文章编号:1007 - 4252(2023)01 - 0001 - 033　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0004

纳米片阵列 NiO 锂离子电池负极材料赝电容性能研究

赵晨雨,李双鹏,周佳盈,袁　怡,肖　煌,夏晓红*,鲍钰文*,高　云*
(湖北大学 材料科学与工程学院,武汉 430062)

摘要:采用水热法和化学浴沉积法,在碳布(CC)表面构建 NiO 纳米片阵列(CC/NiO)。两种方法制备的 NiO 均为片状立方晶型的 NiO,水热法制备的 NiO 结晶性优于化学浴法制备的 NiO。将两种方法制备的 CC/NiO 作为锂离子电池负极材料,测试其电化学性能。发现在 2 mA/cm^2 的电流下经过 500 圈的循环后,水热法制备的 CC/NiO 负极材料的容量高出水浴法制备的 CC/NiO 负极材料近 22%,表现出了优异的电化学性能。其原因主要在于水热法制备的 CC/NiO 纳米片生长平直并且结晶性好,使得其赝电容带来的超理论容量增加,在 1.0 mV/s 的扫速下赝电容占总容量的贡献为 80%左右。

关键词:赝电容效应;负极材料;氧化镍
中图分类号:TM912　　**文献标志码**:A

Study on pseudo capacitance of NiO nanosheet arrays for lithium ion battery anodes

ZHAO Chen-yu [1], LI Shuang-peng[2], ZHOU Jia-ying[3], YUAN Yi [4], XIA Xiao-hong *, BAO Yu-wen *, GAO Yun *
(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: NiO nanosheet arrays were fabricated on the surface of carbon cloth (CC) by hydrothermal method and chemical bath method. The NiO prepared by the two methods are cubic structure NiO sheets, and the crystallization of the NiO prepared by hydrothermal method is better than that prepared by chemical bath method. The CC/NiO prepared by the two methods were used as anode materials for lithium-ion batteries and the electrochemical performance was examined. It was found that the capacity of CC/NiO anode material prepared by hydrothermal method was nearly 22%, higher than that of CC/NiO anode material prepared by chemical bath method, after 500 cycles at a current of 2 mA/cm^2. The main reason is that the CC/NiO nanosheets prepared by hydrothermal method have flat morphology and good crystallization, which leads to the increase of the excess theoretical capacity brought in by the pseudocapacitance. The contribution of the pseudocapacitance to the total capacity is about 80% at the sweeping speed of

收稿日期:2022-12-11;　　**修订日期**:2023-02-09
基金项目:湖北省杰出青年基金(2019CFA079).
作者简介:赵晨雨(1996-), 女, 硕士,在读学生,主要研究方向为锂离子电池负极材料(E-mail:1461277604@qq.com).
通信作者:夏晓红(1980-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为氧化物功能材料与器件(E-mail:xhxia@hubu.edu.cn).

1.0 mV/s.

Key words: Pseudocapacitance; Anode Materials; Nickel Oxide

0 引言

随着传统化石能源的消耗,新能源的开发与利用迫在眉睫[1-4]。锂离子电池作为新型储能器件受到广泛关注,开发高效负极材料是提升锂离子电池性能的重要手段。目前商用的锂离子电池负极材料石墨电极理论容量低,只有 372mA · h/g[5],无法满足人们对锂电池的大容量需求。在锂离子电池(LIBs)中,过渡金属氧化物(TMOs)因其理论和实际容量较高,能量密度大,环境友好,廉价易得而受到了广大研究者的关注[6-8]。

