

片状 Ni/NiO@C 的合成及储锂性能研究

桑一卜, 张辉, 程志远, 易宗慧*

宁夏师范学院, 宁夏 固原 756000

摘 要 : 采用溶胶凝胶法制备了碳包覆 Ni 和 NiO 复合材料 -Ni/NiO@C (NC)。高温煅烧时间对 NC 的电化学性能有很大的影响, 煅烧时间为 3 h 的 NC-3 的电化学性能最优异。XRD 证明 NC-3 样品主要由 Ni、NiO 和无定形碳组成。SEM 图证明 NC-3 的形貌为片状, 厚度大约 100~200 nm。HRTEM 图说明 NC-3 样品中的 Ni 以及 NiO 的一次晶体颗粒非常小, 平均尺寸约 6 nm, 并且 Ni 和 NiO 一次晶体颗粒被无定形碳包覆。NC 纳米片负极材料的首次库伦效率均大于 94%。在 100 mA g⁻¹ 的电流密度下, NC-3 的首次充电比容量可达到 585.6 mAh g⁻¹, 循环 50 圈后, 其充电比容量仍可达到 387.8 mAh g⁻¹, 容量保持率为 66.22%。

关 键 词 : 溶胶凝胶法; 锂离子电池; 负极材料

Study On The Synthesis And Lithium Storage Performance Of Sheet Ni / NiO@C

Sang Yibu, Zhang Hui, Cheng Zhiyuan, Yi Zonghui*

Ningxia Normal University, Ningxia, Guyuan 756000

Abstract : Carbon coated Ni and NiO composite-Ni / NiO@C (NC) was prepared by sol-gel method. High temperature calcination time has a great influence on the electrochemical properties of NC, and NC-3 with 3 h has the best electrochemical properties. XRD demonstrated that the NC-3 samples were mainly composed of Ni, NiO, and amorphous carbon. The SEM map proved that NC-3 has a sheet morphology with a thickness of about 100 - 200 nm. The HRTEM diagram shows that the primary crystal particles of Ni and NiO in the NC-3 samples are very small, with an average size of about 6 nm, and that the Ni and NiO primary crystal particles are coated with amorphous carbon. The first Coulomb efficiency of NC nanosheet anode materials was greater than 94%. At the current density of 100 mA g⁻¹, the first charging specific capacity of NC-3 can reach 585.6 mAh g⁻¹. After 50 cycles, the charging specific capacity can still reach 387.8 mAh g⁻¹, and the capacity retention rate is 66.22%.

Keywords : sol-gel method; lithium ion battery; anode material

锂离子电池 (LIBs) 具有能量密度高和长程循环稳定性好等优势, 被认为是未来新能源汽车和大规模电网储能系统的最有潜力的竞争者^[1]。负极材料对锂离子电池的性能起着至关重要的作用。过渡金属和过渡金属氧化物负极材料由于具有较高的理论容量而受到广泛的关注^[2-7]。镍基负极材料具有许多优点, 比如容量高、资源丰富、容易合成、无毒、堆积密度高等, 镍基负极材料在 LIBs 领域展现出了广阔的应用前景^[8]。本文使用溶胶凝胶法合成了碳包覆 Ni 和 NiO 复合材料 Ni/NiO@C, 并检测了该 Ni/NiO@C 负极材料的结构、形貌及电化学性能。

一、实验部分

(一) 材料制备

首先在 100 mL 的烧杯中加入 10 mL 的 N, N- 二甲基甲酰胺, 再依次加入 1.454 g 的 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 和 1.3 g 的 PVP (M_w=1300000), 磁力搅拌直至形成浅绿色的透明溶液。然后,

将溶液升温到 80 °C, 继续搅拌直至形成干凝胶。将干凝胶用玛瑙研钵研碎备用。将研磨好的干凝胶置于空气中预烧, 预烧温度为 200 °C, 预烧时间为 6 h。然后, 将预烧后的样品置于管式炉中, 在氩气气氛中进行高温煅烧, 煅烧温度为 500 °C, 煅烧时间分别为 1、2、3、4、5 h, 自然冷却得到灰色的 Ni/NiO@C 产品, 将煅烧时间为 1、2、3、4、5 h 的样品依次命名为 NC-1、NC-2、

基金项目: 宁夏教育厅高等学校科学研究项目, 项目编号: NYG2024177

作者简介:

