

# 氧化铜纳米片阵列的合成及其锂离子电池 负极材料的研究

温元斌\*, 郭志忠, 卿晨, 李天瑞, 孙茂欧, 杨许月, 杨红萍, 严泉炜, 夏新淼, 鲁金宝, 段明叶, 于素甫江

云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500

**摘要** 通过水浴合成方法简易快速地在铜片基底上合成氧化铜纳米片阵列, 10 min 反应时间下合成的氧化铜纳米片阵列具有最高的初始放电比容量 ( $629.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 以及良好的循环特性 (100 次循环后仍保留初始容量的 79.6%)。该阵列结构有效地解决了传统块体氧化铜材料作为锂离子电池负极材料在充电中体积膨胀的问题, 同时缩短了锂离子在氧化铜晶格内的扩散距离, 提高了氧化铜材料的比容量和氧化铜作为负极材料的性能。

**关键词** 材料; 氧化铜; 纳米片阵列; 锂离子电池

中图分类号 O469

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.221601

## Synthesis of Copper Oxide Nanosheet Arrays for Negative Electrode Materials of Lithium-Ion Batteries

Wen Yuanbin\*, Guo Zhizhong, Qing Chen, Li Tianrui, Sun Maoou, Yang Xuyue, Yang Hongping, Yan Quanwei, Xia Xinmiao, Lu Jinbao, Duan Mingye, Yusu Fujiang  
College of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China

**Abstract** In this study, copper oxide (CuO) nanosheet arrays are synthesized on a copper substrate by using the water bath method. The CuO nanosheet arrays formed after a 10-min reaction time exhibit the highest initial discharge specific capacity of  $629.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  and good cycle properties (79.6% retention after 100 cycles). When compared with the traditional bulk copper oxide anode materials, the CuO nanosheet array structure used as the negative electrode material for lithium ion batteries effectively solves the volume expansion during charging. Furthermore, it reduces the diffusion distance of the lithium ion in the CuO crystal, improving the specific capacity and performance of CuO used as the negative electrode materials.

**Key words** materials; copper oxide; nanosheet array; lithium ion battery

**OCIS codes** 160.0160, 160.4236

## 1 引言

电池是生活中的必需品, 随着科技的进步, 电池的优化问题备受人们关注, 特别是太阳能电池的优化<sup>[1-2]</sup>和锂离子电池的优化等。锂离子电池是目前应用最为广泛的电化学储能设备之一, 它在可移动设备(如手机)及各种小型电器上广泛应用, 新能源汽车领域的发展也对锂离子电池提出了更高的要求<sup>[3]</sup>。然而, 目前商业应用的负极材料石墨的理论

比容量仅为  $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而且其嵌锂电位相对锂单质约为 0.05 V, 极易产生析锂反应, 为锂离子电池的安全埋下了隐患<sup>[4]</sup>。氧化铜作为一种常用的过渡金属氧化物材料, 具有较高的理论比容量 ( $672 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 对环境无公害, 安全性高, 在锂离子电池材料负极的应用备受关注<sup>[5]</sup>。但是, 氧化铜也存在着其自身的缺陷。在氧化铜与锂离子进行电化学反应过程中, 氧化铜存在化学相的转变, 会引起明显的体积膨胀问题(174%), 其自身也会随着充

收稿日期: 2019-03-17; 修回日期: 2019-05-12; 录用日期: 2019-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(11847117)、云南师范大学大学生科研训练基金(ky2018-108, ky2018-110)

\* E-mail: 496399975@qq.com

放电循环的进行而逐步粉化,失去与导电基底的电接触,从而迅速降低实际的容量<sup>[6]</sup>。因而,对氧化铜结构进行优化,进而解决上述问题便成了人们研究的重点。对于纳米阵列结构而言,阵列结构有一些突出的性质<sup>[7]</sup>,而且阵列结构具有阵列间存在巨大空间可容纳充放电过程的体积膨胀以及电流可沿着阵列本身进行传导的优点。此外,与传统的微米粉体相比,纳米粉体的结构尺寸更小,极大地缩短了锂离子在其内部的扩散距离,因而表现出了更高的倍率性能,从而成为上述问题的解决方法之一<sup>[8]</sup>。将阵列结构直接生成在导电性基底上,不仅可以增强负极材料与基底的电接触,还可以避免导电剂以及黏结剂的使用,进一步提高了实际电池的整体容量<sup>[9]</sup>。