许多过渡金属氧化物电极表现出异常高的存储容量,这种超理论容量可能来源于赝电容,2020 年青岛大学 Li[7] 教授利用原位磁性检测技术,得到过渡金属化合物 Fe_3O_4 的超理论容量来自 Fe 纳米颗粒表面的自旋极化电容,并证明了这种空间存储电容广泛存在于过渡金属氧化物中。氧化镍因其高容量(718mA · h/g)成为锂离子电池的最有潜力的候选材料之一[9]。2013 年湖南大学李秋红教授报道了 3D 花状 NiO 在锂离子电池负极材料的应用[10],2014 年太原理工大学柏中朝教授研究了 NiO 微球作为锂离子电池负极材料的电化学性能[11],2015 年南洋科技大学的 Yan 团队研究了超薄氧化镍纳米片储存钠和锂的电化学性能[12]。2019 年蔚山大学 Won Mook Choi 研究了无模板合成的分层氧化镍微管作为锂离子电池的高性能阳极材料[13]。在接下来的几年,NiO 作为基底材料与石墨烯[14-18]、碳纳米管[19]以及各种金属氧化物如 SnO[20]、ZnO[9]结合对锂离子电池的电化学性能起到了很大的提升作用。尽管不同形貌的纳米级 NiO 在锂离子电池中表现出良好的电化学性能,但是其在循环过程中的体积膨胀问题仍未得到有效解决,循环过程中的粉化及团聚问题是性能衰减的主要原因之一。碳布作为一种良好的支撑材料具有优异的机械稳定性和导电性,可以作为纳米负极材料的衬底,同时也可作为电极,有望改善负极材料的循环稳定性。在碳布和 NiO 的复合材料中,NiO 在碳布表面的附着力、所生长的 NiO 纳米片的结晶性等是决定 CC/NiO 复合材料电化学性能的关键。本文提出采用水热法和化学浴沉积法合成 CC/NiO 柔性自支撑锂离子电池材料,通过控制所制备 NiO 的表面形貌调控电极的赝电容效应,从而控制其超理论容量,并进一步确定碳布上不同形貌 NiO 赝电容效应对容量的贡献比。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:脲(CON_2H_4)、六水合氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)、无水乙醇(C_2H_6O)、四水合乙酸镍($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$)均为市售,并且浓度为分析纯。硅碳电解液($LiPF_6$, EC : DEC = 1 : 1, 5% FEC)由广东烛光提供。实验用水为超纯水。

主要仪器:X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance,德国布鲁克)、扫描电子显微镜(SEM,Sigma 500,德国蔡司)、电化学工作站(CHI660e,上海晨华)、高性能电池测试系统(定制,深圳新威)。

1.2 实验方法

1.2.1 碳布的预处理

将碳布(CC)裁剪成 2 cm × 3 cm 大小,用乙醇和丙酮分别超声 15 min,在 60 ℃的条件下干燥 2 h,放入硫酸和硝酸(体积比为 3 : 1)的混合溶液中浸泡 36 h,再用去离子水和乙醇分别超声清洗 15 min,在 60 ℃条件下干燥 2 h,在 400 ℃条件下退火 2 h,使碳布表面更加洁净,增加亲水性。

1.2.2 H-CC/NiO 的制备

采用水热法合成 NiO(记为 H-CC/NiO),将经过预处理的碳布放入 0.05 mol/L 的醋酸镍溶液中,浸泡碳布充分浸渍;取 5 mL 氨水加入氯化镍溶液中充分搅拌 30 min 并转移至 100 mL 反应釜中,再将碳布呈 45°放置于反应釜中,在 120 ℃条件下反应 6 h。

1.2.3 C-CC/NiO 的制备

采用化学浴沉积法制备 NiO(记为 C-CC/NiO),将处理过的碳布用酒精浸润,垂直放入脲和乙酸镍(体积比为 1 : 15)的混合溶液中,在 85℃转速为 800 r/min 的条件下化学浴反应 4 h。反应结

束后用去离子水清洗,在 60℃ 条件下干燥 2 h,400℃退火 2 h。制备流程如图 1 所示。

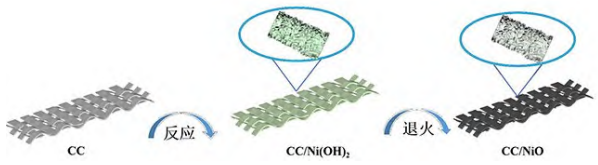

图 1　CC/NiO 的合成流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of CC/NiO synthesis process

1.3　电池的组装

(1)所用材料包括 CR2016 电池正负极壳,泡沫镍,Celgard2400 隔膜,锂片,硅碳电解液 LiPF6(EC ∶ DEC = 1 ∶ 1, 5% FEC),将所制备的电极材料用打孔器裁成直径为 12 mm 的电极片。

(2)在水氧含量均小于 0.1 ppm 并充满氩气的手套箱中进行扣式电池的组装。将所制备的电极材料放置于正极壳的中心位置,滴加适量电解液充分润湿电极材料,依次放置隔膜,锂片以及泡沫镍,再次滴加电解液润湿泡沫镍,放置负极壳。最后,将电池置于封装机内,在 50 MPa 的压力下保持 5 s 以上,完成扣式电池的组装。

