

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.07.024

核壳结构 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的制备、表征及其电化学性能

张敏, 杨霞

发光分析与分子传感教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 以空心的介孔碳球(HMCSs)为载体, 在其空腔内部及表面固载 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 然后通过低温磷化过程, 合成具有核壳结构的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 复合物. 该微观结构一方面具有大的比表面积, 当其用作电极材料时, 与电解液的接触面积增大, 有利于锂离子的嵌入; 另一方面其内部具有大的空腔, 能够缓解其体积膨胀. 此外, 空心碳球能改善电极材料的导电性, 从而提高其储锂性能. 因此, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 作为锂离子电池负极材料, 在电流密度 100 mA/g 下, 循环 200 圈后, 其容量保持在 465 mAh/g. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的制备方法为其他金属磷化物的制备及锂离子电池性能的提高提供了一个新的思路.

关键词: 介孔碳球; 低温磷化; $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 核壳结构

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2022)07-0226-07

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Preparation, Characterization of Core Shell Structured $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ and Its Electrochemical Property

ZHANG Min, YANG Xia

Key Laboratory of Luminescence Analysis and Molecular Sensing (Southwest University), Ministry of Education /
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Firstly, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets were controllably grown both on the surface and in the cavity of hollow mesoporous carbon spheres (HMCSs). Then, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ complex with core shell structure was obtained through a low-temperature phosphidation process. The microstructure could increase the contact area between the electrode material and the electrolyte due to large specific surface area, which is helpful for the embedding of lithium ions. Additionally, carbon spheres could improve the conductivity of electrode materials, thus improving the performance of lithium storage. In particular, the inner cavity could supply enough space to compensate the volume expansion. When $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ was used as the anode material for LIBs, it showed a capacity of 465 mAh/g after 200 cycles at the current density of 100 mA/g. The method could be applied to improve the electrochemical performance of other metal phosphides.

Key words: mesoporous carbon spheres; low-temperature phosphidation; core shell structured $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$

收稿日期: 2021-06-10

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0209).

作者简介: 张敏, 硕士研究生, 主要从事功能纳米材料的合成及锂离子电池研究.

通信作者: 杨霞, 教授, 硕士研究生导师.

锂离子电池(LIBs)被广泛应用于各种便携式电子设备中, 虽性能已接近目前电极材料所能达到的极限, 但仍不能满足人们对高容量的需求. 因而, 开发高性能的锂离子电极材料成为当务之急. 自 Nazar 等人^[1]第一次将金属磷化物用作锂离子电池负极材料后, 研究者们制备了各种高容量、低极化的金属磷化物如 FeP ^[2], Ni_3P ^[3], Ni_2P ^[4], Co_2P ^[5] 和 CoP ^[6] 等.

Ni_2P 属于富金属磷化物, 其金属性较强, 反应电位较低, 是一种极具发展前景的锂离子负极材料和催化剂. 当 Ni_2P 被用作锂离子电池负极材料时, 其嵌锂和脱锂机理为: $\text{Ni}_2\text{P} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_3\text{P} + 2\text{Ni}$, 在循环过程中, 由于金属-磷(M-P)键断裂, 其体积发生膨胀致使容量快速衰减^[7]. 此外, Ni_2P 电导率较低, 不利于 Li^+ 和电子的运输, 从而导致其容量较低^[8]. 可控合成具有特殊结构的纳米材料一方面可以缩短 Li^+ 扩散路径, 增加电极材料与电解液的接触面积; 另一方面, 其特殊结构可缓解体积膨胀的问题, 从而提高电极材料的循环性能. 例如, Ni_2P 纳米颗粒^[9]、 Ni_2P 纳米片^[10] 等纳米材料已经应用于锂离子电池, 但是其性能仍有待改善. 同时, Ni_2P 与碳材料复合可以增加其电导率, 加快 Li^+ 和电子的运输速率从而改善其储锂性能.