基于以上分析,本文使用水浴法,快速简易地在导电性铜基底上合成出氧化铜纳米片阵列,并将其作为锂离子电池的负极材料。这种特殊的氧化铜纳米片阵列在0.4C倍率下的比容量可高达 $629 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并且在100次循环后仍保留初始容量的79.6%,表现出了良好的负极材料性能。这种特殊的结构设计可有效解决氧化铜作为负极材料性能较差的问题,从而提高循环寿命和倍率性能。

## 2 实验部分

### 2.1 合成氧化铜纳米片阵列

在铜片基底上制备氧化铜纳米片阵列的步骤如下:首先将NaOH(4 g)溶解在100 mL去离子水中,然后依次加入NaCl(1.998 g)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.833 g),最后加入浓度为 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,使用加热搅拌的方法使溶液升温至 $87 \text{ }^\circ\text{C}$ ,并处于均匀状态。将清洁的铜片基底(尺寸为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ )竖直放入该反应液内,反应时间分别为5,10,15 min;反应完毕后,取出铜片,超声清洗,并将铜片置于真空烘箱中于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h。将5,10,15 min反应时间下的氧化铜分别记为5-CuO、10-CuO、15-CuO,负载的CuO分别为0.87,1.14,  $1.36 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

### 2.2 氧化铜纳米片阵列半电池性能测试

将干燥的CuO阵列作为整合电极材料(无需使用黏结剂及导电剂)与锂片负极匹配,按照CR2016纽扣电池规格进行封装,电解液采用商用LiPF<sub>6</sub>电解液[碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)的体积比为1:1:1]。

## 2.3 材料表征

使用FEI公司生产的model Quanta 450扫描电子显微镜对样品的形貌进行分析,使用DX-2700型X射线衍射(XRD)仪对合成的样品进行表征,使用新威电池测试系统(BTS BTS-5V 10 mA)对该电池的充放电性能进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的物相与形貌分析

从图1可以看到,三个样品对应的物质均为典型的CuO晶体(JCPDS:89-2529)<sup>[10]</sup>。图1中 $43.2^\circ$ 以及 $50.4^\circ$ 出现的强峰对应于铜基底的(111)晶面和(200)晶面(JCPDS:04-0836),在 $35.5^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $48.8^\circ$ 、 $61.6^\circ$ 、 $66.3^\circ$ 出现的峰分别对应CuO的( $\bar{1}11$ )、(111)、( $\bar{2}02$ )、( $\bar{1}13$ )和( $\bar{3}11$ )晶面(JCPDS:89-2529),氧化铜的峰强相对较弱。

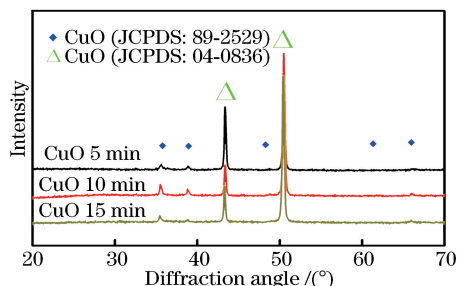


图1 不同水浴反应时间下合成的氧化铜阵列的X射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CuO arrays synthesized under different reaction time of water bath

由XRD分析可知,该水浴过程对应的化学反应方程式为

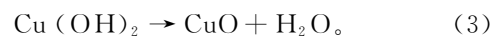
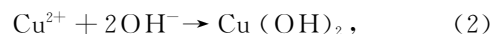
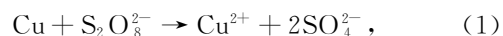


