

学校编码: 10384
学号: 20720111150104

分类号_____ 密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Co₃O₄基和NiO基材料的制备及其锂离子电
池性能的研究**

**Preparation of Co₃O₄-based and NiO-based Composites as
well as Their Performance of LIBs**

张祥昕

指导教师姓名: 岳光辉 副教授

专 业 名 称: 材料加工工程

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

现如今，经济快速发展需要大量能源（特别是化石能源）为支撑。化石能源无效消耗率高，使用时极易排放温室气体，引起环境恶化。因此，人们迫切寻求可再生能源的同时也期望提高能源转化和储存效率。相比其他化学储能体系，锂离子电池（lithium ion batteries, LIBs）因其高的能量密度而被认为是最具有发展潜力的下一代储能器件。近年来，过渡金属氧化物（transition metal oxides, TMOs）、硫化物（sulfides, TMSs）、氮化物（nitrides, TMNs）、磷化物（phosphides, TMPs）和氟化物（fluorides, TMFs），已展示出作为下一代锂离子电池负极材料的潜在应用价值，特别是过渡金属氧化物，由于它们价格低廉容量高，已成为研究的一大热点。本文对网络状 Co_3O_4 基和对称花状 NiO 基材料作为锂离子电池负极材料做了系统的研究，成果如下：

1. 水热制备 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@PPy$ 纳米材料

采用简单的水热法，制备出形貌新颖的分层次网络状结构的前驱体 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ ，并用不同的手段和测试方法，如 XRD、SEM、TEM 和 FT-IR 对前驱体 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的生长过程进行了系统的表征。

将前驱体置于空气中煅烧得到产物 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@PPy$ 组装成锂离子电池负极材料进行电化学测试和性能研究。发现当电流密度为 100 mA g^{-1} 时， Co_3O_4 样品的第一圈放电的时候放电容量达到 2008 mAh g^{-1} ，这个主要是由于产物的比表面积大，能使 Li^+ 能够与材料充分接触，从而提高性能。在网络状 Co_3O_4 表面包覆聚吡咯（PPy）导电高分子得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@PPy$ ，能够提高自身的导电性，改善了锂离子电池的性能。

2. 水热制备 NiO 、 $\text{NiO}@C$ 和 NiO/Ni 纳米材料

利用简单的水热反应制备出对称花状前驱体 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ，通过研究发现氟化铵（ NH_4F ）能够强烈控制 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的生长。当不存在 NH_4F 的时候， $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 倾向于长成球状，当存在的 NH_4F 时候倾向于长成对称花状。

在上述基础上我们分别制备出对称花状 NiO 、 $\text{NiO}@C$ 和 NiO/Ni 材料，分别测试他们的在锂电池性能，发现 NiO 第一圈放电比容量是 1073 mAh g^{-1} ，电容损

耗 31.2%。NiO@C 第一圈放电比容量是 1194 mAh g^{-1} ，电容损耗 30.5%。NiO/Ni 第一圈放电比容量是 1094 mAh g^{-1} ，电容损耗为 29.5 %。特别是在大电流密度为 1000 mA g^{-1} 大的电流密度下，NiO/Ni 样品体现出良好的稳定性。综合评价了三种材料，并得到锂电性能上的排序为 $\text{NiO/Ni} > \text{NiO@C} > \text{NiO}$ 。

关键词：水热法；锂离子电池； Co_3O_4 ； $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ ；NiO；NiO@C；NiO/Ni；

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

With the rapid development of the global industry, lots of depletable energy resources (especially the fossil fuels) are increasingly used, which inevitably result in the emission of greenhouse gases and do harm to our environment. In order to maintain the stability of ecological climate and environment, there is an urgent need for efficient, clean, renewable and sustainable sources of energy, as well as new technologies associated with high energy conversion and storage. Comparing to other electrochemical energy storage systems, lithium ion batteries (LIBs) are superior choice for electric vehicles due to their higher energy density and the dominant power for all sorts of electronic devices. In recent years, transition metal oxides (TMOs), sulfides (TMSs), nitrides (TMNs), phosphides (TMPs), or fluorides (TMFs) have shown their potential as next generation anode materials for LIBs because of their potential application in various area, including catalysts, electronics, photonics, and sensors. Especially, the study about transition metal oxide materials with nanostructure has become one of the hottest topics and it was investigated extensively. In this paper, Co_3O_4 -based and NiO-based nanocomposites were synthesized by a simple hydrothermal reaction. And the structure and properties of the samples were studied by XRD, SEM, TEM, VSM, BET, Galvanostatic charge/discharge and so on. The main results are shown as following:

1. Prepared the Co_3O_4 and Co_3O_4 @PPy via hydrothermal reaction

A novel hierarchical network-like Co_3O_4 were successfully synthesized by hydrothermal method combined with subsequent annealing treatment in air. The evolution process of network-like $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ precursor are characterized by XRD, SEM, TEM and FT-IR methods.

The as-prepared network-like Co_3O_4 are tested as an anode material in lithium-ion batteries. The influences of the Co_3O_4 morphology on the electrochemical performances are investigated. In the specific capability test, the first discharge

capacity of 2008 mAh g⁻¹ is recorded at current density of 100 mA g⁻¹. The excellent electrochemical properties of the Co₃O₄ electrodes can be attributed to high specific surface area which provides more active area that can react with Li⁺ ions, leading to outstanding specific capacitance. And the sample of Co₃O₄@PPy as a conductive macromolecule coating on the Co₃O₄ surface can improve performances of the LIBs obviously.

2. Prepared the NiO, NiO@C and NiO/Ni via hydrothermal reaction

Symmetrical flower-like precursors of α -Ni(OH)₂ are successfully synthesized by hydrothermal method. During the process, we found that NH₄F, a surface activity in hydrothermal reaction, strongly affected the growth of α -Ni(OH)₂ precursors. Without adding it, α -Ni(OH)₂ trends to grow to microsphere structure, while it will change into symmetrical flower-like structure if NH₄F is added.

NiO, NiO@C and NiO/Ni were successfully synthesized respectively based on the synthesis process of symmetrical flower-like α -Ni(OH)₂, by a simple hydrothermal reaction. Evaluation of the electrochemical performance of these three samples suggests that there is an optimum sample for LIBs. The specific capacity of NiO, NiO@C and NiO/Ni is 1073 mAh g⁻¹, 1194 mAh g⁻¹ and 1094 mAh g⁻¹, respectively during first discharge at a current density of 100 mA g⁻¹. Furthermore the initial capacity losses are 31.2%, 30.5% and 29.5% corresponding to NiO, NiO@C and NiO/Ni, respectively. When these three samples were tested at a high current density of 1000 mA g⁻¹, NiO/Ni shows good long-life stability and favorable electrochemical behavior. By means of comprehensive evaluation of the three kinds of samples, we get the sort of electrochemical performances: NiO/Ni > NiO@C > NiO.

Key words: hydrothermal; lithium ion battery; Co₃O₄; Co₃O₄@PPy; NiO; NiO@C; NiO/Ni;

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 锂离子电池的应用及发展	1
1.2.1 锂离子电池工作原理.....	1
1.2.2 锂离子电池电极材料研究进展.....	4
1.2.2.1 正极材料.....	4
1.2.2.2 负极材料.....	6
1.3 论文的研究内容与意义	16
1.3.1 纳米 Co_3O_4 负极材料的研究与意义.....	16
1.3.2 纳米 NiO 、 NiO@C 和 NiO/Ni 负极材料的研究与意义.....	17
参考文献.....	18
第二章 实验材料、仪器和测试分析方法	22
2.1 实验材料	22
2.2 实验制备及表征设备	22
2.3 材料表征	23
2.3.1 X 射线衍射 (XRD).....	23
2.3.2 扫描电镜形貌分析.....	24
2.3.3 透射电镜结构和形貌分析.....	24
2.3.4 热重分析 (TG).....	25
2.3.5 振动样品磁强计.....	25
2.4 电化学性能测试	25
2.4.1 恒流充放电测试.....	25
2.4.2 循环伏安测试 (CV).....	25
参考文献.....	26

