

# MnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> 复合纳米片阵列材料的制备及锂离子电池性能研究

赵永林,袁永锋,郭绍义,尹思敏,王莹莹

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

**摘 要:**采用水浴法在泡沫镍基底上生长 MnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> 复合纳米片阵列材料,并通过恒流充放电和循环伏安法研究所得 MnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> 的电化学性能。利用 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析产物的物相组成和微观形貌。结果表明:泡沫镍基底表面垂直生长着多孔纳米片阵列,纳米片间围成 150~300 nm 的小孔;在电流密度为 200 mA/g 时,所得纳米片阵列材料的首次放电比容量可达 1575.4 mAh/g,库伦效率为 95.6%,100 次循环材料的平均放电比容量达到 1052.2 mAh/g;这表明该复合材料具有较高的比容量和良好的循环性能。

**关键词:** MnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub>; 锂电池; 水浴法; 纳米片阵列

**中图分类号:** O614.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)05-0268-05

## 0 引 言

锂离子电池具有能量密度大、循环寿命长、无记忆效应等优势,广泛用于笔记本电脑、数码相机、手机、移动电源以及电动工具等领域<sup>[1-3]</sup>。负极材料是影响锂电池电化学性能的主要因素。与传统石墨负极材料相比,过渡金属氧化物包括 Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>[4-5]</sup>、NiO<sup>[6]</sup>、Ni(OH)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> 和 Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>[8]</sup> 等作为锂电池负极材料具有能量密度大、循环性能优异等优点<sup>[9-10]</sup>,其中 MnO<sub>2</sub> 具有成本低廉、制备方法多样的优势。李连霞<sup>[11]</sup>采用模版法制备出介孔 MnO<sub>2</sub> 电极材料,在电流密度为 50、250 mA/g 和 500 mA/g 下,材料的放电比容量分别为 430.3、344.5 mAh/g 和 291.8 mAh/g,表现出一定的倍率性能,但该介孔 MnO<sub>2</sub> 材料的比容量较低。近年来,研究者主要利用其它材料,如 NiO、Ni(OH)<sub>2</sub>、碳材料和石墨烯等,对 MnO<sub>2</sub> 进行修饰或掺杂,或者将 MnO<sub>2</sub> 制成多孔结构获得较大的比表面积,从而提高其电导率<sup>[12]</sup>,获得比容量较高的电极材料。Li 等<sup>[13]</sup>采用水热法获得了棒状 MnO<sub>2</sub>/RGO 复合材料,在电流密度 100 mA/g 下,55 次循环后 MnO<sub>2</sub>/

RGO 复合材料和纯 MnO<sub>2</sub> 材料的放电比容量分别为 528.7 mAh/g 和 276.5 mAh/g,表明 MnO<sub>2</sub>/RGO 的比容量是纯 MnO<sub>2</sub> 材料比容量的 1.9 倍,复合后的 MnO<sub>2</sub> 电极材料可表现出较高的比容量。

Ni(OH)<sub>2</sub> 本身为空原子轨道结构,可以接受其它基团或者原子所提供的游离电子后形成中间体,从而可以提高 Ni(OH)<sub>2</sub> 的电催化性能<sup>[14-15]</sup>。因此本文尝试利用 MnO<sub>2</sub> 结合 Ni(OH)<sub>2</sub> 合成复合材料制备成锂电池,研究其电化学性能,期望得到比容量较高、循环性能较好的电极材料。通过采用水浴法制备出 MnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> 复合纳米片阵列材料,在泡沫镍基底材料上获得比表面积较大的复合材料,并利用 XRD、SEM、循环伏安测试和恒流充放电测试研究其晶体结构、微观形貌和锂电池性能。

## 1 实 验

### 1.1 MnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> 复合材料的制备

称取 0.79 g 高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>,上海三鹰化学试剂有限公司)溶解于 50 mL 去离子水中,然后将清洗干净的泡沫镍(Ni,纯度大于或等于 96.0%,上

