

文章编号:2095-0411(2015)03-0018-06

负极材料 NiO/rGO/PPy 的制备及储锂性能

任玉荣,王佳伟,丁建宁

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以水热法制备 NiO/还原氧化石墨烯(NiO/rGO)前驱体,在 Ar 气氛下,300℃烧结成 NiO 纳米线/rGO 二元复合物,然后以此二元复合物为模板,通过化学氧化法聚合吡咯(Py)单体,制备出 NiO 纳米线/还原氧化石墨烯/聚吡咯(NiO/rGO/PPy,简称 PNG)三元复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、红外光谱(FT-IR)、拉曼光谱(Raman)以及 X 射线光电子能谱(XPS)对其进行表征。结果表明,NiO 纳米线的平均直径为 5~10nm,平均长度为 100~200nm,均匀的分布在还原氧化石墨烯表面,聚吡咯在还原氧化石墨烯表面也具有较高分散性,与 NiO 和 rGO 形成部分三明治结构。利用恒流充放电对 PNG 复合物进行电化学性能研究,展现出良好的电化学性能。当倍率为 0.2C 时,首次放电比容量达到 1 080.6mA·h/g,首次可逆比容量达到 830mA·h/g,40 次循环后容量 499.6mA·h/g。

关键词:锂离子电池;负极材料;NiO 纳米线;还原氧化石墨烯;电化学性能

中图分类号:TB 332

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.03.004

The Synthesis and Lithium Storage Performance of NiO/rGO/PPy Anode Materials

REN Yurong, WANG Jiawei, DING Jianning

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Precursors of NiO / reducedgrapheneoxide (NiO / rGO) were synthesized with traditional hydrothermal method, then sintering NiO nanowire / rGO binary complex in the Ar atmosphere, at 300℃. Further, NiO nanowire/reduced graphene oxide/polypyrrole (NiO/rGO/PPy, referred to as PNG) ternary composites were prepared by chemical oxidation polymerization pyrrole (Py) monomer with a template of this above binary complex. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy (Raman) characterization and X-ray photoelectron spectrum (XPS) were used. The results show that average diameter 5—10nm of NiO nanowires, the average length of 100—200 nm, was evenly distributed in the surface of the reducedgrapheneoxide, and polypyrrolein the surface of the reduced graphene oxidizedelivered a high dispersibilityas well, which formed a sandwich structure. The electrochemical properties of the PNG complexes were studied by the constant current charging and discharging. At 0.2C rate, the first discharge capacity reached 1 080.6mA·h/g, andthe first reversible capacity reached 830mA·h/g. After 40 cycles, the discharge capacity contained 499.6 mA·h/g. This

收稿日期:2015-01-08。

基金项目:国家自然科学基金(51374175);江苏省产学研创新基金(BY2014037-31);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2014CL15);新能源电力系统国家重点实验室开放课题(LAPS15001)。

作者简介:任玉荣(1973—),女,满族,江苏常州人,博士,副教授,主要从事新型储能材料研究。通讯联系人:丁建宁(1966—),E-mail:dingjn@cczu.edu.cn

method significantly improved electrochemical properties of pure NiO material.

Key words: Lithium-ion batteries; anode; NiO nanowires; reduced grapheneoxide; electrochemical performance

近年来,有机-无机杂化材料备受关注,这是一种可以融合两者自身优点的新式材料^[1],它们在电池、电子化学器件、超级电容器及微波吸收材料等领域有着广泛的应用。有机高分子具有良好的机械灵活力、可塑性及柔韧性。在这些聚合物中,导电聚合物,比如聚吡咯(PPy),由于其较高的电子导电率和良好的环境稳定性,还有廉价的制备成本,使其在众多导电聚合物中有可观的潜在价值^[2-3]。人们已经报道了一些 PPy-无机复合物,像 PPy/Fe₃O₄^[4], PPy/ZnS^[5], PPy/NiO^[6], PPy/MnO₂^[7]等在作为锂离子电池负极材料时,都表现出了不错的电化学性能。