第三章 网络状 Co_3O_4 材料制备及其性能研究	27
3.1 引言	27
3.2 实验部分	28
3.2.1 网络状 Co_3O_4 (network-like Co_3O_4) 的制备.....	28
3.2.2 核壳结构的聚吡咯包覆 Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$) 的制备	28
3.2.3 材料的形貌测试与结构表征.....	28
3.3 结果讨论	29
3.3.1 网络状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱体表征.....	29
3.3.2 水热反应时间对于网络状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱体影响.....	30
3.3.3 网络状 Co_3O_4 的表征.....	33
3.3.3 Co_3O_4 的锂离子电池性能.....	35
3.3.4 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 的锂离子电池性能	41
3.5 本章小结	44
参考文献	45
第四章 对称花状 NiO、$\text{NiO}@\text{C}$ 和 NiO/Ni 材料制备及锂离子电池性能研究 ..	50
4.1 引言	50
4.2 实验部分	51
4.2.1 对称花状 NiO 的制备.....	51
4.2.2 碳包覆对称花状 NiO 复合纳米颗粒 ($\text{NiO}@\text{C}$) 的制备	51
4.2.3 对称花状 NiO/Ni 复合纳米颗粒 (NiO/Ni) 的制备.....	51
4.2.4 材料的形貌测试与结构表征.....	52
4.3 前驱体 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 结果讨论	52
4.3.1 对称花状前驱体 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 表征	52
4.3.2 水热反应时间及 NH_4F 对前驱体的影响	53
4.3.3 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体的热稳定性能研究	57
4.4 NiO 结果讨论	58
4.4.1 对称花状 NiO 的表征.....	58
4.4.2 对称花状 NiO 的锂离子电池性能研究.....	59
4.5 $\text{NiO}@\text{C}$ 结果讨论	63

4.5.1 NiO@C 前驱体的表征	64
4.5.2 NiO@C 的表征	66
4.5.3 NiO@C 的锂离子电池性能研究	68
4.6 NiO/Ni 结果讨论	72
4.6.1 NiO/Ni 的前驱体表征	72
4.6.2 NiO/Ni 的表征	74
4.6.3 NiO/Ni 的锂离子电池性能研究	75
4.6 本章小结	78
第五章 结论	83
攻读硕士期间发表的论文	85
致谢	86

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 The development history of lithium ion battery	1
1.2.1 The work principle of lithium ion battery	1
1.2.2 Background of investigation of electrode materials	4
1.2.2.1 Cathode materials	4
1.2.2.2 Anode materials	6
1.3 The content and significance of this work	16
1.3.1 The significance of anode materials of Co_3O_4	16
1.3.2 The significance of anode materials of NiO, NiO@C and NiO/Ni	17
References	18
Chapter 2 Experiment materials, apparatus and method	22
2.1 Materials	22
2.2 List of experiment	22
2.3 Analytical method	23
2.3.1 XRD measurement	23
2.3.2 SEM measurement	24
2.3.3 TEM measurement.....	24
2.3.4 TG measurement	25
2.3.5 VSM measurement.....	25
2.4 Electrochemical test	25
2.4.1 Charge-discharge test	25
2.4.2 Cyclic voltammetry	25
References	26
Chapter 3 Preparation and characterization of network-like Co_3O_4	27

3.1 Introduction	27
3.2 Experiment section	28
3.2.1 synthesis of network-like Co_3O_4	28
3.2.2 synthesis of core-shell $\text{Co}_3\text{O}_4@PPy$	28
3.2.3 Samples measurement.....	28
3.3 Results and discussions	29
3.3.1 Characterization of precursors of network-like $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$..	29
3.3.2 Influence of hydrothermal reacton time for $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$	30
3.3.3 Characterization of network-like Co_3O_4	33
3.3.3 Properties of lithium ion battery of Co_3O_4	35
3.3.4 Properties of lithium ion battery of $\text{Co}_3\text{O}_4@PPy$	41
3.5 Charpeter conclusion	44
Reference	45
Chapter 4 preparation and characterization of symmtrical flower-like NiO, NiO@C and NiO/Ni	50
4.1 Introduction	50
4.2 Experiment section	51
4.2.1 Synthesis of symmtrical flower-like NiO	51
4.2.2 Synthesis of symmtrical flower-like NiO@C.....	51
4.2.3 Synthesis of symmtrical flower-like NiO/Ni.....	51
4.2.4 Samples measurement.....	52
4.3 Results and discussions of precursors $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	52
4.3.1 Characterization of symmtrical flower-like $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	52
4.3.2 Influence of hydrothermal reacton time and NH_4F for precursors	53
4.3.3 TG measurement of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	57
4.4 Results and discussions of NiO	58
4.4.1 Characterization of symmtrical flower-like NiO	58
4.4.2 Properties of lithium ion battery of symmtrical flower-like NiO	59
4.5 Results and discussions of NiO@C	63
4.5.1 Characterization of precursors NiO@C	64

