

表面活性剂对纳米 ZnS 电极材料电化学性能的影响*

王安耸¹,陈秀娟²,周鹏程¹,张鹏林¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属省部共建国家重点实验室,兰州 730050;

2. 兰州理工大学 机电工程学院,兰州 730050)

摘要: 采用溶剂热法通过表面活性剂 PVP 改性所合成纳米 ZnS 电极材料。XRD、SEM、TEM 测试结果表明,经表面活性剂 PVP 改性后的纳米 ZnS 结晶度明显提升,具有更完整的晶体结构;并且改性后产物晶粒尺寸更加均一,球形形貌更加完整,团聚现象明显改善。电化学性能测试结果表明,PVP 改性后的纳米 ZnS 负极材料表现出最佳的循环稳定性,其首次可逆比容量可达到 557.7 mAh/g,循环 50 次后可逆比容量仍保持在 420 mAh/g,电化学性能明显高于改性前 ZnS 电极材料。

关键词: 溶剂热法;表面活性剂 PVP;纳米 ZnS;电极材料;电化学性能

中图分类号: TM910

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2019.06.011

0 引言

21 世纪以来,随着经济和科技的快速发展,不可再生资源的消耗问题和环境污染问题日益严峻,新能源材料的开发和利用则显得尤为重要。化学电源作为一种新型储能和能源转换装置受到了人们的广泛关注。在众多化学电源中,锂离子电池具有能量密度高、开路电压高、循环使用性能好、无记忆效应和绿色环保等优势,在作为可移动和便携设备的储能装置中有着明显的优势。但是,随着电子产业和信息产业等高新技术产业的迅猛发展,对锂离子电池的能量密度和循环性能等各个方面有了更高的要求。

目前,在商业化的锂离子电池体系中,石墨类碳材料最早被用于替代金属锂材料并已成为现今主流的负极材料,但是石墨的理论比容量仅为 372 mAh/g^[1],无法满足人们对储能设备的要求。因此,开发高性能、低成本的锂离子电池负极材料成为当前研究的热点问题。金属硫化物作为新一代锂离子电池负极材料因其较高的电子电导率、机械稳定性和热力学稳定性引起了研究人员的广泛关注,FeS₂^[2]、CoS^[3]、NiS^[4]、MoS₂^[5]和 SnS₂^[6]等金属硫化物已用于锂离子电池负极材料。而近年来被广泛应用在荧光、光致发光、电致发光、光催化降解有机污染物等领域^[7-9]的另一金属硫化物——硫化锌(ZnS)因其理论比容量高达 963 mAh/g 且储量丰富、价格低廉、绿色环保,逐渐进入人们的视野^[10]。但是,ZnS 自身也存在着一些问题。首先,相比于其它金属硫化物,ZnS 材料的电子电导率不高,导致其倍率性能不理想;其次,ZnS 在充放电过程中会出

现严重的体积膨胀现象,使极片开裂、活性物质从电极片上剥落,导致比容量迅速衰减。针对这些问题,研究人员常采用碳包覆和纳米化等方法提高 ZnS 锂离子电池负极材料的电化学性能。其中纳米化优化理论可缩短锂离子扩散路径,增强锂离子扩散动力学,且纳米结构材料具有较高的断裂韧性,能够在一定程度上缓解充放电过程中产生的体积变化,有利于减少材料在脱嵌锂过程中的开裂、粉化现象^[11-13]。如 Zhang 等^[14]通过添加表面活性剂改性 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 复合材料,结果表明表面活性剂改善了材料的颗粒分布,使颗粒分布更加均匀,粒径均一,电化学性能较改性之前有了很大提升。Cheng 等^[15]将尿素作为表面活性剂对纳米 SnO₂ 锂离子电池负极材料改性,获得了晶粒尺寸更小、分散性更好的球形材料,并且表现出更优异的电化学性能。Wang 等^[16]首次将纳米 ZnS 颗粒运用于锂离子电池负极材料中,在 0.05 mA/cm² 的电流密度下,首次放电比容量可达 1 500 mAh/g,但随着循环的不断进行其可逆比容量并不理想。虽然,研究人员通过两种改性方法使 ZnS 的性能得到了提高,但并未使材料的充放电问题和循环稳定性得到妥善的解决,要实现锂离子电池负极材料 ZnS 的商业化应用还需进一步的研究。

