

磷化镍/氧化石墨烯负极材料的制备及其 锂离子电池性能研究

孙 鹏¹ 马贤坤¹ 赵佳华¹ 吴永钊¹ 杨佳伟¹ 王志晗¹ 王永飞^{1,2} 张志强^{1*}

(1.辽宁科技大学化学工程学院,鞍山 114044;2.辽宁科技大学材料与冶金学院,鞍山 114044)

摘 要 以石墨烯和植酸为原料,通过水热及煅烧的方法制备了磷化镍/氧化石墨烯($\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$)复合材料。采用 X 射线衍射、扫描电镜、拉曼光谱及 BET 等手段表征了其结构与形貌,并测试了锂电池性能。结果表明: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 复合材料的首次充电比容量为 558mAh/g,经历了 200 次循环后依然保持了 485.8mAh/g 的可逆容量,具有 87% 的容量保持率,复合材料表现出优异的循环稳定性及倍率性能。

关键词 磷化镍,氧化石墨烯,锂离子电池,电化学性能

中图分类号 TM912.9

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0097-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.022

Preparation and electrochemical property of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ composite as anode material for Li-ion battery

Sun Peng¹ Ma Xiankun¹ Zhao Jiahua¹ Wu Yongbu¹ Yang Jiawei¹ Wang Zhihan¹
Wang Yongfei^{1,2} Zhang Zhiqiang¹

(1.School of Chemical Engineering,Liaoning University of Science and Technology,
Anshan 114044;2 School of Materials and Metallurgy,Liaoning University of Science and
Technology,Anshan 114044)

Abstract Nickel phosphide(Ni_2P)/graphene(GO) composites were prepared from graphene and phytic acid by hydrothermal and calcination methods.The structure and morphology were characterized by XRD,SEM,Raman and BET,and tested the performance of Li-ion battery.The first charge specific capacity of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ composite was 558mAh/g.After 200 cycles,it still maintained a reversible capacity of 485.8mAh/g with a capacity retention rate of 87%.The composite shown excellent cycle stability and rate performance.

Key words nickel phosphide,GO,Li-ion battery,electrochemical performance

随着新兴电子产品的迅猛发展,可充电锂离子电池(LIB)由于轻巧且长寿命等特点在我们的日常生活中引起了极大的关注^[1-4]。石墨作为传统的负极材料(理论比容量仅为 372mAh/g),已经无法满足锂离子电池的高能量密度要求。作为石墨的替代品,基于转化反应的材料,例如氧化物、硫化物和磷化物由于其具有高容量已被作为有前途的阳极材料,广泛研究^[5-9]。

过渡金属磷化物由于具有金属特性、高活性及优异的电导率已被认为是高性能催化剂和电极材

料^[10-13]。磷化镍(Ni_xPy)作为过渡金属磷化物的一种近年来引起了广泛的兴趣^[14-18]。其中,磷化镍(Ni_2P)与石墨相比由于其低的窗口电位(Li/Li^+)及高理论容量(542mAh/g),有望成为一种有潜力的负极材料^[19-20]。Du 课题组^[21]开发了一种简便易行且具有成本效益的方法,将 Ni_2P 包裹在 N、P 掺杂的碳纳米纤维($\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$)中。在 0.2A/g 时,经过 450 次循环,复合材料具有 850mAh/g 的可逆比容量,在 0.3A/g 时仍然还有 3200mAh/g 的比容量,显示出优异的倍率性能。Zheng 等^[22]通过

收稿日期:2020-02-04;修回日期:2021-02-16

作者简介:孙鹏(1981-),女,博士研究生,讲师,主要从事储能材料的研究,E-mail:sunpeng333550233@163.com。

通讯作者:张志强,E-mail:zzq@ustl.edu.cn。

磷化并结合退火策略合成了 Ni_2P 包覆碳($\text{Ni}_2\text{P}@\text{C}$)蛋黄壳纳米复合材料。电化学性能的显著提高归因于蛋黄壳纳米结构,作为锂离子电池中的阳极,在 1A/g 时,经过 1000 个循环后,比容量为 398.1mAh/g 。在钠离子电池中, 100mA/g 电流密度下,300 圈循环后,可逆容量为 291.9mAh/g 。Li 等^[23]用一种温和的方法来制备 Ni_2P 纳米棒长在泡沫镍网(NF)上, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NF}$ 作为负极材料不需要额外的粘合剂,该复合材料在 50mA/g 电流密度下,经过 100 个循环,比容量值为 507mAh/g ,库仑效率保持在 98.7%。

