

石墨烯负载氧化镍纳米片复合材料的制备及其锂离子电池性能的研究

西安交通大学 李明燕

(西安交通大学理学院应用化学系, 陕西省 西安市 710049)

丁书江 教授

摘要: 目前商用的锂离子电池, 主要以石墨为负极材料, 仅有 $372\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量, 难以满足人们对能量密度快速增长的现实需求。本次研究采用沉淀法成功制备了“镶嵌层状”纳米结构的氧化镍/石墨烯复合材料, 使得氧化镍纳米片直立、均匀生长于石墨烯上, 石墨烯与之连接形成三维网状结构。

文章通过 TEM、XRD、SEM 等测试方法对实验产品的形貌与结构进行表征, 再通过锂电测试仪对其进行了电化学性能测定。结果显示, NiO NSs@rGO 复合材料表现出了优异的锂存储性能、高比容量和循环稳定性。当初始容量为 $1238\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其在 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 50 次后, 仍能保持 $1036.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电容量, 远高于目前商用锂电池的理论容量, 而且其在较大的电流密度 ($800\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 下循环后也能保持 $785\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电容量。

综上, 本实验产品应用于锂离子电池的负极材料, 大大增加锂离子电池的比容量, 且具有良好的循环稳定性, 解决了原有锂电池电容量低、导电性能差、循环过程中发生体积膨胀等问题, 从而提高设备性能, 延长设备的使用寿命。

Abstract: In this paper, a nanosheet-on-sheet architecture constructed from hierarchical, ultrathin, standing NiO nanosheets and rGO (denoted as NiO NSs@rGO) is successfully synthesized through a facile route. When evaluated as an anode electrode material for lithium ion batteries, the results show that the NiO NSs@rGO composite exhibits outstanding lithium storage performances with high specific capacity and excellent rate performance. When the initial capacity is 1238mAh g^{-1} , after 50 times it can still maintain a capacity of 1036.8mAh g^{-1} at the current density of 200mA g^{-1} , which is much higher than that of the commercial lithium battery of theoretical capacity, and it can maintain a capacity of 785mAh g^{-1} after cycling at a large current density (800mAh g^{-1}). The smart nanosheet-on-sheet architecture and its favorable synergistic effect between NiO and rGO make a contribution to the excellent electrochemical performance.

关键词: 锂离子电池; “镶嵌层状”纳米结构; 氧化镍/石墨烯

一 绪论

如今, 环境与能源问题已经越来越多地被人们关注, 环境污染问题随着传统资源的逐渐枯竭显得越发突出, 那么开发可再生能源技术成为人类亟需解决的重大课题, 而储能技术在开发可再生能源的过程中起着举足轻重的作用。随着数码相机、移动电话、笔记本电脑等便携式电子产品的日益普及, 以及旨在减少汽车尾气污染的新型环保电动汽车的不断出现及使用, 这些都迫切需要绿色二次电池给予电能的支持^[1]。总之, 研发具有高功率、高容量、可循环、无污染的绿色二次电池已经成为了当今世界储能领域的研究热点。

本次研究以提高锂电池的容量为目的, 以提高电极材料的比容量, 改善电极材料形貌为出发点, 寻找到了一种简单易行的制造高容量, 大比表面积的电极材料的方法, 即以沉淀法制备“镶嵌层状”纳米结构的氧化镍/石墨烯复合材料。

本论文的研究框架如下图 1-1 所示:

作者简介: 李明燕 (1992-), 女, 湖北武汉, 无机化学, 硕二, 主要从事无机纳米材料

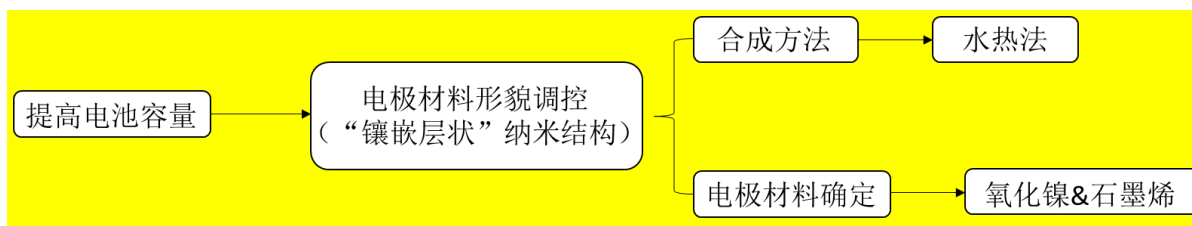


图 1-1 本论文的研究框架

二 实验部分

(一) NiO NSs@rGO 的制备

1 NiO-precursor NSs@rGO 的制备过程

根据 Hummer 方法，用天然石墨粉合成石墨烯（GO）^[2,3]，其余试剂也都是在实验室自行制备，使用前未经纯化。

在 NiO-precursor NSs@rGO 的制备过程中，我们采用沉淀法，首先将 25 mg GO 纳米层均匀地分散在 200 ml 去离子水中，在超声仪中震荡一小时。待 GO 完全分散在去离子水中后，将 1.25 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，适量的六次甲基四胺（HMT）和柠檬酸钠（TSC）溶解上述悬浮溶液中，用磁力搅拌机匀速搅拌 30 分钟。然后将溶液加热至 90℃，并在油浴中恒温慢速搅拌 6 小时，使溶剂充分反应。反应完全后，将溶液静置沉淀，除去上层清液后，再向溶液中加入去离子水并移至离心管中，使其在 6000r/min 的转速下离心 3 分钟，收集沉淀，重复上述过程两次，再用乙醇洗涤沉淀两次。最后在 60℃ 的烘箱内干燥 12 小时，得到产品石墨烯负载氧化镍前驱体纳米片结构（NiO-precursor NSs@rGO）。