(3)组装好的电池在手套箱中放置 12 h 后,再拿出测试。

1.4　结果与讨论

1.4.1 CC/NiO 负极的结构和形貌表征

图 2(a)为 CC,H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 的光学照片,可以看出碳布由最初的灰色到负载了 NiO 后变成了黑色。图 2(b)为 C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 的 XRD 图谱,在 26°处有一个较宽的衍射峰,对应碳布基底的峰位。位于 37°和 43°处的衍射峰分别对应 NiO (PDF#47-1049) 的 (111) 和 (200) 晶面。H-CC/ NiO 和 C-CC/NiO 在 (111) 和 (200) 面的相对强度均为 1.16。根据图 2(c)能更清楚地看到 H-CC/NiO 在 (111) 和 (200) 晶面的峰强较 C-CC/NiO 的峰强更强一些,同时半高宽比 C-CC/NiO 小,说明 H-CC/NiO 的结晶度更好。图 2(d)为 H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 的拉曼光谱图,从图中可以看到位于 515cm^{-1}处 NiO 的特征衍射峰[21],证明 NiO 在碳布上成功生长。两个样品在1 343cm^{-1}和 1 583cm^{-1}处都出现了两个明显的散射峰,分别对应于 D 峰和 G 峰[4],H-CC/NiO 的 I_G/I_D = 0.87,C-CC/NiO 的 I_G/I_D = 0.94,C-CC/NiO 的 I_G/I_D 值较 H-CC/NiO 大,说明提供支撑作用的碳布在经过生长 NiO 后,C-CC/NiO 的晶体缺陷有所增加。图 2(e)的 XPS 测试结果证实了 H-CC/NiO 电极的主要组成元素有 Ni,O,C。利用 HRXPS 进一步研究了三个主要组成元素的价态和键合情况,图 2(f)为 C1s 光谱,位于 284.8 eV,285.4 eV,288.8eV 的三个峰位分别对应 C-C,C-O-C 和 C=O。C-O-C 峰与 C=O峰主要来自退火过程中碳布纤维部分氧化的产物,图 2(g)为 Ni2p 图谱,Ni2p 图谱中位于 853.7 eV,855.3 eV,871.5 eV,873.8eV 分别为 $Ni2p_{3/2}$和 $Ni2p_{1/2}$的旋转轨道峰和卫星振动峰,说明 H-CC/NiO 中 Ni 的价态为+2 价,图 2(h)为 O1s 图谱,529.2 eV,530.8 eV 和 532.2 eV 的峰位分别为Ni-O,C=O 和 C-O 的峰位,所有的 XPS 光谱都进一步证明了 NiO 成功生长在 CC 的表面。

图 3 为不同方法制备的 NiO 的 SEM 照片。图 3(a)~(d)为水热法制备的 H-CC/NiO 在不同放大倍率下的表面形貌图,可以清晰地看到碳布表面被规则的 NiO 纳米片垂直覆盖。图 3(c)的放大照片显示水热法生成的 NiO 纳米片的宽度分布在 510~580 nm,纳米片生长平直并且表面光滑,均匀地生长在碳布纤维表面。图 3(d)为 H-CC/NiO 的端面图,原位生长了 NiO 的碳布纤维直径为10~11μm。图 3(e)中所示的碳布纤维的直径约为 9.6 μm,由此可知碳布纤维表面水热生长的 NiO 纳米片阵列的厚度约为 0.5μm。图 3(f)~(i)为采用化学浴沉积法制备的 C-CC/NiO 的表面形貌,可以看出碳布表面被不规则的 NiO 纳米片倾斜覆盖。化学浴沉积法生成的 NiO 纳米片较水热法生成的纳米片尺寸小,为 260~320 nm,纳米片卷曲并倾斜地生长在碳布的表面,尺寸更均匀。图 3(h)为 C-CC/NiO 的端面形貌图,原位生长 NiO 之后碳布纤维的直径为 10~11μm,可知在碳布纤维表面通过化学浴沉积法制备的 NiO 纳米片阵列的厚度也在 0.5μm 左右。由此可得 H-CC/NiO 纳米片生长平直并且尺寸较大,并且两种方式生成的 NiO 在碳布纤维表面生长厚度相同。