本文选定前期研究时的最优化工艺,继续采用简单、高效、绿色环保的溶剂热法探讨表面活性剂 PVP 对 ZnS 材料物相组成、材料形貌的影响,并就改性前后纳米 ZnS 电极材料的电化学性能展开进一步的研究。

* 基金项目:甘肃省重点研发资助项目(17YF1GA020)

收到初稿日期:2018-11-10

收到修改稿日期:2019-03-23

通讯作者:陈秀娟,E-mail: chenxj@lut.cn

作者简介:王安耸 (1993-),女,山东济宁人,在读硕士,师承陈秀娟教授,从事纳米功能材料的研究。

1 实验

1.1 ZnS 材料的制备

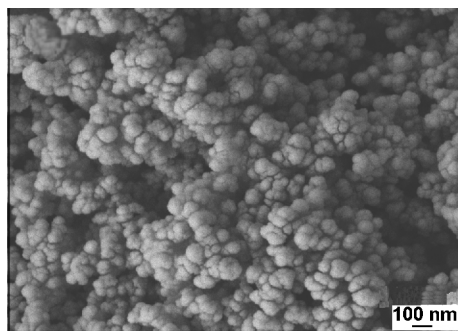
1.1.1 实验试剂

取 10 mmol 六水合硝酸锌 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 60 mL 乙二醇中,磁力搅拌至溶解,再先后加入 15 mmol 硫脲(CH_4N_2S)、2 mmol 表面活性剂 PVP 继续搅拌,将混合好的溶液转移至内附聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中,在 160 °C 下加热 10 h,待反应结束冷却后,将产物离心分离,沉淀物用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3~5 次,此后将其置于烘干箱中 70 °C 干燥,即得表面活性剂 PVP 改性后的 ZnS。作为对比样本,采用相同实验条件制得不添加表面活性剂 PVP 的未改性 ZnS 材料。

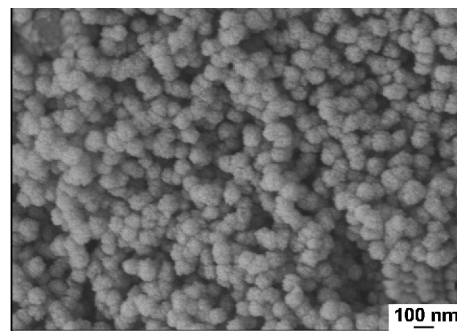
1.2 样品的性能及表征

针对以上样品采用 Rigaku-D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行物相组成、晶体结构的分析;并选用附带 Quanta 450 能谱仪的 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜观察样品的微观结构和形貌,进一步经 JEM-2010 透射电子显微镜分析样品的晶体结构。

将制得的样品 ZnS、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 8 : 1 : 1 的质量比混合均匀,加入 N-甲基吡咯烷酮搅拌成浆状,均匀涂覆在铜箔片上,经过 70 °C 真空干燥 10 h 后,冲压成圆形电极片即得到工作电极。此后将其置于充满氩气的手套箱中,以金属 Li 为对电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,1 mol/L 的 $LiPF_6/EC : DMC : DEC$ (体积比为 1 : 1 : 1)作电解液组装成扣式 CR2032 电池;经 Land-CT2001A 测试系统对各组装电池进行电化学性能测试,电化学交流阻抗则采用 CHI60D 电化学工作站进行测试;样品的电化学性能



(a) 改性前



(b) 改性后

图 2 表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 样品的 SEM 图

Fig 2 SEM images of the ZnS sample before and after modification by surfactant of PVP