4.5.2 Characterization of NiO@C.....	66
4.5.3 Properties of lithium ion battery of NiO@C.....	68
4.6 Results and discussions of NiO/Ni	72
4.6.1 Characterization of precursors NiO/Ni.....	72
4.6.2 Characterization of NiO/Ni.....	74
4.6.3 Properties of lithium ion battery of NiO/Ni.....	75
4.6 Charperter conclusion.....	78
Chapter 5 Conclusion	83
Publications	85
Acknowledge ments	86

第一章 绪论

1.1 前言

为满足人类社会和工业产业发展的需要，迄今为止大量的煤、石油、天然气等化石能源已被开采利用，使其日渐枯竭的同时也排放出大量温室气体，致使环境质量下降。可持续发展战略提出后，人们的环保意识逐渐增强，如何在不降低现有生活水平的基础上，寻找清洁、高效、安全的替代能源已经成为了科学界和工业界关注的焦点。

在这样的背景下，世界各国都在大力发展对水能、风能、潮汐能、氢能、太阳能等新能源的利用。作为新能源利用的一个重要发展方向，储能器件性能的提高，很大程度上影响着新能源应用的普及。在众多储能器件中，电化学储能器件扮演了重要的角色。铅酸电池、镍氢电池、锂离子电池、燃料电池、超级电容器等根据其特点的不同被应用在了不同领域。但是上述储能器件都存在着不同程度的弊端，从而限制了它们在更广泛领域内的应用。铅酸电池在从生产到报废过程中会对环境产生污染，同时在循环过程中容量会逐渐降低。镍氢电池对环境友好且安全性高，但是能量密度和功率密度都较低。燃料电池的能量密度很高，但功率密度成为制约其在实际应用中的瓶颈。另一方面，如何解决燃料来源也是燃料电池所面临的重大问题。超级电容器有非常高的功率密度和非常长的循环寿命，不过超级电容器的能量密度较低，自放电现象严重。锂离子电池循环寿命长，能量密度高，目前主要是价格昂贵，特别是在电动车领域有着很多的不足。因此，综合比较上述储能设备的有优缺点，发现研究锂离子电池性能需要亟待的提高。

1.2 锂离子电池的应用及发展

1.2.1 锂离子电池工作原理

电池早在两个世纪之前就已经被 Galvani 和 Volta 发明出来。现如今电池已被广泛的运用到电子产品、电动汽车及电网贮备装置中。电池由两个电极（正极

和负极)、电解液和中间隔膜组成。电池可分为两种：一次电池（不可充电）和二次电池（可充电），后者可以多次使用。根据电极材料和电解液的不同，二次电池也有多种类型。表 1.1 总结了各种电池的物理化学性质，图 1.1 比较了它们的能量密度。通过上述简单的比较我们可以清晰看到锂离子电池（Lithium-ion Batteries, LIBs）有着高能量密度和好的循环寿命。^[1]

表 1.1 四种常用电池特性

Table 1.1 Summary of the physical and chemical properties of the four most-used commercial rechargeable batteries

电池类型	负极	正极	电解液	电压 (V)	循环寿命
锂离子电池	Graphite	LiCoO ₂	LiPF ₆	3.7	>1000
铅酸电池	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄	2.1	<500
镍镉电池	Cd	NiOOH	KOH	1.2	2000
NMH	Intermetallic	NiOOH	KOH	1.2	500-1000