海伟帝金属材料有限公司)圆片(直径 1.2 cm)浸入溶液中,再把溶液放到电热恒温水槽中进行避光反应。水浴温度 80 °C 反应 24 h 后将泡沫镍取出用去离子水清洗 3 次,再用无水乙醇清洗,置于干燥箱中 60 °C 烘干后即得  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料。

## 1.2 锂离子电池的组装

使用 CR2025 型号电池壳,在氩气气氛的手套箱里组装锂电池。以  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料为负极,金属锂片为对电极,隔膜为聚乙烯复合膜,电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  溶液。将封装好的电池,静置 24 h 后进行电化学性能测试。

## 1.3 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结构表征和电化学测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2700,德国布鲁克公司)对样品进行结构表征,设置扫描速度为 5°/min,范围为 10°~70°,工作管电压为 40 kV。用场发射扫描电镜(FESEM,FEI Sirion-100,德国蔡司公司)表征材料的微观形貌,测试条件时真空度小于  $5.00 \times 10^{-3}$  Pa,加速电压为 3 kV。用普林斯顿电化学工作站(PARSTAT2273)和新威电池测试仪(CT-2001A)进行电化学性能测试。循环伏安测试条件为:扫描电位窗口 0.005~3.000 V,扫描速率 0.1 mV/s;恒流充放电测试条件为:电流密度分别为 100、200、500、1000、2000 mA/g,工作电压为 0.05~3.00 V。

# 2 结果与分析

## 2.1 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的物相表征

由于复合材料在泡沫 Ni 表面的负载量相对较少,只能通过超声波把  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料从泡沫 Ni 表面震离下来获得复合材料粉末样品,再对其进行 XRD 物相分析,结果如图 1 所示。XRD 曲线在  $2\theta$  为 44.8°和 52.1°处出现两个明显的强衍射峰,与 Ni 的标准卡片(JCPDS No. 04-0850)一致,对应于 Ni 的(111)和(200)晶面,这是由于从泡沫 Ni 上超声剥离  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料的过程中,复合材料连带撕裂了泡沫 Ni 上的部分 Ni。在  $2\theta$  为 21.5°、33.7°和 37.2°处的衍射峰与  $\text{MnO}_2$  的标准卡片(JCPDS No. 42-1316)一致,分别对应  $\text{MnO}_2$  的(101)、(301)、(111)晶面。此外,活性物质的衍射峰还出现在  $2\theta$  为 10.8°、24.5°和 57.4°处,与  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的标准卡片(JCPDS No. 38-0715)基本一致,对应于  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的(003)、(006)和(110)晶面。XRD 物相分析可表明泡沫 Ni 上生长的材料是  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的复合物。另外,在 XRD 曲线中没有发现其它衍射峰,说明制备所得  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料的纯度较高。

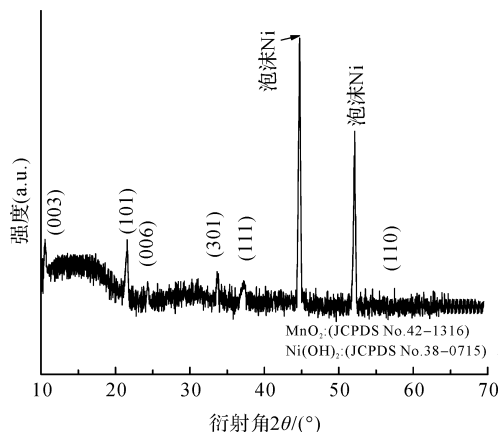
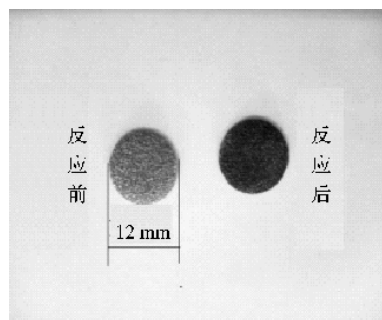


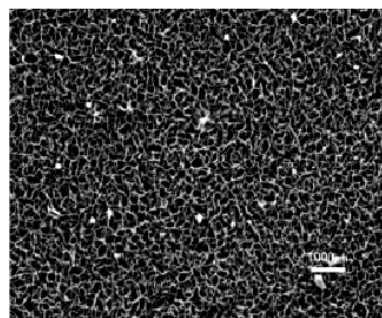
图 1  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料的 XRD 图谱