1.4.2 C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 负极材料的电化学性能

图 4(a)为 C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 两种负极

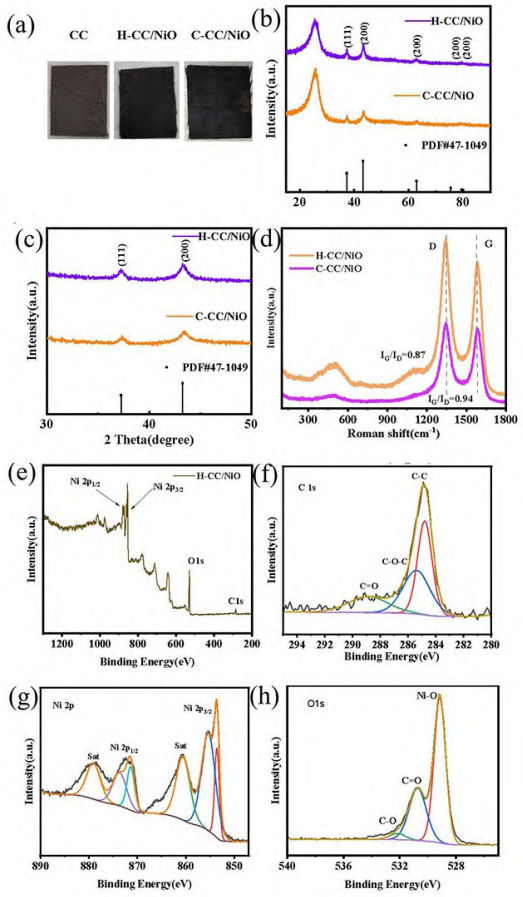

图 2 （a）CC，H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 的光学照片，（b）C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 的 XRD 图，（c）C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 的 XRD 放大图（d）C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 的拉曼图，（e）H-CC/NiO 的 XPS 图谱，（f-h）H-CC/NiO 中 C1s，Ni2p，O1s 的高分辨率的 XPS 图谱

Figure 2 （a）Photographs of sample electrodes：CC，H-CC/NiO，C-CC/NiO，（b）XRD patterns of C-CC/NiO and H-CC/NiO，（c）enlarge XRD patterns of C-CC/NiO and H-CC/NiO，（d）Raman spectra of H-CC/NiO and C-CC/NiO，（e）XPS survey spectrum of H-CC/NiO，（f-h）High-resolution XPS spectra（HRXPS）of C 1s，Ni 2p and O 1s of H-CC/NiO

材料在 2 mA/cm^{2}的电流密度下的长循环性能测试图，H-CC/NiO 的初始放电容量为2.73mA·h/cm^2，初始充电容量为 2.42 mA·h/cm^2，库伦效率为 88%，经过 100 圈循环后容量有所上升，100 圈循环后充电容量为 2.67 mA·h/cm^2，放电容量为 2.64 mA·h/cm^2，库伦效率为 97%。C-CC/NiO 的初始放电容量为 2.34 mA·h/cm^2，初始充电容量为 2.07 mA·h/cm^2，库伦效率为 88%，经过 100 圈循环后容量有所上升，

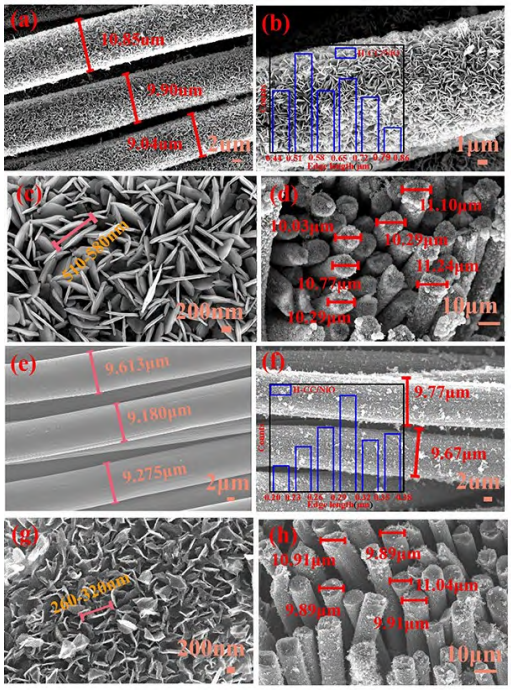

图 3 （a-d）H-CC/NiO 不同放大倍率的 SEM 照片；（e）空白碳布的 SEM 照片；（f-i）C-CC/NiO 不同放大倍率的 SEM 照片

Figure 3 （a-d）SEM images of H-CC/NiO at different magnification；（e）SEM image of blank carbon cloth；（f-i）SEM images of C-CC/NiO at different magnification

放电容量为 2.36 mA·h/cm^2，充电容量为 2.34 mA·h/cm^2，库伦效率为 99%。从图中可以看出，在前 100 圈两种材料的电池容量均有一定上升，最初的容量上升可能是由于 SEI 膜的形成和 Li^+逐渐活化以及传输锂离子通道的逐渐稳定导致的。H-CC/NiO 在循环 100 圈后容量保持率为 109%，C-CC/NiO 在循环 100 圈后容量保持率为 100%。循环 100 圈后电极容量均逐渐降低，在循环 159 圈后C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 容量相等，H-CC/NiO 电极容量保持率为85 %，C-CC/NiO 电极容量保持率为 89%，循环 500 圈后，C-CC/NiO 的容量为 0.49 mA·h/cm^2，H-CC/NiO 的容量为 0.40 mA·h/cm^2，容量保持率分别为 20.2 %和 17.1 %。循环 500 圈后，H-CC/NiO 容量较 C-CC/NiO 容量高了将近 22 %，并且H-CC/NiO 容量保持率高于 C-CC/NiO，证明 H-CC/NiO 电极材料具有更好的循环稳定性。图 4(b)为两种材料在电流密度为 0.5~15 mA/cm^{2}的倍率测试性能图。H-CC/NiO 在 0.5 mA/cm^2，1mA/cm^2，2mA/cm^2，5mA/cm^2，

