

CNT 环绕生长 NiO 纳米片材料的制备和 锂离子电池性能研究

王莹莹,郭绍义,袁永锋,尹思敏,赵永林

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘 要:通过化学浴沉积技术在碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)表面均匀环绕生长氧化镍(Nickel oxide, NiO)纳米片,采用 X 射线衍射仪和场发射扫描电镜测试方法观察其晶体结构和微观形貌,测试表明: CNT 作为核心骨架, NiO 纳米片在 CNT 表面均匀地立体生长。通过循环伏安与恒流充放电测试发现: NiO/CNT 复合材料作为锂离子电池负极材料的比容量和循环性能有明显改善,在 100 mA/g 电流密度下 NiO/CNT 首次放电比容量 1990 mAh/g,比纯 NiO 的 1560 mAh/g 提高了 27.6%,循环 30 次后比容量仍保持在 1500 mAh/g,而 NiO 衰减到 285 mAh/g。其比容量和循环性能的改善,是由于 CNT 提高了复合材料整体的导电性能, NiO 纳米片环绕生长在 CNT 表面上,促进活性材料与电解液的有效接触,增强 NiO 的电化学活性。

关键词: NiO; CNT; 锂离子电池; 纳米片

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0176-06

0 引 言

锂离子电池(Lithium ion battery, LIB)因具有高比能量、低自放电、优越的循环性能、无记忆效应和绿色环保等优点,是目前最具发展前景的高效二次电池和发展最快的化学储能电源,获得人们广泛关注^[1]。负极材料是影响锂离子电池电化学性能的重要因素之一,目前商业化负极材料石墨因较低的理论比容量(372 mAh/g)而在实际应用中受到限制,不能满足移动电子设备的发展要求^[2],所以寻找新的负极材料一直是人们研究的热点。Poizot 等^[3]报道,纳米尺寸的过渡金属氧化物 MO(M=Co、Ni、Cu、Fe 等)作为锂离子电池负极材料具有良好的电化学性能,之后该类负极材料逐渐进入人们的视野。NiO 具有较高的贮锂容量(718 mAh/g)、低成本、环保和储量丰富等优点^[4],是一种理想的负极材料,但由于较差的导电性(室温下小于 $10^{-13}/(\Omega \cdot \text{cm})$)和较大的体积效应会导致 NiO 部分粉化,引发锂电池容量快

速衰减,从而使循环稳定性变差^[5]。解决这个问题,一种方法是制备 NiO 纳米结构,例如纳米颗粒^[6]、纳米片^[7]、纳米线^[8]等,提高 NiO 的比表面积,缩短锂离子扩散的路径。Liu 等^[9]利用模板法制备出 NiO 空心纳米管,该材料能在 200 mA/g 电流密度下 100 次循环后保持在 600 mAh/g,性能有较大的提高。另一种方法是将 NiO 与碳材料结合,如 CNT^[10]、石墨烯^[11]、纳米纤维^[12]等,既提高 NiO 的导电性,也在一定程度上缓解 NiO 的体积效应,有利于改善电池的循环稳定性。CNT 具有优越的导电性能、孔隙率高和良好的抗压性能,对 NiO 来说是一个优良的复合对象^[13],因此将 NiO 与 CNT 复合能有效地提高材料的电化学性能。

本文采取化学浴沉积配合煅烧处理,将 NiO 纳米片包覆生长于 CNT 上,获得 NiO/CNT 纳米结构复合材料,并利用 XRD、SEM、循环伏安和恒流充放电等测试方法研究 NiO@CNT 复合材料的晶体结构、微观形貌和电化学性能。

1 实验部分

1.1 NiO/CNT 复合材料的制备

取 7.27 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 先进技术有限公司) 和 30.00 g 尿素 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 分别溶于 50 mL 去离子水, 溶解均匀后, 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液倒入尿素溶液中, 再将 0.20 g 酸化过的 CNT (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 放入混合溶液中继续搅拌至均匀。将上述溶液超声分散 40 min 后, 放入 80 °C 恒温水浴中继续搅拌, 保温 2 h, 再冷却至室温, 静置 8 h。将产物离心分离后分别用酒精和去离子水多次清洗, 于 60 °C 真空烘干 12 h。最后将产物置于马弗炉中 350 °C 煅烧 2 h, 得到 NiO/CNT 复合材料。对比材料 NiO 采用相同方法制备, 但没有使用 CNT。

