

# 锂离子电池纳米 NiO 负极材料的研究

闫俊美, 张 静, 杨 勇\*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 分别应用溶胶凝胶法和室温固相法合成纳米 NiO 材料, 运用 DSC、TG 等热分析技术分析了合成的样品, 通过选择不同的溶剂和调节溶液的 pH 值, 优化溶胶凝胶法合成纳米 NiO 负极材料。XRD、TEM 技术表征材料的结构和形貌, 并对所得材料作了电化学性能测试。

**关键词:** 纳米; NiO; 负极

**中图分类号:** O646.54; TM911.1

**文献标识码:** A

许多二元金属氧化物如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[1]</sup>、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[2]</sup> 及  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[3~5]</sup>、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 、 $\text{V}_x\text{O}_y$  等均能与金属锂发生嵌入反应或者与锂形成合金, 但其它的 3d 族金属氧化物如  $\text{TiO}_2$  (金红石型)<sup>[6]</sup>、 $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup> 以及  $\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \dots$ )<sup>[8~17]</sup> 等, 却由于其结构中不存在可供锂离子自由脱嵌的通道, 特别是上述 M 类金属不能与金属锂形成合金, 故而长期以来一直被认为不适合作可充电锂电池的电极材料。Poizat<sup>[18,19]</sup> 等发现, 具有纳米结构的金属氧化物材料能够与锂发生可逆的电化学反应, 经多次循环后仍然保持很高的容量, 其反应机理不同于传统的锂嵌入脱出反应或者形成锂合金, 而是发生金属氧化物与锂的氧化还原反应, 实验表明: 在它的首次放电过程中, 锂还原金属氧化物形成了金属和  $\text{Li}_2\text{O}$  的纳米颗粒, 之后, 金属颗粒在放电过程中又重新氧化生成氧化物纳米颗粒, 随着循环反应的进行, 此氧化还原反应持续不断。

本文分别应用溶胶凝胶法和室温固相法合成纳米 NiO 材料, 比较并优化了其制备流程, 同时对合成产物作了结构表征和电化学性能的测试。

## 1 实验

### 1.1 NiO 材料制备

纳米氧化物材料用途广泛, 其合成方法以及性质研究已有许多报道。目前制备的方法主要有溶胶

凝胶法<sup>[20]</sup>、液相控制沉淀法<sup>[21]</sup>、高温焙烧法<sup>[22]</sup>、电化学沉积法<sup>[23]</sup>和化学喷镀法<sup>[24]</sup>等。本文分别应用溶胶凝胶法和室温固相法制备纳米 NiO 负极材料, 表征并测定合成产物的结构和电化学性能。

#### 1) 室温固相法

草酸、草酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 按物质的量的比 1:1 混合, 充分研磨 30 min 后, 转入坩埚, 在真空干燥箱中于  $-0.1 \text{ MPa}$  下,  $70^\circ\text{C}$  保持 4 h, 干燥后移置马弗炉中历经 2 h 升温至分解温度  $380^\circ\text{C}$ , 保持 2 h, 即得样品纳米 NiO。

#### 2) 溶胶凝胶法

用  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和柠檬酸按物质的量的比 1:1 混合, 溶解于 100 mL 乙醇, 加入硝酸调节  $\text{pH} = 1$ , 于  $70^\circ\text{C}$  水浴加热, 直至形成凝固的胶体, 经真空干燥后得到干凝胶, 再于马弗炉中  $380^\circ\text{C}$  下保持 2 h, 即得样品 NiO。

### 1.2 样品的结构和形貌的表征

使用 Rigaku Rotaflex D/max-C 多晶转靶 XRD 仪 (日本) 测定合成产物的结构。石墨单色器,  $\text{CuK} \alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) 为辐射源, 扫描速率  $6^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。由 TEM 表征合成产物的颗粒形貌及尺寸, 仪器为 JEM-100CX II 型透射电子显微镜 (日本电子株式会社)。