本研究以空心的介孔碳球(HMCSs)为载体, 在其空腔内部及表面固载 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 然后通过低温磷化过程, 合成具有核壳结构的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 复合物. 其微观结构有以下优点: ① 具有大的比表面积, 当其用作电极材料时与电解液的接触面积增大, 有利于锂离子的运输; ② 其内部具有大的空腔, 能够缓解其体积膨胀; ③ 空心碳球能改善电极材料的导电性, 并且具有弹性, 可以缓解 Ni_2P 颗粒在循环过程中的体积膨胀. 因此, 本研究设计了一种新型 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 核壳结构, 将其用作锂离子电池负极材料时, 在电流密度 100 mA/g 下, 循环 200 圈后, 其容量保持在 465 mAh/g. 故本研究中 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 核壳结构的制备为其他金属磷化物的制备及锂离子电池性能的提高提供了一种新方法.

1 材料与方法

1.1 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的制备

空心的介孔碳球(HMCSs)的制备: 正硅酸乙酯和间苯二酚甲醛低聚物(RF)共缩聚在二氧化硅(SiO_2)纳米球上, 以形成 $\text{SiO}_2@\text{RF}$. 其具体制备过程为: 将 3.46 mL 正硅酸乙酯滴加到含 70 mL 乙醇、10 mL 蒸馏水和 3 mL 氨水的混合溶液中, 搅拌 15 min. 接下来, 在混合溶液中加入 0.4 g 间苯二酚和 0.56 mL 甲醛. 继续搅拌 24 h 后, 将混合物离心, 洗涤, 并置于真空干燥箱中在 70 °C 下烘干. 然后, 将 $\text{SiO}_2@\text{RF}$ 在 Ar 气氛下, 700 °C, 焙烧 5 h, 得到 $\text{SiO}_2@\text{C}$. 最后, HMCSs 被获得, 并在 2 mol/L 的氢氧化钠溶液中去掉 SiO_2 .

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备: 首先, 将 50 mg 硝酸镍、0.5 g 尿素和 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 K-30 溶于 35 mL 乙醇和 5 mL 蒸馏水的混合溶液中. 然后, 将 5 mg HMCSs 超声分散到该混合溶液中. 超声 1 h 后, 将该悬浊液转移到 50 mL 反应釜中, 在 120 °C 下反应 12 h, 待冷却到室温, 离心, 洗涤, 干燥, 得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$.

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的制备: 将 35 mg $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 1.05 g NaH_2PO_2 混合研磨成粉末. 然后, 将该粉末在 Ar 气流下 300 °C 退火 3 h. 接下来, 将退火后的产品用蒸馏水洗涤(直到彻底除去剩余的盐). 最后, 在真空干燥箱中 70 °C 干燥 12 h 得到 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$.

1.2 材料的表征

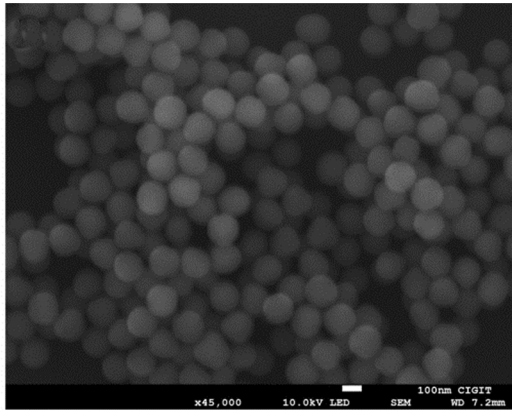
复合纳米材料的形貌及成分采用扫描电子显微镜(Hitachi, S-4800, Japan)、透射电子显微镜(Tecna G2 F20 S-TWIN, USA)、X 射线衍射仪(MAXima X XRD-7000, Japan)和显微共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw Invia Reflex, UK)等仪器测试.