## 2.2 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的形貌表征

图 2(a)为泡沫 Ni 生长  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料前后的数码照片。泡沫镍从反应前的灰色变成反应后的褐色,表明反应后泡沫镍表面有新物质生成。对该新物质进行扫描电镜观察,如图 2(b)所示。可以发现在泡沫镍表面完整覆盖了一层垂直生长的纳米片阵列,使得纳米片和泡沫 Ni 之间形成一体化的复合材料,提高复合材料的导电性。纳米片之间彼此交错形成网状阵列结构,增大了材料的结构强度。纳米片之间形成孔径大小为 150~300 nm 的小孔,使得纳米片的两侧分别与电解液充分接触,有利于电解液电极内快速传递,并缩短  $\text{Li}^+$  在纳米片内的扩散路径,提高复合材料的电化学活性。



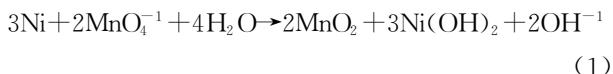
(a) 泡沫镍生长  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  前后数码照片



(b)  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  的扫描电镜照片

图 2 泡沫镍生长  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料前后的数码照片和  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料的扫描电镜照片

结合 XRD 物相分析可知,该纳米片阵列是  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的复合材料。在反应过程中  $\text{KMnO}_4$  把泡沫镍的表层金属  $\text{Ni}$  氧化成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,同时  $\text{KMnO}_4$  自身被还原成  $\text{MnO}_2$ ,且  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  以纳米域的形式均匀混合生长成为纳米片,纳米片相交错形成多孔纳米片阵列,该反应过程如式(1)所示。SEM 照片中散落着一些小颗粒状物质,是由于  $\text{KMnO}_4$  见光分解成  $\text{MnO}_2$  洒落在复合材料纳米片阵列表面,该反应过程如式(2)所示。



### 2.3 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的电化学性能测试

图 3 为  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  在扫描速率为  $0.1 \text{ mV/s}$  条件下前三次 CV 曲线。首次扫描时,复合材料的 CV 曲线显示出两个氧化峰( $1.43 \text{ V}$  和  $2.31 \text{ V}$ )和两个还原峰( $0.22 \text{ V}$  和  $0.55 \text{ V}$ )。其中,较强的还原峰( $0.55 \text{ V}$ )对应着  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  还原成金属  $\text{Ni}$ ,较弱的还原峰( $0.22 \text{ V}$ )对应着  $\text{MnO}_2$  还原成  $\text{Mn}$  纳米颗粒。CV 曲线中较强的氧化峰( $2.31 \text{ V}$ )对应着金属  $\text{Ni}$  被氧化成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,另一个氧化峰( $1.43 \text{ V}$ )对应着  $\text{Mn}$  纳米颗粒被氧化成  $\text{MnO}_2$ 。说明两种物质均参与了电化学反应, $\text{MnO}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的氧化还原反应如式(3)—(5)所示。第二次循环扫描,位于  $1.43 \text{ V}$  和  $2.31 \text{ V}$  处的氧化峰左移至  $1.21 \text{ V}$  和  $1.54 \text{ V}$ ,位于  $0.22 \text{ V}$  和  $0.55 \text{ V}$  处的还原峰右移至  $0.51 \text{ V}$  和  $1.44 \text{ V}$ ,氧化还原峰电位差减小,说明  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料的极化减小了<sup>[16]</sup>。第三次循环中的 CV 曲线相对于第二次循环过程中的 CV 曲线变化较小,说明  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  材料的内部结构趋于稳定。