1.2 锂离子电池制作

将制备得到的活性材料、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯按 8 : 1 : 1 的质量比混合在一起, 1-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂溶解混合物形成浆状, 利用刮浆法均匀黏涂在泡沫镍上, 100 °C 真空烘干 10 h 得到电极片。锂离子电池以金属锂片作为对电极, 聚苯烯薄膜为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 溶液为电解液, 溶剂是体积比 1 : 1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯, 在手套箱中装配成 CR2025 型纽扣式半电池。每片电极上活性材料质量约 1.00 mg。

1.3 材料表征和电化学测试

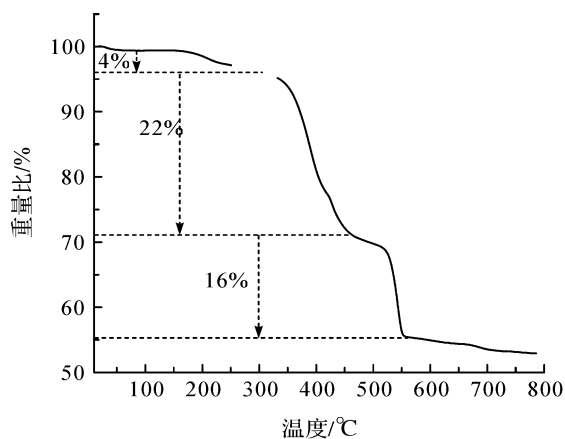
使用 D8 Discover X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司) 对产物进行 XRD 物相分析, 测试条件: Cu K α 射线, 波长 $\lambda = 0.154056$ nm, 扫描速度 5 °C/min, 2θ 扫描范围 20°~80°。使用 TG209F3 型热重分析仪 (耐驰公司) 对产物进行热重 (Thermogravimetry, TG) 分析, 温度设定为从室温到 800 °C, 空气条件, 升温速率 10 °C/min。使用 ULTRA-55 场发射扫描电镜 (德国 Zeiss 公司) 观察材料形貌和相关尺寸。采用两电极体系进行循环伏安 (Cyclic voltammetry, CV)、电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 和恒流充放电测试: 以测试样品为工作电极, 金属锂片为对电极。采用普林斯顿电化学工作站 (PARSTAT2273) 电化学工作站, 扫描电位窗口 0.01~3.00 V, 扫描速率 20 mV/s, 对复合材料进行循环伏安 (CV) 测试; 在频率范围 0.1 Hz~100 kHz, 交流振幅为 5 mV 条件下进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试; 采用 NEWARE 电池测试系统 (CT-3800 W) 电池测试系统对纽扣式半电池进行恒

