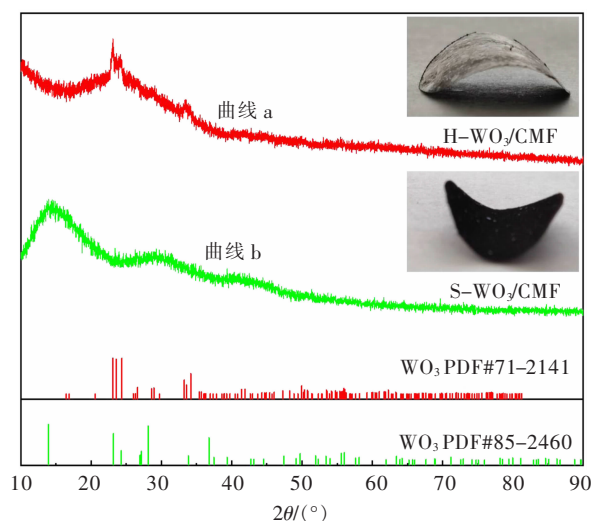
2.4 WO₃/CMF 的电化学性能分析

2.4.1 首次充放电与 CV 曲线分析

将 S-WO₃/CMF 和 H-WO₃/CMF 复合材料分别组装成扣式电池, 进行电化学性能测试, 测试电压范围设置为 0.01~3.0 V (vs. Li⁺/Li), 扫描速率为 0.1 mV/s。

图 4(a) 为 S-WO₃/CMF 的前 4 圈循环伏安曲线, 首次充放电过程中在 0.7 V 左右处出现了 1 个明显宽峰。但随后扫描过程中, 此峰强度明显减弱且发生偏移, 说明该还原峰对应不可逆反应发生, 这些不可逆反应可能为 SEI 膜形成和 WO₃ 的转化反应。在首次正扫中, 1.3 V 左右处出现了 1 个明显的氧化峰, 相对于首次扫描, 在后 3 次循环中该氧化峰位置与强度基本未变化, 由此推断该峰对应于 W 的氧化和 Li₂O 的分解^[24]。从图 4(a) 中可知, 化成后 S-WO₃/CMF 具有较好的电化学稳定性。

图 4(b) 为 S-WO₃/CMF 在 0.1 C 倍率时的前 4 次

图 3 S-WO₃/CMF、H-WO₃/CMF 的 XRD 图谱和复合电极宏观图Fig. 3 XRD patterns and macroscopic images of S-WO₃/CMF and H-WO₃/CMF composite electrodes

恒流充/放电曲线。在首次充放电过程中所得的放电比容量为 973 mAh/g, 充电比容量为 516 mAh/g, 库伦效率为 53.03%, 且容量损耗主要表现在 0.7 V 左右处的放电平台, 该平台可能与 SEI 膜形成有关, 这与 CV 分析结果一致。在随后 3 个循环中, 库伦效率分别为 86.2%, 91.2%, 92.8%, 较为稳定, 且在 0.7 V 未发现明显放电平台, 与 CV 分析结果相同, 这表示不可逆反应仅在首次充放电过程中产生。

图 4(c) 为水热自生长 H-WO₃/CMF 的前 4 圈循环伏安曲线图, 从图 4(c) 中可以看出所得曲线与 S-WO₃/CMF 的 CV 曲线相似。在首次循环中可以发现位于 0.3~0.9 V 之间有 1 个明显的还原峰, 而在随后 3 圈循环中并未发现该还原峰, 说明首次循环时, 在 0.3~0.9 V 之间产生了不可逆电化学反应, 表明该峰应来自于 Li⁺和 WO₃ 的还原过程^[24], 例如 SEI 膜形成, Li⁺嵌入以及 WO₃ 转化反应。随后进行正扫时发现

在 0.2, 1.3 V 左右出现了 2 个较为明显的氧化峰, 其中位于 0.2 V 左右的氧化峰对应于 Li⁺的脱出过程, 1.3 V 左右的氧化峰表示金属钨的氧化过程^[25]。在之后循环中, 所得曲线的峰位置与强度均无明显变化, 证明 H-WO₃/CMF 具有较好的电化学稳定性。