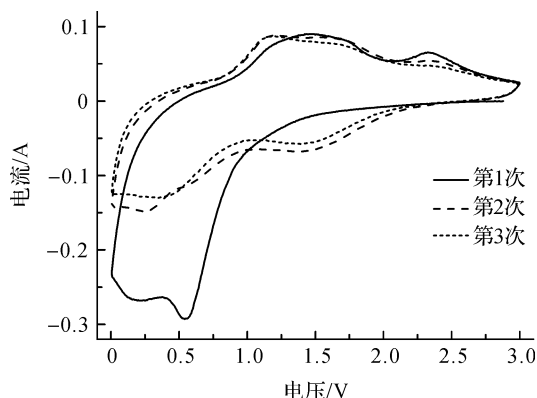
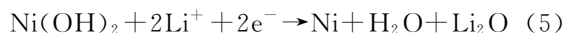
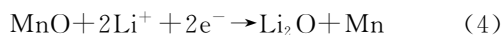
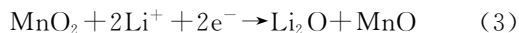


图 3  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合纳米片阵列的循环伏安曲线

图 4 为  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合纳米片阵列在电流密度  $200 \text{ mA/g}$  下的恒流充放电曲线。首次充放电比容量分别为  $1506.2 \text{ mAh/g}$  和  $1575.4 \text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $95.6\%$ ;第 2 次充放电比容量分别为  $1329.9 \text{ mAh/g}$  和  $1402.5 \text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $94.8\%$ ;第 10 次充放电比容量分别为  $1279.6 \text{ mAh/g}$  和  $1358.5 \text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $94.2\%$ ;第 50 次充放电比容量分别为  $1185.5 \text{ mAh/g}$  和  $1249.9 \text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $94.8\%$ 。表明该复合材料具有稳定的库伦效率,表现出优异的电化学性能。另外,第一次充放电过程中,复合材料的充放电平台的电位差为  $0.83 \text{ V}$ ,第二次充放电过程中,复合材料的充放电平台的电位差为  $0.98 \text{ V}$ ,第二次的电位差比第一次增大  $0.15 \text{ V}$ ,且第 10 次和第 50 次的电位差依次为  $1.08 \text{ V}$  和  $1.10 \text{ V}$ ,二者的电位差比较接近,随着充放电次数的增加,材料的极化程度也趋于稳定。

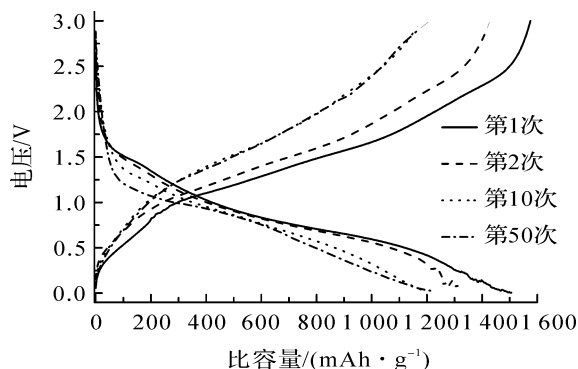


图 4  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合纳米片阵列的恒流充放电曲线

图 5 为  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合纳米片阵列的倍率性能测试结果。在电流密度大小为  $100 \text{ mA/g}$  下,复合材料的首次充放电比容量分别为  $1586.2 \text{ mAh/g}$  和  $1483.6 \text{ mAh/g}$ ,第 5 次充放电比容量分别为  $1186.3 \text{ mAh/g}$  和  $1153.8 \text{ mAh/g}$ ,相对首次充放电的比容量损失率分别为  $26.3\%$  和  $23.4\%$ 。前 5 次不可逆容量的衰减是由于电解液的分解以及电极材料表面形成一层 SEI 膜引起<sup>[17]</sup>,第 6~10 次的平均放电比容量为  $1148.9 \text{ mAh/g}$ ;电流密度增大到  $200 \text{ mA/g}$  时,其比容量保持率为  $100 \text{ mA/g}$  时的  $90.2\%$ ;电流密度增大到  $500 \text{ mA/g}$  时,其比容量保持率为  $200 \text{ mA/g}$  时的  $85.6\%$ ;电流密度增大到  $1000 \text{ mA/g}$  时,其比容量保持率为  $500 \text{ mA/g}$  时的  $86.3\%$ ;电流密度增大到  $2000 \text{ mA/g}$  时,其比容量保持率为  $1000 \text{ mA/g}$  时的  $80.2\%$ ;在不同的电流密度下,前 50 次的比容量保持率均维持在  $80\%$  以上,说明复合材料具有很高的倍率性能。当电流密度重新回