流充放电测试, 电位窗口为 0.01~3.00 V, 电流密度为 100、200、500 mA/g 和 1000 mA/g。

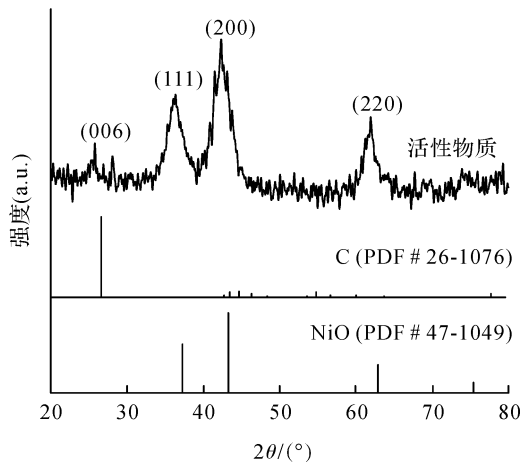
2 结果与分析

2.1 材料表征分析

为获得 NiO 和 CNT 的含量, 对化学浴沉积产物 (NiO/CNT 前驱体) 进行 TG 分析, 结果如图 1 (a) 所示。可以看出前驱体失重阶段有三个: a) 室温到 200 °C 失重约 4%, 是材料失去吸附水所致; b) 300 °C 到 450 °C 失重约 22%, 源于前驱体分解成 NiO/CNT; c) 500 °C 到 550 °C 失重约 16%, 归因于 CNT 分解。温度继续升高质量变化幅度变小, 表明前驱体已基本分解完全, 可以得出 CNT 在前驱体含量为 16 wt%, NiO/CNT 在前驱体含量为 74 wt%, 通过计算得到 CNT 在 NiO/CNT 的比重为 22 wt%。为分析实验制备的样品的物相, 对样品进行 XRD 分析, 如图 1 (b) 所示, XRD 衍射峰有三个强峰, 分别位于 $2\theta = 37.2^\circ$ 、 43.3° 、 62.9° 的位置, 与 NiO 的标



(a) NiO/CNT前驱体的TG曲线



(b) NiO/CNT复合材料的XRD图谱

图1 前驱体的热重分析及样品的 XRD 图谱

准卡(JCPDS Card No. 48-1049)一致,分别对应NiO的(111)、(200)、(220)晶面;样品材料还有一个弱峰位于 $2\theta = 26.6^\circ$,与C的标准卡(JCPDS Card No. 26-1076)相对应。这说明样品是由NiO和CNT构成。因CNT比重较少,由TG分析可知为22 wt%,所以其衍射峰不明显。

通过SEM对CNT复合NiO前后的微观结构进行观察,结果如图2所示。图2(a)是酸化的CNT的SEM照片,CNT直径30~40 nm,长度3~5 μm 。图2(b)是NiO/CNT的SEM照片,通过化

学浴沉积配合煅烧处理将NiO纳米片均匀生长在CNT表面,可以看出NiO纳米片均匀环绕生长在每根CNT上,使CNT直径扩展到约400 nm,即CNT上NiO纳米片的生长高度约180 nm。纳米片之间空隙较大,有利于每个NiO纳米片充分接触到电解液,提高NiO的电化学活性。图2(c)是对比材料纯NiO的SEM照片,结果显示NiO呈颗粒状团聚在一起,无NiO/CNT的立体结构。通过XRD、TG和SEM表征方法证实上述制备的样品为NiO/CNT复合材料。

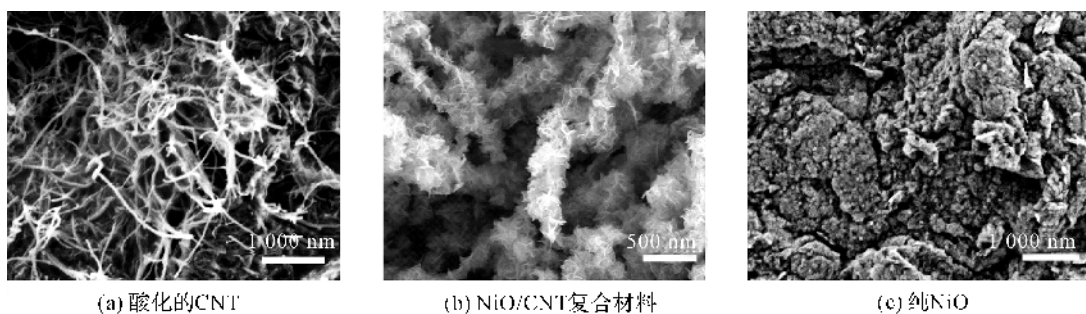


图2 CNT、NiO/CNT及纯NiO的SEM照片

2.2 电化学性能测试

图3是电压窗口为0.01~3.00 V,扫描速率为0.2 mV/s的NiO和NiO/CNT材料的循环伏安曲线,图中结果表明: NiO/CNT复合材料的CV曲线与NiO的CV曲线相似,两种材料都分别有两对氧化还原峰, NiO/CNT的一对强氧化还原峰为0.87 V和1.59 V,相比纯NiO的0.85 V和1.55 V,两者极化相差不大,这表明NiO/CNT的复合对材料的极化影响较小。相比纯NiO,复合材料的循环伏安曲线的面积明显扩大,峰电流明显增加,表明与CNT的复合促进NiO的电化学活性,CNT的加入提高电导率,提高NiO的电动学反应动力,从而使NiO的比容量有较大的提高。

