

新型煅烧法制备分级多孔 NiO/Ni 及其电化学性能研究

郑素枚*, 张小青, 刘 琴

(厦门工学院, 柔性制造装备集成福建省高校重点实验室, 福建 厦门 361000)

摘要:采用新型煅烧法制备分级多孔 NiO/Ni 纳米复合材料, 考察不同冷冻条件对该纳米复合材料的结构形貌及电化学性能的影响。当冷冻温度为 -20°C 时, 材料具有微孔-介孔分级多孔结构, 比表面积为 $337.6\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $1.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 。此外, 材料表面均匀负载纳米 Ni 颗粒, 可有效改善 NiO 的导电性。电化学性能测试结果表明, 0.1 C 放电比容量为 $983\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次库伦效率高达 86% 。该方法中引入冷冻步骤, 大幅降低了固相法制备 NiO 基纳米复合材料的煅烧温度, 是一种环保低能耗制备纳米材料的新方法。

关键词:新型煅烧法; NiO/Ni 纳米复合材料; 锂离子电池; 分级多孔

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0191-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.039

Preparation of hierarchical porous nickel oxide/nickel by innovative calcination method and study on its electrochemical performance

ZHENG Su-mei*, ZHANG Xiao-qing, LIU Qin

(The Higher Educational Key Laboratory for Flexible Manufacturing Equipment Integration of Fujian Province, Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361000, China)

Abstract: Hierarchical porous NiO/Ni nanocomposites are synthesized for the first time via low energy consumption freezing calcination method. The influences of different freezing conditions on the morphology, structure and electrochemical performance are studied. As the freezing temperature is at -20°C , the synthesized NiO/Ni nanocomposites presents micro-mesoporous hierarchical porous structure with a specific surface area of $337.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and a total pore volume of $1.37\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. In addition, Ni nanoparticles are uniformly loaded on the nanocomposites surface, which can effectively enhance the conductivity of NiO. The results from electrochemical test show that NiO/Ni composite electrode exhibits a high specific discharge capacity of $983\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a constant current of 0.1 C , with an initial coulombic efficiency as high as 86% . This method innovatively employs a freezing step, which reduces energy consumption greatly and provides a new idea for the preparation of NiO/Ni nanocomposites.

Key words: innovative calcination method; NiO/Ni nanocomposites; Li-ion battery; hierarchical porous

随着新能源汽车和便携电子设备的飞速发展, 锂离子电池的市场需求量急剧增加。目前商用的石墨负极材料的理论容量($372\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)较低, 难以满足其实际发展的需求。因此, 开发高性能锂离子电池负极材料至关重要。2000年 Tarascon 课题组首先报道了锂离子电池 3d 过渡金属氧化物负极材料的电化学性能, 随后, 针对这类材料与锂离子反应的机理进行了大量的研究。过渡金属氧化物一般有较多可参加转化的电子, 因此其可逆容量比石墨类嵌入脱出型负极材料高出 2~3 倍^[1-2]。这类材料主要包括 NiO、CoO、CuO、FeO 及其高价氧化物等, 这类氧化物因能提供高达 $600\sim 1\ 000\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的可逆容

量而受到广泛地关注。

NiO 具有较高的理论容量($718\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)、体积密度(约 $6.67\text{ g}/\text{cm}^3$)、来源丰富、环保无毒且安全性能好^[3-4]。然而, 在实际应用中, NiO 在嵌锂/脱锂过程中产生大的体积变化($>95\%$), 导致材料容量快速衰减, 在首次充放电过程中形成稳定的 Li_2O 副产物, 造成初始容量的极大衰减, 材料本身电导率低导致较差的倍率性能^[5-6]。针对 NiO 基负极材料在应用过程中存在的问题, 主要改性方法包括纳米化、与碳材料复合和嵌入金属活性颗粒等, 有效提高材料的导电性和循环稳定性^[7-11]。

纳米材料的小尺寸和表面效应可以有效提高电

收稿日期: 2021-05-07; 修回日期: 2021-08-17

基金项目: 福建省中青年教育科研项目(JAT200842); 2020年度厦门工学院先进功能材料科研创新团队项目(KYTD202004)

作者简介: 郑素枚(1987-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为锂离子电池电极材料, 通讯联系人, smzheng2010@163.com;