尽管 Ni_2P 负极材料在性能上有一定的改善,但还存在一些障碍限制了其在锂离子电池中的应用,如充放电过程中体积变化大、衰减严重、稳定性不高。另外,导电性比较差,这也严重影响材料的性能^[24-25]。为了解决上述问题,将活性材料与高导电性碳材料复合可以改善活性物质的导电路径。有利于增强电极材料导电性,碳材料也可缓解聚集及极化,从而提高结构完整性^[26-28]。本研究采用水热结合煅烧方法制备了磷化镍/石墨烯复合材料,将其应用于锂离子电池负极,该复合材料显示出优异的循环稳定性和倍率性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

植酸、六水合硝酸镍、三聚氰胺、乙醇,均为分析纯,天津市化学试剂厂;聚偏氟乙烯(PVDF)、炭黑、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨烯(GO),郑州泉利有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PR 型),荷兰 Nalytical 公司;扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss AG 型),德国蔡司公司;管式炉(OTF-1200 型),合肥科晶材料技术有限公司;电池测试系统(LANDCT 2001A 型),武汉市蓝电电子股份有限公司;真空干燥箱(DZF-6300 型),巩仪予华仪器有限公司; N_2 吸附仪(BET, Autosorb-1 型),美国康塔仪器有限公司;激光共焦拉曼光谱仪(LabRam HR800 型),法国 HORIBA Jobin Yvon 公司;电化学工作站(Vertex.C.DC 型),天津德尚科技有限公司。

1.2 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 纳米复合材料的制备

将 510mg 六水硝酸镍、3mL 植酸和 135mg 三聚氰胺置于玛瑙研钵中磨成浆,样品在氮气氛围中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 700°C 并煅烧 3h。取 300mg 煅烧后的样品和 30mg GO 乙醇溶液搅拌 3h

后,转入反应釜 200°C 水热反应 18h。离心后用水和无水乙醇洗涤, 80°C 干燥 10h 既得 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 纳米复合材料。

1.3 电池组装

将电极材料 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 、PVDF 和炭黑按质量比 80:10:10,加入适量的 NMP 混成泥浆状。浆料涂覆于铜箔上,置于 120°C 真空干燥箱中烘干。冲压成电极片,以金属锂作为正极,玻璃纤维膜为隔膜, 1mol/L 的 LiClO_4 [碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比为 1:1)]溶液为电解液。在真空手套箱中组装成 CR2025 纽扣电池。

1.4 样品的测试

采用 XRD 进行相结构测试;采用 SEM 进行形貌的表征;通过 N_2 吸附仪和激光共焦拉曼光谱仪对材料的结构进行表征;采用电池测试系统(蓝电 LANDCT 2001A 型, 5V , 10mA)对电池的充放电性能和倍率性能进行测试;以电化学工作站测试电池的循环伏安(CV)和交流阻抗谱(EIS),扫速为 0.2mV/s ,频率为 $102\sim 105\text{kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的 XRD 谱图。由图可见, 2θ 位于 40.6° 、 44.5° 、 47.1° 、 54.1° 、 54.9° 、 66.1° 、 72.5° 和 74.9° 处的特征峰对应于 Ni_2P 的 (111)、(201)、(210)、(300)、(211)、(310)、(311) 和 (400) 晶面(JCPDS No.74-1385)^[29-30]。两个样品的衍射峰相同,说明样品为纯相, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 中的碳为非晶态的。两个样品具有很好的纯度和结晶性。