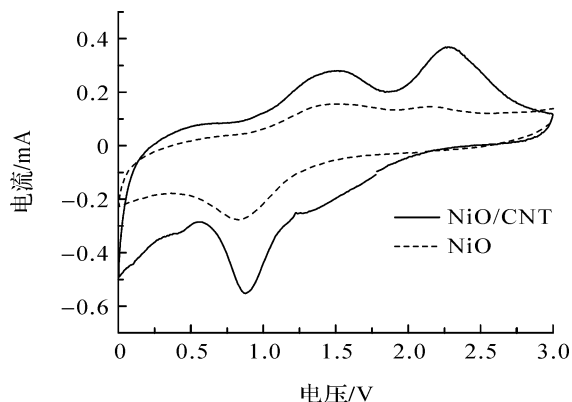
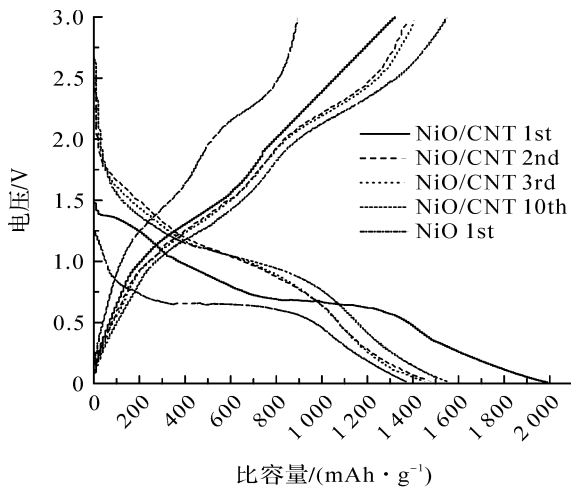
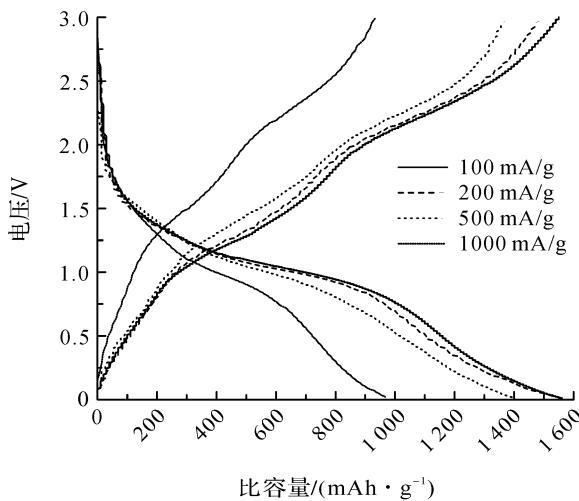