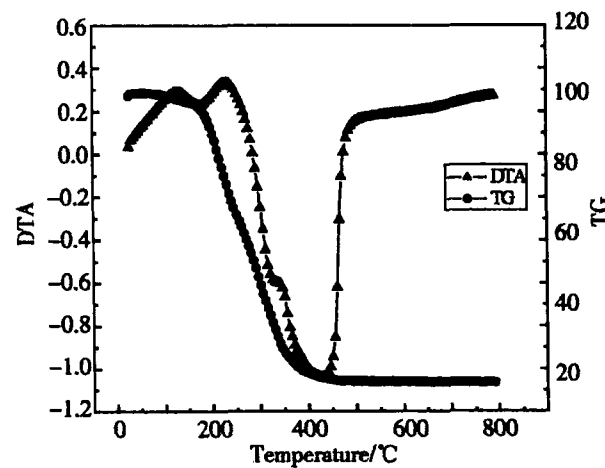
### 1 3 电极制备和电池组装及电化学性能测试

用涂膜法制备电极,按比例(样品 乙炔黑 PVDF=80 10 10)配好材料,以 NMP 作溶剂,配成电极浆液,以转速 500 r/min 机械球磨 3 h,将浆液涂在预处理过的铜片上,于 60℃ 下干燥,然后,压片即成研究电极.在惰性气体保护的 MBRAUN 手套箱中,以金属锂片作对电极,1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC(1 1)为电解液,Celgard 2400 作隔膜,组装 2025 型扣式电池,用 LAND CT2001A 电池测试系统(武汉兰电)作恒电流充放电性能测试,充放电条件:电压范围 0~3.0 V,电流密度 0.05 mA·cm<sup>-2</sup>.

## 2 结果和讨论

### 2 1 热重分析

图 1 示出采用溶胶凝胶法以柠檬酸作螯合剂,制备 NiO 样品的前驱体—干凝胶的热重分析结果.由图可见,该 TG 曲线的失重区间主要发生在 180~400℃ 范围内,而据 DTA 曲线,则失重的变化主要发生在 180℃ 和 380℃.此处,180℃ 的失重可能是由于结晶水和有机物的部分挥发或分解引起的,而 380℃ 的失重当可归因于前驱体的分解.对此,本文乃采取缓慢升温的方法至 380℃ 时再保温 2 h,待其分解完全后,即可得到相应的 NiO 产物.



### 2 2 溶胶凝胶合成法的优化

应用溶胶凝胶法合成 NiO 样品,溶剂的选择和溶液 pH 的调节是至关重要的环节,决定着产品的纯度.本文分别选用蒸馏水和乙醇作反应的溶剂,经过实验对比优化了材料的制备条件.实验的溶剂用量及溶液 pH 的调节如表 1 所列.

表 1 溶胶凝胶法制备 NiO 材料的溶剂用量及溶液 pH 的调节

Tab 1 The quantity of solvent and the regulation of the solution's pH for preparing NiO material by sol-gel method

Sample	Solvent	pH
A	H <sub>2</sub> O 100 mL	0.1 mol/L ammoni, pH = 5
B	H <sub>2</sub> O 100 mL	nitric acid, pH = 1
C	alcohol 100 mL	0.1 mol/L ammoni, pH = 5
D	alcohol 100 mL	nitric acid, pH = 1

图 2 示出,按表 1 实验条件合成的 NiO 样品的 XRD 谱图.如图所见,对以水作溶剂,由氨水调 pH 值而制备的材料其 XRD 谱线出现十分尖锐的 Ni 峰(谱线 A),如改用硝酸调 pH 值,Ni 峰仍然存在,但峰的相对强度明显下降(谱线 B).此现象表明,应用溶胶凝胶法制备 NiO,若以水作为溶剂很难得到纯净的产品,而且样品的纯度随溶液的酸度也有很大的变化.但如溶剂改用乙醇,同样以氨水调节

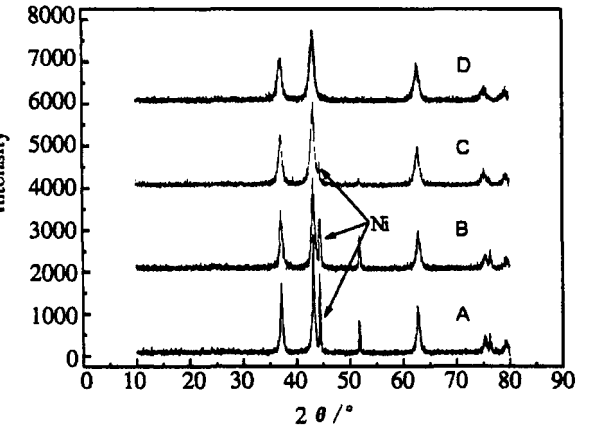


图 2 应用溶胶凝胶法于不同合成条件下制得的 NiO 材料 XRD 谱图

Fig 2 The XRD patterns of NiO samples synthesized under different synthesis conditions by sol-gel method solvent and solution pH: A) H<sub>2</sub>O, pH = 5 B) H<sub>2</sub>O, pH = 1, C) alcohol, pH = 5, D) alcohol, pH = 1

