

氧化镍柔性自支撑电极材料的电化学性能

刘骥飞¹, 戴剑锋¹, 朱晓军², 孙向阳²

(1. 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 制备具有优异界面结构和电子/离子传质能力的柔性电极材料是解决高性能电化学活性物质由体积膨胀引起材料粉化和从集流体剥落难题的关键。一种独特的工艺实现了高性能过渡金属氧化物(氧化镍)内嵌碳纤维柔性织物的电极的一步制备, 所制备的活性物质免于使用导电剂、粘结剂和集流体而直接用于锂离子电池负极材料的组装。得益于氧化镍超高的理论比容量, 活性碳纤维基体材料低维特性和良好的内应力分散率, 制备的复合织物电极展现出良好的电化学性能, 一维氧化镍/碳纳米纤维(NiO-CNF)复合柔性电极较纯氧化镍(NiO NF)纤维电极材料具有更卓越的循环耐久性和倍率性能, NiO-CNF 和 NiO NF 在 0.5 C 倍率下循环 200 次分别具有 418 和 242 mAh·g⁻¹的可逆容量, 良好的电化学性能归因于复合柔性电极的交联结构提供的优异扩散动力学和应力缓冲。

关键词: 静电纺丝; 柔性电极; 材料粉化; NiO; 锂离子电池

中图分类号: TM912.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3366-06

锂离子电池(LIB)作为平衡、储存和分配可再生能源的主要技术之一, 自发明以来就备受电化学储能研究者的关注。LIB 已成功用于便携式电子小型储能器件并展现出优异的能量密度和循环周期, 然而对于更快更高能量的电动汽车、无人机、智能电网等高效能领域的日益增长的需求还受制于高性能 LIB 安全性、耐久性和高能量密度的壁垒^[1-3]。目前商业化石墨负极材料(理论容量 372 mAh·g⁻¹)已被 Lim 等^[4]开发到 360 mAh·g⁻¹, 石墨相比于转化反应储锂的负极材料(Co₃O₄/890 mAh·g⁻¹、CoFe₂O₄/914 mAh·g⁻¹)和以合金化反应储锂的负极材料(Li_{4.4}Si/4200 mAh·g⁻¹), 其过低的比容量已无法支撑高性能储能领域的发展^[5-7]。

自 Poizor^[8]报道过渡金属氧化物(TMO)能够作为 LIB 负极材料以来, TMO 电极材料的高比容量特性使其成为理想的 LIB 候选负极材料。但传统电极制备所必需的导电剂、高聚物粘结剂混合涂敷集流体压片法在充放循环时导电性差、体积膨胀易造成电极材料与集流体分离, 脱落的电极甚至会渗透分离, 导致短路和热流失, 会不可避免地影响电池循环耐久性和安全性, 这成为其商用的最大障碍^[9]。研究发现, 将电活性材料制备成柔性微米界面架构能为 LIB 性能带来前所未有的提升^[10,11]。Jiang 等^[12]制备的新型无粘

剂 NiO/Ni₃S₂-CNF 异质结构电极材料, 以 500 mA·g⁻¹ 电流密度循环 200 次容量保持为 519.2 mAh·g⁻¹。Gao 等^[13]将 V₂O₃ 纳米颗粒嵌入电纺碳纳米纤维, 直接用于锂离子电池的自支撑电极, 改善了 V₂O₃ 的表面活性位点, 该柔性复合电极以 5000 mA·g⁻¹ 循环 5000 次仍具有良好的可逆性。因此, 拥有优化纳米通道和互联孔隙结构的自支撑柔性纳米纤维电极材料因在限域空间内具有独特的离子输运特性, 是一种实现高质量电荷传输, 提升电极体积能量密度, 提供良好循环稳定性和倍率特性的绝佳途径^[14]。

1 实验

1.1 试剂与设备

原料: 硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O(AR)](分析纯), 上海中秦化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮[PVP, M_w=1300000(AR)](分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N-N 二甲基甲酰胺[DMF(AR)](分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇[C₂H₅OH(AR)], 天津市百世化工有限公司。设备: 电子天平(FA1004N, 上海精密科学仪器有限公司); 高压直流电源(DW-P303-1ACFO, 东文高压电源(天津)股份有限公司); 真空管式高温烧结炉(OTF-1300X,