从图 2(a)可以观察到,改性前 ZnS 材料晶粒大小分布不均,既有 100 nm 左右的纳米晶粒又包括约 300~400 nm 的亚微米晶粒,晶粒的球形形貌不够规则,且材料的团聚现象非常严重。而改性后的 ZnS 材料如图 2(b)所示,晶粒分布均一,约在 80~100 nm,球形度完整,并且 ZnS 的团聚现象有了很大的改善。这是由于表面活性剂 PVP 在溶剂热反应体系中起到分散剂的作用,可以有效防止材料的团聚生长,有利于形成

测试均在室温下进行。

2 结果和讨论

2.1 样品的物相和形貌分析

图 1 所示为反应温度 160 °C、反应时间 10 h 时表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 材料的 XRD 图谱。与标准卡片(JCPDS-2191)对照可知,两样品在 2θ 为 27.3, 28.5, 30.5, 47.5, 51.8, 56.4° 处的衍射峰分别对应六方纤锌矿硫化锌的(101)、(006)、(103)、(108)、(109)及(116)晶面,合成的两种产物均为具有六方纤锌矿型晶体结构的 ZnS 材料,这说明表面活性剂 PVP 的加入并没有改变产物的物相组成;且从衍射图谱中未发现其他杂相衍射峰,说明产物的纯度较高。进一步对比改性前后 ZnS 材料的 XRD 图谱发现,表面活性剂 PVP 改性后的 ZnS 晶体的衍射峰强度增强,说明表面活性剂改性后的 ZnS 晶体结晶度更高。

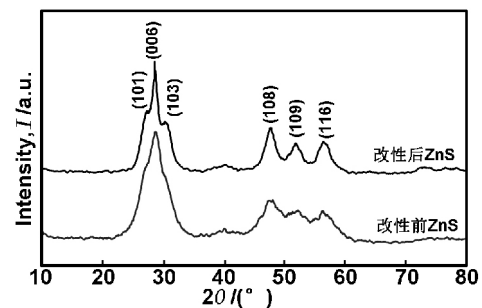
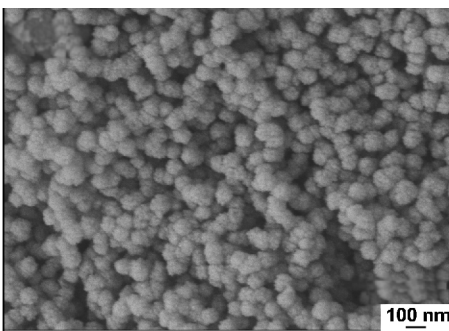


图 1 表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 样品的 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of the ZnS sample before and after modification by surfactant of PVP

图 2 所示为表面活性剂 PVP 改性前后所合成 ZnS 的 SEM 图。



(b) 改性后

图 2 表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 样品的 SEM 图

Fig 2 SEM images of the ZnS sample before and after modification by surfactant of PVP

晶粒尺寸均一、形貌完整的纳米材料。

为了更加清楚地观察表面活性剂 PVP 改性后的纳米 ZnS 材料真实空间结构,图 3(a)给出了纳米 ZnS 样品的 TEM 明场像,可以清晰的观察到 ZnS 样品较为规则的球形形貌,并且 ZnS 晶粒为 80~100 nm 之间;图 3(b)为纳米 ZnS 样品的 HRTEM 和 SAED 谱,可清楚地看到晶体内部的晶格条纹,说明其结晶度良好,晶体结构更完整;经过测量发现,图中有两种不同

王安耸等:表面活性剂对纳米 ZnS 电极材料电化学性能的影响的晶面间距 0.31 和 0.33 nm,分别对应着纳米 ZnS 样品的(006)晶面和(101)晶面;此外,从 SAED 图中可以明显观察到,ZnS 样品衍射环分别对应(006)、(108)及(101)晶面;这与 XRD 分析结果相一致。图 3(c)则