石墨烯是一种具有二维蜂窝纳米结构的新型碳材料。由于其具有大的比表面积、优越的机械稳定性、极好的热稳定性和化学稳定性^[8],近些年已经被用于导电添加剂来制作复合型导电材料。

在众多无机纳米材料中,氧化镍(NiO)在电化学电容器、催化剂和电池^[9-10]方面的诸多应用吸引了许多学者的目光。因此,许多研究人员正积极努力的开发各种各样的方法来合成高性能纳米结构材料^[11-12]。

本文结合 PPy、NiO 和 rGO 的特性,先制备得到 NiO 纳米线/rGO,再将其作为模板,通过化学氧化 Py 单体得到 PPy,包覆在 rGO 和 NiO 纳米线表面,得到 NiO/rGO/PPy 三元复合材料。利用 X 射线衍射、透射电镜、红外光谱、拉曼光谱和恒电流充放电测试对其进行表征和性能测试,并讨论了复合物与纯 NiO 之间性能差异的原因。

1 试 验

1.1 样品制备

Hummers 法^[13]合成氧化石墨(GO):将 1.5g NaNO₃粉末于搅拌条件下加入到 69mL 浓硫酸中,置于冰水浴中,待其溶解后再往里加入 3g 天然石墨。随后将 9g KMnO₄缓慢加入到上述混合物中,搅拌 10min 后去掉冰水浴,使用水浴保持温度在 35℃左右,保温 2h。2h 后,在此温度下缓慢加入 137mL 去离子水,体系猛烈,冒泡并升温到 98℃,保温 15min。用温水进一步稀释至 420mL,然后再往

里加入 10mL H₂O₂(30%),大量气泡产生,体系变亮黄色。趁热过滤,用 440mL 体积比为 1:10 的稀盐酸溶液洗涤,再水洗 3 次。60℃下真空干燥 24h,得 GO。

40mg GO 分散于 20mL 水溶液(10mL 水和 10mL 乙二醇),搅拌 10min,然后超声 2h。在搅拌条件下滴加入 10mL 的硝酸镍水溶液(0.2 mol/L),均匀搅拌 3h。然后,10mL 的尿素水溶液(0.4 mol/L)滴加入上述混合物,均匀搅拌 1h。此混合溶液转入反应釜中,在鼓风烘箱中加热至 180℃ 保温 6h。得到的固体过滤收集并用去离子水和乙醇各清洗 3 次,在 80℃下干燥 5h。然后,收集到的固体在氩气下加热至 300℃(升温速率 5℃/min),保持 2h。完成以上步骤,就可以获得后续实验所需的 NiO/rGO(NOG)粉末。

将上述 NOG 粉末分散于 40mL 去离子水中,磁力搅拌 1h,超声 30min。加入 34mg 吡咯,即 35μL,磁力搅拌 1h。在冰水浴下,磁力搅拌中,滴加入 114mg 的 10mL 过硫酸铵(APS)水溶液,水浴反应 4h。过滤,水洗 3 次,自然干燥。所得样品就是实验最终产物——NiO/rGO/PPy。

1.2 结构表征

采用 X 射线衍射仪表征手段分析样品的物相结构,型号为 Bruker D8 advance,测试时采用铜靶激发射线(Cu K α , $\lambda = 0.154\text{ }18\text{nm}$),扫描速度为 10°/min,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ 。红外测试采用 NICOLET 560 傅立叶变换红外分光光度计测试。拉曼测试在拉曼光谱仪上进行,型号为 Renishaw RM-2 000,光源为 Ar 离子激光,激光波长 514nm,功率 5mW,光谱分辨率 1cm^{-1} 。

XPS 测试使用 250XI 型号的 X 射线光电子能谱仪,参考 C1s 峰(284.8eV)校准结合能,来降低样品的电荷效应。样品的形貌分析采用透射电镜(TEM),型号为 Hitachi H7650B,操作电压 120kV。