10mA/cm^2 和 15 mA/cm^{2}电流密度下的可逆容量分别为 3.2mA · h/cm^2,3.0mA · h/cm^2,2.8mA · h/cm^2,2.0mA · h/cm^2,0.8mA · h/cm^2 和0.5 mA · h/cm^2。C-CC/NiO 在 0.5mA/cm^2, 1mA/cm^2, 2mA/cm^2, 5mA/cm^2, 10mA/cm^2 和15 mA/cm^{2}电流密度下的可逆容量分别为 2.5mA · h/cm^2,2.2mA · h/cm^2,1.9mA · h/cm^2,1.4mA · h/cm^2,0.7mA · h/cm^2 和0.5 mA · h/cm^{2}容量要低于 H-CC/NiO。随着电流密度的增加,电池容量在不断降低,即使电流密度增加至15 mA/cm^2,两种材料的容量均保持在0.5 mA · h/cm^2。当电流密度恢复至 0.5 mA/cm^2 时,H-CC/NiO 和C-CC/NiO 电极的容量分别可以恢复到3.3mA · h/cm^{2}和 2.7 mA · h/cm^2,较最初容量均有所提升,H-CC/NiO 容量升高更加明显,可能是在充放电过程中电极材料的不断活化导致的。图 4(c)为 C-CC/NiO 前三圈的循环伏安曲线,从图中可以看出,在首圈的充放电过程中,在 0.35 V 左右才出现了明显的还原峰,对应 NiO 嵌锂的反应,并伴随 SEI 膜的形成($NiO+2Li^++2e^-=Ni+Li_2O$)。第二圈,第三圈位于0.20 V的还原峰对应碳布的嵌锂过程,充电时 0.40 V左右的氧化峰位对应碳布的脱锂峰位[22],在 2.3 V 左右的峰位主要对应 SEI 的部分分解和氧化镍的形成($Ni+Li_2O-2e^-=NiO+2Li^+$),循环到第二圈和第三圈时,1.0 V 和 0.85 V 左右的还原峰位对应镍的还原($NiO+2Li++2e^-=Ni+Li_2O$)[23]。第二圈和第三圈 CV 曲线的高度重合意味着其作为负极材料具有良好的循环稳定性。

图 4(d)为 H-CC/NiO 前三圈的循环伏安曲线,它较 C-CC/NiO 第一圈 0.35 V 左右的还原峰尖锐,后两圈 1.0 V 和 0.85 V 左右的还原峰也更加明显,表明 H-CC/NiO 中 NiO 参与的反应更加强烈。两组样品循环 500 圈之后交流阻抗测试结果如图 4(e)所示,插图为相应的等效电路模型,循环后的 EIS 有以下特点:① C-CC/NiO 在高频区域只有一个半圆,对应 SEI 膜与电解质的界面阻抗。② H-CC/NiO 在高频和中频区域对应两个半圆,高频区域的半圆对应 SEI 膜与电解质之间的界面阻抗,中频区域的半圆对应 SEI 膜与材料之间的界面阻抗。③ 在低频区域的直线表明 Warburg 阻抗和活性材料中的锂离子扩散有关。H-CC/NiO 在高频区域的半圆直径小于 C-CC/NiO,说明 H-CC/NiO 具有更好的导电性,从而导致更好的循环性能和倍率性能。

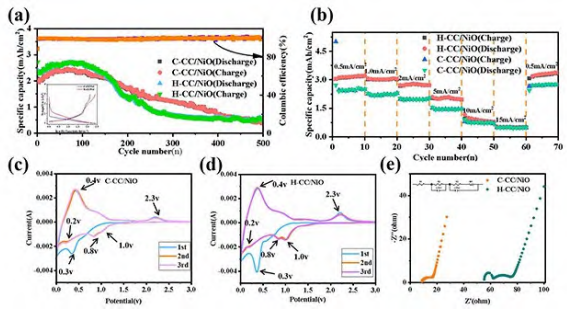

图 4　C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 负极材料的锂离子电池的循环性能图(a)和倍率测试图(b);C-CC/NiO (c)和 H-CC/NiO (d)的循环伏安曲线;(e) C-CC/NiO 和 H-CC/NiO500 圈循环后的交流阻抗图