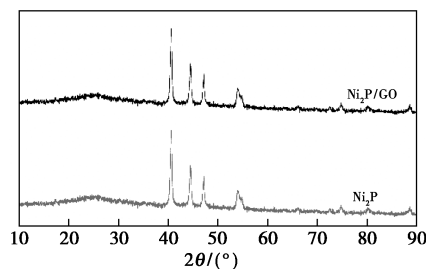
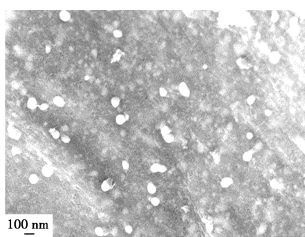


图 1 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的 XRD 谱图

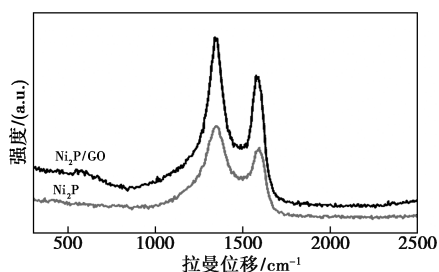
2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的 SEM 图。由图可见,纳米 Ni_2P 颗粒镶嵌在褶皱石墨烯片中,二者复合在一起,GO 的存在避免了 Ni_2P 颗粒的团聚, Ni_2P 颗粒可以防止 GO 层的堆叠,这种相互交叠的结构可以提供更多有效的空间供锂离子进出,避免了容量的快速衰减,使循环稳定性得到提高^[31]。

图2 Ni₂P/GO的SEM图

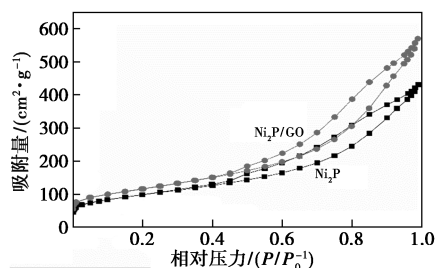
2.3 拉曼分析

图3为Ni₂P和Ni₂P/GO的拉曼谱图。由图可见,两个样品在1340cm⁻¹和1580cm⁻¹处均出现了两个特征峰,分别对应于碳的D峰和G峰。Ni₂P/GO的 I_D/I_G 值为1.27,Ni₂P的 I_D/I_G 值为1.24,表明石墨碳化程度比较高,有利于电子传导^[32]。

图3 Ni₂P和Ni₂P/GO的拉曼谱图

2.4 BET分析

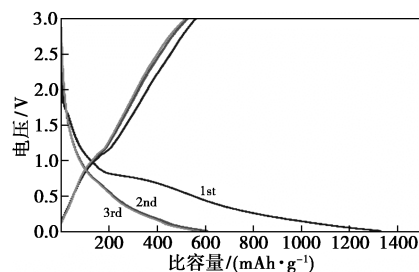
Ni₂P和Ni₂P/GO的氮气脱吸附曲线见图4。由图可见,两者的曲线都为典型的IV型滞后环,表明材料具有孔径结构。Ni₂P/GO的比表面积为408.86m²/g,Ni₂P的比表面积为352.9m²/g。复合材料相对大的比表面积有利于电极材料与电解质的接触,为锂离子提供了充足的通道,使电化学性能得到提高^[33]。

图4 Ni₂P和Ni₂P/GO的氮气脱吸附曲线图

2.5 电化学性能分析

Ni₂P/GO在100mA/g电流密度下的前3圈恒流充放电曲线见图5。由图可见,Ni₂P/GO的首次充放电比容量为558mAh/g和1326.6mAh/g,首次不可逆比容量损失来源于固体电解质膜(SEI膜)的形成及GO中不可逆锂的嵌入^[34]。从第二次循环

开始,曲线几乎重合,表明该材料具有优异的循环稳定性。放电平台在1.0V左右,该平台长且平稳,表明作为负极材料,可以提供稳定的电压和容量,因此该材料是一种理想的锂离子电池负极材料^[35]。