为改性后 ZnS 材料的 EDS 图谱,其中碳元素来源于样品表征吸附的碳,分析结果进一步表明 Zn : S 的原子比为 1 : 1,合成的产物为单相的 ZnS。

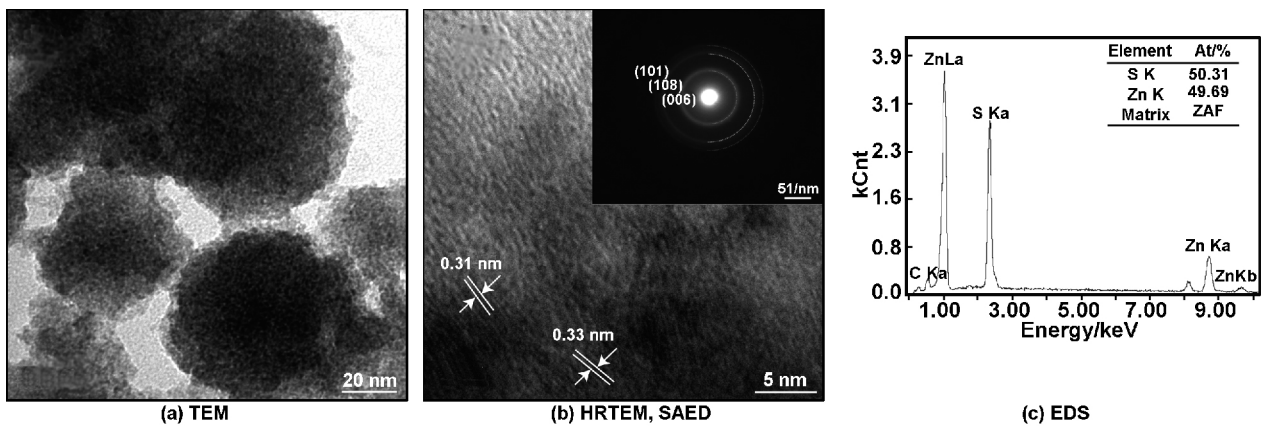


图 3 表面活性剂改性后 ZnS 样品的 TEM、HRTEM, SAED 和 EDS

Fig 3 TEM, HRTEM, SAED and EDS images of the ZnS sample after modified by surfactant of PVP

2.2 纳米 ZnS 电极材料的电化学性能

图 4 所示为表面活性剂 PVP 改性后的 ZnS 电极材料在 0.01~3.0 V 下扫描速率为 0.1 mV/s 时的循环伏安曲线(CV)。

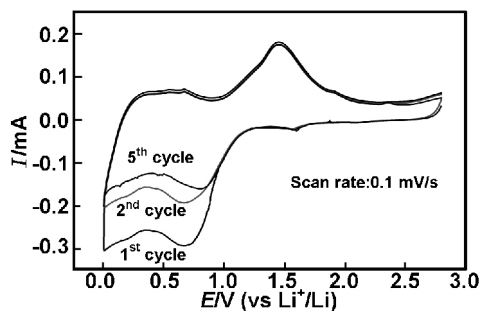
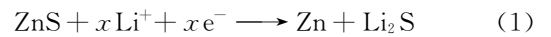


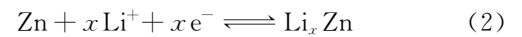
图 4 表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 电极材料在扫描速率为 0.1 mV/s 时的循环性能曲线

Fig 4 CV curves of ZnS electrode materials after modified by surfactant of PVP at a scan rate of 0.1 mV/s

由图 4 可看到,在首次循环过程中在 0.7 和 0.2 V 存在两个还原峰,在 0.25, 0.57, 0.69 和 1.5 V 附近存在氧化峰。在首次嵌锂过程中,位于 0.7 V 的首个还原峰则表示的是 ZnS 电极与嵌入的 Li^+ 反应生成 Zn 单质和 Li_2S ,如反应式(1)所示



而在 0.2 V 出现的第二个还原峰则是发生的合金化反应,生成的 Zn 单质随后继续与 Li^+ 反应生成 Li_xZn 合金,如反应式(2),这与文献[17-18]研究的反应机理相吻合。