收稿日期: 2018-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(11664023)

作者简介: 刘骥飞, 男, 1990 年生, 博士, 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973780, E-mail: liujifei0302@126.com

合肥科晶材料技术有限公司); 磁力搅拌器 (85-2, 上海梅香仪器有限公司)。

1.2 样品制备

称取 1.6 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解到 3 mL DMF 中, 室温下磁力搅拌 0.5 h 得到金属盐溶液, 与 6 mL 质量分数为 7% 的 PVP 无水乙醇溶液混合搅拌 5 h, 得到具有一定黏稠度的均匀前驱体纺丝溶液。将所得到的前驱体溶液转移至针头直径 0.51 mm 的标准注射器中, 以铝箔为接收装置, 施加 17 kV 电压进行纺丝, 针尖泰勒锥至收集板距离为 30 cm, 将收集板得到的前驱体凝胶丝放置于管式炉中, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率分别在空气和氩气气氛中升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 得到纯 NiO 纤维 (NiO NF) 和 NiO 碳纳米复合纤维 (NiO-CNF), 样品制备示意图如图 1 所示。

1.3 电极材料制备

将活性物质 (NiO)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙炔黑 (质量比 8:1:1) 溶解在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中制成均匀胶状物均匀涂抹在铜箔上, 放置于真空干燥箱中以 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 12 h 裁片; 另外将煅烧后所得的 NiO-CNF 免于使用 PVDF、乙炔黑、集流体材料直接裁片得到柔性复合电极材料作为对比样品。两种电极材料均以金属锂片为对电极, 隔膜采用 Celgard2300, 电解液是 1.0 mol/L LiPF_6 溶解在碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯溶液 [(EC):(DMC)=1:1], 电池组装在充满氩气的手套箱中进行。

1.4 样品表征

采用日本 JSM-6700F 扫描电子显微镜对样品形貌进行分析。采用德国 Bruker D8 X 射线衍射仪 (XRD) 对热处理样品进行结构分析, 测试条件: 辐射源 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154056\text{ nm}$), 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 扫描

范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。室温下用电池测试仪 (CT-2001A 武汉市蓝电电子股份有限公司) 测试倍率和循环性能, 用电化学工作站 (CS310 武汉科斯特仪器股份有限公司) 测试线性循环伏安 (CV) 曲线和交流阻抗。

2 结果与分析

2.1 样品结构与形貌分析

图 2a 是 NiO-NF 和 NiO-CNF 的 XRD 图谱。由图 2a 可以看出, NiO-NF 和 NiO-CNF 均在 $2\theta=37.2^\circ$ 、 43.3° 、 62.9° 、 75.4° 和 79.4° 处出现了明显尖锐的特征峰, 说明材料的结晶度较好。其峰位和相对强度与 NiO 标准卡片相一致, 对应晶面分别为 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222)。特别的是在 NiO-CNF 样品的 2θ 衍射角 $\sim 26^\circ$ 处有一个较宽化的衍射峰出现, 对应为高聚物高温分解碳化后形成的无定型碳, 说明已成功将 NiO 复合至无定型碳中^[15,16]。为探索 NiO-CNF 的形成机理, 测试了其 TG-DTA 曲线如图 2b 所示。TG 曲线在 $0\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 存在约 8.9% 的失重, 主要来自残留水分及乙醇的蒸发, 第 2 次失重在 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 主要是由于高聚物 PVP 的热分解作用, 这与 DTA 曲线在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的放热峰相对应。第 3 阶段在 $350\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$, 约 30% 的失重来自于 NiO 晶体的形成, 与之相对应的是 DTA 曲线出现在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的放热峰。

样品扫描电镜照片如图 3。图 3a 为 Ni/PVP 前驱体纳米纤维。从图中看出, 未经退火处理的前驱体表面光滑均匀且连续, 纤维直径在 $500\sim 700\text{ nm}$ 。图 3b 和 3c 为不同放大倍数下退火处理后的 NiO 复合碳纳米纤维照片。纤维直径减小至 $200\sim 300\text{ nm}$, 这是因为高温下高聚物的裂解反应导致^[17]。细小的白色 NiO 纳米颗粒均匀分布于连续的碳纳米纤维中。图 3d 为退火

