

La(III)和 Co(II)复合掺杂非晶态氢氧化镍的电化学性能研究*

Study on Electrochemical Performance of Amorphous Nickel Hydroxide Codoped with La(III) and Co(II)

陈世娟,刘长久**,齐美荣,邢春晓,吴华斌

CHEN Shi-juan, LIU Chang-jiu**, QI Mei-rong, XING Chun-xiao, WU Hua-bin

(桂林理工大学化学与生物工程学院,广西桂林 541004)

(College of Chemistry and Bio-Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 采用微乳液快速共沉淀法制备出稀土 La(III)和 Co(II)复合掺杂非晶态氢氧化镍粉体,采用 XRD SAED 和 Raman光谱测试分析其结构形态和形貌,将样品合成镍电极材料并组装成 M H-Ni 电池,研究样品电极的不同掺杂比例对其电化学性能的影响及其相应的电化学反应作用。结果发现,样品材料的微结构无序性强,质子缺陷较多,呈现明显非晶材料结构特征;在 $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流充电 5h, $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流放电,终止电压为 1.0 V 的充放电制度下,复合掺杂 4 wt.% La(III) 2 wt.% Co(II) 样品的放电平台为 1.273 V,放电容量高达 $348.43 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电极材料在充放电循环 30 次,放电比容量衰减率仅为 2.86%,循环可逆性较好。

关键词: 氢氧化镍 电化学性能 复合掺杂

中图分类号: O751, TM911 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)04-0424-04

Abstract Amorphous nickel hydroxide codoped with rare earth La(III) and Co(II) has been synthesized by the method of micro-emulsion. The microstructure and morphology of the sample were characterized by XRD, SAED and Raman, the results showed that the sample with codoped La(III) and Co(II) was amorphous and the disordering degree was strong. The electrochemical properties were tested by using a simulated M H-Ni battery where amorphous nickel hydroxide was used as active material. Electrochemical performances of the adulterated electrodes have been tested at different doping proportional quantities. The effect and corresponding mechanism of the electrochemical performances of some factors have been studied. The experimental results showed that the specific capacity of the sample codoped with 4wt.% La(III) and 2wt.% Co(II) was $348.43 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and discharge plateau potential was 1.273 V at $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ charge current, $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ discharge current and cut-off potential of 1.0 V. After 30 cycles the capacity only decreased 2.86%, the cyclic of sample electrode was reversible.

Key words nickel hydroxide, electrochemical performances, codoped

M H-Ni 电池以其比容量高,无记忆效应,耐过充放电性能强以及对环境友好等优异性能,不仅可以满足电子设备日益增长的通讯设备、数码产品等方面的

便携性要求,同时在电动车辆 (EV 和 HEV) 领域也展现出巨大的应用市场,被誉为 21 世纪绿色环保电池,其研究开发倍受人们关注^[1-6]。

目前, M H-Ni 电池在应用中 β -Ni(OH)₂ 容量低及电极材料易膨胀失效和 α -Ni(OH)₂ 虽比容量高,在碱性电解液中极不稳定的问题与困境。显然, M H-Ni 电池性能的改善,其关键是氢氧化镍为活性物质的正极材料性能的提高。考虑到非晶态材料具有无序性强,表现出许多不同于晶态材料的物理与化学的特殊性质^[7-10],同时结合考虑到稀土元素的电子组态

收稿日期: 2009-06-26

修回日期: 2009-08-31

作者简介: 陈世娟 (1986-), 女, 硕士, 主要从事新能源材料的研究。

* 国家自然科学基金项目 (No. 20563001), 广西科学研究与技术开发计划项目 (桂科能 0842003-12) 和广西研究生教育创新计划项目 (No. 2008105960817M21) 资助。

** 通讯作者。

和 4f 电子的运动特性,我们从复合掺杂 La(III)和 Co(II)制备非晶态氢氧化镍的角度出发,研究其作为 MH-Ni 电池正极材料活性物质的电化学性能,获得了具有可望实际开发应用的结果。