图 4(d) 表示了 H-WO₃/CMF 在电压范围为 0.01~3 V (vs. Li⁺/Li), 倍率为 0.1 C 的前 4 次恒流充/放电曲线。在首次充放电过程中, H-WO₃/CMF 实现了放电比容量为 1 133 mAh/g, 充电比容量为 618 mAh/g, 库伦效率为 54.5%, 其中损耗主要体现在 0.8 V 处放电平台, 与 CV 分析结果一致, 故可能与 SEI 膜有关; 当电压下降至 0.3 V 时出现第 2 个平台, 此现象的产生可归因于 WO₃ 和 Li 转换为金属 W 与 Li₂O 的反应^[26]。从第 2 圈后, H-WO₃/CMF 的放电比容量发生快速衰减, 但随后 3 个循环的库伦效率迅速增大且相对较为稳定, 其值分别为 88.9%, 92.6% 和 94%。

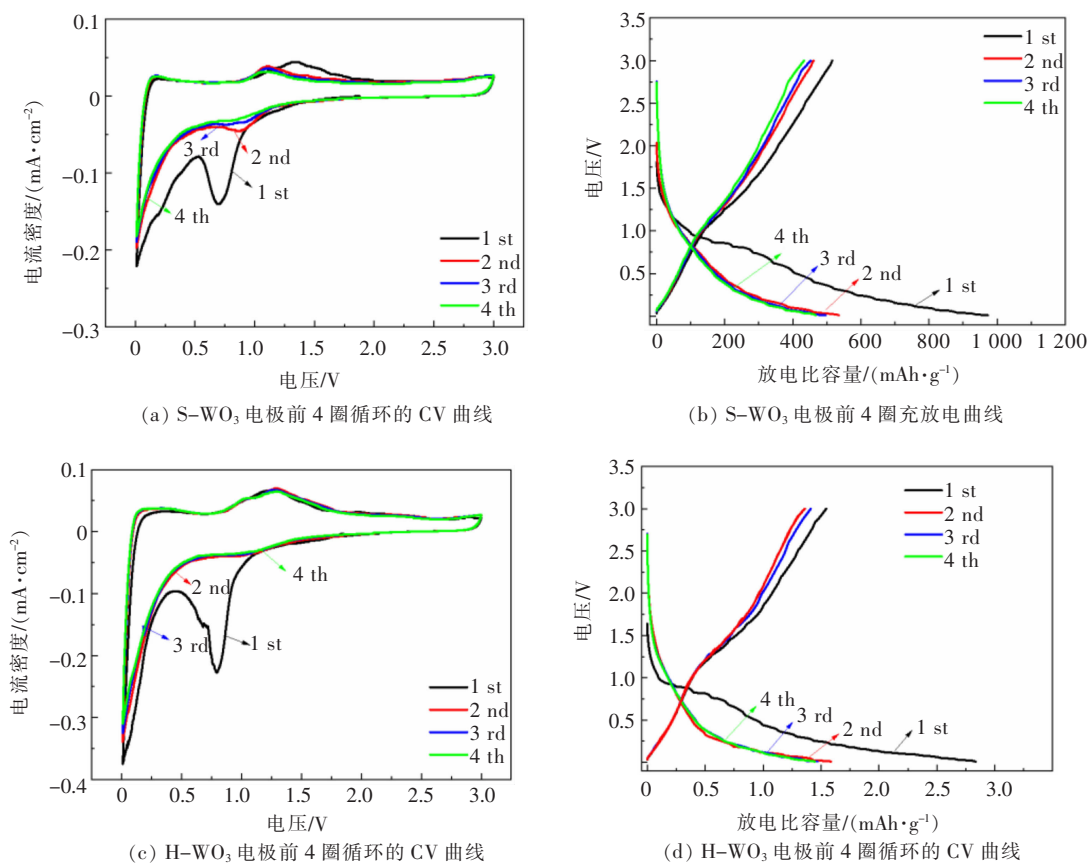


图 4 S-WO₃/CMF 和 H-WO₃/CMF 复合电极的储锂性能

Fig. 4 Lithium storage performance of S-WO₃/CMF and H-WO₃/CMF composite electrodes

通过对 S-WO₃/CMF 和 H-WO₃/CMF 的充放电曲线和 CV 曲线进行分析, 发现两者的充放电曲线与 CV 曲线形状较为相似, 其中峰位置与充放电平台基本相同。但水热法制备的 H-WO₃/CMF 其首次放电比容量略高于喷涂法制备的 S-WO₃/CMF。