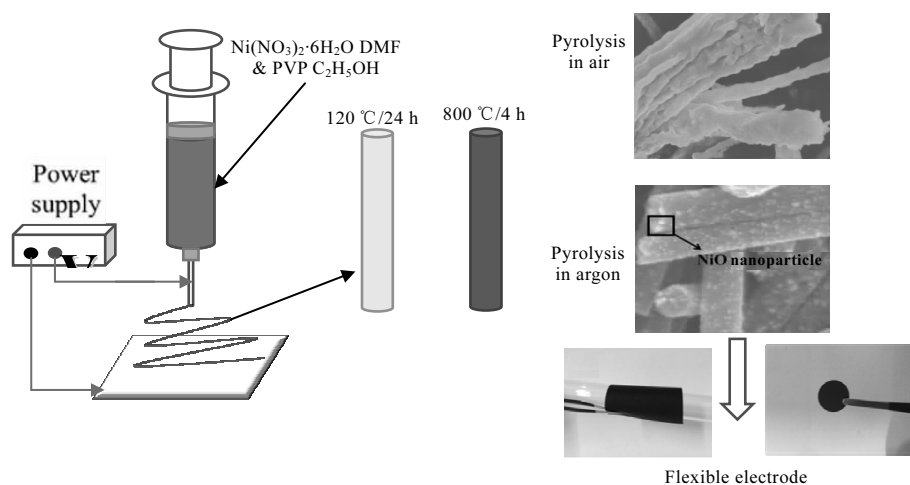


图 1 NiO-NF 和 NiO-CNF 静电纺丝制备复合柔性电极示意图

Fig.1 Conceptual graphs of the synthetic route for NiO-CNF and NiO-NF flexible electrode

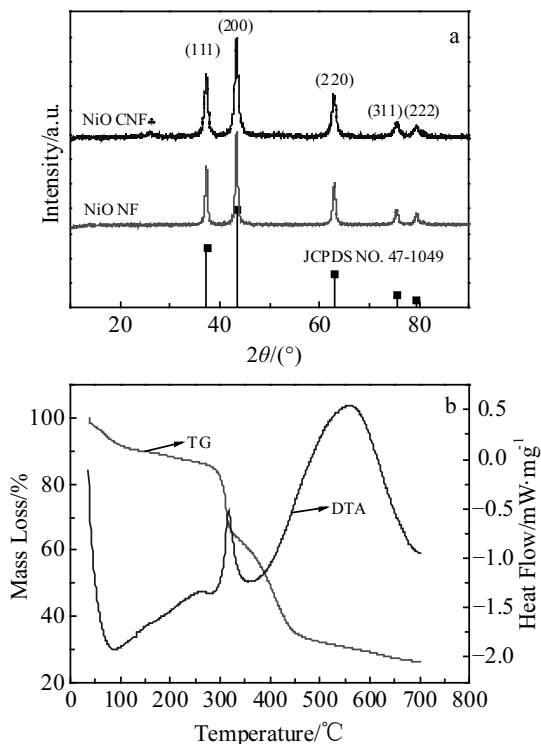


图 2 NiO-NF 和 NiO-CNF 的 XRD 图谱; NiO-CNF 的 TG-DTA 曲线

Fig.2 XRD patterns of the synthesized NiO-NF and NiO-CNF (a); TG-DTA curves of NiO-CNF mats (b)

处理后的纯 NiO 纳米纤维, 纤维直径在 200~300 nm, 其表面粗糙且连续性较差。而 NiO-CNF 连续性好的原因在于碳纳米纤维良好的柔韧性提供的自支撑结构, 该结构不仅为电子输运提供了良好的通道, 而且实现了柔性电极材料中的活性物质与导电剂一步法合成, 与传统添加导电剂、粘结剂混合涂覆于集流体的电极材料相比具有更优良的界面结合能。