图3 NiO/CNT和纯NiO在扫描速率为0.2 mV/s的CV曲线图

恒流充放电测试是衡量电极材料电化学性能的重要方法^[14]。图4(a)是NiO/CNT和纯NiO在100 mA/g电流密度的充放电曲线。NiO/CNT首次充放电比容量是1335/1990 mAh/g,首次不可逆容量损失是因为锂离子电池的极性非质子溶剂在电极与电解液界面上反应,形成覆盖在电极表面上的钝化薄膜,即固体电解质相界膜(SEI膜)造成的^[15]。与纯NiO对比材料相比, NiO/CNT的首次充放电比容量有明显提高,分别增加46.7%和44.5%。NiO/CNT和纯NiO都显示有两对充放电平台,可看出NiO/CNT的充电平台比起纯NiO明显降低而放电平台有所升高,充电平台的降低有利于材料充电效率的提高,放电平台的升高有利于放电效率、能量的增加,同时充放电平台高低也与材料内阻有关^[16],这表明NiO复合CNT后降低复合材料的内阻,改善材料的性能。图4(a)进一步显示NiO/CNT第2、3和10次循环的充放电曲线,充放电曲线形状和比容量都比较接近,这表明NiO/CNT具有良好的循环稳定性。图4(b)是NiO/CNT在100、200、500 mA/g和1000 mA/g电流密度下的充放电曲线,放电比容量分别是1560、1555、1407 mAh/g和967 mAh/g,200 mA/g和500 mA/g的充放电曲线形状和比容量都比较接近,因此NiO/CNT具有一定的倍率性能。



(a) NiO/CNT和纯NiO在100 mA/g电流密度下的充放电曲线



(b) NiO/CNT在100、200、500 mA/g和1000 mA/g电流密度下的充放电曲线

图4 NiO/CNT和纯NiO的充放电曲线

循环性能是评价电极材料应用价值的重要指标^[17]。图5是NiO/CNT复合材料和纯NiO在电流密度100 mA/g的30次恒流充放电循环性能,首次循环NiO/CNT的充放电比容量是1335/1990 mAh/g,前10个循环充放电比容量增加到1500/1580 mAh/g,比容量增加是由于NiO纳米片在CNT上立体生长,促进NiO纳米片与电解液接触,提高材料活化程度。库伦效率一直保持在100%左右,表明NiO/CNT具有良好的库伦效率。在接下来的30个循环充放电比容量稳定在1489/1500 mAh/g左右。对比材料纯NiO的首次放电比容量是861/1369 mAh/g,前8个循环比容量衰减较慢,随后快速下降,到第30个循环只有292/285 mAh/g,比容量快速衰减的原因是较大的体积效应导致NiO部分粉化。与纯NiO相比,NiO/CNT的放电比容量和循环稳定性均有明显提高。

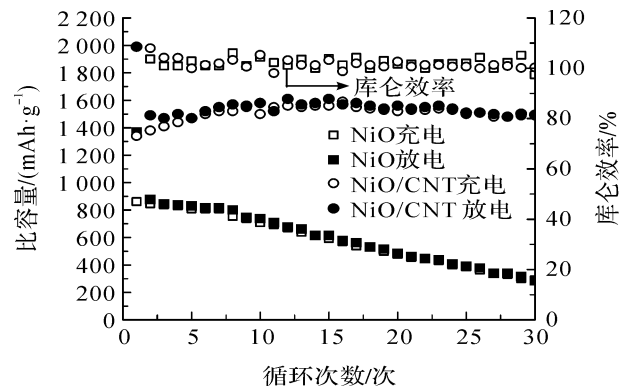


图5 NiO/CNT和纯NiO在电流密度100 mA/g的30次循环性能

图6是NiO/CNT和纯NiO的倍率性能对比图,NiO/CNT和纯NiO材料分别在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 C和0.1 C(1.0 C=718 mAh/g)的倍率下进行恒流充放电10次,复合材料的平均放电比容量分别为1907、1611、1182、708、315、1612 mAh/g,大于纯NiO的1002、701、393、172、85、620 mAh/g,分别是纯NiO的1.90、2.26、3.00、4.10、3.70、2.60倍,这表明NiO/CNT复合材料倍率性能得到较大改善。电流密度由2.0 C恢复到0.1 C时,NiO/CNT比容量为初始0.1 C比容量84%,纯NiO的初始保持率为62%,因此NiO/CNT复合材料具有更好的循环稳定性。NiO/CNT循环性能和倍率性能改善的原因与复合结构紧密相关,高导电的CNT作为复合材料的骨架提高整体的电导率^[18];NiO纳米片围绕CNT的原位立体生长使每片NiO都暴露于电解液,加大与电解液接触面积,缩短离子的嵌入和脱出路径;纳米片的尺寸效应减小NiO充放电反应中体积变化的绝对值^[19],因此复合材料的锂电池性能有明显改善。