1.3 电化学性能测试

电化学性能测试通过在充满氩气气氛的手套箱(MBRAUN)里组装成 CR 2032 纽扣电池进行。工作电极由活性材料(PNG)、炭黑(Super P)和羧甲基

纤维素(CMC)按照质量比 80:10:10 混合,加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成电极浆料,再用刮刀法涂膜到铜箔上,60℃下鼓风干燥 24h,取出后扣片。再把电极片 105℃真空干燥 12h。

把工作电极作为正极,金属锂片作为负极,Celgard 2400 作为隔膜,1mol·L⁻¹ LiP_{F6} 作为电解液,组装成半电池进行电化学性能测试。恒电流充放电测试在 LAND CT2001A 电池测试系统上进行,测试电压范围为 0.001~3V (vs. Li⁺/Li),所有的测试都是在室温(25℃)下进行的。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

复合材料的成分和相结构信息可由 X 射线衍射光谱测定。如图 1 所示,复合物 PNG 在 36.8°,43.2°,62.3°,74.8° 和 78.6° 处出现明显的衍射峰,分别与立方相 NiO(JCPDS No. 47-1049)的(111),(200),(220),(311)和(222)晶面保持一致。立方相 NiO 占据空间群 Fm-3m,晶胞参数: $a=b=c=0.4177\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,晶体结构为 NaCl 型。此外,图像在 26°左右存在一个较宽的衍射峰,应归属于无定型 PPy^[16]。在样品的 XRD 图像中并没有找到明确说明还原氧化石墨烯存在的特征峰。

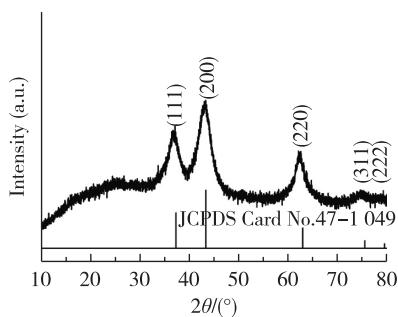


图 1 PNG 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of PNG

2.2 TEM 分析

NOG 和 PNG 的微观结构用 TEM 照片来观察。由图 2(a)可知,实验所制备的 NiO 样品的确具有线状结构,且 NiO 纳米线均匀地分散在还原氧化石墨烯表面。而由图 2(b)可知,还原氧化石墨烯片层仍然保持很好的层状结构。NiO 纳米线很均匀的平铺在还原氧化石墨烯片层表面,其直径集中在 5~10nm,其长度集中在 100~200nm。在超声波处

理之后,NiO 纳米线仍然平铺在还原氧化石墨烯表面,还原氧化石墨烯片层外没有发现单独的 NiO 纳米线,说明 NiO 纳米线是牢牢地粘在还原氧化石墨烯表面的。在还原氧化石墨烯面上还有很多连成块状的聚吡咯,把 NiO 夹在中间,形成 NiO 纳米线/还原氧化石墨烯/聚吡咯的部分三明治结构。