1.3 电池的组装与测试条件

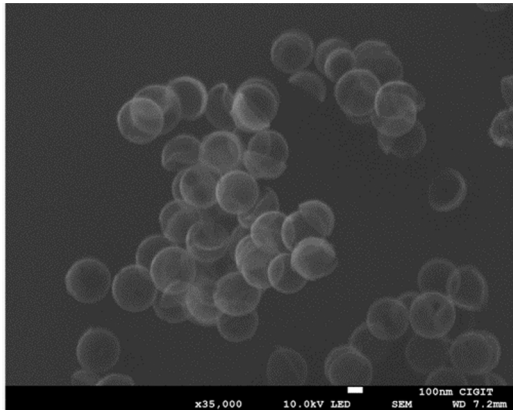
电极材料的电化学性能通过在手套箱中组装成 CR2032 型电池来研究. 扣式电池主要由参比电极(金属锂)、工作电极、隔膜(Celgard 2300)和电解液构成. 其工作电极的制备方法为: 将质量比为 7 : 2 : 1 的电极材料、炭黑和羧甲基纤维素黏合剂(CMC)混合, 并使其分散在蒸馏水中得到浆料, 涂覆在铜箔上. 电解液是 1 mol/L LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)中的混合溶剂(两者体积之比为 1 : 1).

2.2 形貌分析

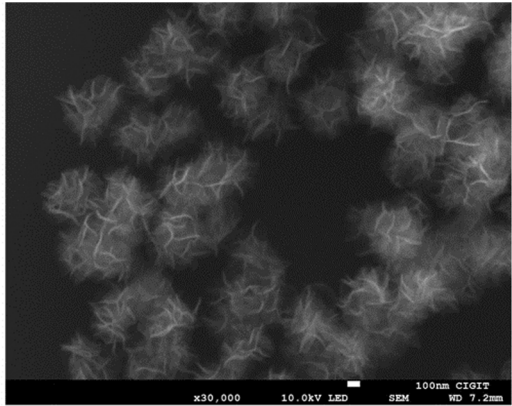
如图 2a 所示, $\text{SiO}_2@\text{C}$ 具有实心的球形结构, 表面光滑, 且大小均一, 其尺寸约 300 nm. 当通过氢氧化钠溶液去除 SiO_2 后, HMCSs 呈空心的球形, 且结构保持完好(图 2b). 从图 2c 中, 可以观察到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片均匀地生长在 HMCSs 的表面. 与 NaH_2PO_4 发生磷化反应后, HMCSs 的表面变得粗糙, 且附有颗粒状物质(图 2d). 此外, 从少许破裂的 HMCSs 可以看到, 其内腔也包含纳米粒子. 该反应的机理是: HMCSs 的表面存在介孔, 反应物能自由地扩散到 HMCSs 的内腔, 经过溶剂热反应, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片均匀地固载在 HMCSs 的内腔及其表面, 形成具有核壳结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[12]; 接下来, 经过磷化反应, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片转变为 Ni_2P 纳米粒子, 从而形成具有核壳结构的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$.



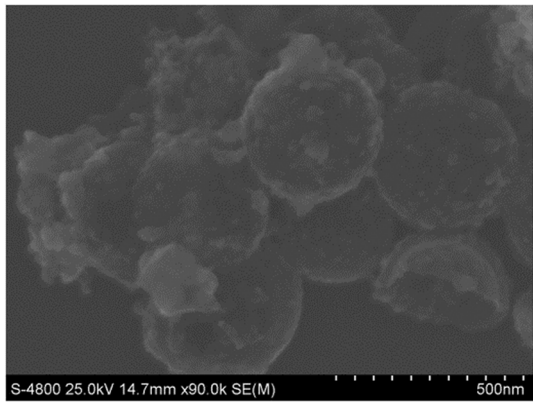
a. $\text{SiO}_2@\text{C}$



b. HMCSs



c. $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$



d. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$

图 2 扫描电子显微镜表征

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的透射电镜(TEM)图像(图 3)显示 HMCSs 形貌保持完整, Ni_2P 纳米粒子生长在 HMCSs 的表面及其内腔上, 解决了 Ni_2P 纳米粒子团聚的问题, 且有利于缓解体积膨胀的问题.