1 实验部分

1.1 掺杂 Ni(OH)₂ 粉体材料制备

采用微乳液快速冷冻共沉淀法^[11]制备稀土复合掺杂非晶态氢氧化镍粉体。将体积比为 1:15:15 正丁醇、表面活性剂(TX-100)和环己烷相混合后,将常温下一定量的饱和 Ni(NO₃)₂和 La(NO₃)₃·Co(NO₃)₂混合溶液增溶于上述微乳液体系中并充分搅拌,形成稳定体系。在 55°C 的温度下进行水浴加热,并用搅拌器搅拌,同时向体系中加入 NaOH 溶液,并调节 pH 值至 11 左右,反应 2 h,然后将绿色沉淀产物在低温下快速冷却,过滤,用水和丙酮多次洗涤,然后在 80°C 左右的温度下干燥,对干燥后的粉体材料进行研磨分散,即得到所需掺杂的非晶态氢氧化镍样品粉体。

1.2 样品电极的合成

将制得的 Ni(OH)₂ 粉体和石墨、镍粉、乙炔黑,按照质量分数 85:5:5:5 的比例充分混合均匀后,滴加 1~2 滴 PTFE 乳液和适量的电解液(6mol·L⁻¹ KOH 和 18g·L⁻¹ LiOH 的混合液),然后混合成为糊状物,将其涂敷在事先准备好的泡沫镍基体上(泡沫镍经过电解液浸泡和蒸馏水洗涤并干燥),然后在 80°C 下烘干,在 7 MPa 的压力下压成片,并与贮氢合金片、隔膜一起组装成 MH-Ni 电池。电极片放在电解液中浸泡 24 h。

1.3 样品粉末微电极制备

将铂丝放入底部穿孔的电极管内,小心地填入 Ni(OH)₂ 粉末,压紧,滴入少许电解液,最后将制成的微电极在电解液中浸泡 12 h 左右即可。

1.4 样品粉体的微结构形态表征分析

样品的微结构用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)和选区电子衍射(SAED)进行分析,其外观形貌用 S-570 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察,样品的缺陷及无序情况用 JY-HR800 型激光拉曼光谱仪进行测试表征。

1.5 样品电极的充放电性能测试

以样品合成的镍电极为正极,贮氢合金片为负极,组装成模拟电池,电解液为 6mol·L⁻¹ KOH 和 18g·L⁻¹ LiOH 的混合液,用 Land CT2001C 型电池性能测试仪以 80 mA·g⁻¹ 恒电流充电 6 h,40 mA·g⁻¹ 恒电流放电,终止电压为 1.0 V 的充放电制度,进

行充放电性能及放电比容量的测试。

1.6 样品的循环伏安性能测试

以样品粉末微电极作为研究电极,铂电极作为辅助电极,Hg/HgO 为参比电极,组成三电极体系,电解液为 6mol·L⁻¹ KOH 和 18g·L⁻¹ LiOH 混合液,测试仪器为 AutoLAB PGSTAT12 型电化学工作站,测定的扫描电位范围为 0~0.7 V,扫描速度为 20 mV·s⁻¹。

2 结果与分析

2.1 样品材料的结构形态表征

2.1.1 样品材料的 X 射线衍射(XRD)和选区电子衍射(SAED)分析

由图 1 可以看出,样品的衍射峰峰值较平缓,既无明显表征 α -Ni(OH)₂ (11°, 22°, 34°, 60°) 的特征峰^[12],也无明显表征 β -Ni(OH)₂ (19°, 32°, 38°, 62°) 的特征峰^[13],只是一些微弱的鼓包,显示出样品的非晶态结构特征。另外,从图 2 也可以看出,样品所呈现的是非晶态材料所特有的弥散环,而不是晶态材料的亮环^[14],这说明所制备的 Ni(OH)₂ 样品材料为非晶态材料。

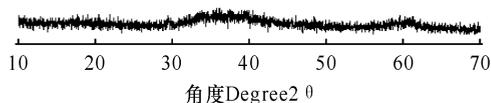


图 1 复合掺杂 La(III)和 Co(II)样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of sample with codoped La(III) and Co(II)