Figure 4. Cycle performance and rate performance test of C-CC/NiO (a) and H-CC/NiO (b); CV curves of C-CC/NiO (c) and H-CC/NiO (d); (e) EIS of C-CC/NiO and H-CC/NiO after cycling

图 5(a)和(c)分别为 H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 在循环前的 SEM 照片,由 SEM 图可以看出,NiO 在参与电化学反应前呈现出规整的纳米片结构,并且未循环前电极主要只含有元素 Ni 和 O。图 5(b)和(d)为 H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 在 2 mA/cm^{2}电流密度下循环 500 圈后的 SEM 照片,可以看到纳米片结构坍塌,并且通过 EDS 结果可以看出 F 元素大量附着在电极表面,并且碳布纤维表面有比较明显的裂缝,SEI 膜的主要成分为 LiF 和 $LiCO_3$等化合物,表明循环后 SEI 膜的形成以及在充放电过程中 SEI 膜的破裂。锂离子电池容量的衰减主要由两方面导致,一方面是循环过程中锂离子量的减少,另一方面是电极材料结构的改变[24]。从 2 mA/cm^{2}电流密度下循环 500 圈后的 F 元素的 EDS 图可以看出,在循环过程中 F 元素的产生正是 SEI 膜的形成所导致的,SEI 膜的形成消耗了一部分锂离子。NiO 电极结构的坍塌,SEI 膜的形成并且在充放电过程中增厚破裂,使得电解液中的 Li^+减少,均为导致电池容量降低的原因。

1.4.3 C-CC/NiO 和 H-CC/NiO 负极的赝电容属性表征

电池传输 Li^+的动力学行为可以利用扫描速率与峰值电流的关系进行判断。峰值电流 i 与扫速 v 之间的关系符合 $i = av^b$,a 与 b 为常数,当 b 的数值在 0.5 左右,电池传输 Li^+的行为属于扩散控制;当 b 的数值在 1 左右时,电池传输 Li^+的行为不受电池扩

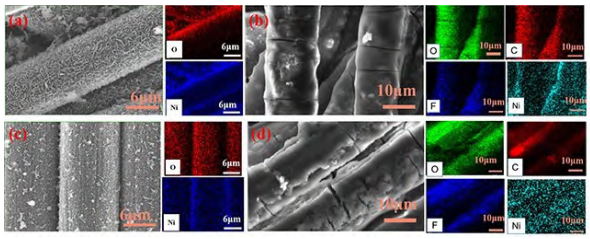

图 5 H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 循环前(a, c)和 2 mA/cm^2 循环 500 圈后(b, d)的 SEM 照片

Figure 5 SEM images of H-CC/NiO and C-CC/NiO before cycling (a, c), and after 500 cycles at 2 mA/cm^2(b, d)

散动力学控制,以赝电容为主导[25]。对 H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 进行了电化学测试和赝电容计算,结果分别如图 6 和图 7 所示。图 6(a)为 H-CC/NiO 在五个不同扫速,即 0.2mV/s,0.4mV/s,0.6mV/s,0.8mV/s 和 1.0 mV/s 下的 CV 曲线。分别取 NiO 的一个氧化峰位和一个还原峰位,在不同扫速下的峰值电流去寻找电流与扫速之间的关系。经过线性拟合得到两个斜率 b 的值均接近 1,如图 6(b)所示。结果表明 H-CC/NiO 的 Li^+传输动力学主要为赝电容主导,表现出赝电容属性。除此之外,电池中电容控制和扩散控制的占比可以根据以下公式:$i = k_1v + k_2v^{0.5}$进行计算,其中,k_1v 代表电极表面的电容行为,电容行为主要包括双电层电容和赝电容,但一般将其视为赝电容行为;$k_2v^{0.5}$为电池的扩散控制过程[26]。图 6(c)为 1.0 mV/s 扫速下电池的赝电容贡献图,青色部分的面积为电池的总容量,也就是最初的 CV 曲线的面积,紫色部分的面积为电池的赝电容容量的大小。图 6(d)为计算所得不同扫速下赝电容占电池总容量的大小,可以看出随着扫描速率的增加,电池总容量中赝电容占比逐渐增加,这主要是因为随着扫描速率的增加,电极材料利用表面或近表面法拉第可逆反应来存储电荷,慢扩散过程在高扫描速率下变得不利,在 1.0 mV/s 的扫速下,赝电容占总容量将近 80%。