2.2 样品电化学性能分析

图 4a 是 0~3 V 电压区间内以 0.5 mV/s 扫描速率对 NiO-CNF 进行的第 1 到第 3 次循环伏安测试曲线图。首次扫描观察到位于 0.34 V 的位置出现一个明显的不可逆还原峰, 这是由两部分反应引起的^[18]: (1) NiO 还原反应生成的 Li_2O 和 Ni ($4\text{NiO}+4\text{Li}^++4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}+4\text{Ni}$); (2) 有机溶剂 EC、DMC 和 LiPF_6 发生在 NiO 电极材料表面的还原反应生成的固体电解质界面 (SEI) 膜。位于 2.3 V 出现显著的氧化峰对应 Ni 向 NiO 的转换反应。在随后的第 2, 3 周期扫描曲线中, 还原峰和氧化峰的峰位分别偏移至 0.8 和 2.2 V, 并保持峰位的不变, 表明电极材料具有良好的可逆性。NiO-CNF 电极材料以 0.1 C 充/放电曲线如图 4b 所示。初始放电从 0.75 V 开始有一个很长的放电平台, 对应于 NiO 电极材料发生的还原反应和 SEI 膜形成^[19]。在长放电平台之后放电电压逐渐降低至 0.01 V 以下, 最终达到 1072 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。而在充电时, 从 2.1 V

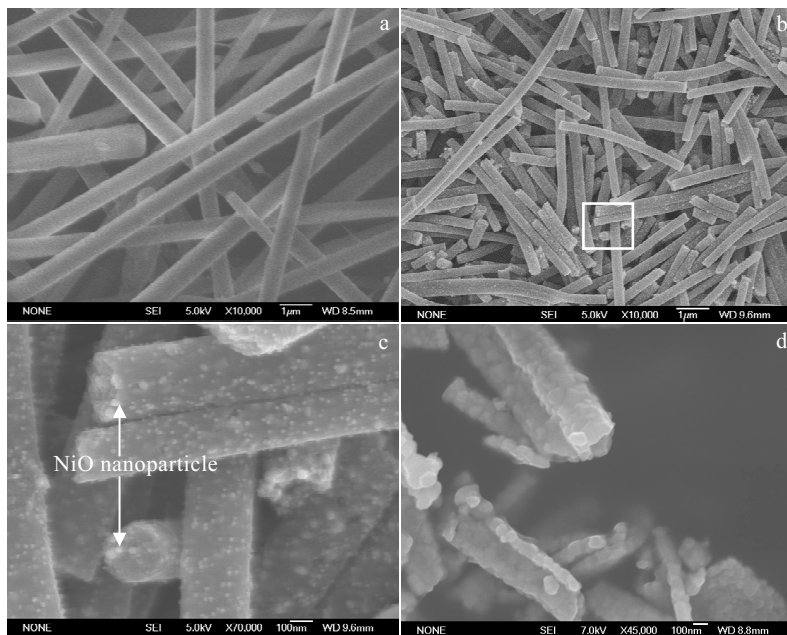


图 3 Ni/PVP 前驱丝、不同放大倍数经退火处理后 NiO-CNF 及纯 NiO 纳米纤维 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the as-synthesized Ni/PVP composite NF (a), the synthesized NiO-CNF with different magnification (b, c), and the synthesized NiO-NF (d)