2.3 电化学性能分析

2.3.1 循环伏安性能曲线

图 4a 为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极在扫描速率为 0.5 mV/s、电压范围为 0.005~3.0 V 下测定的 CV 曲线. 在首次放电过程中, 其还原峰位于 0.71 V, 该峰的形成与 Li^+ 嵌入 Ni_2P 以及形成固体电解质中间相(SEI)膜有关, 其具体过程为: $\text{Ni}_2\text{P} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_3\text{P} + 2\text{Ni}$ ^[13]. 在首次放电后, 第 2 圈的还原峰移至 1.43 V, 第 3 圈至第 5 圈的还原峰移至 1.57 V, 该现象由 SEI 膜效应引起^[14]. 在充电过程中, 其氧化峰一直位于 1.25 V, 该峰的形成归结于 SEI 膜的分解和 Li_3P 去锂化过程, 其具体反应机理为: $\text{Li}_3\text{P} + 2\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{P} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^-$ ^[15].

2.3.2 充放电曲线

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极在电流密度为 100 mA/g、电压范围为 0.005~3.0 V 下的充放电曲线如 4b 所示,

在首次放电过程中,电压平台位于 1.35 V,其后无明显的电压平台;在充电过程中,无明显的电压平台出现。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的初始放电容量和充电容量分别为 696、470 mAh/g,容量保留率约为 67.5%,其容量衰减是由 SEI 膜的形成和电解质的分解导致的^[16]。但在随后的充放电循环中,库仑效率上升至 99%以上。此外,第 200 圈循环时的充放电容量比第 50,100 圈循环时的容量高,这是由于电极材料的活化以及电解液分解生成聚合物/凝胶膜的缘故^[17]。该聚合物/凝胶膜可以缓冲充放电过程中产生的体积膨胀,并能在低电位下传送额外的容量,从而进一步提高了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的循环性能。