图 1 NiO 样品前驱体的 DTA 和 TG 变化曲线  
Fig 1 DTA and TG curves of the dry gel precursor of NiO material

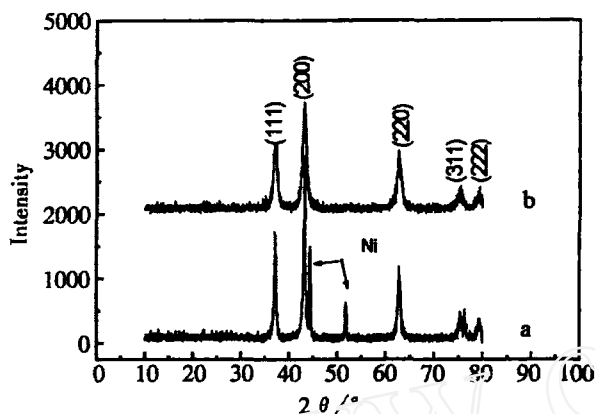


图 3 固相法 (a) 和溶胶凝胶法 (b) 合成 NiO 样品的 XRD 谱图

Fig 3 XRD patterns of the NiO materials synthesized by Solid phase method (a) and Sol-gel method (b)

不很明显地存在 (谱线 C). 进一步改由硝酸调节溶液的酸度, 便可得到纯净的 NiO, Ni 峰完全消失 (谱线 D). 据此对溶胶凝胶法制备 NiO, 其最佳的合成条件是以乙醇作溶剂, 用硝酸调节 pH = 1.

### 2.3 结构和形貌的表征

图 3 给出由室温固相法或溶胶凝胶法合成的 NiO 的 XRD 谱图. 如图可见, 由两种方法得到的 NiO 晶体均为立方结构, 空间群为  $F_{m-3m}$ . 前者 (室温固相法) 样品中明显含有杂质 Ni, 而后者 (溶胶凝胶法) 制作工艺虽稍显复杂, 但所得样品却为纯净 NiO.

图 4 示出由室温固相法和溶胶凝胶法合成的 NiO 样品的 TEM 形貌照片. 可以看出, 此两种方法制备的材料颗粒都比较均匀, 而且颗粒很小, 粒径仅约 10 nm 左右, 对比之下, 固相法合成的材料颗粒略微大于溶胶凝胶法合成的. 但后者的均匀性则

pH 时, 虽所得样品纯度可大大提高, 但 Ni 峰还是

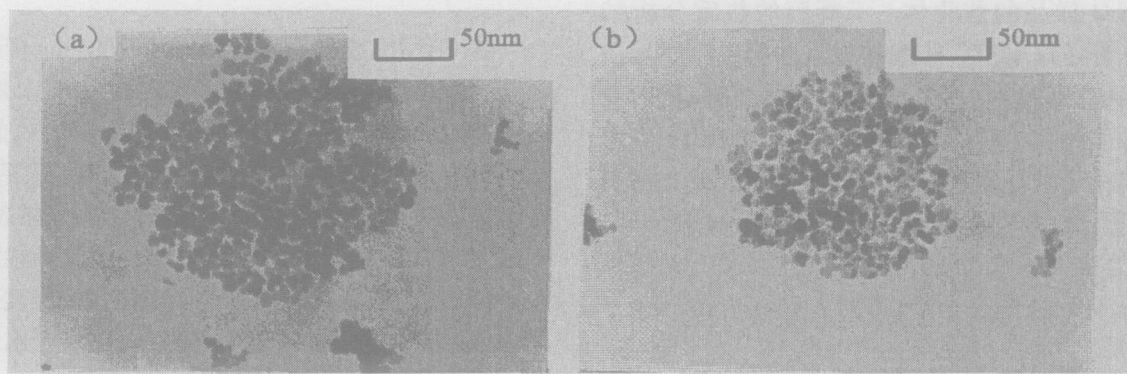


图 4 固相法 (a) 和溶胶凝胶法 (b) 制备的 NiO TEM 图

Fig 4 TEM images of the NiO synthesized by Solid phase method (a) and Sol-gel method (b)