图5 Ni₂P/GO在100mA/g电流密度下的前3圈恒流充放电曲线图

Ni₂P和Ni₂P/GO在100mA/g条件下的循环曲线见图6。由图可见,Ni₂P/GO以及Ni₂P的首次放电/充电容量分别为1326.6/558mAh/g和398.9/161.4mAh/g,相应的库仑效率为42%和40%。随着循环次数的增加,循环200次之后,Ni₂P的比容量仅为128.7mAh/g和109.1mAh/g,衰减较快,而Ni₂P/GO则表现出稳定的循环性能,可逆比容量为485.8mAh/g,相比于首次充电比容量,容量保持率为87%。说明GO的引入可以缓解充放电过程中的体积效应,提高了材料的循环寿命及稳定性。

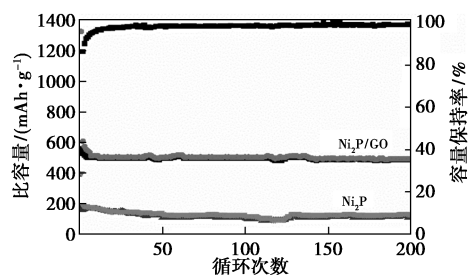
图6 Ni₂P和Ni₂P/GO在100mA/g条件下的循环曲线图

图7为Ni₂P和Ni₂P/GO在不同电流密度下的倍率性能测试结果图。由图可见,尽管前10圈容量迅速下降,但在之后的电流密度下其容量仍保持着相对稳定的状态。当电流密度分别为100mA/g、200mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g和5000mA/g时,Ni₂P/GO的放电比容量分别为519.6mAh/g、412.4mAh/g、307.6mAh/g、253mAh/g、198.4mAh/g和129.1mAh/g,电流密度回到100mA/g时,放电容量立即恢复到520.9mAh/g。Ni₂P相应的放电容量分别为271.5mAh/g、234.4mAh/g、193mAh/g、166.2mAh/g、144.9mAh/g

和 117.5 mAh/g , 当电流密度回到 100 mA/g 时, 放电容量则恢复到 295 mAh/g 。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 表现出优异的倍率性能。这主要得益于 GO 的存在有效地缓解了材料在充放电过程中的体积膨胀, 因而维护了该电极的结构完整性。

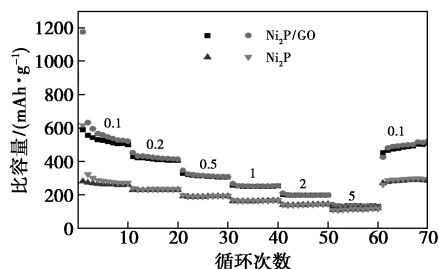


图 7 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 在不同电流密度下的倍率性能测试结果图

图 8 为 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的交流阻抗谱图。由图可见, 交流阻抗谱图是由一条直线和一个半圆组成, 较 Ni_2P , $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的半圆弧直径较小, 表明掺杂 GO 后, Ni_2P 的导电能力增强, 有利于电荷传递, 因而提高了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的电化学性能。