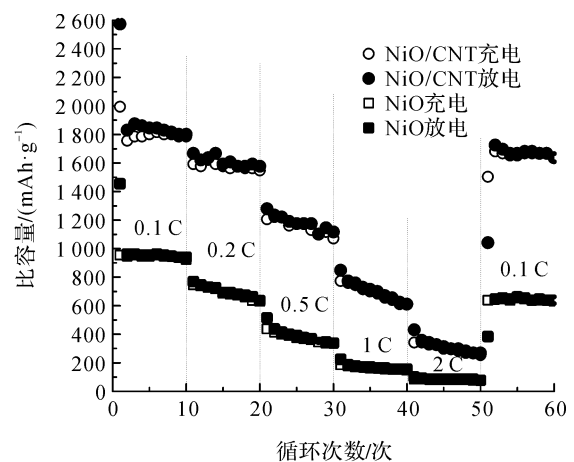


图6 NiO/CNT和纯NiO倍率性能对比

为探索 NiO/CNT 作为锂电池负极材料的电化学特征,在电压振幅 5 mV,频率范围 0.1 Hz ~ 100.0 kHz 的条件下对纯 NiO 和 NiO/CNT 进行电化学阻抗谱测试(EIS),图 7 是两种材料的阻抗对比图,两条曲线在高频区与实轴的交点代表着材料的溶液电阻,用 R_s 表示,从图 7 可以看出,两条曲线与横轴的交点几乎重合,说明两种材料的 R_s 基本相同。中频区是一个半圆弧,与锂离子在电解液/SEI 膜界面传递的电荷转移有关,相比于纯 NiO, NiO/CNT 复合材料的半圆弧曲线半径更小,表明复合材料的电荷传递阻抗(R_a)更小,反映电解液离子转移中所受阻力减小,原因是 CNT 作为基体提高导电性,有利于 NiO 内部电子的传递^[20]。低频区为一条倾斜的直线,直线的斜率与电化学体系的电容性质有关,表明电解液在电极材料内部的转移能力,斜率越大,越有利于转移, NiO/CNT 的直线斜率明显大于纯 NiO,其原因可能是 NiO 均匀包覆在 CNT 上有效地缩短 Li^+ 的扩散路径和转移速率。综上所述, NiO/CNT 有效减少材料间的阻抗,提高材料的电化学性能。