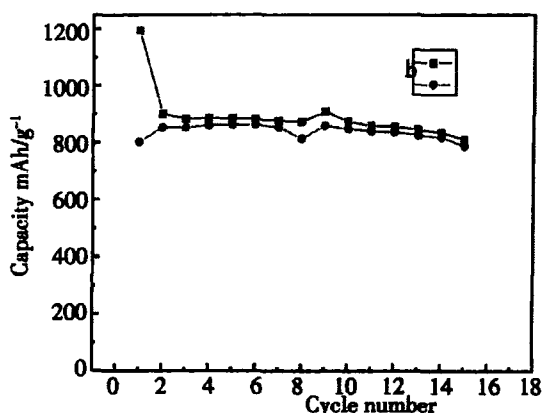
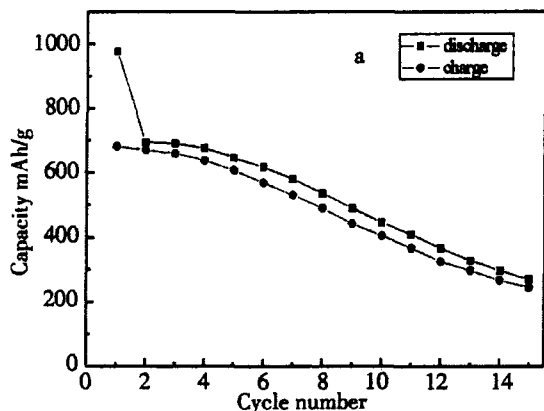


图 5 由固相法 (a) 和溶胶凝胶法 (b) 合成的 NiO 样品的充放电容量随循环次数变化曲线

Fig 5 Variance of charge/discharge capacities with cycle number for the NiO materials synthesized by solid phase method (a) or sol-gel method (b)

更显优势.

## 2.4 电化学性能表征

由室温固相法和溶胶凝胶法合成的 NiO 样品的充放电容量随循环周次的变化如图 5 所示. 总而言之, 前者的循环稳定性 (a) 比后者 (b) 的差, 即如图 5a 所见, 由室温固相法合成的样品, 其首次放电容量为  $977 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但第 2 次放电容量却突降到  $694.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 之后, 随着循环周次的递增, 放电容量保持持续下降的趋势, 至 15 次循环后, 容量仅有  $269.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 而由溶胶凝胶法制备的样品 (图 5b), 其首次放电容量达到了  $1195.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比前者约大  $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 虽然其第 2 次放电容量也会突降, 但仍高达  $900.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而且在随后的循环中基本保持稳定, 15 次循环后容量仍保持在  $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  以上. 与前者相比, 不但比容量高而且容量衰减的幅度大大减少, 而且循环稳定性及不可逆容量也都有了很大改善, 综上所述, 作者认为采用溶胶凝胶法是制备锂离子电池 NiO 负极材料的确是一种比较好的方法.

## 3 结 论

1) 应用溶胶凝胶法制备纳米 NiO 材料, 其最优化的合成条件是以乙醇作溶剂, 用硝酸调节  $\text{pH} = 1$ .

2) 对比由室温固相法和溶胶凝胶法分别合成的 NiO 材料, 其颗粒大小均约 10nm, 尽管两者的颗粒形貌结构类似, 但后者的均匀性则更显优势.

3) 较之室温固相法, 由溶胶凝胶法合成的 NiO 材料, 不仅其比容量高而且容量衰减的幅度大为减少, 同时循环稳定性及不可逆容量也都有了很大的改善, 可见这是制备锂离子电池 NiO 负极材料的一种比较好的方法.