图2为不同水浴反应时合成的氧化铜的扫描电子显微镜图片。从图2可以看出:水浴反应5 min后,铜基底表面已初步形成了氧化铜的纳米片阵列,纳米片大多呈垂直于基底的方向,片层厚度较薄,均匀一致;水浴反应时间延长到10 min时,氧化铜阵列由稀疏逐渐变密;随着反应时间延长至15 min,阵列的密度进一步加大。可见,阵列密度会随着反应时间的延长而增大,且能保持相对均匀的状态,但当时间延长到15 min时,部分纳米片已经倾斜,不能较好地保持垂直于基底的状态,如图2(f)所示,且由于纳米片生长的密度过大,在生长过程相互干扰,出现了部分倒伏。

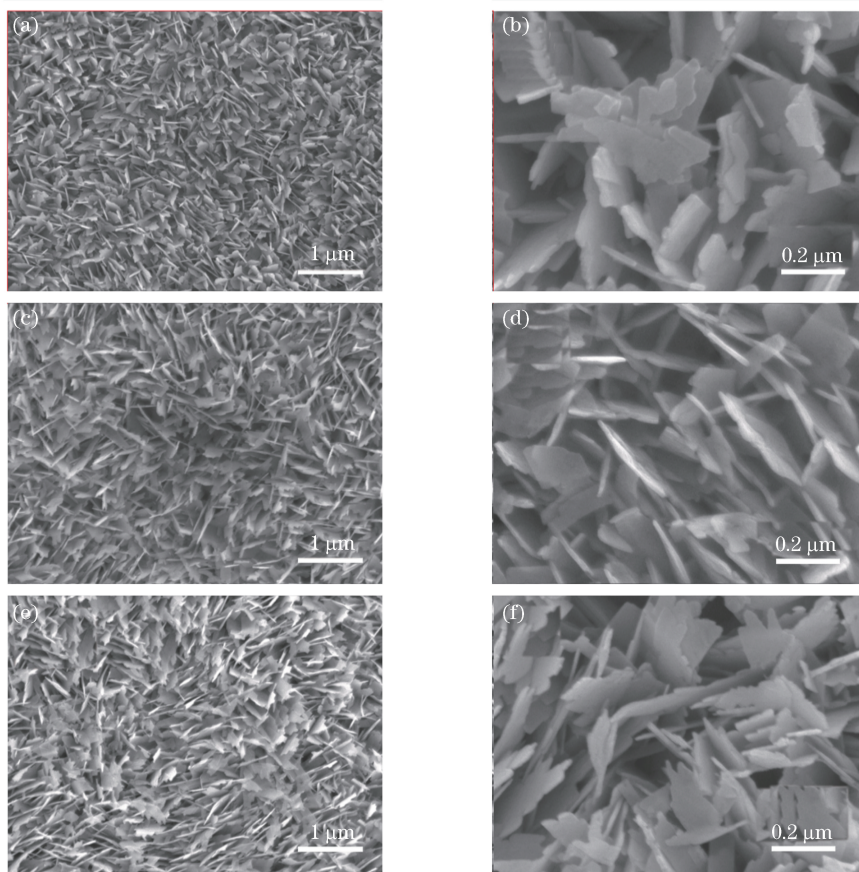


图2 不同水浴反应时间下合成的氧化铜纳米片阵列的扫描电子显微镜形貌。(a) 5 min, 低倍; (b) 5 min, 高倍; (c) 10 min, 低倍; (d) 10 min, 高倍; (e) 15 min, 低倍; (f) 15 min, 高倍

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) morphologies of CuO nanosheet arrays synthesized under different reaction time of water bath. (a) 5 min, low power; (b) 5 min, high power; (c) 10 min, low power; (d) 10 min, high power; (e) 15 min, low power; (f) 15 min, high power

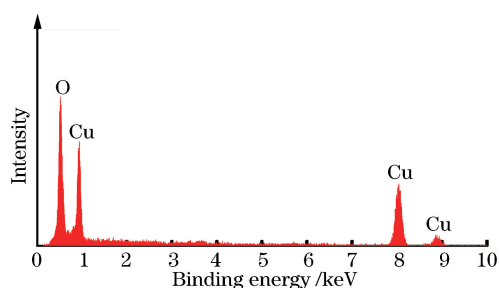


图3 10 min 水浴反应时间下合成的氧化铜的 X 射线能量色散谱图

Fig. 3 X-ray energy dispersion spectrum of CuO synthesized after 10-min reaction time of water bath