2 HMT 与 TSC 的比例调控

查阅相关文献^[4-6]，我们得知，HMT 与 TSC 的配比对氧化镍纳米片能否生长在石墨烯上以及其生长在石墨烯上的形态有很大的影响。因此，我们调控 HMT 与 TSC 的比例，进行多次实验，并用扫描透射电镜观察实验产物，对其进行形貌分析，试图寻找到最佳的配比，能使得氧化镍纳米片更均匀，更整齐的生长到石墨烯上。

3 NiO NSs@rGO 的制备

确定了 HMT 与 TSC 的配比后，我们按照《1 NiO-precursor NSs@rGO 的制备过程》中所述方法，先制备得到 NiO-precursor NSs@rGO，然后将所得产物置于管式炉中，在氮气环境下，调节煅烧温度为 400℃，煅烧 6 小时，得到产品 NiO NSs@rGO。

(二) 自聚 NiO 的制备

为进行产品对比，我们需要在相同试验条件下，制备 NiO 聚体^[7-9]，并对其进行电化学性能检测。

在 NiO 的制备过程中，我们采用沉淀法，将 1.25 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.25 mmol 的 HMT 和 1.25 mmol 的 TSC 溶解在 200 ml 去离子水中，用磁力搅拌机匀速搅拌 30 分钟。然后将溶液加热至 90℃，并在油浴中恒温慢速搅拌 6 小时，使溶剂充分反应。反应完全后，将溶液静置沉淀，除去上层清液后，再向溶液中加入去离子水并移至离心管中，使其在 6000 r/min 的转速下离心 3 分钟，收集沉淀，重复上述过程两次，再用乙醇洗涤沉淀两次。置产物于 60℃ 的烘箱内干燥 12 小时，然后将其置于管式炉中，在氮气环境下，调节煅烧温度为 400℃，煅烧 6 小时，得到产品 NiO 自聚体。

三 结果与讨论

首先,我们通过沉淀法制备 NiO@GO 前驱体,其中沉淀法具有过程简单,容易控制,制备的样品纯度高优点^[10]。为得到理想的产物,即氧化镍直立均匀生长在石墨烯表面,我们采用不同的 TSC 和 HMT 的配比,制得大量样品,并将其置于扫描电子显微镜下观测,最终得出结论: TSC 和 HMT 的最佳配比为 1:1。

进而我们通过热重分析,得出煅烧 NiO@GO 前驱体的最佳温度为 400℃,制得石墨烯负载氧化镍纳米片复合材料即 NiO NSs@rGO。为对比实验产品的性能,我们还在相同条件下制备了 NiO 自聚体^[11]。

试验所得主要结论如下:

- 1) 石墨烯/氧化镍纳米复合材料作为锂离子电池的阴极材料, NiO NSs@rGO 表现出良好的锂存储性能,其具有高比容量 ($1238 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和优异的倍率性能。
- 2) 比表面积大,这些直立的 NiO NSs@rGO 表面可为活性材料和电解质之间的反应提供氧化还原反应的活性位点,从而具有较高比容量。
- 3) 多羟基/环氧基团可以通过 C-O-Ni 键稳固 NiO NSs@rGO 结构, NiO 和石墨烯之间的含氧化学键具有协同效应和稳固界面的作用。
- 4) 电化学性能测试的结果表明: NiO NSs@rGO 复合材料的初始比容量为 $1238 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 50 个循环后仍能保持 $1036.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电容量。试验结果证明,该研究产品具有高的电容量和良好的循环稳定性,并且在高电流密度下其能够展现良好的倍率特性。

四 展望

综上,本实验产品应用于锂离子电池的电极设计,可大大增加锂离子电池的比容量,且其具有良好的循环稳定性,可以应用于便携电器,医疗,电动汽车等各方面的,解决了原有锂电池电容量低,导电性能差,循环过程中发生体积膨胀等问题,从而提高设备性能,延长设备的使用寿命。

因此,本产品 in 锂电池材料领域具有广阔的发展前景,能够成为推动新型材料电池发展的助力材料。

参考文献:

- [1] 吴宇平,张汉平,吴峰等. 聚合物锂离子电池[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] A. Vu, Y. Qian and A. Stein, Adv. Energy Mater., 2012, 2, 1056-1085.
- [3] J. Liang, B. Dong, S. Ding, C. Li, B. Q. Li, J. Li and G. Yang, J. Mater. Chem. A, 2014.
- [4] J. Zai, C. Yu, L. Tao, M. Xu, Y. Xiao, B. Li, Q. Han, K. Wang and X. Qian, CrystEngComm, 2013, 15, 6663-6671.
- [5] 张田丽,王春梅,宋子会. 锂离子电池石墨负极材料的改性研究进展[J]. 科研与探讨现代技术陶瓷, 2014(5), 1-6.
- [6] X. Li, A. Dhanabalan and C. Wang, J. Power Sources, 2011, 196, 9625-9630
- [7] Z. Wu, G. Zhou, L. Yin, W. Ren, F. Li and H. Cheng, Nano Energy, 2012, 1, 107-131.
- [8] D. Qiu, Z. Xu, M. Zheng, B. Zhao, L. Pan, L. Pu and Y. Shi, J. Solid. State. Electr., 2012, 16, 1889-1892.
- [9] S. Hwang, G. Kim, S. Yun and K. Ryu, Electrochim. Acta, 2012, 78, 406-411.
- [10] X. Wang, L. Qiao, X. Sun, X. Li, D. Hu, Q. Zhang and D. He, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 4173-4176.
- [11] S. Ci, J. Zou, G. Zeng, Q. Peng, S. Luo and Z. Wen, RSC Adv., 2012, 2, 5185-5192.