## 参考文献 (References):

- [1] Thackeray M M. Spinel electrodes for lithium batteries [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82 (12): 3 347 ~ 3 354.
- [2] Zhang W X, Wang C, Zhang X M, et al Low temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  by a solvothermal method [J]. Solid State Ionics, 1999, 117 (3 ~ 4): 331 ~ 335.
- [3] Larcher D, Bonnin D, Cortes R, et al Combined XRD, EXAFS, and Mossbauer studies of the reduction by lith-

- ium of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with various particle sizes [J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 150 (12): A1643 ~ A1650.
- [4] Xu J J, Jain G Nanocrystalline ferric oxide cathode for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochem. Solid State Lett., 2003, 6 (9): A190 ~ A193.
- [5] Larcher D, Masquelier C, Bonnin D, et al Effect of particle size on lithium intercalation into  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 150 (1): A133 ~ A139.
- [6] Natarajan C, Setoguchi K, Nogami G Preparation of a nanocrystalline titanium dioxide negative electrode for the rechargeable lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 3 371 ~ 3 374.
- [7] Laik B, Poizot P, Tarascon J M. The electrochemical quartz crystal microbalance as a means for studying the reactivity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  toward lithium [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (3): A251 ~ A255.
- [8] Connor P A, Irvine J T S Combined X-ray study of lithium (tin) cobalt oxide matrix negative electrodes for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47 (18): 2 885 ~ 2 892.
- [9] Wang G X, Chen Y, Konstantinov K, et al Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries [J]. J. Power Sources, 2002, 109 (1): 142 ~ 147.
- [10] Yuan Z Y, Huang F, Feng C Q, et al Synthesis and electrochemical performance of nanosized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 79 (1): 1 ~ 4.
- [11] Wang Y, Qin Q Z A nanocrystalline NiO thin-film electrode prepared by pulsed laser ablation for Li-ion batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (7): A873 ~ A878.
- [12] Natarajan C, Setoguchi K, Nogami G Preparation of a nanocrystalline titanium dioxide negative electrode for the rechargeable lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43 (21 ~ 22): 3 371 ~ 3 374.
- [13] Badway F, Plitz I, Grugeon S, et al Metal oxides as negative electrode materials in Li-ion cells [J]. Electrochem. Solid State Lett., 2002, 5 (6): A115 ~ A118.
- [14] Larcher D, Sudant G, Leriche J B, et al The electrochemical reduction of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in a lithium cell [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (3): A234 ~ A241.
- [15] Debart A, Dupont L, Poizot P, et al A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148 (11): A1266 ~

- A1274.
- [16] Liu Y, Horikawa K, Fujiyosi M, et al Layered lithium transition metal nitrides as novel anodes for lithium secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (21): 3 487 ~ 3 496.
- [17] Kang YM, Kim K T, Kim J H, et al Electrochemical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$  mixture and  $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4$  composite as anode materials for Li ion secondary batteries[J]. *J. Power Sources*, 2004, 133 (2): 252 ~ 259.
- [18] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al Rationalization of the Low-potential reactivity of 3d-metal-based Inorganic compounds towards Li [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (9): A1212 ~ A1217.
- [19] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407: 496 ~ 499.
- [20] Svegl F, Orei B, Grabec-Svegl I, et al Characterization of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Li-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (25 ~ 26): 4 359 ~ 4 371.
- [21] Gulino A, Dapporto P, Rossi P, et al A novel self-generating liquid MOCVD precursor for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 (20): 3 748 ~ 3 752.
- [22] Noronha F B, Perez C A, Schmal M, et al Determination of cobalt species in niobia supported catalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1 (11): 2 861 ~ 2 867.
- [23] Nakaoka K, Nakayama M, Ogura K Electrochemical deposition of spinel-type cobalt oxide from alkaline solution of  $\text{Co}^{2+}$  with glycine [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (3): C159 ~ C163.
- [24] Longhi M, Formaro L. Oxide electrodes A new technique to bind oxide powders onto Au substrates[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 (2): 123 ~ 127.

## The Research of Nano-sized NiO Anode Materials for Lithium Ion Batteries

YAN Jun-mei, ZHANG Jing, YANG Yong\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The nano-sized NiO materials were synthesized by solid phase method and sol-gel method. The synthesis conditions were optimized by DSC and TG techniques. The sol-gel method was optimized by changing the solvent and regulating the solution's pH for preparing NiO material. The structure and morphology of the materials were also characterized by means of XRD and TEM techniques, and the electrochemical performances of the materials were studied by the galvanostatically charge and discharge experiments.

**Key words:** Nano-sized, NiO, Anode