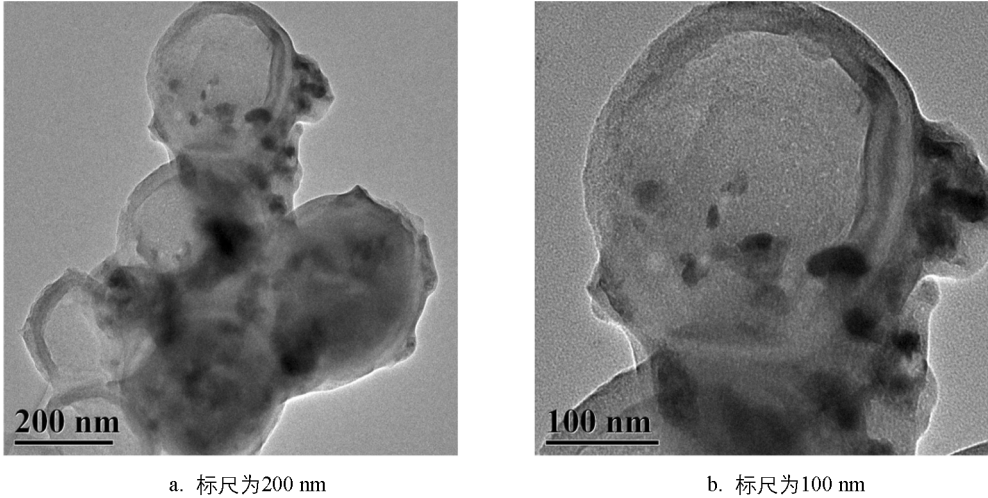


图 3 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 在不同标尺下的透射电镜表征

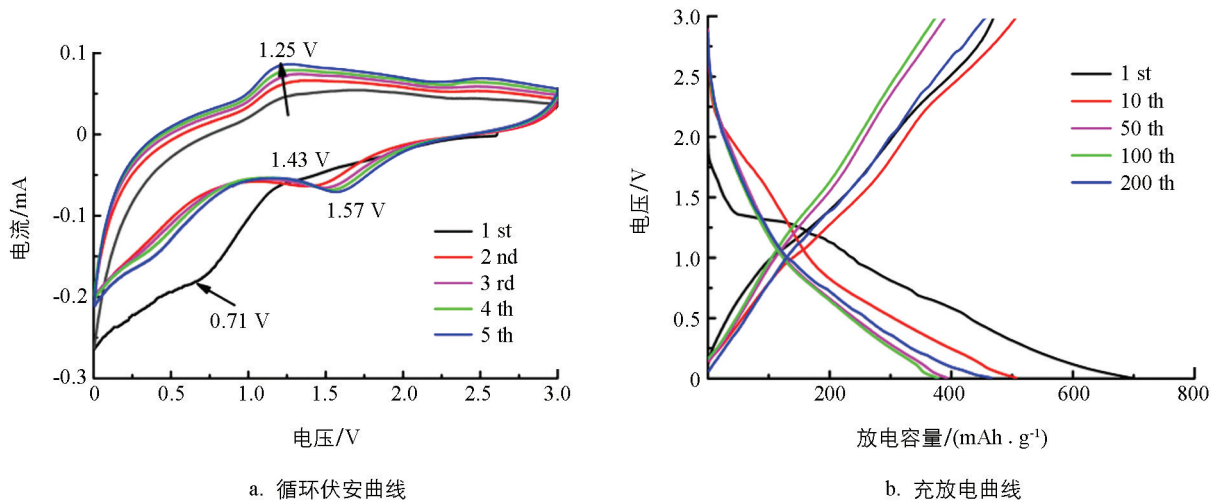


图 4 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极的循环伏安曲线和充放电曲线

2.3.3 循环性能曲线

图 5a 为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 在电流密度为 100 mA/g 下的循环性能曲线。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极循环 200 圈后,其放电容量保持在 465 mAh/g,库仑效率接近 100%。此外,当 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 循环到 140 圈后,其容量上升,这是由于电极材料的活化以及电解液分解生成聚合物/凝胶膜的缘故。

2.3.4 倍率性能曲线

图 5b 为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极在不同电流密度下的倍率性能。在电流密度为 100,200,300,500,1 000 mA/g 下, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的放电容量分别为 ~385,~294,~264,~218,~185 mAh/g。当电流再次设置为 100 mA/g 时,其放电比容量恢复到 375 mAh/g。结果表明, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 具有良好的倍率性能。

2.3.5 电化学阻抗图谱

为了研究电极材料的导电性,本实验对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极在频率 0.1~10 000 Hz 范围内进行了电化

学阻抗(EIS)测试. 实验及模拟尼奎斯特图如图 5c 所示, 尼奎斯特图由高频区域的半圆形和低频区的斜线组成. 半圆的直径与锂离子电荷转移电阻(R_{ct})和 Li^+ 在 SEI 膜上的传输阻抗(R_f)有关, 斜线的斜率与锂离子在固体中的扩散速度(Z_w)有关^[18]. 根据模拟等效电路图(5d), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 的 R_{ct} 值为 $160.9\ \Omega$, 其导电性良好.