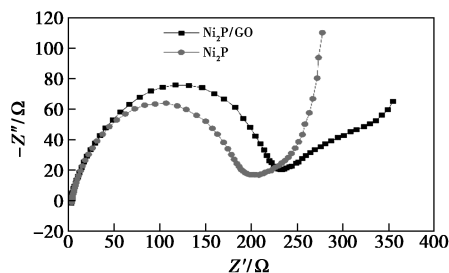


图 8 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 的交流阻抗谱图

3 结论

以植酸作为磷源, 与石墨烯进行复合, 经过水热及煅烧处理制备了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 复合材料。GO 的加入可以防止 Ni_2P 纳米粒子团聚, 增加了复合材料的导电性, 同时缓解了充放电过程中所发生的体积效应。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{GO}$ 表现出优异的电化学性能, 具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Xu J, Zhang J J, Zhang W J, et al. Interlayer nanoarchitectonics of two dimensional transition-metal dichalcogenides nanosheets for energy storage and conversion applications[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23): 1700571.
- [2] Lou P L, Cui Z H, Jia Z Q, et al. Monodispersed carbon-coated cubic NiP_2 nanoparticles anchored on carbon nanotubes as ultra long-life anodes for reversible lithium storage[J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3705-3715.
- [3] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nature Chemistry, 2014, 7(1): 19-29.
- [4] Yang J, Zhang Y, Sun C C, et al. Graphene and cobalt phosphide nanowire composite as an anode material for high performance lithium-ion batteries[J]. Nano Research, 2016, 9(3): 612-621.
- [5] Zhao Y, Wang L P, Sougrati M T, et al. A review on design strategies for carbon based metal oxides and sulfides nanocomposites for high performance Li and Na ion battery anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 7(9): 1601424.
- [6] Wang Y J, Wu H, Liu Z F, et al. Tailoring sandwich-like $\text{CNT}@\text{MnO}_2/\text{N-doped carbon hetero-nanotubes}$ as advanced anodes for boosting lithium storage[J]. Electrochimica Acta, 2019, 1(304): 158-167.
- [7] Li W J, Chou S L, Dou S X, et al. A new, cheap, and productive FeP anode material for sodium-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2015, 51(17): 3682-3685.
- [8] Zhou W, Zheng J L, Yue Y H, et al. Highly stable rGO-wrapped Ni_3S_2 nanobowls: structure fabrication and superior long-life electrochemical performance in LIBs[J]. Nano Energy, 2014, 1(11): 428-435.
- [9] Huang G, Guo X, Cao X, et al. Rational design and electron transfer kinetics of MoS_2/CdS nanodots-on-nanorods for efficient visible-light-driven hydrogen generation[J]. Nano Energy, 2016, 10(28): 338-339.
- [10] Pu Z, Liu Q, Jiang P, et al. CoP nanosheet arrays supported on a Ti plate: an efficient cathode for electrochemical hydrogen evolution[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(15): 4326-4329.
- [11] He P, Yu X Y, Lou X W, et al. Carbon-incorporated nickel-cobalt mixed metal phosphide nanoboxes with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(14): 3897-3900.
- [12] Liu S, He X, Zhu J, et al. $\text{Cu}_3\text{P}/\text{RGO}$ nanocomposite as a new anode for lithium-ion batteries[J]. Scientific Reports, 2016, 10(6): 35189-35193.
- [13] Chen M, Zhou W, Qi M, et al. Exploring highly porous Co_2P nanowire arrays for electrochemical energy storage[J]. Journal of Power Sources, 2017, 342(28): 964-969.
- [14] Wang J, Wang B, Liu X, et al. Construction of carbon-coated nickel phosphide nanoparticle assembled submicrospheres with enhanced electrochemical properties for lithium/sodium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 538: 187-198.
- [15] Jiang Y, Peng M, Lan J, et al. Self-reconstructed (Oxy) hydroxide @ nanoporous metal phosphides electrode for high-performance rechargeable zinc batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(37): 21069-21072.
- [16] Jin Y, Zhao C, Jiang Q, et al. One-step synthesis of self-supported Ni_xP nanowires/ Ni hybrid foam as battery-like electrode for high-performance supercapacitors[J]. Materials