极材料的活性。纳米材料的高比表面积可以减小极化、增大电容量,有效提高锂离子电池的电化学性能^[12]。Wang 等^[8]合成了暴露 {111} 晶面的 NiO 纳米八面体,该材料表现出优异的倍率性能和循环性能,在 0.2 C 下的可逆容量达到 793 mA·h/g,并且可循环使用 200 次。NiO 八面体的纳米尺寸与暴露的 (111) 表面协同作用,提高了电荷输运动力学和锂离子扩散。Sun 等^[9]采用溶剂热和退火方法制备了厚度为 4~5 nm 的超薄 NiO 纳米片,该材料在 0.2 A/g 和 15 A/g 电流密度下的可逆比容量高达 1 242 mA·h/g 和 250 mA·h/g;在 2 A/g 电流密度下,170 次循环后的比容量仍然达到 851 mA·h/g。此外,将金属活性颗粒嵌入到 NiO 中,也可以有效提升材料导电性,加快离子传输,又能保障较高的能量密度^[13-15]。Indu Elizabeth 等^[15]通过简单的燃烧法制备了 Ni-NiO-CNT 复合材料,该自支撑的电极材料用作锂离子电池负极材料表现出优异的性能,在 200 mA·h/g 的电流密度下,比容量为 736 mA·h/g,高于 NiO 和碳的理论容量,并且可循环使用 50 次。Wei Wen 等^[16]制备的 3D 多孔 NiO/Ni 粉体,Ni 的引入有效提高电极的导电性,在 0.2 C 和 4 C 的放电比容量分别达到 752 mA·h/g 和 599 mA·h/g,首次库伦效率高达 84%。3D 多孔结构允许电解质的有效进入和渗透,并部分缓解充放电过程中材料的体积变化。上述制备的纳米多孔 Ni-NiO/C 复合材料在电池负极应用上表现出良好的倍率性能,结果表明,在 NiO/C 中引入 Ni 有效地提高了首次库伦效率和倍率性能。

高温固相法是制备 NiO 基纳米复合材料的常用方法,该方法需要较高的煅烧温度,能耗高、设备要求高。笔者采用简单的冷冻煅烧法制备 NiO/Ni 纳米复合材料,可以大幅降低后续的热处理温度,降低能耗。同时探讨了不同冷冻条件对材料的晶粒尺寸、比表面积、孔径分布及电化学性能的影响^[17]。

1 实验

1.1 NiO/Ni 纳米复合材料的制备

采用文献^[17]中报道的实验方法,在磁力搅拌作用下边搅拌边将 2 mol/L NH_4HCO_3 水溶液逐滴加入到配置好的 1 mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 醇水溶液(其中无水乙醇和去离子水的体积比例为 1:4)中,待溶液的 pH 达到 7.5 时停止滴加,离心得到的绿色沉淀,分别用去离子水和无水乙醇各离心清洗 3 次。将无水乙醇清洗之后的前驱体放入冷冻室,分别设置冷

冻温度为 25、10、-5、-20℃ 和 -35℃,冷冻时间为 6 h。把冷冻之后带有无水乙醇的反应前驱体放进管式炉中,在空气气氛下,300℃ 煅烧 1 h,最终获得 NiO/Ni 纳米复合材料。

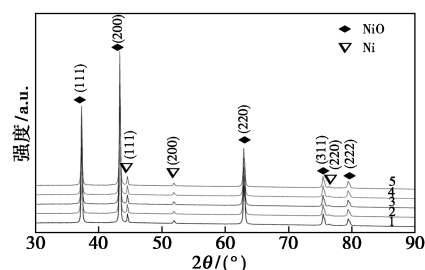
1.2 结构表征及电化学性能测试

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi)测试样品的微观形貌;利用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical, Netherlands)测试样品的晶体结构,靶材为 Cu 靶,其衍射波长为 0.154 056 nm,扫描角度范围为 10~90°;利用 Micromeritics Gemini 2360 型比表面积测试仪测定样品的 BET 比表面积,并计算样品颗粒的孔径分布。按 8:1:1 质量比称取活性物质(NiO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑。以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,配制电极浆料,并将其均匀涂抹在铝箔上,80℃ 真空干燥 12 h 裁片制得电极片;以金属锂片为对电极,Celgard 2300 为隔膜,1.0 mol/L LiPF_6 碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯溶液 [$m(\text{EC}):m(\text{DMC})=1:1$] 为电解液,电池组装在充满氩气的手套箱中进行。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