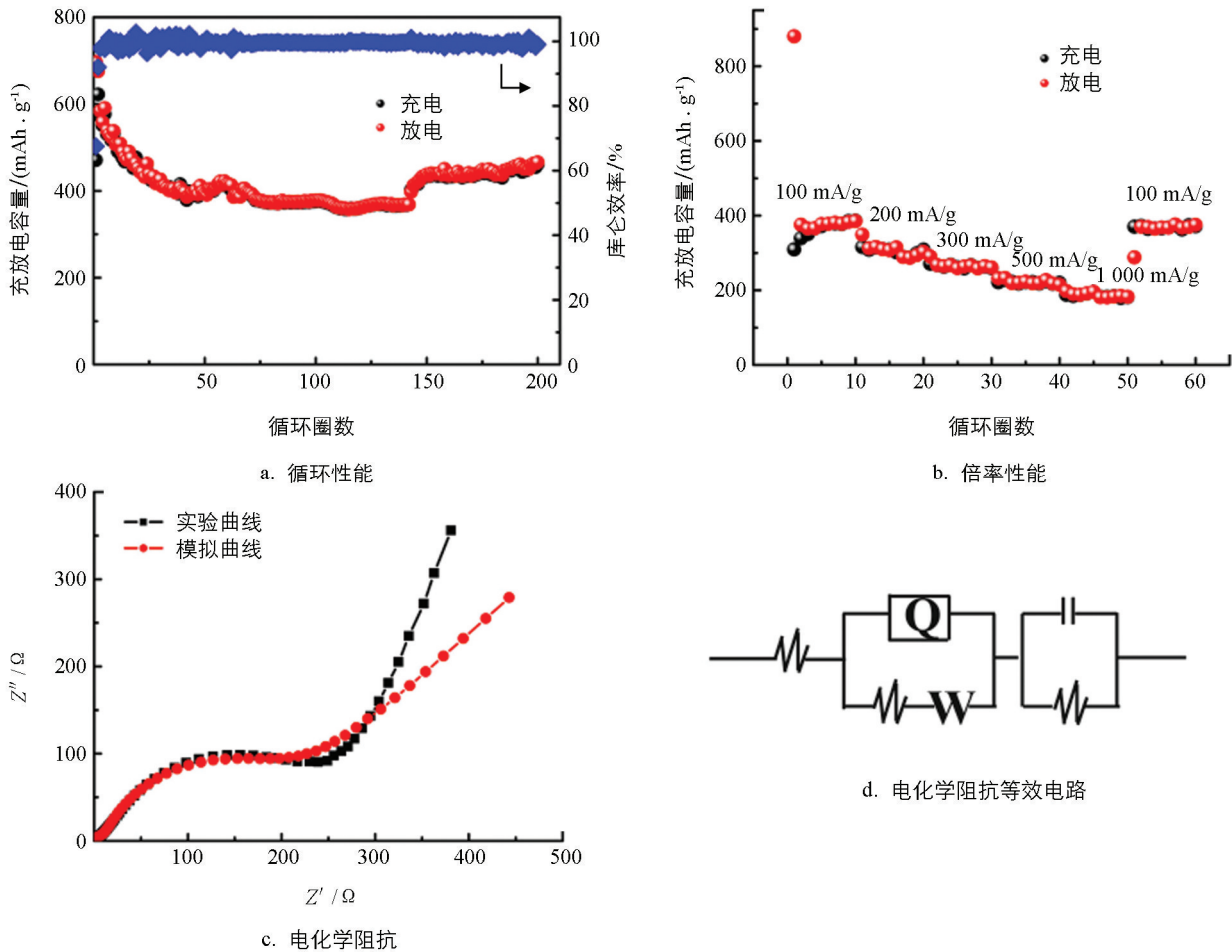


图 5 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 电极在 $100\ \text{mA/g}$ 下的循环性能图、倍率性能图、电极测试及模拟的电化学阻抗图和电化学阻抗等效电路图

3 结论

本研究以空心的介孔碳球(HMCSs)为载体, 在其空腔内部及表面固载 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 接下来通过低温磷化过程, 合成具有核壳结构的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 复合物. 该微观结构一方面具有大的比表面积, 使电极材料与电解液的接触面积增大, 有利于锂离子的运输, 另一方面其内部具有大的空腔, 能够缓解其体积膨胀. 此外, 空心碳球能改善电极材料的导电性, 从而提高其储锂性能. 因此, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}/\text{Ni}_2\text{P}$ 被作为锂离子电池负极材料, 在电流密度 $100\ \text{mA/g}$ 下, 循环 200 圈后, 其容量保持在 $465\ \text{mAh/g}$. 该方法可用于其他磷化物及电极材料的设计与合成.