从图3所示的X射线能量色散谱中可以看到, 10-CuO纳米片阵列仅含有Cu和O两种元素, 正好对应铜片基底与所合成的氧化铜中的元素。

为了进一步了解CuO样品的元素价态, 采用X射线光电子能谱技术对其进行分析, 该谱使用285 eV的C 1s峰进行校准。图4为CuO样品的高

分辨X射线光电子谱(XPS)分析结果。图4(a)所示的谱线出现了5个峰, 933.6 eV和953.5 eV处的峰分别对应Cu的 $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$ 峰, 其分裂能级为19.9 eV, 位于940.9, 943.3, 961.8 eV的峰均为其卫星峰, 该结果说明此物质中Cu的价态为+2<sup>[11]</sup>。在图4(b)所示的O 1s谱中出现了3个峰, 位于532.4 eV及530.8 eV的峰由样品表面吸附的氧及水分子所贡献, 在529.4 eV处出现的强烈峰则是由 $O^{2-}$ 与Cu元素的结合所产生<sup>[12]</sup>, 为CuO。

### 3.2 样品的电化学性能测试

为了进一步说明样品作为锂电池负极的容量性能, 将不同时间下合成的CuO纳米片阵列进行电化学性能测试。图5为5-CuO、10-CuO及15-CuO阵列作为负极材料在0.4C倍率下的100次循环寿命测试结果。

氧化铜作为锂电池的负极材料所对应的反应过程为<sup>[13]</sup>

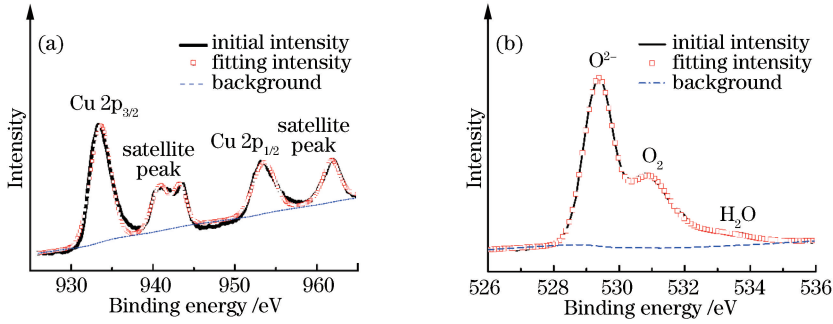
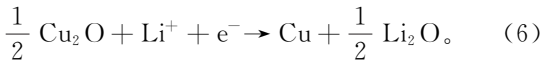
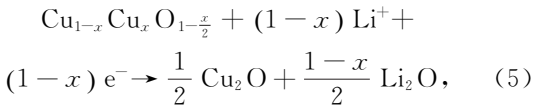
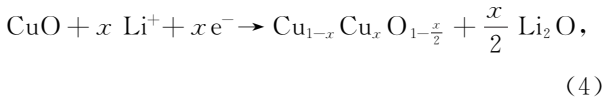


图 4 10 min 水浴反应时间下合成的氧化铜的 XPS 分析结果。(a) Cu 2p 分谱;(b) O 1s 分谱

Fig. 4 XPS analysis of CuO synthesized after 10-min reaction time of water bath. (a) Cu 2p spectra; (b) O 1s spectra



10-CuO 阵列的密度最好,因而较好地保证在循环过程中结构的稳定性;而 15-CuO 阵列由于密度过大,在与锂离子反应过程中,阵列的间隙不足以容纳体积的变化,因而其循环稳定性也较差。

### 4 结 论

本文基于水浴合成方法在铜片基底上合成了均匀一致的 CuO 纳米片阵列。使用该阵列作为整合的锂离子电池负极材料时,在 0.4C 倍率下,10-CuO 的比容量最高,为 629.1 mA·h·g<sup>-1</sup>,在 100 次循环后仍保留初始容量的 79.6%。

### 参 考 文 献

[1] Zhao R G T, Xia T T. Optimization of unit width of P-type bifacial mono-crystalline silicon solar cells[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(11): 113101.  
照日格图, 夏婷婷. P 型双面单晶硅太阳能电池单元宽度的优化[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(11): 113101.