25、10、-5、-20、-35℃ 不同冷冻条件下制得的 NiO/Ni 纳米复合材料 XRD 衍射图谱如图 1 所示。



1—25℃; 2—10℃; 3—-5℃; 4—-20℃; 5—-35℃

图 1 不同冷冻温度下 NiO/Ni 的 XRD 图

由图 1 中可以看出,5 条谱线中,37.3、43.3° 和 62.9° 处均出现衍射峰,分别对应 NiO 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。各个样品特征峰尖锐,表明结晶良好。而 44.4、51.7° 和 76.2° 出现 3 个较弱的衍射峰,则对应单质 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。表明单质 Ni 的成功引入,并未改变 NiO 基底的晶体结构。

25、10、-5、-20 和 -35℃ 不同冷冻条件下制得 NiO/Ni 样品的 SEM 图如图 2 所示。

由图 2 中可以看出,所有样品均为球形颗粒,随

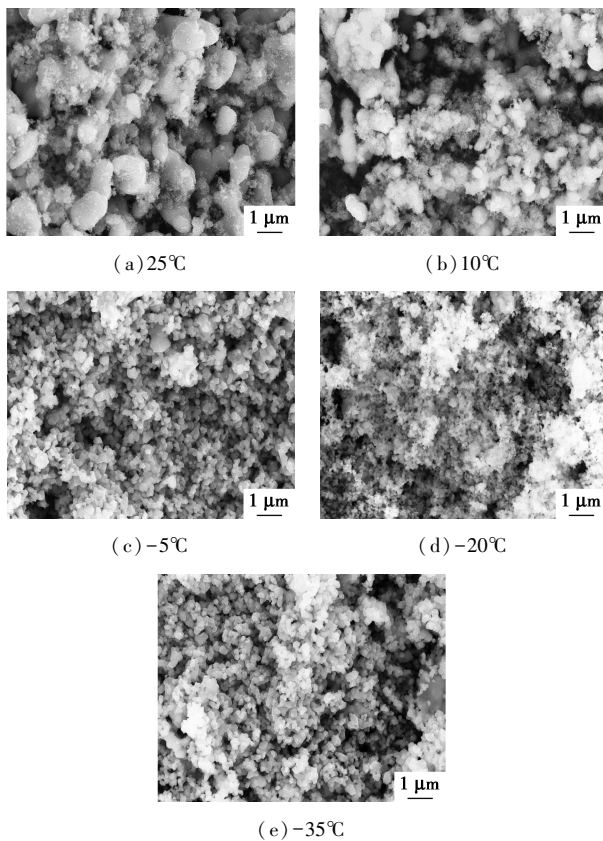
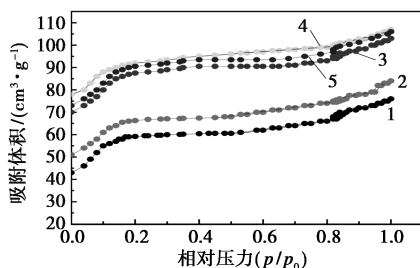


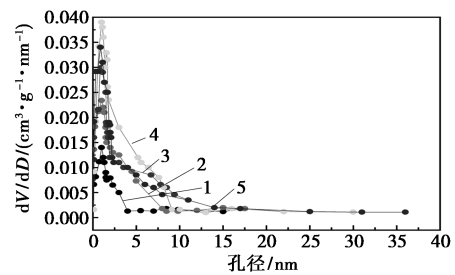
图2 不同冷冻温度下 NiO/Ni 的 SEM 图

随着冷冻温度下降,颗粒尺寸先减小后增大,而且趋于均匀化。在 25、10、-5、-20℃ 和 -35℃ 冷冻温度下制得的样品颗粒尺寸分别为 500~1 000、300~500、100~200、20~50 nm 和 50~150 nm。伴随冷冻温度的下降,结晶过冷度增大,晶粒细化,但是温度过低,结晶动力学则减缓,引起晶粒尺寸增大。电极活性材料尺寸减小,比表面积增大,可以降低电化学传质阻力,减小极化,提高电化学性能。不同冷冻条件下,颗粒表面均负载着少量纳米单质 Ni。这是由于乙醇在管式炉中的不完全燃烧产生还原气氛,将部分 Ni²⁺ 还原成单质 Ni。单质 Ni 的引入,可以提高 NiO 的导电性,却不降低材料密度,从而提高其电化学性能。