此外还可以观察到,第一次的 CV 曲线与随后的 CV 曲线差异较明显,说明在首次放电过程中造成了一定程度的不可逆比容量,这与首次放电过程中伴随着的电解液的分解和固体电解质界面膜(SEI 膜)的形成有关^[19-20]。而在首次脱锂过程中,位于 0.25, 0.57, 0.69 V 的氧化峰则对应着的是 Li_xZn 合金的去合金化反应, Li^+ 从活性物质中脱出^[21-22]。1.5 V 附近出现的最后一个氧化峰则代表的是去合金化反应中生成的 Zn 单质与 Li_2S 反应生成了 ZnS 材料^[17]。第 2 次和第 5 次的 CV 曲线相差不大,表明纳米 ZnS 电极材料具有较好的循环可逆性和容量保持率。

图 5 所示为表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 电极在倍率为 0.1 C、电压范围 0.01~2.5 V 下不同循环次数的充放电曲线。

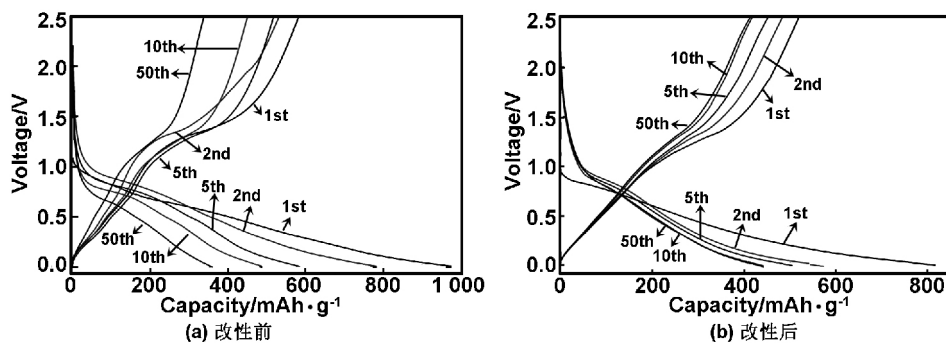


图 5 表面活性剂 PVP 改性前后 ZnS 电极材料在 0.1 C 时的充放电曲线

Fig 5 Charge-discharge curves of ZnS electrode materials before and after modified by surfactant of PVP at a current density of 0.1 C

从图5可以明显看出,两样品电极均有3个电压平台,分别为0.7,0.2 V附近的放电平台以及1.5 V的充电平台,这与CV曲线的氧化还原峰相对应。改性前后的ZnS电极的首次嵌锂比容量分别为974.4和809.8 mAh/g,相对应的首次脱锂比容量为584.2和517.5 mAh/g;两者不可逆比容量分别为40%和36%。两电极在首次循环时比容量相差不大,但是随着循环次数的不断增加,改性前ZnS电极放电比容量衰减迅速,50次循环后,其放电比容量仅为338.4 mAh/g;此外,还可以看出,改性前的ZnS电极比容量衰减变化趋势明显且充放电曲线分布较分散,而改性后ZnS电极充放电曲线分布集中且循环50次后放电比容量仍保持于420 mAh/g以上。因此,通过表面活性剂PVP改性后的ZnS电极表现出更为优异的比容量性能,且与文献[17]中碳包覆改性后的ZnS/C复合材料相比其比容量有了一定程度的提升,这主要是由于表面活性剂使得电极材料的形貌更加完整、晶粒尺寸均一且产物结晶度更高,这一切对于改善材料的充放电性能起着至关重要的作用。