- Chemistry and Physics, 2018, 214(8): 89-94.
- [17] Liu S, Sankar K V, Kundu A, et al. Honeycomb-like interconnected network of nickel phosphide hetero-nanoparticles with superior electrochemical performance for supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(26): 21829-21838.
- [18] Wang C D, Ding T, Sun Y, et al. Ni₁₂P₅ nanoparticles decorated on carbon nanotubes with enhanced electrocatalytic and lithium storage properties[J]. Nanoscale, 2015, 7(45): 19241-19249.
- [19] Lu Y, Wang S X, Mao J, et al. Monodisperse sandwich-like coupled quasi-graphene sheets encapsulating Ni₂P nanoparticles for enhanced lithium-ion batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(25): 9229-9235.
- [20] Xiang J Y, Wang X L, Zhong J, et al. Enhanced rate capability of multi-layered ordered porous nickel phosphide film as anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 379-385.
- [21] Du Z, Ai W, Yang J, et al. In situ fabrication of Ni₂P nanoparticles embedded in nitrogen and phosphorus codoped carbon nanofibers as a superior anode for Li-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14795-14801.
- [22] Zheng J L, Huang X M, Pan X, et al. Yolk-shelled Ni₂P@carbon nanocomposite as high-performance anode material for lithium and sodium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019, 4(473): 699-705.
- [23] Li Q, Ma J, Wang H, et al. Interconnected Ni₂P nanorods grown on nickel foam for binder free lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 9(213): 201-206.
- [24] Bai Y, Zhang H, Li X, et al. Novel peapod-like Ni₂P nanoparticles with improved electrochemical properties for hydrogen evolution and lithium storage[J]. Nanoscale, 2015, 7(4): 1446-1453.
- [25] Jiang J, Wang C D, Liang J W, et al. Synthesis of nanorod-FeP@C composites with hysteretic lithiation in lithium-ion batteries[J]. Dalton Trans, 2015, 44(22): 10297-10303.
- [26] Li G H, Yang H, Li F C, et al. Facile formation of a nanostructured NiP₂@C material for advanced lithium-ion battery anode using adsorption property of metal-organic framework[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(24): 9593-9599.
- [27] Jiang H, Chen B, Pan J, et al. Strongly coupled FeP@reduced graphene oxide nanocomposites with superior performance for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 12(728): 328-336.
- [28] Zhou X, Guo Y G. Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries[J]. Chem Electro Chem, 2014, 1(1): 83-86.
- [29] Wu C, Kopold P, Aken P A V, et al. High performance graphene/Ni₂P hybrid anodes for lithium and sodium storage through 3D Yolk-shell-like nanostructural design[J]. Advanced Materials, 2016, 29(3): 1604015-1604018.
- [30] Popczun E J, Mckone J R, Read C G, et al. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9267-9270.
- [31] 杨晓武, 李晓叶. 碳硅复合电极材料在锂离子电池中的应用研究[J]. 电源技术, 2017, 12(41): 1688-1690.
- [32] 张华森, 李喜宝, 冯志军, 等. 加热温度对尿素水溶液制备类石墨相氮化碳的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 281-287.
- [33] Xu X, Tan H, Xi K, et al. Bamboo-like amorphous carbon nanotubes clad in ultrathin nickel oxide nanosheets for lithium-ion battery electrodes with long cycle life[J]. Carbon, 2015, 84(1): 491-499.
- [34] Gao J, Wang Y, Zhou S, et al. A facile one-step synthesis of Fe-doped g-C₃N₄ nanosheets and their improved visible-light photocatalytic performance[J]. ChemCatChem, 2017, 9(9): 1708-1715.
- [35] 曾炜炜, 吴赞炎, 李毅, 等. 二维石墨相氮化碳纳米片的制备方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(6): 9-11.

—————
(上接第 96 页)

- [16] Luo H, Chen F, Wang X, et al. A novel two-layer honeycomb sandwich structure absorber with high-performance microwave absorption[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 1-7.
- [17] Zhou P H, Huang L R, Xie J L, et al. A study on the effective permittivity of carbon/PI honeycomb composites for radar absorbing design[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 60(8): 3679-3683.
- [18] Haferman J L, Smith T F, Krajewski W F. A multi-dimensional discrete-ordinates method for polarized radiative transfer. part I: validation for randomly oriented axisymmetric particles[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1997, 58(3): 379-398.
- [19] Renaud G, Lazzari R, Leroy F. Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle X-ray scattering[J]. Surface Science Reports, 2009, 64(8): 255-380.
- [20] He X D, Li Y B, Wang L D, et al. High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5120-5129.
- [21] Baillis D, Sacadura J F. Thermal radiation properties of dispersed media: theoretical prediction and experimental characterization[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2000, 67(5): 327-363.
- [22] Schmidt O, Bauer M, Wiemann C, et al. Time-resolved two photon photoemission electron microscopy[J]. Applied Physics B, 2002, 74(3): 223-227.