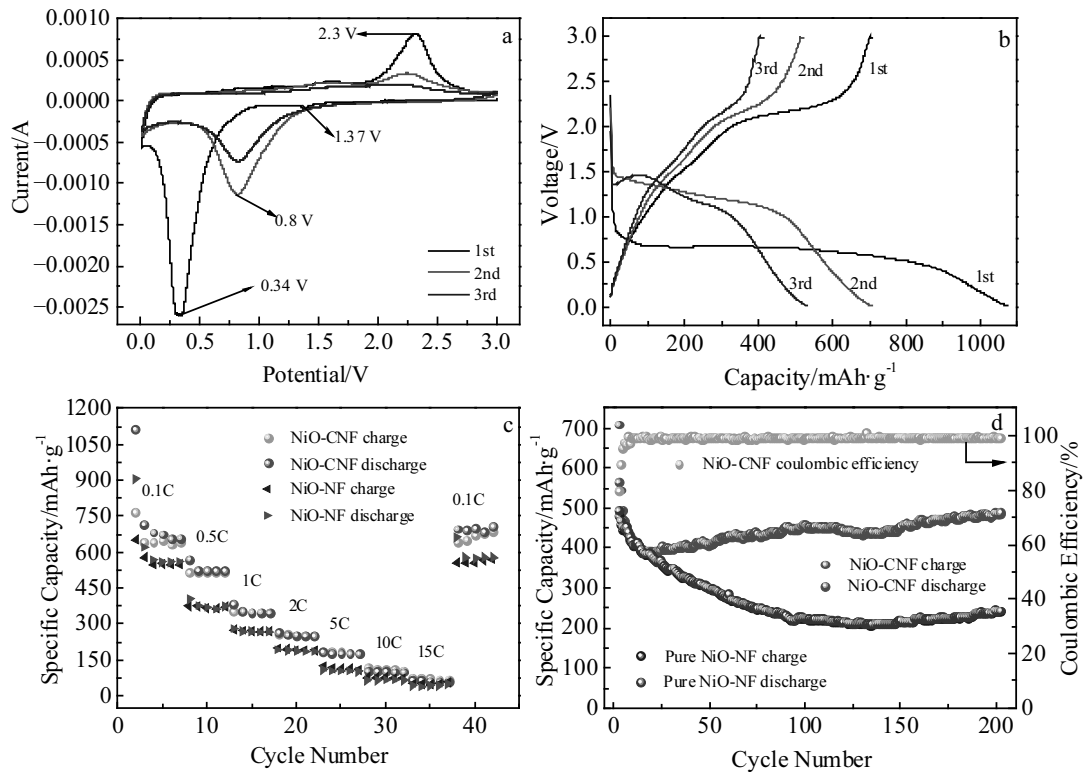


图 4 NiO-CNF 电极材料的循环伏安曲线和充放电平台曲线; NiO-CNF 和纯 NiO 的倍率性能和循环充放电性能

Fig.4 CV curves of NiO-CNF (a); charge/discharge curves of 1st, 2nd and 3rd cycling (b); rate performance of NiO-NF and NiO-CNF (c); cycling performance of NiO-NF and NiO-CNF (d)

开始出现明显的电压平台。主要是因为 Li_2O 的分解和金属 Ni 颗粒的氧化反应, 比容量降低至 $702 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次循环效率为 66%。这主要因为首次循环时 SEI 膜形成及一些不可逆的反应造成的容量衰减, 这与循环伏安曲线的结果相对应。第 2, 3 次的充电曲线趋于一致, 表明该材料具有良好的可逆性。

图 4c 对比了 NiO-CNF 和纯 NiO 在不同倍率的充放电性能。纯 NiO 电极材料在 0.1、0.5、1、2、5、10、15 和 0.1 C 放电比容量分别为 635、403、297、207、105、70、53 和 $665 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而柔性自支撑结构的 NiO-CNF 电极材料在相同倍率下放电比容量分别为 716、525、384、264、182、104、63 和 $707 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然高倍率下比容量衰减严重, 但经过高倍率循环后又恢复至低倍率循环时, 材料的比容量几乎不会衰减, 说明一维结构的活性材料在经过高倍率充放电后结构不会发生较强的晶格变化, 进一步证明材料具有良好的循环可逆性。图 4d 是 NiO 和 NiO-CNF 以 0.5 C 倍率进行的 200 周期充放电循环曲线。两种材料在前 25 循环周期内均发生一定的容量衰减现象, 但 NiO-CNF 材料在 25~200 次的循环过程中, 可逆容量最终为 418

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 整个循环周期可逆容量甚至呈现出微弱的上升趋势。此外, NiO 纳米颗粒内嵌于碳纳米纤维的柔性复合电极材料经过初始的 25 周期循环后, 库伦效率由 80% 提升到 98% 以上, 该电极材料经前几周期的电解液浸润和活化作用后表现出良好的可逆性。这可能是源于碳纳米纤维对 NiO 颗粒起到抑制体积效应的同时保持 NiO 纳米颗粒的均匀分布以及对电子离子提供的定向运输通道引起的^[20,21]。纯 NiO 在 100 次循环后可逆容量才保持稳定, 且可逆容量在 200 次循环后仅剩 $242 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为 48.8%, 长期循环过程中电极材料出现一定的体积膨胀, 以及电极材料从集流体的脱落都是导致其可逆容量严重衰减的原因。