到 500 mA/g 时,放电比容量恢复到原来 500 mA/g 时的 81.2%,电流密度重新回到 200 mA/g 时,放电比容量恢复到原来 200 mA/g 时的 71.2%,电流密度重新回到 100 mA/g 时,放电比容量恢复到原来 100 mA/g 时的 78.6%,说明复合材料的可逆性得到了显著提高。这与纳米片阵列形成网状结构有关,纳米片两侧与电解液充分接触,缩短了  $\text{Li}^+$  离子的扩散路径,增大了电化学反应活性,揭示了复合材料具有优异的倍率性能和循环稳定性<sup>[18]</sup>。

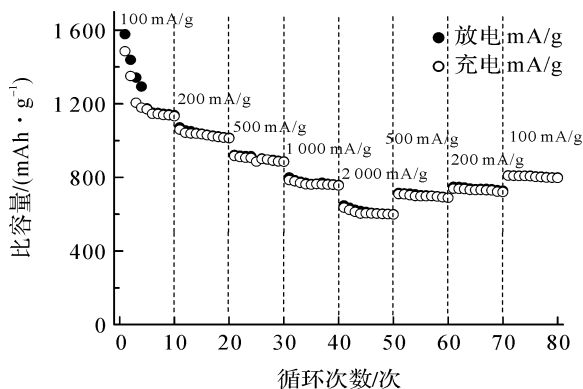


图5  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合纳米片阵列的倍率性能

图6为  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料的循环性能测试结果。在电流密度为 200 mA/g 条件下进行 100 次循环性能测试,其初始充放电比容量分别为 1595.4 mAh/g 和 1506.2 mAh/g,库伦效率为 94.4%,表现出较高的比容量。在前 5 次循环中比容量衰减速度较快,归因于  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  材料的内部结构发生不可逆变化<sup>[19]</sup>。第 6 次循环后比容量开始趋于稳定,直到第 100 次循环比容量为 998.2 mAh/g,相对于第 6 次比容量保持率为 91.0%,经过 100 次循环材料的平均放电比容量达到 1052.2 mAh/g,表现出较大的比容量和稳定的循环性能。复合材料的电化学性能得到改善的原因与材料的内部结构密切相关<sup>[20]</sup>,由于  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  之间是互相交错生长成纳米片,使得  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料与泡沫 Ni 之间具有一定的结构稳定性。

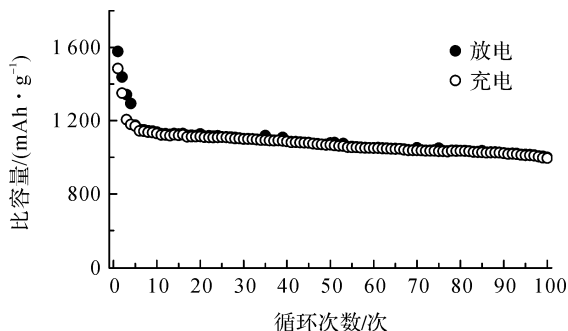


图6  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合纳米片阵列的循环性能

### 3 结论

本文采用水浴法成功地在泡沫镍表面制备出  $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  复合材料纳米片阵列,经过 100 次循环,锂电池的平均放电比容量仍维持在 1052.2 mAh/g,表现出优异的循环性能和较高的比容量。纳米片和泡沫镍基底之间形成一体化的纳米片阵列,纳米片之间彼此交错形成网状结构,提高了复合材料的结构强度,且纳米片两侧充分与电解液接触,缩短了  $\text{Li}^+$  的扩散路径,提高了复合材料的离子电导率。