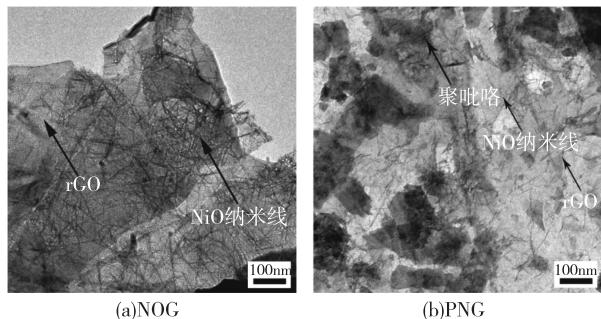


图 2 样品的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of the samples

2.3 Raman 分析

由图 3 可知,PNG 的拉曼光谱显示两个主要的峰,分别是 1 358 cm⁻¹(D 带峰)和 1 593 cm⁻¹(G 带峰^[14]),同时也存在 3 个微弱的峰,分别是 2 708 cm⁻¹(2D 带峰),2 924 cm⁻¹(D+G 带峰)和 3 160 cm⁻¹(2D' 带峰),这些都来自复合物 PNG 中的还原氧化石墨烯。可能由于聚吡咯在此复合物中所占比例较少,没有明显的聚吡咯峰出现。与原始 GO 相比,PNG 中的 D 带峰强度有所加强。NiO 纳米线,还原氧化石墨烯片层和聚吡咯间的相互作用诱发还原氧化石墨烯片层中碳原子有序程度的下降^[15]。G 带峰强度对应还原氧化石墨烯片层中的石墨部分,其强度减弱更进一步证明 PNG 复合物中的相互作用。在 ~496 cm⁻¹ 处的拉曼峰对应 NiO 的特征峰^[16]。

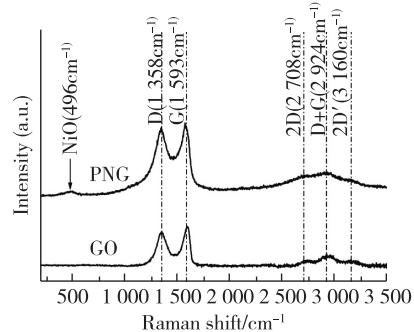


图 3 PNG 和 GO 的 Raman 图谱
Fig.3 Raman spectra of PNG and GO

2.4 FT-IR 分析

红外光谱给出 PNG 复合物中官能团的一些信息。由图 4 可知,对于 PNG 复合物,1 562cm⁻¹ 属于典型的 PPy 环振动,1 184cm⁻¹ 归属于吡咯环的 N-C 伸缩振动,965cm⁻¹ 和 789cm⁻¹ 证实了聚吡咯的存在。914cm⁻¹ 可能归属于 C-H 键的面外弯曲振动,这表明了吡咯的聚合。红外光谱还显示了一些残留氧化基团,像 O—H (3 423cm⁻¹) 和 C—O—C (1 040 cm⁻¹),这能在成核的时候充当活性位的角色。这两个振动在 PNG 和 GO 红外光谱中都能显现出来。1 625cm⁻¹ 的峰存在于 GO 光谱中应该归属于水分子的伸缩振动^[17]。1 728cm⁻¹ 峰的消失表明在 PNG 复合材料中 GO 已经完全还原成了 rGO。416cm⁻¹ 和 596cm⁻¹ 应归属于 NiO 框架的伸缩振动^[18]。

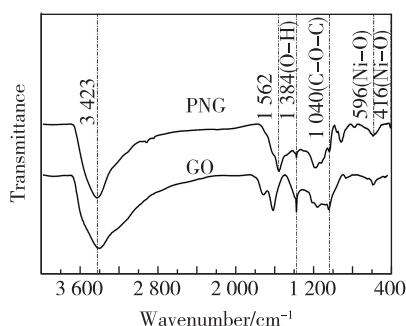


图 4 PNG 和 GO 的红外光谱图
Fig.4 FTIR spectra of PNG and GO

2.5 XPS 分析

通过 XPS 测试,对样品 PNG 所含元素进行了定性分析,从图 5(a)可知,样品 PNG 主要由 C、Ni、N、O 4 种元素构成。图 5(b)是样品 PNG 的 C1s 分峰图,它由在 284.5, 285.4 和 287.7 eV 位置上的 3 个峰组成,分别对应 C=C, C—O 和 C=O。