2.4.2 循环与倍率性能分析

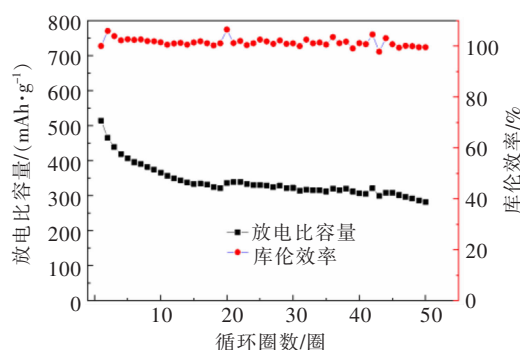
如图 5(a) 为喷涂法制备的 S-WO₃/CMF 在 0.2 C 倍率时的长循环测试情况。如图 5(a) 所示, S-WO₃/CMF 在首次循环时放电比容量为 515 mAh/g, 第 2 圈循环后的放电比容量迅速降为 465 mAh/g, 循环至

第20圈时放电比容量仅余 336 mAh/g。第2圈时,其比容量保持率仅为 90%;到第20圈循环过程中,虽比容量衰减过程减缓,但仍仅保持初始容量的 65%。表明在初始循环中由于嵌锂与脱锂反应导致部分 WO_3 发生粉碎,当循环至第16至25圈时,电池的放电比容量略有上升,说明由于柔性 CMF 层缓冲了活性物质 WO_3 在循环过程中产生的巨大体积变化;同时因 CMF 和 WO_3 的独特三明治结构使界面锂离子存储量发生可逆增长。但50次循环后,放电比容量仅剩 282 mAh/g,容量保持率为 55%。从循环性能图可以看出,S- WO_3 /CMF 在循环过程中容量衰减较快,稳定性较差。

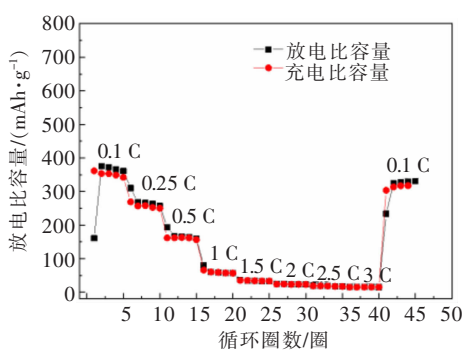
如图5(b)为 S- WO_3 /CMF 倍率性能图。当 S- WO_3 /CMF 电极以 0.1 C 倍率循环 5 圈后,平均放电比容量基本保持在 372 mAh/g。随着电池倍率逐渐增大至 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 C 和 3 C, 且以各个倍率循环 5 圈后,放电比容量不断减小,其对应的平均放电比容量分别为 265, 165, 59, 34, 24, 18 mAh/g 和 15 mAh/g。当循环第 40 至 45 圈时,将电池倍率重新恢复至 0.1 C 后,其平均放电比容量为 327 mAh/g,这个数值接近首次以 0.1 C 倍率循环 5 圈时的平均放电比容量 (372 mAh/g), 说明 S- WO_3 /CMF 电极可逆性较好,但其在 1.5~3 C 倍率循环过程中放电比容量会急剧降低。