图 7(a)为 C-CC/NiO 在不同扫速下的 CV 曲线,同样地,分别取 NiO 参与反应的一个氧化峰和一个还原峰来计算峰值电流与扫速之间的关系。图 7(b)为线性拟合所得的扫速与峰值电流之间的关系直线,所得的斜率 b 值均在 1 左右,表明 C-CC/NiO 电极具有赝电容行为,表现出赝电容属性。但氧化峰位和还原峰拟合出来的 b 值均比 H-CC/NiO

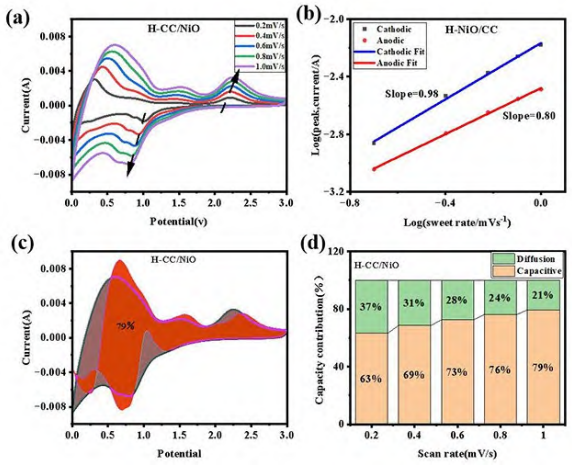

图 6 (a)H-CC/NiO 电极材料在不同扫速下的 CV 曲线;(b)峰值电流与扫速之间的关系曲线;(c)1 mV/s 扫速下赝电容的贡献率;(d)不同扫速下的归一化赝电容贡献率

Figure 6 (a) CV curves at different scan rates; (b) Relationship between peak current and scan rate; (c) pseudo capacitance contribution at 1 mV/s; (d) normalized contribution ratio of pseudo capacitance at different scan rates of H-CC/NiO electrode material

低。图 7(c)和(d)中,在不同扫速下C-CC/NiO 电极的赝电容占比相对于图 7(c)和(d)中的H-CC/NiO 电极低,表明赝电容贡献较小是C-CC/NiO 电极比 H-CC/NiO 电极容量低的主要原因。

2 结论

采用水热法和化学浴沉积法在碳布基底上制备了 NiO 纳米片阵列,H-CC/NiO 在碳布表面均垂直生长,纳米片生长平直且尺寸较大,C-CC/NiO 纳米片在碳布表面倾斜生长,纳米片卷曲且尺寸较 H-CC/NiO 小,H-CC/NiO 的结晶度更好,晶粒尺寸更大。在 2mA/cm^2 的电流密度下循环 500 圈后 H-CC/NiO 容量高出 C-CC/NiO 容量的 22%,电极循环 500 圈后 H-CC/NiO 和 C-CC/NiO 容量衰减的主要原因为 SEI 膜的增厚与破裂以及结构的坍塌。不同形貌的 NiO 所产生的赝电容效应不同,H-CC/NiO 在扫速为 1.0mV/s 下赝电容占比为总容量的 80%左右,高于 C-CC/NiO 的 65%,赝电容所带来的超理论容量的不同,导致两种电极材料电化学性能存在差异。

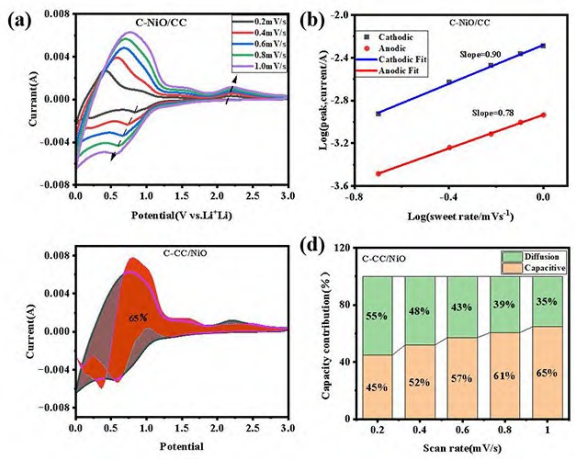

图 7　(a)C-CC/NiO 电极材料在不同扫速下的 CV 曲线;(b)峰值电流与扫速之间的关系曲线;(c)1 mV/s 扫速下赝电容的贡献率;(d)不同扫速下的归一化赝电容贡献率

Figure 7 (a) CV curves at different scan rates; (b) Relationship between peak current and scan rate; (c) pseudo capacitance contribution at 1 mV/s; (d) normalized contribution ratio of pseudo capacitance at different scan rates of the C-CC/NiO electrode material

参考文献:

[1] Li C, Zhang C, Xie J, et al. Ferrocene-based metal-organic framework as a promising cathode in lithium-ion battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126463.