图6为表面活性剂PVP改性前后纳米ZnS电极的倍率性能曲线。由图6可知,分别测试了两电极材料在0.1~2.0 C不同倍率下的放电比容量,每个倍率下各循环10次。随着倍率的不断增大,两样品的比容量呈现阶梯状减少趋势,这是由于倍率增大导致电极材料充放电时间不断缩短,导致锂离子的迁移运动不完全发生所致。从图6可以观察到,改性前ZnS电极在0.1 C倍率下,具有较高的放电比容量,可达947.4 mAh/g,但是经过10次循环后,比容量衰减至486.3 mAh/g;而改性后的ZnS电极在0.1 C倍率下经10次循环后,衰减量较小且容量保持率可达56.6%。在0.1,0.2,0.5,1.0,2.0 C的大倍率充放电后又返回0.1 C充放电时,改性后的纳米ZnS电极的可逆比容量分别为458.3,417.7,376.3,272.6,185.2,406.7 mAh/g,明显高于改性前ZnS电极的放电比容量486.3,402.1,326.8,206.7,133.3,299.3 mAh/g。测试结果表明,表面活性剂PVP改性后的ZnS电极材料表现出更好的倍率性能。

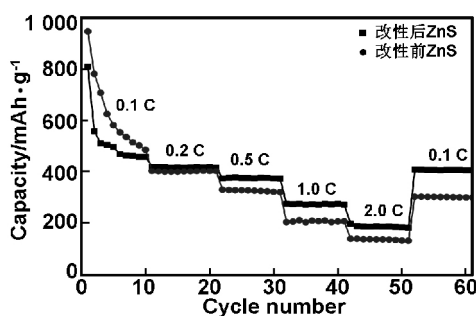


图6 表面活性剂PVP改性前后ZnS电极材料的倍率性能

Fig 6 Rate performance of ZnS electrode materials before and after modified by surfactant of PVP

图7为表面活性剂PVP改性前后ZnS电极材料在0.01~2.5 V电压范围内、0.1 C倍率下的循环性能及库伦效率图。在开始的循环过程中,两样品的比容量均发生了不同程度的衰减,这是由于首次充放电循环时SEI膜的形成及电极中活性物质的损耗造成的。随着循环次数的不断增加,表面活性剂PVP改性前的ZnS电极材料的可逆比容量呈现持续降低的趋势,第50次的放电比容量为338.8 mAh/g,仅为首次可逆放电比容量的43.4%;而表面活性剂PVP改性后的ZnS电极材料的循环曲线平稳,基本呈直线状态,50次循环后其放电比容量仍维持在424.9 mAh/g,与首次可逆放电比容量相比,容量保持率可达76.19%。经过对比发现,经表面活性剂PVP改性后的ZnS电极材料的可逆比容量和循环稳定性有了明显的改善。

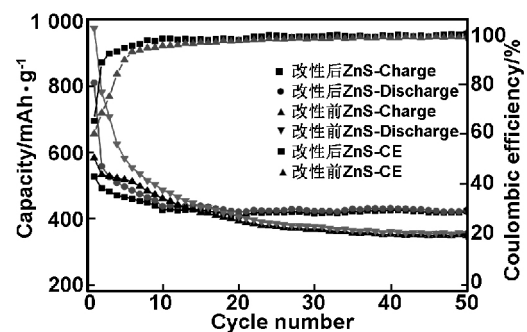


图7 表面活性剂PVP改性前后ZnS电极材料在0.1 C时的循环性能曲线

Fig 7 Cyclic behavior of ZnS electrode materials before and after modified by surfactant of PVP at a current density of 0.1 C

综合这些实验结果可以发现,通过添加表面活性剂PVP改性后的纳米ZnS锂离子电池负极材料表现出更为优异的电化学性能。其电化学性能提高的原因在于:表面活性剂PVP改性后的ZnS样品晶粒尺寸均一,约为80~100 nm,这种纳米结构有效缩短了锂离子和电子的传输路径,加速了电极反应动力学,从而提高了电极材料的电化学性能^[23];其次,纳米ZnS电极材料的球形形貌更加完整,团聚现象明显改善,改性后的ZnS电极材料比表面积显著增大,为锂离子嵌入脱出提供了更多的活性位点,活性物质得以充分利用,且能够有效缓解电极材料的体积膨胀效应,提高材料的结构稳定性。