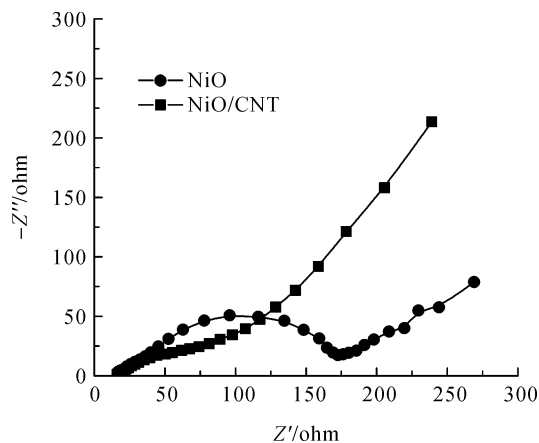


图 7 NiO/CNT 及纯 NiO 材料的电化学阻抗谱

3 结 论

本文采用化学浴沉积法成功制备出均匀生长在 CNT 上的 NiO 纳米片复合材料与纯 NiO 材料, NiO/CNT 展现出高的比容量、良好的倍率性能和较稳定的循环性能;高导电的 CNT 作为材料的核心骨架提高复合材料 NiO/CNT 整体的导电性; CNT 原位生长的 NiO 纳米片能充分有效接触电解液,提高活性,纳米尺寸也缓解体积效应。因此,均匀生长在 CNT 表面的 NiO 纳米片复合材料是一种有潜力的锂离子电池负极材料,在实际中有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] Zou Y, Wang Y. NiO nanosheets grown on graphene nanosheets as superior anode materials for Li-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(5): 2615-2620.
- [2] Paek S M, Yoo E, Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure [J]. *Nano Letters*, 2008, 9(12): 72-75.
- [3] Poizat P, Grugeon S, Dupont L, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407(4): 496.
- [4] 冯传启, 马军, 李丽, 等. NiO/碳纳米管复合材料的制备与电化学性能 [J]. *电源技术*, 2009, 33(6): 458-461.
- [5] Zhou J P, Mi H Y, Wang J D, et al. Preparation and lithium storage performance of NiO/C @ CNT anode material [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(9): 2109-2113.
- [6] Cheng M Y, Pan C J, Wang H. Highly-dispersed and thermally-stable NiO nanoparticles exclusively confined in SBA-15: Blockage-free nanochannels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(6): 5193-5196.
- [7] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. *Chemical Communications*, 1998, 3(4): 357-358.
- [8] Kim K Y, Lee S H, Yan Y W. Controlled synthesis of aligned Ni-NiO core-shell nanowire arrays on glass substrates as a new supercapacitor electrode [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 8281-8283.
- [9] Liu L X, Guo Y Y, Wang Y P, et al. Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114(8): 42-47.
- [10] Wu J, Yin W J, Liu W W, et al. High performance NiO nanosheets anchored on three-dimensional nitrogen-doped carbon nanotubes as a binder-free anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(6): 10940-10947.
- [11] Xu Y, Shi G, Duan X. Self-assembled three-dimensional graphene macrostructures: synthesis and applications in supercapacitors [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(6): 1666-1675.
- [12] Li X, Chen Y, Zhou L, et al. Exceptional electrochemical performance of porous TiO_2 -carbon nanofibers for lithium ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(9): 3875-3880.
- [13] Lu H W, Li D, Sun K, et al. Carbon nanotube reinforced NiO fibers for rechargeable lithium batteries [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(7): 982-987.

- [14] 郭丙焜, 徐徽, 王先友, 等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 23-27.
- [15] Dunn B, Kamath H, Tarason J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.
- [16] Roy P, Srivastava S K. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2454-2484.
- [17] Mai Y J, Xia X H, Chen R, et al. Self-supported nickel-coated NiO arrays for lithium-ion batteries with enhanced capacity and rate capability[J]. Electrochimica Acta, 2012, 67(7): 73-78.
- [18] Zhang B, Kang F, Tarascon J M, et al. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2016, 76(3): 319-38.
- [19] Liu X J, Zhao J C, Cao Y J, et al. Facile synthesis of 3D flower-like porous NiO architectures with an excellent capacitance performance [J]. RSC Advances, 2015, 5(3): 47506-47510.
- [20] Jia F, Song L L, Wei W, et al. Facile one-pot method synthesis CNT-GeO₂ nanocomposite for high performance Li ion battery anode material [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(6): 689-695.

Preparation of CNT surrounded nionanosheet material and study on properties of lithium ion batteries

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

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

Abstract: Nickel oxide (NiO) nanosheet grew evenly on the surface of carbon nanotube (CNT) by chemical bath deposition method. X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (SEM) were used to observe the crystal structure and microstructure. The result show that CNT is used as the core framework and NiO nanosheet uniformly grows on the surface of CNT. The cyclic voltammetry and galvanostatic charging-discharging tests show a significant improvement of specific capacity and cycle performance when NiO/CNT composites were used as the negative electrode materials of lithium ion batteries. At the current density of 100 mA/g, initial discharge specific capacity of NiO/CNT was 1990 mAh/g increasing by 27.6% than the 1560 mAh/g of pure NiO material. After 30 cycles, the specific capacity remained at 1500 mAh/g, while that of pure NiO was reduced to 285 mAh/g. The improvement of specific capacity and cycle performance results from the improvement of electrical conductivity of the composites by CNT. The NiO nanosheet grows on the surface of CNT to expand the contact of active materials and electrolyte and enhance electrochemical activity.

Key words: NiO; CNT; lithium ion battery; nanosheet

(责任编辑: 廖乾生)