桑一卜 (1999.01-) 女, 满族, 辽宁鞍山, 学校: 宁夏师范学院, 专业: 分析化学, 研究方向: 新能源材料。

张辉 (2000.4-) 女, 汉族, 宁夏彭阳, 学校: 宁夏师范学院, 专业: 分析化学, 研究方向: 新能源材料。

程志远 (1999.12-) 男, 汉族, 山东济宁, 学校: 宁夏师范学院, 专业: 分析化学, 研究方向: 新能源材料。

通信作者: 易宗慧 (1976-) 女, 汉族, 湖北, 博士, 单位: 宁夏师范学院, 职称: 副教授, 研究方向: 新能源材料研究与开发。

NC-3、NC-4、NC-5。

(二) 分析与检测

X 射线粉末衍射 (XRD) 采用德国的 Bruker D8 ADVANCE 型粉末衍射仪, Cu-K_{α1} 射线, 波长为 1.54056 Å, 检测的 2θ 角范围为 10° 到 80°, 扫描速率为 2° min⁻¹。用扫描电子显微镜 (FESEM, JEOL JSM-6700F) 观察样品的表面形貌和尺寸。用高倍透射电镜 (HRTEM, JEOL 2100F) 观察样品的微观形貌和结构。

(三) 电化学性能测试

将 Ni/NiO@C 制成电极的操作如下: 将重量比为 8:1:1 的 Ni/NiO@C、乙炔黑、PVDF 加进 NMP, 持续搅拌直至形成均匀的浆料, 用刮刀将浆料涂敷在 Cu 箔上, 在 80 °C 的烘箱中干燥 12 h 后, 裁剪成半径为 6 mm 的圆片。在充满氩气的手套箱中组装扣式电池 (2032), 用金属锂作为对电极, 隔膜为 Celgard 2400, 电解液为 1.0 M LiPF₆, 溶剂由体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯组成。用深圳新威尔公司的 CT4008 电池测试仪进行容量及循环性能测试, 电压范围为 0.01 到 3.0 V (vs. Li/Li⁺)。

二、结果与讨论

图 1a 为 NC-3 的扫描电镜图, 可知 NC-3 颗粒的形貌呈不规则的片状, 表面光滑致密, 尺寸大小约 1 μm, 厚度大约 100~200 nm。NC-3 的 HRTEM 图如图 1b 所示, Ni 和 NiO 的一次晶体颗粒基本呈球形, 平均尺寸约为 6 nm。众所周知, 一次晶体的尺寸小可以有效地缩短 Li⁺ 离子的迁移距离和迁移时间, 这有利于提高负极材料的比容量。此外, 尺寸小的一次晶体颗粒在充放电过程中的体积变化小, 这有利于提高负极材料的循环性能。另外, Ni 和 NiO 晶体颗粒之间被无定形碳隔开, 说明煅烧过程中 PVP 热解产生的无定形碳包覆在 Ni 和 NiO 的晶粒表面, 有效阻止了煅烧过程中 Ni 和 NiO 一次晶体颗粒的生长和团聚, 从而得到了纳米尺寸的 Ni 和 NiO 的一次晶粒。包覆在 Ni 和 NiO 的晶粒表面的无定形碳可以提高电极材料的电子导电性, 还可以有效地缓冲充放电过程中 Ni 和 NiO 晶体颗粒的体积变化, 这有利于提高 NC-3 的循环性能。

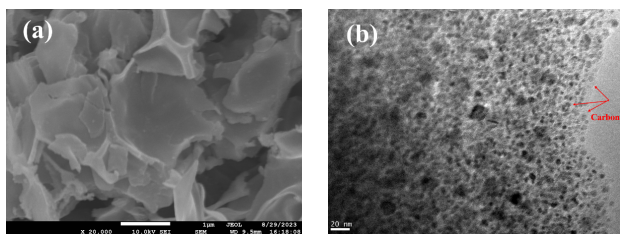


图 1(a) NC-3 的 SEM 图, (b) NC-3 的 HRTEM 图

NC-3 的 XRD 结果如图 2a 所示。在 2θ 角约 44.43°、47.43°、51.62°、76.48° 处出现衍射峰, 分别对应金属 Ni 的 (111)、(011)、(200)、(220) 晶面的衍射峰^[9, 10]。在 2θ 角约 42.20°、62.58° 处出现衍射峰, 分别对应 NiO 的 (200)、(220) 晶面的衍射峰。另外, 在 2θ 角约 25° 出现了一个较弱的宽峰, 这是无定形碳的特征衍射峰, 说明煅烧过程中 PVP 热解产