### 参考文献:

- [1] Shang X, Li X, Yue H, et al. Interconnected porous  $\text{NiO}@\text{MnO}_2$  nanosheets as anodes with excellent rate capability for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2015,157(16):7-10.
- [2] Wu T, Liang K. Caterpillar structured  $\text{Ni}(\text{OH})_2 @\text{MnO}_2$  core/shell nanocomposite arrays on nickel foam as high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. RSC Advances, 2016,6(19):15541-15548.
- [3] 王传宝,孔继周,张仕玉,等. 锂离子电池过渡金属氧化物负极材料改性技术的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(7):36-40.
- [4] Chen X, Zhang N, Sun K. Facile fabrication of  $\text{CuO}$  mesoporous nanosheet cluster array electrodes with super lithium-storage properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012,22(27):13637-13642.
- [5] 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.
- [6] Varghese B, Reddy M V, Zhu Y, et al. Fabrication of  $\text{NiO}$  nanowall electrodes for high performance lithium ion battery[J]. Chemistry of Materials, 2008,20(10):3360-3367.
- [7] Cai F, Zhang G, Chen J, et al.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  tubes with mesoscale dimensions as positive-electrode materials of alkaline rechargeable batteries[J]. Angewandte Chemie, 2004,43(32):4212-4216.
- [8] 王国卿. 高比能量密度锰基复合材料在锂电池中的应用研究[D]. 杭州:浙江大学, 2016:52-58.
- [9] Kim S W, Seo D H, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2012,2(7):710-721.
- [10] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources,

- 2010, 195(4): 939-954.
- [11] 李连霞. 介孔二氧化锰电池材料的可控合成及其电化学性能研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2010: 30-33.
- [12] Wang N, Zhai Y, Ma X, et al. Rationally designed hierarchical  $\text{MnO}_2$ @NiO nanostructures for improved lithium ion storage[J]. RSC Advances, 2015, 5(75): 61148-61154.
- [13] Li Z, Liu H, Ruan H, et al. In situ synthesis rodlike  $\text{MnO}_2$ /reduced graphene oxide composite as anode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(23): 1-7.
- [14] 李芬芬. 氢氧化镍复合纳米材料的制备和电化学性能研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2013: 7-10.
- [15] Hutton L A, Vidotti M, Patel A N, et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 1649-1658.
- [16] Ren Y, Gao L. From three-dimensional flower-like  $\alpha$ -Ni(OH) $_2$  nanostructures to hierarchical porous NiO nanoflowers: microwave-assisted fabrication and supercapacitor properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3560-3564.
- [17] Li X, Li D, Qiao L, et al. Interconnected porous MnO nanoflakes for high-performance ion battery anodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(18): 9189-9194.
- [18] Dong S, Chen X, Gu L, et al. One dimensional  $\text{MnO}_2$ /titanium nitride nanotube coaxial arrays for high performance electrochemical capacitive energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3502-3508.
- [19] Tang Z, Tang C H, Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH) $_2$ /carbon nanotube electrodes[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(6): 1272-1278.
- [20] Reddy A L, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Coaxial  $\text{MnO}_2$ /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries[J]. Nano Letters, 2009, 9(3): 1002-1006.

## Preparation of $\text{MnO}_2$ /Ni(OH) $_2$ composite nanosheet array material and study on properties of lithium ion batteries

ZHAO Yonglin, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin, WANG Yingying

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The  $\text{MnO}_2$ /Ni(OH) $_2$  nanosheet arrays were grown on a foam Ni substrate by water bath method, and the electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$ /Ni(OH) $_2$  was studied by constant current charging-discharging and cyclic voltammetry. The phase composition and microstructure of the product were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results showed that the porous nanosheet arrays were perpendicularly grown on the surface of nickel foam substrate, and the nanoscale holes with the diameter of 150~300 nm were surrounded by nanosheets. When the current density was 200 mA/g, the first discharge specific capacity of the nanostructured array material could reach 1575.4 mAh/g, and the coulombic efficiency was 95.6%; the average discharge specific capacity of the material for 100 cycles reached 1052.2 mAh/g. This indicates that the composite owns high specific capacity and good cycling performance.

**Key words:**  $\text{MnO}_2$ /Ni(OH) $_2$ ; lithium ion battery; water bath method; nanosheet array

(责任编辑: 刘国金)