3 结论

(1) 表面活性剂PVP改性后的ZnS材料粒径均一、球形形貌完整、分散性良好且ZnS结晶度更高。

(2) 改性后的纳米ZnS电极材料表现出更为优异的循环稳定性和倍率性能。当电流密度为0.1 C时,其可逆放电比容量为557.7 mAh/g且循环50次后的可逆放电比容量仍维持在420 mAh/g以上,容量保持率高达75.3%,在大倍率充放电时,其可逆放电比

参考文献:

- [1] Lee Y T, Yoon C S, Sun Y K. Improved electrochemical performance of Li-doped natural graphite anode for lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Source, 2005, 139(1-2): 230-234.
- [2] Xia J, Jiao J Q, Dai B L, et al. Facile synthesis of FeS₂ nanocrystals and their magnetic and electrochemical properties [J]. Rse Advances, 2013, 3(17): 6132-6140.
- [3] Gu Y, Xu Y, Wang Y. Graphene-wrapped CoS nanoparticles for high-capacity lithium-ion storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(3): 801-806.
- [4] Wang Y, Zhu Q S, Tao L, et al. Controlled-synthesis of NiS hierarchical hollow microspheres with different building blocks and their application in lithium batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(25): 9248-9254.
- [5] Hwang H, Kim H, Cho J. MoS₂ nanoplates consisting of disordered grapheme-like layers for high rate lithium battery anode materials [J]. Nano Letters, 2011, 11(11): 4826-4830.
- [6] Yu G Y, Chen X J, Wang A S, et al. Carbon@SnS₂ core-shell microspheres for lithium-ion battery anode materials [J]. Ionics, 2018, 24(10): 1-9.
- [7] Suyver J F, Wuister S F, Kelly J J, et al. Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline ZnS; Mn²⁺ [J]. Nano Letters, 2001, 1(8): 429-433.
- [8] Zhang Q Y, Su K, Chan-Park M B, et al. Development of high refractive ZnS/PVP/PDMAA hydrogel nanocomposites for artificial cornea implants [J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(3): 1167-1176.
- [9] Zhang S J. Preparation of controlled-shape ZnS microcrystals and photocatalytic property [J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4553-4557.
- [10] Du X F, Zhao H L, Lu Y, et al. Synthesis of core-shell-like ZnS/C nanocomposite as improved anode material for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2017, 228: 101-106.
- [11] McDowell M T, Lee S W, Nix W D, et al. Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25(36): 4966-4985.
- [12] Bruce P G, Scrosati B, Tarason J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [13] Yu S H, Lee S H, Lee D J, et al. Conversion reaction-based oxide nanomaterials for lithium ion battery anodes [J]. Small, 2015, 11(18): 2146-2172.
- [14] Zhang Zhengguo. Preparation of ternary cathode material for lithium ion batteries assisted by surfactant [J]. Inorganic Chemical Industry, 2015, 47(2): 67-70(in Chinese).
- 张正国. 表面活性剂辅助制备锂离子电池三元正极材料 [J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 67-70.
- [15] Cheng Hu, Liang Meifang. Effect of surfactants on morphology structure and electrochemical performance of nano SnO₂ anode materials [J]. Materials Science & Technology, 2017, 25(5): 75-79(in Chinese).
- 程 琥, 梁妹芳. 表面活性剂对纳米 SnO₂ 负极材料形貌结构及电化学性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(5): 75-79.
- [16] Wang J Z, Wang G X, Yang L, et al. An investigation on electrochemical behavior of nanosize zinc sulfide electrode in lithium-ion cells [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, 10(4): 250-254.
- [17] He L, Liao X Z, Yang K, et al. Electrochemical characteristic and intercalation mechanism of ZnS/C composite as anode active material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1213-1218.
- [18] Fu Y, Zhang Z A, Yang X, et al. ZnS nanoparticles embedded in porous carbon matrices as anode materials for lithium ion batteries [J]. Rsc Advances, 2015, 5(106): 86941-86944.
- [19] Yue Y H, Shi Z P, Wang Q X, et al. MOF-derived cobalt-doped ZnO@C composites as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(19): 17067-17074.
- [20] Shen X, Mu D, Chen S, et al. Enhanced electrochemical performance of ZnO-load /porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3118-3125.
- [21] Zhao Y C, Li X, Liu J D, et al. MOF-derived ZnO/Ni₃ZnCo_{0.7}/C hybrids yolk-shell microspheres with excellent electrochemical performance for lithium ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(10): 6472-7480.
- [22] Belliard F, Irvine J T S. Electrochemical performance of ball-milled ZnO-SnO₂ systems as anodes in lithium-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 219-222.
- [23] 杜雪飞. 高比容量锂离子电池电极材料制备及电化学性能的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.