为进一步测评两种电极材料的电化学动力学性能, 测试了其 Nyquist 交流阻抗图谱。图 5a 是一个简单等效电路图模拟出的 Nyquist 交流阻抗 (EIS) 图谱。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^[21]。图 5a 显示, NiO-CNF 和纯 NiO 电极材料都出现了相似的电荷转移阻抗半圆, 但 NiO-CNF 的电荷转移阻抗明显更小, 高导电性的无定型碳纳米纤维不仅为电子/离子迁移提供便捷的

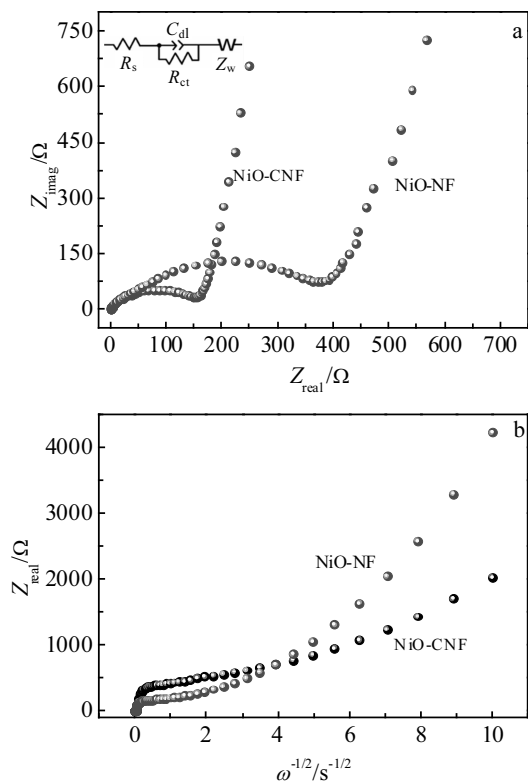


图 5 NiO-CNF 和纯 NiO 的 Nyquist 曲线图; Nyquist 曲线图的实部与角频率关系图 (R_s 代表界面接触阻抗, R_{ct} 代表电荷转移阻抗, C_{dl} 代表双层电容, Z_w 代表 Warburg 阻抗)
 Fig.5 Nyquist plots of NiO-CNF and NiO-NF electrodes at full discharge state (a), the real parts of the complex impedance versus angular frequency of Nyquist plots (b) (R_s represents the contact resistance, R_{ct} represents the charge transfer resistance, C_{dl} is the capacitance related to the double layer, and Z_w represents the Warburg impedance)

导电通道, 而且交织的互联结构能够改善电解液对负极的浸润性^[23]。图 5b 是 Z_{real} 与 Nyquist 图低频曲线角频率的关系。拟合曲线的斜率越大, 表明离子扩散性能越差^[24], 也就是说 NiO-CNF 的离子扩散动力学要优于纯 NiO 纤维。这是因为连续的一维结构为离子传输提供了便捷通道。这在两种材料的形貌检测中能够明显看出 NiO-CNF 的连续性优于纯 NiO 纤维的。

3 结 论

1) 利用简单易行的静电纺丝结合控制热解方法可以直接制备出 NiO 复合碳纳米纤维 (NiO-CNF) 自支撑柔性电极材料, 与采用 NiO 纳米纤维和粘结剂、导电剂混合涂覆集流体的传统电极材料对比, 表现出良好的电化学性能。

2) NiO-CNF 直接作为锂离子负极材料显示出优异的循环特性, 尽管循环初期从 $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减至 $418 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但随后的 175 周期的充放电循环中容量几乎保持不变, 甚至出现轻微的提升。