生的 C 为典型的无定形碳, 其主要由无序结构的碳组成, 结晶度较低。

循环伏安 (CV) 测试可以探索 Ni/NiO@C 负极材料的电化学行为。图 2b 为 NC-3 的 CV 曲线图。电压范围设置为 0.01~3.00 V, 扫描速率为 0.1 mV s⁻¹。在第一次负扫过程中, 在 1.0 V 附近出现了一个较强的还原峰, 这与 NiO 被还原成 Ni 有关, 同时伴随着无定形 Li₂O 的形成 (方程 1)。在第一次正扫过程中, 1.3 V 处的氧化峰归因于 Ni 被氧化为 NiO, 同时伴随着无定形 Li₂O 被还原成 Li (方程 2)。此外, 在 0 V 附近发现了一个尖锐的还原峰, 同时在 0.1 V 观察到对应的弱氧化峰, 这类似于锂离子在无定碳中插入/脱出的 CV 行为 (方程 3)。第二次、第三次的 CV 曲线基本上重叠, 证明了 NC-3 高度的电化学可逆性, 可以预测 NC-3 材料将具有良好的循环性能。另外, 第二次、第三次负扫的还原峰比第一次负扫的还原峰高, 这是因为第一次正扫过程中 NC-3 材料中的 Ni 被氧化成 NiO, 第二次和第三次负扫时电极里的 NiO 比第一次负扫电极里的 NiO 含量高。此外, 在 0.5 V 附近没有发现典型的与 SEI 生成有关的还原峰, 可能与 NC-3 表面特征有关, 根据图 1a, NC-3 纳米片表面光滑致密, 表面缺陷较少, 这有利于降低电极和电解液之间的副反应, 从而减少 SEI 膜的生成。

电化学反应方程式如下:

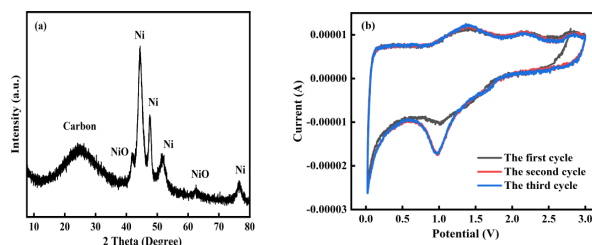
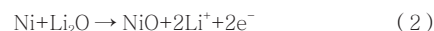
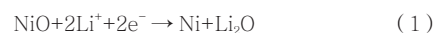


图 2 (a) NC-3 的 XRD 图, 图 2 (b) NC-3 的 CV 曲线图

图 3a 为 Ni/NiO@C 样品在室温下的第一圈充放电曲线图, 电流密度均为 100 mA g⁻¹, 电压范围为 0.01~3.0 V (vs. Li/Li⁺)。NC-1、NC-2、NC-3、NC-4、NC-5 的第一次放电容量分别为 512.3 mAh g⁻¹、507.0 mAh g⁻¹、548.8 mAh g⁻¹、557.9 mAh g⁻¹、467.7 mAh g⁻¹, 第一次充电容量分别为 509.0 mAh g⁻¹、542.8 mAh g⁻¹、585.6 mAh g⁻¹、554.5 mAh g⁻¹、503.7 mAh g⁻¹, 第一次充放电效率分别为 99.4%、107.1%、106.7%、99.4%、107.7%。明显, 五种样品的第一次充放电效率均较高。其中, NC-2、NC-3 和 NC-5 的第一次充放电效率大于 100%。可能与 Ni/NiO@C 复合物中的金属 Ni 有关, 由于金属 Ni 在第一次放电过程中不消耗 Li⁺, 但这部分 Ni 在第一次充电过程中与 Li₂O 反应, 增加了活性 Li⁺ 的数量, 减小了无效 Li⁺ 的损耗, 导致首次库伦效率较大。此外, 第一次充放电效率高还可能与 NC 的表面特征有关, NC 表面光滑致密, 因此表面缺陷较少, 这有利于降低电极和电解液之间的副反应, 从而减小无效 Li⁺ 的损耗。众所周

知, 负极材料的库伦效率高可以减小全电池中无效 Li^+ 的损耗, 从而减少正极材料的用量。图 3b 为 $\text{Ni}/\text{NiO}@\text{C}$ 样品在室温下的循环性能图, 电流密度均为 100 mA g^{-1} , 电压范围为 $0.01\text{--}3.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+)。NC-1、NC-2、NC-3、NC-4、NC-5 第五十圈的充电比容量分别为 360.6 mAh g^{-1} 、 336.5 mAh g^{-1} 、 387.8 mAh g^{-1} 、 350.1 mAh g^{-1} 、 323.0 mAh g^{-1} , 第五十圈的容量保持率分别为 70.84%、61.99%、66.22%、63.13%、64.12%。可见, 高温煅烧时间对 $\text{Ni}/\text{NiO}@\text{C}$ 的电化学性能有很大的影响, 高温煅烧时间为 3 h 的 NC-3 样品的可逆容量最高, 循环稳定性最优异。