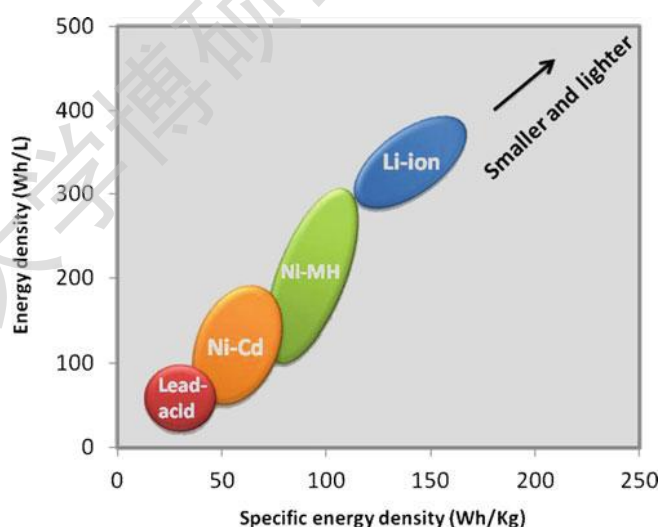


图 1.1 集中常见的电池能量密度的比较

Fig. 1.1^[1] Comparison of the different rechargeable battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density

锂离子电池是基于“电化学嵌插理论 (electrochemical intercalation)”的装置，Sony 公司于 1991 年最早成功做出商用锂离子电池，它的工作原理如图 1.2 所示。

现在多数商用电极的负极（阳极）材料是石墨碳材料，它的理论容量和实际容量分别是 372 mAh g^{-1} 和 330 mAh g^{-1} 。正极（阴极）是层状氧化物如 LiCoO_2 ，它的理论容量和实验容量分别是 270 mAh g^{-1} 和 140 mAh g^{-1} 。电解液是含有锂盐的有机溶剂（ LiPF_6 的混合有机溶剂）。

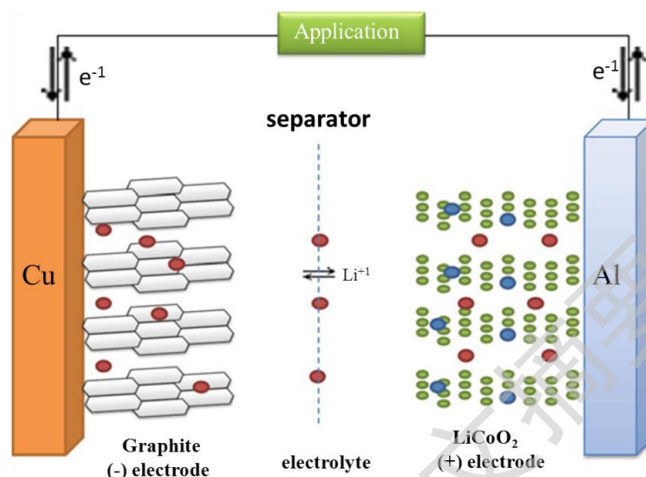
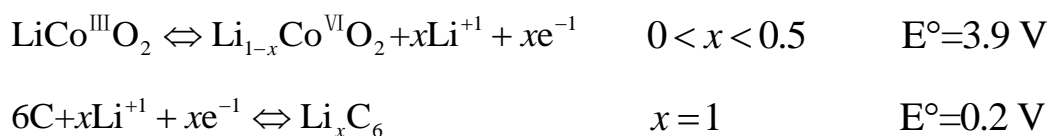


图 1.2 标准锂离子电池示意图（负极：石墨在铜片上；正极在铝片上；电解液为 LiPF_6 ， $\text{EC}:\text{DMC}=1:1$ ；中间隔膜分开）

Fig. 1.2 Schematic of a lithium-ion battery with standard electrodes (negative: graphite on copper current collector; positive: LiCoO_2 on aluminum current collector) in a nonaqueous liquid electrolyte (LiPF_6 , $\text{EC}:\text{DMC}=1:1$) impregnated in a separator

在第一次循环过程（充电和放电过程）中，在各个电极上形成两种含有多成分的（有机和无机）多层钝化层，称之为固态电解质层（solid electrolyte interface, SEI）或称阴极电解质层（cathode-electrolyte interface, CEI）。^[2]如 P. Poizot 的报道，^[3]他在 CoO 电极中观察到了 SEI 层的存在，如图 1.3 所示。这些钝化层的存在阻止了电解液与电极的进一步反应。在循环过程中，锂离子利用离子导电电解液在层状结构的 LiCoO_2 和石墨之间来回移动，并且穿过了钝化层的表面。这种可逆的电化学过程伴随着电子在电池外部的电路转移。具体化学反应如下表示：



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库