图5(c)为 H- WO_3 /CMF 在 0.2 C 倍率时的长循

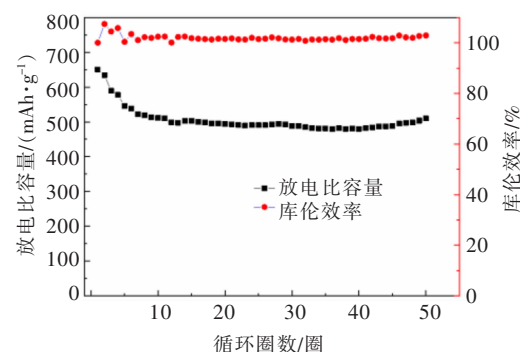
环测试。根据所得测试数据可知,H- WO_3 /CMF 复合电极在循环第 1, 2, 20 圈后的放电比容量分别为 635, 589 mAh/g 和 493 mAh/g, 故其循环至第 2 和第 20 圈时对应的容量保持率分别为 93% 和 78%, 相较于 S- WO_3 /CMF 电极在同样循环圈数的比容量保持率具有明显改善。50 次循环后,其放电比容量仍保持有 510 mAh/g, 容量保持率提升为 80%, 高于 S- WO_3 /CMF 复合电极。从循环图可发现,放电比容量呈现上升趋势,这一现象是过渡金属氧化物/碳复合电极的固有趋势^[20]。由于 CMF 薄膜层自身具有高柔性特性,在一定程度上有效抑制了 WO_3 进一步粉碎,同时 CMF 内部相互交织的碳纳米管多孔状结构缩短了锂离子的扩散传输距离,有利于发挥 CMF 与 WO_3 之间的界面效应,最终导致比容量上升。图5(d)显示了 H- WO_3 /CMF 的倍率性能,在 0.1 C 倍率下循环 5 圈时,平均放电比容量为 635 mAh/g, 随后分别以 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 2.5 C 和 3 C 倍率各循环 5 圈后,对应平均放电比容量分别为 597, 540, 465, 401, 334, 289 mAh/g 和 261 mAh/g。随着倍率不断增大,充放电电流逐渐增大,从而导致电池极化程度加深,使电池容量衰减程度加剧。当再次恢复到以 0.1 C 倍率循环 5 圈时,其放电比容量为 656 mAh/g, 与首次以 0.1 C 倍率循环时的比容量 (635 mAh/g) 相仿,表明其具有良好的可逆性。



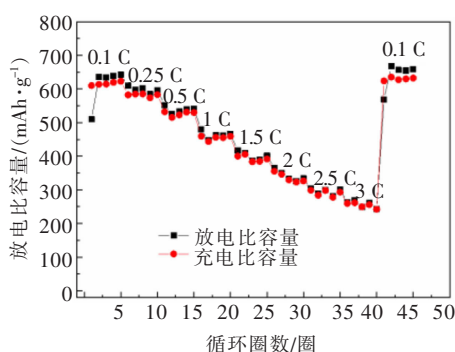
(a) S- WO_3 电极电流密度为 0.2 C 时的循环性能



(b) S- WO_3 电极不同电流密度下的倍率性能



(c) H- WO_3 电极电流密度为 0.2 C 时的循环性能



(d) H- WO_3 电极不同电流密度下的倍率性能

图 5 S- WO_3 /CMF 和 H- WO_3 /CMF 复合电极的储锂性能

Fig. 5 Lithium storage performance of S- WO_3 /CMF and H- WO_3 /CMF composite electrodes

通过对 H-WO₃/CMF 和 S-WO₃/CMF 循环与倍率性能分析可得, H-WO₃/CMF 的循环稳定性与倍率性能均略优于 S-WO₃/CMF。但总体来说, 两者的循环稳定性均有待进一步提高。

2.4.3 交流阻抗分析

交流阻抗图通常表现为高频区半圆与低频区直线的组合形式, 直线部分代表锂离子在固体材料中的扩散, 而半圆通常表示锂离子在电极中扩散与电荷转移产生的阻抗。半圆与横轴的第一个交点表示集流体等外部电阻(R_s), 半圆的直径则为电解液与电极界面间的界面电阻(R_{ct})。

图 6(a) 为喷涂 S-WO₃/CMF 复合电极在频率为 0.01~100 000 Hz 范围内测得的交流阻抗拟合图。由图 6(a) 可知, 循环前 S-WO₃/CMF 复合电极的 R_{ct} 值为 116.3 Ω , 当其以 0.2 C 倍率循环 50 圈后,

其 R_{ct} 值为 277 Ω , 说明电池经过循环后界面电阻增大。

图 6(b) 则为水热自生长 H-WO₃/CMF 复合电极在频率为 0.01~100 000 Hz 范围内测得的交流阻抗拟合图。由图 6(b) 可得, 循环前, H-WO₃/CMF 复合电极的 R_{ct} 值为 90.45 Ω , 当其以 0.2 C 倍率循环 50 圈后, 其 R_{ct} 值为 213.7 Ω 。可以发现, H-WO₃/CMF 复合电极在循环后产生阻抗增大现象。对图 6(a) 中循环前后的 R_{ct} 值进行对比发现, H-WO₃/CMF 复合电极的阻抗小于 S-WO₃/CMF 复合电极, 这有利于锂离子在电极中扩散, 从而达到提高离子迁移率的效果, 最终有利于在锂离子在脱出/嵌入过程中提高材料的电化学活性。图 6(a) 和图 6(b) 2 图中均出现了扩散阻抗曲线偏离 45° 的情况, 该现象可能是由于电极表面较为粗糙, 从而使扩散过程中产生球面扩散。