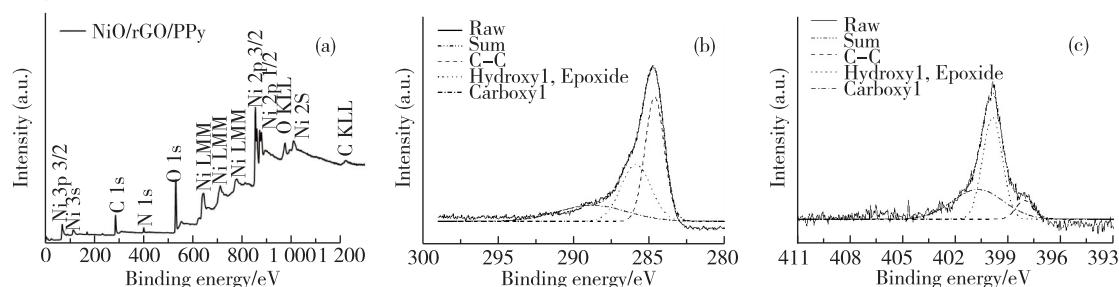


图 5 PNG 的 XPS 测试图
Fig.5 XPS spectrum of PNG

根据相关文献^[23]可知,在还原之前,氧化石墨里含氧官能团的峰强度是比较强的,而在还原之后,样品里的含氧官能团的峰强度会有明显的减弱。与文献^[23]里的 C1s 分峰图进行对比,样品 PNG 中的还原氧化石墨烯的还原程度还是基本让人满意的。而图 5(c)则表明,PPy 中 N 元素主要以 398.2 eV 处的—C=N—, 399.9 eV 处的—NH—以及 401.2 eV 处的—NH⁺—3 种形式存在。

根据表 1 里的原子百分数数据计算得知,样品 PNG 中 NiO 的质量分数约为 71.51%, PPy 的质量分数约为 14.03%, 而 rGO 的质量分数约为 14.46%。

表 1 各元素的原子百分数分布表

Table 1 Atomic percentage of each element

元素	C1s	O1s	Ni1s	N1s
百分含量/%	32.98	38.26	23.61	5.16

2.6 恒电流充放电测试

研究了三元复合物 PNG 作为锂离子电池负极材料的电化学特性。图 6 显示了 PNG 电极和 NiO 电极在不同电流密度下的充放电性能。电流密度从 0.2C(1C=700 mA·h/g) 到 0.5C, 1C, 2C, 5C, 然后回到 0.2C。开始在 0.2C 时,PNG 的平均比容量达到 922 mA·h/g(远大于 NiO 的理论容量);在 0.5C 时达到 737 mA·h/g;在 1C 时达到 673.7 mA·h/g;在 2C 时达到 525.6 mA·h/g;在 5C 时达到 177.5 mA·h/g;最终回到 0.2C 时达到 733.5 mA·h/g(相当于 NiO 理论容量的 1.02 倍)。然而,只是不加 GO 和不进行聚合反应,通过类似方法合成的纯 NiO 纳米材料^[19-20],在 0.2C 的首次循环时,平均比容量达到 823 mA·h/g;在 0.5C 时达到 612 mA·h/g;在 1C 时达到 484.3 mA·h/g;在 2C 时达到 360.1 mA·h/g;在 5C 时达到 175.3 mA·h/g;

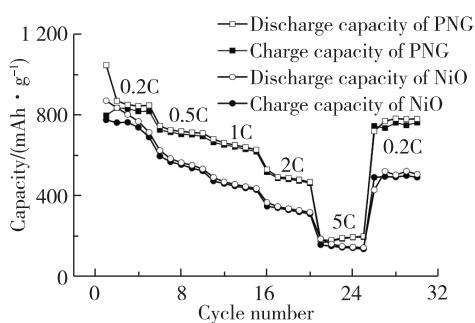


图 6 样品在不同电流密度下的充放电性能

Fig.6 The charge/discharge performances of the samples

最终回到 0.2C 时达到 $462.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。明显地, PNG 负极材料比纯的 NiO 负极材料展现出更高的比容量,聚吡咯、NiO 与 rGO 3 者之间的相互作用起到了关键作用^[21]。

图 7 展示的是 PNG 电极在 0.2C 的测试条件下的恒流充放电曲线。观察首次放电曲线,在 3~0.5V 的电压区间内,曲线存在着一段很明显的快速下降,这对应的是 PNG 电极在首次放电过程中固体电解质(SEI)膜的形成过程。而后,在 0.5V 的电压值处, PNG 电极存在一个平稳的放电平台,而充电平台则对应于 1.5V 左右。随着循环次数的不断增加,锂离子在电极材料中的嵌入/脱出电位大约分别稳定在 1.3V 和 0.8V,对应的可逆充放电反应式如下:

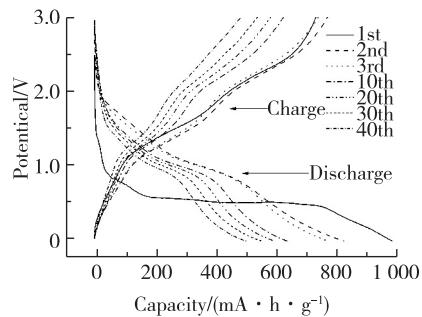
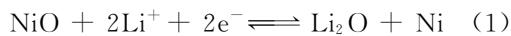


图 7 PNG 电极在 0.2C 时的恒流充放电曲线

Fig.7 Galvanostatic discharge/charge profiles of PNG electrode at a current rate of 0.2C

图 8 说明的是在电流密度为 0.2C 时 PNG 与纯 NiO 循环性能的比较。PNG 电极的首次放电比容量达到 $1080.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,首次充电比容量为 $830.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,首次充放电效率达到 76.9%。40 个循环后,PNG 电极的充电比容量变为 $484.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,是首次充电比容量的 58.3%。而纯 NiO 电

极在 40 个循环后充电比容量只有 $213.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,是 PNG 电极的 44.1%。明显地,与纯 NiO 电极相比,PNG 电极呈现出更好的循环稳定性^[22],这应该归功于还原氧化石墨烯材料在做为基底时的支撑作用。作为一种具有大比表面积的柔性材料,还原氧化石墨烯在与 NiO 复合之后,可以很好地避免单一 NiO 材料在做为电极材料时的体积变化率大、材料分解变质快等问题,有效地保证了复合材料的循环稳定性。而 PPy 层的加入则可以在还原氧化石墨烯表面残留的含氧基团与电解液之间充当起一个缓冲层的作用,避免两者过多接触反应,产生大量“死锂”,从而造成大量比容量不可逆的问题。

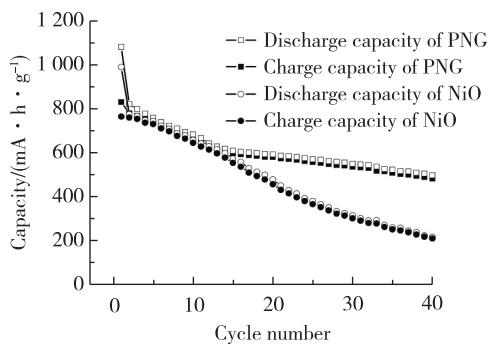


图 8 PNG 电极和 NiO 电极在 0.2C 时的循环性能

Fig.8 Cyclic performances of PNG electrode and NiO electrode at a current rate of 0.2C

3 结 论

以三步法成功制备了三元复合材料 NiO 纳米线/rGO/PPy。生成的 NiO 纳米线平均直径 5~10nm,平均长度 100~200nm,很均匀的分布在石墨烯表面,所制备的 PPy 保持了特殊的层状结构,附着在 rGO 表面,这种复合物的结构有利于电解质溶液中反应组分的快速嵌入和脱出,从而缓解了比容量的衰减。恒电流充放电测试结果表明,当电流密度为 0.2C 时,PNG 复合物的首次充放电比容量都远远超过理论容量。40 次循环后,复合物拥有 58.3% 的初始比容量保持率,稳定性远远好于纯 NiO 电极。

参 考 文 献:

- [1] ROMERO P G. Hybrid Organic-Inorganic Materials In Search of Synergic Activity[J]. Adv Mater, 2001, 13(3): 163-174.
- [2] KALAITZIDOU K, FUKUSHIMA H, DRZAL L T. Multifunc-