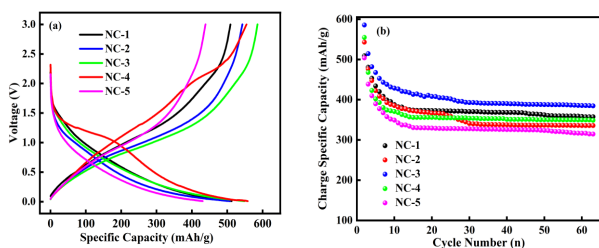


图 3 (a) NC-1、NC-2、NC-3、NC-4、NC-5 的首次充放电曲线图, 3(b) NC-1、NC-2、NC-3、NC-4、NC-5 的循环性能图

三、结论

以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PVP 为原料, 通过溶胶凝胶法成功合成了 $\text{Ni}/\text{NiO}@\text{C}$ 复合物材料。电化学测试结果说明高温煅烧时间对 NC 的电化学性能有很大的影响, 煅烧时间为 3 h 的 NC-3 的电化学性能最优异。XRD 检测结果证明 NC-3 复合物含 NiO 、 Ni 和无定形碳。SEM 结果表明 NC-3 复合物形貌为不规则的片状, 片状的厚度约 $100\text{--}200 \text{ nm}$ 。HRTEM 图说明 NC-3 样品中的 Ni 以及 NiO 一次晶体颗粒被 PVP 热解产生的无定形碳完全包覆。由于煅烧过程中生成的无定形碳包覆在 Ni 和 NiO 晶粒表面, 有效地阻止了 Ni 和 NiO 晶粒的长大和团聚, 因此 Ni 和 NiO 晶粒尺寸非常小, 平均尺寸约为 6 nm 。作为锂离子电池负极材料, NC 复合材料的首次库伦效率均大于 94%, 这得益于 NC 光滑致密的表面特征, 以及复合材料中的金属 Ni 。在电流密度为 100 mA g^{-1} 的条件下, NC-3 表现出了最优异的电化学性能, 其首次充电比容量可达到 585.6 mAh g^{-1} , 第五十圈的充电比容量为 387.8 mAh g^{-1} , 容量保持率为 66.22%。

参考文献:

- [1] Tang Y, Zhang Y, Li W, et al. Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(17): 5926–5940.
- [2] Wen W, Wu J M, Cao M H. NiO/Ni powders with effective architectures as anode materials in Li-ion batteries [J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 1(12): 3881–3885.
- [3] Liu X, Liu F. Nanoflakes - Assembled 3D Flower - Like Nickel Oxide/Nickel Composites as Supercapacitor Electrode Materials [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 2018(8): 987–991.
- [4] 刘晓莉. 镍钴系金属氧化物及其复合物的控制合成及电化学性能研究 [D]. 重庆大学, 2018. 张璨萍. 镍基化合物 (氧化物、碳酸盐) 的合成与改性及在锂离子电池中的性能研究 [D]. 湖北大学, 2023.
- [5] 沈圳. 过渡金属镍、铁氧化物 / 碳复合材料的制备及储锂 / 储钠性能研究 [D]. 福州大学, 2021.
- [6] 尹坚. 过渡金属氧化物 / 碳纳米复合材料的制备及其储锂性能研究 [D]. 重庆科技学院, 2021.
- [7] 文佳幸. 镍基负极材料的静电纺丝制备及储锂 / 钾性能研究 [D]. 湘潭大学, 2021.
- [8] Jia Y, Ma Z, Li Z, et al. Electrochemical performances of $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{N}$ nanocomposite thin film as anode material for lithium ion batteries [J]. Frontiers of Materials Science, 2019, 13: 367–374.
- [9] Zhang S Q, Zhao Q F, Wang C, et al. Synthesis and electrochemical properties of NiO/Ni composite as an anode for lithium-ion batteries [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(2): 220237–220247.
- [10] Wang Y, Duan C, Li J, et al. Fabrication of interface-engineered $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{rGO}$ nanobush for highly efficient and durable oxygen reduction [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 156: 107259–107271.