3) 一维柔性自支撑电极较普通涂覆一维电极材料更具有优异的离子/电子输运特性。

参考文献 References

[1] Yi T F, Mei J, Zhu Y R. *J Power Sources*[J], 2016, 316: 85
 [2] Zhang Longhai(张龙海), Hou Linrui(侯林瑞), Lian Lin(连林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1910
 [3] Yi T F, Yang S Y, Xie Y. *J Mater Chem A*[J], 2015, 3(11): 5750
 [4] Lim S, Kim J H, Yamada Y et al. *J Power Sources*[J], 2017, 355: 164
 [5] Xin D Q, Dai J F, Liu J F et al. *Mater Lett* [J], 2017, 209: 388
 [6] Lian Lin(连林), Li Jiaoyang(李骄阳), Zhang Longhai(张龙海) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2332
 [7] Zhao Jishi(赵吉诗), He Xiangming(何向明), Wan Chunrong(万春荣) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8):1490
 [8] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S et al. *Nature*[J], 2000, 407: 496
 [9] Zu L H, Su Q M, Zhu F et al. *Adv Mater*[J], 2017, 29(34): 1701494
 [10] Li X X, Fu J J, Pan Z G et al. *J Power Sources*[J], 2016, 331: 58
 [11] Liu J F, Dai J F, Wang Q et al. *Cryst Res Technol*[J], 2018, 53(2): 1700112
 [12] Jiang J L, Ma C, Yang Y B et al. *Appl Surf Sci*[J], 2018, 441: 232
 [13] Gao S, Zhang D, Zhu K et al. *J Alloy Compd*[J], 2017, 702: 13
 [14] Zhu Y, Zhan K, Hou X. *Acs Nano*[J], 2018, 12(2): 908
 [15] Fu B, Zhou X, Wang Y P. *Mater Lett*[J], 2016, 170: 21
 [16] Zhang L P, Mu J C, Wang Z et al. *J Alloy Compd*[J], 2016, 671: 60
 [17] Chen J X, Mu X X, Du M J et al. *Inorg Chem Commun*[J], 2017, 84: 241
 [18] Zheng Q Y, Liu Y Y, Guo H T et al. *Mater Res Bull*[J], 2018, 98: 155
 [19] Lv C X, Yang X F, Umar A et al. *J Mater Chem A*[J], 2015, 3: 22708
 [20] Qiu Y J, Geng Y H, Yu J et al. *J Mater Sci*[J], 2014, 49(2):

- 504 *al. Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2016, 32(8): 1999
- [21] Qiao L, Li X W, Sun X L *et al. J Mater Sci*[J], 2017, 52(12): 6969
- [22] Luo Wen(罗雯), Huang Lei(黄磊), Guan Doudou(关豆豆) *et al. J Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2017, 32(7): 705
- [23] Bai Xuejun(白雪君), Liu Chan(刘婵), Hou Min(侯敏) *et al. J Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2017, 32(7): 705
- [24] Li Y, Kong L B, Liu M C *et al. Ceram Int*[J], 2017, 43: 1166

Electrochemical Performance of Flexible and Free-standing NiO Carbon Composite Nanofiber as Negative Electrodes

Liu Jifei¹, Dai Jianfeng¹, Zhu Xiaojun², Sun Xiangyang²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

(2. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The key to solving pulverization and stripping from collector caused by volume expansion of high performance electrode lies in the preparation of flexible electrode, which has excellent interface structure and electron/ion mass transfer capacity. A unique process has been used to prepare high-performance transition metal oxide (nickel oxide) coupled carbon fiber mat flexible electrode, which can be directly applied for lithium-ion battery assembly. Due to the high theoretical specific capacitance of nickel oxide, unique low dimensional characteristics and large draw ratios for internal stress dispersion of carbon fiber mat, NiO carbon nanofiber (NiO-CNF) delivers excellent cyclic characteristic and better rate electrochemical performance, which is simultaneously much higher than NiO nanofiber (NiO NF) without carbon. NiO-CNF and NiO NF have reversible capacities of 418 mAh·g⁻¹ and 242 mAh·g⁻¹ after 200 cycles at 0.5C, respectively. These electrochemical properties can be attributed to diffusion kinetics and external stress buffering provided by the cross-linked structures.

Key words: electrospinning; flexible electrode; pulverization; NiO; lithium-ion battery

Corresponding author: Dai Jianfeng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973780, E-mail: daijf@lut.cn