不同冷冻条件制备的 NiO/Ni 氮气等温吸脱附曲线及孔径分布图如图 3 所示。



(a) 氮气等温吸脱附曲线



(b) 孔径分布

1—25℃; 2—10℃; 3—-5℃; 4—-20℃; 5—-35℃

图3 NiO/Ni 的氮气等温吸脱附曲线及孔径分布

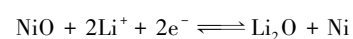
由图 3(a) 中可以看出,所有样品均表现出 L/V 型吸附曲线特征,表明材料具备微孔-介孔多级结构。由表 1 中可以看出,-20℃ 条件制得的 NiO/Ni 纳米复合材料 BET 比表面积达到 337.6 m²/g,孔体积为 1.37 cm³/g,其中微孔占 37%,介孔占 63%。这种分级多孔结构中的介孔和微孔将产生协同效应,对于高倍率性能和高密度能量存储是非常有利的。

表 1 NiO/Ni 的分级多孔结构

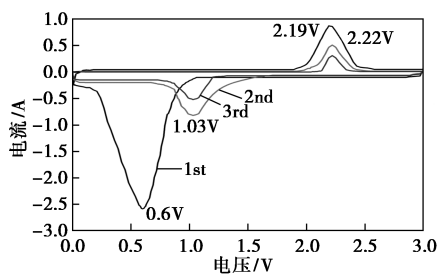
冷冻温度/℃	孔径/nm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	介孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
25	3.5	150.6	0.81	0.33	0.48
10	3.9	188.2	0.93	0.38	0.55
-5	5.7	230.5	1.16	0.46	0.70
-20	6.1	337.6	1.37	0.51	0.86
-35	6.0	264.6	1.25	0.43	0.82

2.2 电化学性能分析

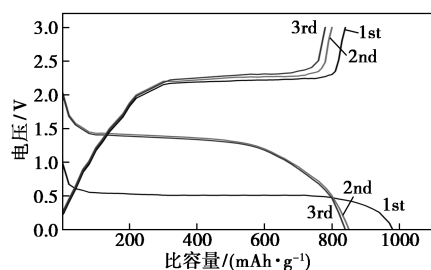
NiO/Ni 的电化学性能测试结果如图 4 所示。图 4(a) 中可以看出,以 0.1 mV/s 扫描速率对 -20℃ 冷冻温度制得 NiO/Ni 的第 1 次扫描曲线观察到,位于 0.6 V 的位置出现了 1 个显著的不可逆还原峰,主要是由 2 个反应引起的^[18]:①NiO 还原反应生成 Li₂O 和 Ni;②电解液中的有机溶剂 EC、DMC 与 LiPF₆ 在 NiO/Ni 表面发生还原反应而生成的固体电解质界面(SEI)膜。位于 2.19 V 出现明显的氧化峰对应于 Ni 和 Li₂O 分别转化生成 NiO 及 Li⁺。在第 2、第 3 个扫描曲线中,电极材料的还原峰与氧化峰的位置分别偏移到了 2.22 V 和 1.03 V,且保持峰位不变,说明电极材料具备良好的可逆性能。电极的反应方程式如下^[18]:



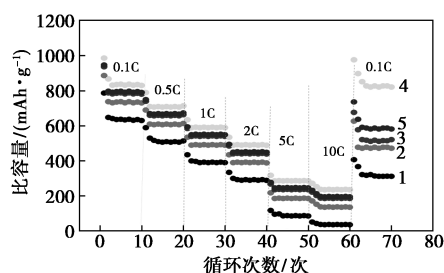
由图 4(b)中可以看出,从 0.55 V 开始出现 1 个长的放电平台,主要是 NiO/Ni 电极材料的还原反应及 SEI 的膜形成。经过长放电平台之后,电压缓慢下降至 0.01 V 以下,放电比容量达 983 mA·h/g。而充电时,从 2.15 V 开始出现显著的平台。对应于 Li₂O 的分解及单质 Ni 的氧化反应,充电比容量下降至 842 mA·h/g,首次库伦效率为 86%。相比其他同类的 NiO 基电极材料,该材料的首次库伦效率明显较高,归功于细化的颗粒尺寸和单质 Ni 的负载。第 2、第 3 次充放电曲线趋于重合,表明该材料具备良好的可逆性。这与图 4(a)循环伏安曲线的结果相对应。由图 4(c)中可以看出,-20℃ 冷冻条件下制得的 NiO/Ni 电极材料在 0.1、0.5、1、2、5、10 C 和 0.1 C 的放电比容量分别为 835、706、591、488、287、235 mA·h/g 和 827 mA·h/g,而 25℃ 冷冻条件下制得的 NiO/Ni 电极材料在相同倍率下放电比容量分别为 633、509、393、294、87、36 mA·h/g 和 627 mA·h/g。随着冷冻温度下降,晶粒尺寸减小,比表面积增大,孔体积增加,大量的微孔结构为氧化还原反应提供更多的活性位点,介孔结构可以增加物质传输,提高电解液的浸润性,提高负极材料的电化学性能。虽然高倍率循环下比容量衰减较严重,但经过高倍率后又回复至低倍率时,材料的比容量几乎不发生衰减,说明 NiO/Ni 纳米复合材料在经过大电流充放电后晶体结构并未发生明显改变,也进一步证明该材料具有优良的循环性能。由图 4(d)中可以看出,虽然材料在前 20 次循环内发生一定程度的容量衰减,但在 20~200 次循环过程中基本不再衰减,



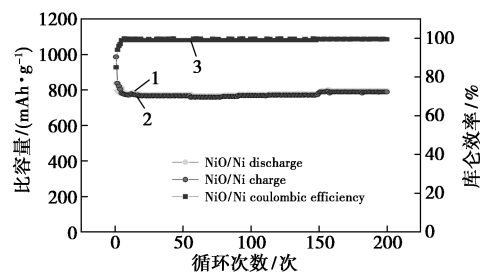
(a) 前三次循环伏安曲线



(b) 0.1 C 恒流充放电曲线



(c) 倍率性能



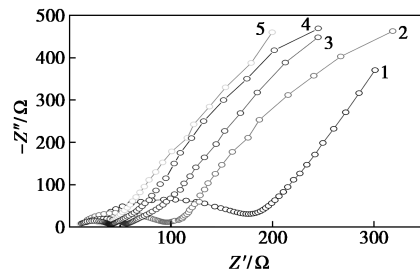
(d) 循环性能及库伦效率

1—25℃; 2—10℃; 3—5℃; 4—20℃; 5—35℃

图 4 NiO/Ni 的电化学性能测试结果

甚至出现上升趋势,最终可逆容量为 788 mA·h/g。此外,库伦效率由 80% 提升到 98% 以上,表现出良好的循环性能。这是由于 NiO/Ni 结构纳米化起到抑制体积膨胀的作用,同时 Ni 单质的引入也增加电极材料的导电性。

不同冷冻温度条件下制得的 NiO/Ni 纳米复合材料的交流阻抗(EIS)图谱如图 5 所示。Nyquist 图形是由高频区的半圆图形和低频区的斜线组成,分别对应电荷转移阻抗和离子扩散阻抗^[19]。由图 5 中可以看出,各个条件下的电极材料都出现了相似的电荷转移阻抗半圆,随着冷冻温度下降,半圆直径先减小后增大,其中-20℃ 条件下制得的材料电荷转移阻抗最小。晶粒细化,材料比表面积增加,提高电解液的浸润性,同时单质 Ni 的引入也增强材料的导电性,减小电化学极化,提高电化学反应动力学^[16]。



1—25℃; 2—10℃; 3—5℃; 4—20℃; 5—35℃

图 5 25, 10, -5, -20, -35℃ 冷冻温度制得的 NiO/Ni 的交流阻抗图谱

3 结论

(1) 采用新型煅烧法成功制备了分级多孔结构 NiO/Ni 纳米复合材料。该方法可以显著降低后续的热处理温度,从而大幅降低纳米材料制备的能耗,为纳米材料的制备提供了新思路。