- tional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets [J]. Carbon, 2007, 45 (7): 1446-1452.
- [3] HAN Y Q, LU Y. Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites [J]. Compos Sci Technol, 2009, 69(7-8): 1231-1237.
- [4] 陈爱华, 王海侨, 赵彬, 等. Fe_3O_4 /聚吡咯复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 157-160.
- [5] ZHANG D, LUO L, LIAO Q, et al. Polypyrrole/ZnS core/shell coaxial nanowires prepared by anodic aluminum oxide template methods [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(5): 2360-2365.
- [6] SONAVANE A C, NAMDAR A I, DALAVI D S, et al. Simple and rapid synthesis of NiO/PPy thin films with improved electrochromic performance [J]. Electrochim Acta, 2010, 55 (3): 2344-174.
- [7] ZANG J F, LI X D. In situ synthesis of ultrafine β - MnO_2 /poly-pyrrolenanorod composites for high-performance supercapacitors [J]. J Mater Chem, 2011, 21: 10965-10969.
- [8] ZHANG K, ZHANG L L, ZHAO X S, et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes [J]. Chem Mater, 2010, 22(4): 1392-1401.
- [9] KUO T Y, CHEN S C, PENG W C, et al. Influences of process parameters on texture and microstructure of NiO films [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(15): 4940-4943.
- [10] PRASAD D H, JI H I, KIM H R, et al. Effect of nickel nanoparticle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs [J]. Appl Catal B: Environ, 2011, 101(3-4): 531-539.
- [11] RAHMAN M M, CHOU S L, ZHONG C, et al. Spray pyrolyzed NiO-C nanocomposite as an anode material for the lithium-ion battery with enhanced capacity retention [J]. Solid State Ionics, 2010, 180(40): 1646-1651.
- [12] ANSAR A, SOYSAL D, SCHILLER G, et al. Nanostructured functional layers for solid oxide fuel cells [J]. Int J Energy Res, 2009, 33: 1191-1202.
- [13] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339-1342.
- [14] LI B J, CAO H Q, SHAO J, et al. Improved performances of β -Ni(OH)₂@reduced-graphene-oxide in Ni-MH and Li-ion batteries [J]. Chem Commun, 2011, 47: 3159-3161.
- [15] SAWANGPHRUK M, SRIMUK P, CHIOCHAN P, et al. High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphene oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper [J]. Carbon, 2013, 60: 109-116.
- [16] MAO Y, KONG Q Y, GUO B K, et al. Polypyrrole-NiO composite as high-performance lithium storage material [J]. Electrochim Acta, 2013, 105: 162-169.
- [17] YUE W B, LIN Z Z, JIANG S H, et al. Preparation of graphene-encapsulated mesoporous metal oxides and their application as anode materials for lithium-ion batteries [J]. J Mater Chem, 2012, 22: 16318-16323.
- [18] ZHOU G M, WANG D W, YIN L C, et al. Oxygen Bridges between Nionanosheets and graphene for improvement of Lithium Storage [J]. ACS Nano, 2012, 6(4): 3214-3223.
- [19] ZHAO B, SONG J S, LIU P, et al. Monolayer graphene/NiO-nanosheets with two-dimension structure for supercapacitors [J]. J Mater Chem, 2011, 21: 18792-18798.
- [20] EDA G, CHHOWALLA M. Graphene-based Composite Thin Films for Electronics [J]. Nano Lett, 2009, 9(2): 814-818.
- [21] WANG H L, ROBINSON J T, DIANKOV G, et al. Nanocrystalline growth on graphene with various degrees of oxidation [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 3270-3271.
- [22] CAI G F, TU J P, ZHANG J, et al. An efficient route to a porous NiO/reduced graphene oxide hybrid film with highly improved electrochromic properties [J]. Nanoscale, 2012, 4 (18): 5724-5730.
- [23] ZOU Y Q, WANG Y. NiO nanosheets grown on graphene nanosheets as superior anode materials for Li-ion batteries [J]. Nanoscale, 2011, 3(6): 2615-2620.

(责任编辑:李艳)