参考文献:

- [1] PRALONG V, SOUZA D C S, LEUNG K T, et al. Reversible Lithium Uptake by CoP_3 at Low Potential: Role of the Anion [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(6): 516-520.
- [2] ZHU P P, ZHANG Z, HAO S J, et al. Multi-Channel $\text{FeP}@\text{C}$ Octahedra Anchored on Reduced Graphene Oxide Nanosheet with Efficient Performance for Lithium-Ion Batteries [J]. *Carbon*, 2018, 139: 477-485.
- [3] HU J H, WANG P, LIU P P, et al. In Situ Fabrication of Nano Porous NiO -Capped Ni_3P Film as Anode for Li-Ion Bat-

- tery with Different Lithiation Path and Significantly Enhanced Electrochemical Performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 258-266.
- [4] YU Y, HUANG S F, WANG B, et al. Achieving High-Energy Full-Cell Lithium-Storage Performance by Coupling High-Capacity V_2O_5 with Low-Potential Ni_2P Anode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(1): 19-25.
- [5] ZHANG C, JIAO G H, KONG F J, et al. Hierarchical Co_2P Microspheres Assembled from Nanorods Grown on Reduced Graphene Oxide as Anode Material for Lithium-Ion Batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 665-671.
- [6] ZHU P P, ZHANG Z, ZHAO P F, et al. Rational Design of Intertwined Carbon Nanotubes Threaded Porous $CoP@carbon$ Nanocubes as Anode with Superior Lithium Storage [J]. *Carbon*, 2019, 142: 269-277.
- [7] ZHENG J L, HUANG X M, PAN X, et al. Yolk-Shelled $Ni_2P@carbon$ Nanocomposite as High-Performance Anode Material for Lithium and Sodium Ion Batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 699-705.
- [8] WU C, KOPOLD P, VAN AKEN P A, et al. High Performance Graphene/ Ni_2P Hybrid Anodes for Lithium and Sodium Storage through 3D Yolk-Shell-Like Nanostructural Design [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(28): 1604015-1604021.
- [9] DU Z Z, AI W, YANG J, et al. In Situ Fabrication of Ni_2P Nanoparticles Embedded in Nitrogen and Phosphorus Co-doped Carbon Nanofibers as a Superior Anode for Li-Ion Batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14795-14801.
- [10] SHI F, XIE D, ZHONG Y, et al. Facile Synthesis of Self-Supported Ni_2P nanosheet@Ni Sponge Composite for High-Rate Battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 405-412.
- [11] PAN G X, XIA X H, CAO F, et al. Construction of Co/Co_3O_4-C Ternary Core-Branch Arrays as Enhanced Anode Materials for Lithium Ion Batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 585-591.
- [12] ZHANG X E, ZHAO R F, WU Q H, et al. Petal-Like MoS_2 Nanosheets Space-Confined in Hollow Mesoporous Carbon Spheres for Enhanced Lithium Storage Performance [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8429-8436.
- [13] LU Y, TU J P, XIONG Q Q, et al. Carbon-Decorated Single-Crystalline Ni_2P Nanotubes Derived from Ni Nanowire Templates: a High-Performance Material for Li-Ion Batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(19): 6031-6038.
- [14] LU Y, TU J P, XIONG Q Q, et al. Large-Scale Synthesis of Porous Ni_2P Nanosheets for Lithium Secondary Batteries [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(24): 8633-8641.
- [15] LI Q, MA J J, WANG H J, et al. Interconnected Ni_2P Nanorods Grown on Nickel Foam for Binder Free Lithium Ion Batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 201-206.
- [16] FENG Y Y, ZHANG H J, MU Y P, et al. Monodisperse Sandwich-Like Coupled Quasi-Graphene Sheets Encapsulating Ni_2P Nanoparticles for Enhanced Lithium-Ion Batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(25): 9229-9235.
- [17] ZHOU G M, WANG D W, LI F, et al. Graphene-Wrapped Fe_3O_4 Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(18): 5306-5313.
- [18] TENG Y Q, ZHAO H L, ZHANG Z J, et al. MoS_2 Nanosheets Vertically Grown on Graphene Sheets for Lithium-Ion Battery Anodes [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 8526-8535.

责任编辑 潘春燕