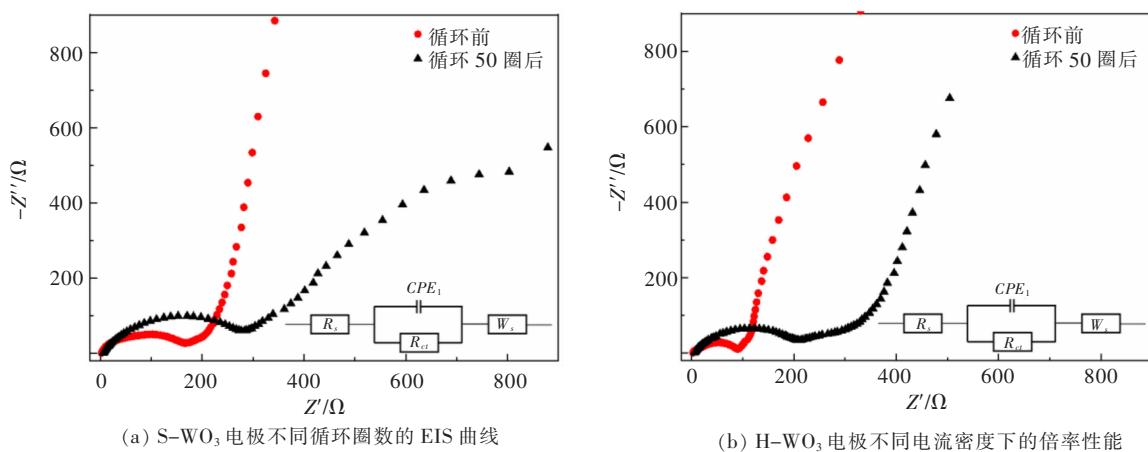


图 6 WO₃/CMF 复合电极经 0.2 C 倍率循环前后的交流阻抗拟合曲线

Fig. 6 Fitting graph of AC impedance before and after 0.2 C cycle of WO₃/CMF composite electrode

基于以上结果分析, 与喷涂法制备的 S-WO₃/CMF 电化学性能相比较, 通过水热法制备的 H-WO₃/CMF 复合电极, 表现出较高的首次可逆容量与较稳定的循环和倍率性能。

3 结论

以 CMF 为基底, 分别采用水热法和喷涂法合成了 H-WO₃/CMF 和 S-WO₃/CMF 复合电极。主要结论如下:

1) 水热制备的 H-WO₃/CMF 以 0.1 C 倍率充放电时, 其首次放电比容量略高于喷涂法制备的 S-WO₃/CMF。

2) 单斜相结构 WO₃ 可容纳更多锂离子, 从而使具有单斜相结构 WO₃ 的 H-WO₃/CMF 的首次放电比

容量高于具有六方相 WO₃ 的 S-WO₃/CMF。

3) H-WO₃/CMF 在以 0.2 C 倍率进行循环时, 第 1 圈放电比容量达到 635 mAh/g。S-WO₃/CMF 在相同倍率下进行循环时, 第 1 圈放电比容量仅为 515 mAh/g, 在 1.5~3 C 较大倍率下进行循环时, 容量衰减加剧。

4) 交流阻抗测试结果显示, H-WO₃/CMF 的导电性高于 S-WO₃/CMF。

5) 结合 SEM 和 TEM 图可知, H-WO₃/CMF 中的 WO₃ 以二维片状相互插层负载在 CMF 表面, 活性位点较多且载量较高; 而 S-WO₃/CMF 中 WO₃ 与 CMF 为物理结合, 结合力弱, 导致活性物质在脱嵌锂循环过程中容易产生体积变化。

参考文献:

[1] YU S H, LEE S H, LEE D J, et al. Conversion reaction-based

- oxide nanomaterials for lithium ion battery anodes[J]. *Small*, 2015, 12(16): 2146–2172.
- [2] WANG H Y, XIN H S, CAI C L, et al. Selective C3–C4 keto–alcohols production from cellulose hydrogenolysis over Ni–WO₃/C catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (18):10646–10660.
- [3] 赵超男, 张文齐, 杨建铨, 等. 凹凸棒制备 Si@C 复合材料及其用于锂离子电池负极材料的电化学性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020,11(3):52–58.
- [4] ZHENG M, TANG H, HU Q, et al. Tungsten–based materials for lithium–ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (20): 1707500.
- [5] ZHANG W, YUE L, ZHANG F, et al. One–step in situ synthesis of ultrathin tungsten oxide@carbon nanowire webs as an anode material for high performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (11):6102–6109.
- [6] 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): 496–499.
- [7] CHAO L, XIAO X, ZHENG C, et al. Preparation of hexagonal ultrathin WO₃ nano–ribbons and their electrochemical performance as an anode material in lithium ion batteries [J]. *Nano Research*, 2016, 9(2): 435–441.
- [8] HEO S, DAHLMAN C J, STALLER C M, et al. Enhanced coloration efficiency of electrochromic tungsten oxide nanorods by site selective occupation of sodium ions[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(3): 2072–2079.
- [9] LEE Y H, YUN J, SEO M, et al. Full–color–tunable nanophotonic device using electrochromic tungsten trioxide thin film[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(8):6084–6090.
- [10] ZHANG W, SEO D H, CHEN T, et al. Kinetic pathways of ionic transport in fast–charging lithium titanate[J]. *Science*, 2020, 367 (6481): 1030–1034.
- [11] 钟采妮, 陈哲钦, 卢彦华, 等. 锂离子电池用 CuFe₂O₄ 立方颗粒负极材料的合成及其电化学性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(3): 59–64.
- [12] JO C, LIM W G, DAO A H, et al. Tracking the confinement effect of highly dispersive carbon in a tungsten oxide/carbon nanocomposite: conversion anode materials in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24782–24789.
- [13] HE Y, GU M, XIAO H, et al. Atomistic conversion reaction mechanism of WO₃ in secondary ion batteries of Li, Na, and Ca[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(21): 6244–6247.
- [14] WANG L, XIE X, DINH K N, et al. Synthesis, characterizations, and utilization of oxygen–deficient metal oxides for lithium/sodium–ion batteries and supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 397:138–167.
- [15] DUAN X, XIAO S, WANG L, et al. Ionic liquid –modulated preparation of hexagonal tungsten trioxide mesocrystals for lithium–ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2230–2234.
- [16] CHEN Z, PENG Y, LIU F, et al. Hierarchical nanostructured WO₃ with biomimetic proton channels and mixed ionic –electronic conductivity for electrochemical energy storage[J]. *Nano Letters*, 2015, 15 (10): 6802–6808.
- [17] XIAO X, DING T P, YUAN L Y, et al. WO_{3–x}/MoO_{3–x} core/shell nanowires on carbon fabric as an anode for all –solid –state asymmetric supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 (11):1328–1332.
- [18] WU X, YAO S Y. Flexible electrode materials based on WO₃ nanotube bundles for high performance energy storage devices[J]. *Nano Energy*, 2017, 42: 143–150.
- [19] HERDT T, DECKENBACH D, BRUNS M, et al. Tungsten oxide nanorod architectures as 3D anodes in binder–free lithium–ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(2): 598–610.
- [20] 尹艳红, 吴子平, 赵曼, 等. 超细氧化钨的制备及其光催化性能研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(3):50–55.
- [21] 童晖. 多级结构氧化钨基负极材料的制备及储锂性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2016.
- [22] WU Z P, WANG J N, MA J. Methanol–mediated growth of carbon nanotubes[J]. *Carbon*. 2009, 47(1): 324–327.
- [23] 薛娜. 缺陷氧化钨纳米复合材料的制备、表征及其应用研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2017.
- [24] 王磊. 微纳结构三氧化钨的可控制备及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [25] WANG Z Y, LU Z X, GUO W, et al. A dendrite–free lithium/carbon nanotube hybrid for lithium–metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(4): 2006702.
- [26] LIU X B, XIAO Z C, LAI C G, et al. Three–dimensional carbon framework as high–proportion sulfur host for high–performance lithium–sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 48: 84–91.