(2) 随着冷冻温度的下降,材料的晶粒尺寸先减小后增大,比表面积先增大后减小。结构纳米化可以提高比表面积、减小极化、增大电容量,从而提高锂离子电池的电化学性能。

(3) 当设置冷冻温度为 -20°C 时,所制得的 NiO/Ni 纳米复合材料表现出优异的电化学性能, 0.1C 放电比容量为 $983\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,首次库伦效率高达 86% 。

参考文献

- [1] Jadhav H S, Rai A K, Lee J Y, *et al.* Enhanced electrochemical performance of flower-like Co_3O_4 as an anode material for high performance lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 270-277.
- [2] Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5364-5457.
- [3] Liang C, Gao M, Pan H, *et al.* Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 575: 246-256.
- [4] Hao S, Zhang B, Ball S, *et al.* Porous and hollow NiO microspheres for high capacity and long-life anode materials of Li-ion batteries [J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 160-165.
- [5] Zhang J J, Yu A S. Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries [J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(9): 823-838.
- [6] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 13-24.
- [7] Khalaji A D, Soleymanifard M, Jarosova M, *et al.* Synthesis, charac-

terization, and antibacterial activity of copper(II) oxide nanoparticles prepared by thermal decomposition [J]. *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*, 2020, 14(5): 961-964.

- [8] Wang C Z, Zhao Y J, Su D Z, *et al.* Synthesis of NiO nanooctahedron aggregates as high-performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231(20): 272-278.
- [9] Sun W P, Rui X H, Zhu J X, *et al.* Ultrathin nickel oxide nanosheets for enhanced sodium and lithium storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274(15): 755-761.
- [10] Zhang L P, Mu J C, Wang Z, *et al.* One-pot synthesis of NiO/C composite nanoparticles as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 671(25): 60-65.
- [11] Liu X G, OR S W, Jin C G, *et al.* NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries [J]. *Carbon*, 2013, 60: 215-220.
- [12] 南变娣, 靳长清, 张弛, 等. 氧化镍基锂离子电池负极材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 26(5): 20-23, 29.
- [13] Sun X L, Si W P, Liu X H, *et al.* Multifunctional Ni/NiO hybrid nanomembranes as anode materials for high rate Li-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 168-175.
- [14] Tang J, Ni S B, Chen Q C, *et al.* The electrochemical performance of NiO nanowalls/Ni anode in half-cell and full-cell sodium ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2017, 195(15): 127-130.
- [15] Elizabeth I, Nair A K, Sing B P, *et al.* Multifunctional Ni-NiO-CNT composite as high performing free standing anode for Li ion batteries and advanced electro catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230(10): 98-105.
- [16] Wen Wei, Wu Jiming, Cao Minhua. NiO/Ni powders with effective architectures as anode materials in Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1: 3881-3885.
- [17] 郑素枚, 张腾, 张小青. 冷冻煅烧法制备 NiO/Ni 复合材料及电容性能研究 [J]. *电子元件与材料*, 2020, 39(4): 34-38.
- [18] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* ChemInform abstract: Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407: 496-499.
- [19] Li X J, Fan L L, Li X F, *et al.* Enhanced anode performance of flower-like NiO/RGO nanocomposites for lithium ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 217(15): 547-552. ■

(上接第 190 页)

- [4] Zhao N, Ma Z, Song H, *et al.* Polyaniline/reduced graphene oxide-modified carbon fiber brush anode for high-performance microbial fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(37): 17867-17872.
- [5] Xie Y, Ma Z, Song H, *et al.* Improving the performance of microbial fuel cells by reducing the inherent resistivity of carbon fiber brush anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 348(30): 193-200.
- [6] Zhao N, Ma Z, Song H, *et al.* Enhancement of bioelectricity generation by synergistic modification of vertical carbon nanotubes/polypyrrole for the carbon fibers anode in microbial fuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 69-74.
- [7] Li X, Hu M, Zeng L, *et al.* Co-modified MoO_2 nanoparticles highly

dispersed on N-doped carbon nanorods as anode electrocatalyst of microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 145: 111727.

- [8] De Faria D L A, Venâncio Silva S, De Oliveira M T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28(11): 873-878.
- [9] Chen F, Shi G, Fu M, *et al.* Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132(2): 125-132.
- [10] Wang X, Cheng S, Feng Y, *et al.* Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells [J]. *Environmental science & Technology*, 2009, 43(17): 6870-6874. ■