[2] Kittner N, Lill F, Kammen D M. Energy storage deployment and innovation for the clean energy transition [J]. Nature Energy, 2017, 17125.

[3] Sun Y, Liu N, Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries [J]. Nature Energy, 2016, 16071.

[4] Zhang Y, Zhang Y, Mathur A, et al. An effective and accessible cell configuration for testing rechargeable zinc-based alkaline batteries [J]. Journal of Power Sources, 2021, 491: 229547.

[5] Roy K, Li T, Ogale S, et al. Hybrid perovskite-like iodobismuthates as low-cost and stable anode materials for lithium-ion battery applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(5): 2689-2693.

[6] Li J, Yan D, Hou S, et al. Metal-organic frameworks converted flower-like hybrid with Co3O4 nanoparticles decorated on nitrogen-doped carbon sheets for boosted lithium storage performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 172-181.

[7] Li Q, Li H, Xia Q, et al. Extra storage capacity in transition metal oxide lithium-ion batteries revealed by in situ magnetometry [J]. Nature Materials, 2020, 20(1): 76-83.

[8] Wang C, Wang F, Zhang L S, et al. Multi-dimensionally hierarchical self-supported Cu@ Cu2+1O@ Co3O4 heterostructure enabling superior lithium-ion storage and electrocatalytic oxygen evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126699.

[9] Li J, Yan D, Hou S, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 579-589.

[10] Li Q, Chen Y, Yang T, et al. Preparation of 3D flower-like NiO hierarchical architectures and their electrochemical properties in lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2013, 90: 80-89.

[11] Bai Z, Ju Z, Guo C, et al. Direct large-scale synthesis of 3D hierarchical mesoporous NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium ion batteries [J]. Nanoscale, 2014, 6(6):3268-3273.

[12] Sun W, Rui X, Zhu J, et al. Ultrathin nickel oxide nanosheets for enhanced sodium and lithium storage [J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 755-761.

[13] Hong Y, Yang J, Xu J, et al. Template-free synthesis of hierarchical NiO microtubes as high performance anode materials for Li-ion batteries [J]. Current Applied Physics, 2019, 19(6): 715-720.

[14] Zou F, Chen Y M, Liu K, et al. Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/Graphene composites for lithium and sodium storage [J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 377-386.

[15] Ou J, Wu S, Yang L, et al. Facile preparation of NiO@ graphene nanocomposite with superior performances as anode for Li-ion batteries [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 35(2): 212-222.

[16] Chen J, Wang Z, Mu J, et al. Enhanced lithium storage capability enabled by metal nickel dotted NiO-graphene composites [J]. Journal of Materials Science, 2018, 54 (2): 1475-1487.

[17] Shao J, Zhou H, Feng J, et al. Facile synthesis of MOF-derived hollow NiO microspheres integrated with graphene foam for improved lithium-storage properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 869-876.

[18] Chen X, Xiao T, Wang S, et al. Superior Li-ion storage performance of graphene decorated NiO nanowalls on Ni as

anode for lithium ion batteries [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 222: 31-36.

[19] Cai Z L, Peng Z L, Wang M Q, et al. High-pseudocapacitance of porous and square NiO@ NC nanosheets for high-performance lithium-ionbatteries [J]. Rare Metals, 2021, 40(6): 1451-1458.

[20] Kim C, Jung J W, Yoon K R, et al. A high-capacity and long-cycle-life lithium-ion battery anode architecture: silver nanoparticle-decorated SnO2/NiO nanotubes [J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 11317-11326.

[21] Ding C, Zhou W, Wang X, et al. Hybrid aerogel-derived carbon/porous reduced graphene oxide dual-functionalized NiO for high-performance lithium storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 479-485.

[22] Balogun M S, Qiu W, Lyu F, et al. All-flexible lithium ion battery based on thermally-etched porous carbon cloth anode and cathode [J]. Nano Energy, 2016, 26: 446-455.

[23] Chen S, Tao R, Tu J, et al. High performance flexible lithium-Ion battery electrodes: ion exchange assisted fabrication of carbon coated nickel oxide nanosheet arrays on carbon cloth [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(24): 2101199.

[24] Han X, Lu L, Zheng Y, et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle [J]. eTransportation, 2019, 1: 100005.

[25] Jiang Y, Liu J. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review [J]. Energy & Environmental Materials, 2019, 2(1): 30-37.

[26] Choi C, Asjby D S, Butts D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials [J]. Nature Reviews Materials, 2019, 5(1): 5-19.