(下转第 06074 页)

Study on structure, dielectric properties and magnetic phase transition of multiferroic $\text{SmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ceramics

SONG Guilin, FANG Songke, TONG Jinshan, LYU Shiyong, SU Jian, ZHANG Na

(Henan Key laboratory of Photovoltaic Materials, College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: $\text{Sm}_{1-x}\text{Cr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.3$) ceramics were prepared by the sol-gel method. Effects of Cr doping on the crystal structure, dielectric properties and high temperature magnetic phase transitions of SFO were investigated. XRD pattern analysis shows that the main diffraction peaks of all the samples were agree with the standard SFO spectra and had a fine crystal structure. Cr^{3+} doping resulted in the cell volume to shrink, causing its main diffraction peak to move in the direction of the larger diffraction angle (θ). The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of SmFeO_3 gradually decreased with the increase of Cr^{3+} . The variation of ϵ_r with f and x was mainly the result of both the IBLC microscopic mechanism and the dipole oriented polarization mechanism, and the dielectric loss ($\tan\delta$) was mainly caused by the electric conduction current. And found that the dielectric loss peak of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ migrated to the high frequency direction with the increase of doping amount. The $M-H$ of SmFeO_3 at room temperature showed a butterfly-shaped hysteresis loop. The butterfly-shaped hysteresis loop disappeared with the increase of x and the magnetic properties also gradually weakened. In a $M-T$ relationship with an applied magnetic field of 79 600 A/m, T_{SR} and T_{N} decreased from 462 and 687 K to 428 and 536 K with increasing x , respectively. This was mainly due to Cr^{3+} doping to distort the lattice of SmFeO_3 , forming $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ exchange, destroying the antiferromagnetic ordering of $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ and leading to the weakening of the stability of the G-type antiferromagnetic structure of SFO. Macroscopically, the ferromagnetism of SFO decreased and the magnetic transition temperatures T_{SR} and T_{N} decreased.

Key words: SmFeO_3 ; dielectric properties; magnetic hysteresis loops; spin recombination phase transition temperature; antiferromagnetic phase change

(上接第 06065 页)

Effect of surfactant on electrochemical properties of nano-sized ZnS electrode materials

WANG Ansong¹, CHEN Xiujuan², ZHOU Pengcheng¹, ZHANG Penglin¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Nano-sized ZnS electrode materials were synthesized by solvent thermal method through the modification of the surfactant of PVP. The results of XRD, SEM and TEM showed that the crystallinity of modified nano-sized ZnS were significantly improved and the crystal structure were more completed. The grain sizes of the modified product were more uniform, the spherical morphology was more completed, and the phenomenon of the agglomeration was significantly improved. The electrochemical performances of the modified ZnS products were evaluated as the anode materials for lithium ion batteries. PVP-modified ZnS exhibited improved cycling stability with the initial reversible capacity of 557.7 mAh/g. After 50 cycles, the reversible specific capacity remained 420 mAh/g, which was significantly higher than that of ZnS electrode materials before the modification.

Key words: solvent thermal method; PVP surfactant; nano-sized ZnS; electrode materials; electrochemical performances