[2] Ma X J, Si Z H, Yang D, et al. Application of three-layer silicon nitride antireflection coatings in mono-crystalline silicon solar cells [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(6): 061602.  
马新尖, 司志华, 杨东, 等. 三层氮化硅减反射膜在单晶硅太阳能电池中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(6): 061602.

[3] Malini R, Uma U, Sheela T, et al. Conversion reactions: a new pathway to realise energy in lithium-ion battery—review[J]. Ionics, 2009, 15(3): 301-307.

[4] Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K. Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery-anode material [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(35): 4203-4206.

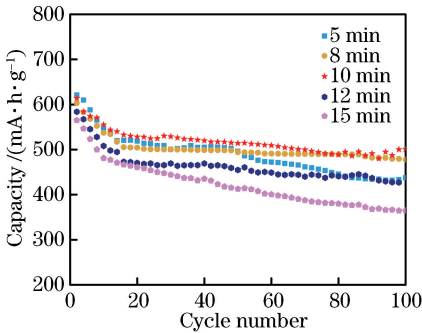


图 5 不同水浴反应时间下合成的氧化铜阵列在 0.4C 倍率下的 100 次循环寿命测试

Fig. 5 100-cycle life tests for CuO nanosheet arrays synthesized under different reaction time of water bath at magnification of 0.4C

从图 5 可以看到:5-CuO、8-CuO、10-CuO、12-CuO、15-CuO 作为负极材料的初始比容量分别为 633.4,619.4,629.1,593.8,574.4 mA·h·g<sup>-1</sup>;循环 100 次后,5-CuO、8-CuO、10-CuO、12-CuO、15-CuO 的比容量分别为初始容量的 69.1%、77.1%、79.6%、71.8%、63.5%。该实验结果显示:10-CuO 样品具有最大的比容量及最优的循环性能。5-CuO 和 10-CuO 均具有较大的比表面积,因而表现出了较大的比容量;15-CuO 由于密度过大,厚度更大,与锂离子的反应不如 5-CuO 及 10-CuO 充分,因而比容量相对较低。在后续的循环过程中,5-CuO 阵列的生长密度较低,导致整体的循环稳定性较差;



- [5] Yang W F, Wang J W, Ma W S, *et al.* Free-standing CuO nanoflake arrays coated Cu foam for advanced lithium ion battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 333: 88-98.
- [6] Débart A, Dupont L, Poizot P, *et al.* A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11): A1266-A1274.
- [7] Qin X, Wang Y, Yan X N, *et al.* Transmission characteristics of metal films with periodically arrayed micro-nano structures [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 083101.  
秦雪, 王燕, 阎晓娜, 等. 周期阵列微纳结构金属薄膜的透射特性 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 083101.
- [8] Srivastava M, Singh J, Kuila T, *et al.* Recent advances in graphene and its metal-oxide hybrid nanostructures for lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(11): 4820-4868.
- [9] Tang Y P, Hong L, Wu Q L, *et al.* TiO<sub>2</sub> (B) nanowire arrays on Ti foil substrate as three-dimensional anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 195: 27-33.
- [10] Boyce A L, Graville S R, Sermon P A, *et al.* Reduction of CuO-containing catalysts, CuO: II, XRD and XPS [J]. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 1991, 44(1): 13-18.
- [11] Morales J, Sánchez L, Martín F, *et al.* Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 474(1/2): 133-140.
- [12] Desilvestro J, Haas O. ChemInform abstract: metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: a review [J]. *ChemInform*, 1990, 21(14): 5C-22C.
- [13] Dubal D P, Gund G S, Holze R, *et al.* Surfactant-assisted morphological tuning of hierarchical CuO thin films for electrochemical supercapacitors [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(18): 6459-6467.