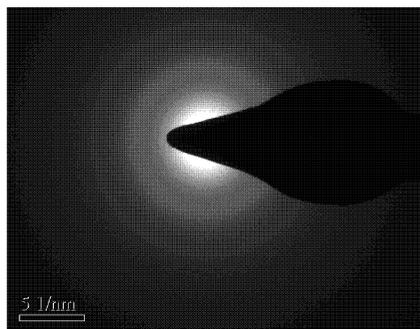


图 2 复合掺杂 La(III)和 Co(II)样品的 SAED 图

Fig. 2 SAED pattern of sample with codoped La(III) and Co(II)

2.1.2 样品材料的扫描电镜(SEM)分析

从扫描电镜可以观察样品微粒的微观形貌。由图 3 可以看出,材料粉体颗粒比较均匀,形状不很规则。这是由材料本身的结构特性(非晶态)所造成的。因为不同的掺杂元素,样品的微结构不尽相同,因而导致了其不同的电化学性能。

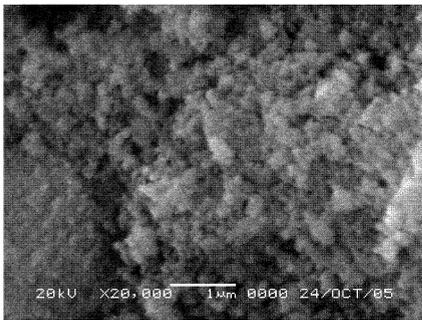


图 3 复合掺杂 La(III)和 Co(II)样品的 SEM图

Fig. 3 SEM spectra of sample with codoped La(III) and Co(II)

2.1.3 样品材料的 Raman 光谱分析

由图 4可以看出样品在 519cm^{-1} 附近都有明显的峰,而此峰与结构中质子的空穴数目有关, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构中质子空穴数目越多,就越有利于质子的扩散和传递。由图 4a和图 4b对比分析,复合掺杂 La(III)和 Co(II)非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品材料的光谱整体谱峰强度较单掺 La(III)的强,说明复合掺杂 La(III)和 Co(II)非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品材料的微结构无序性较强且质子缺陷较多,而这些材料的微结构特征对增强其电荷转移和质子扩散能力起到重要作用,从而能使样品电极材料的放电比容量提高。这是因为结晶性完善的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Raman谱图有 3个特征峰,分别位于 3570cm^{-1} , 445cm^{-1} 和 310cm^{-1} 处;而晶体的有序性越差,结构缺陷越多,谱峰就越强,同时在 Raman光谱图上,如果谱峰较多且峰的强度较大,则该材料的放电比容量较好,电化学活性强^[15]。

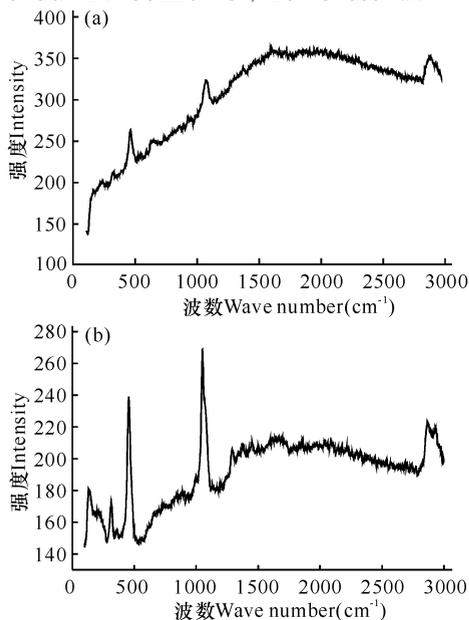


图 4 掺杂 La(III) (a)和复合掺杂 La(III)和 Co(II) (b)样品的 Raman光谱

Fig. 4 Raman spectroscopy of the sample doped by La(III) (a) and codoped by La(III) and Co(II) (b)

2.2 样品材料电极的电化学性能测试

2.2.1 样品材料电极的充放电性能

从图 5分析可知,随着 $\text{Co}(\text{II})$ 含量的增加,样品电极的放电比容量先增大后减少,充电平台也有所降低,在 $\text{Co}(\text{II})$ 量为 2 wt.% 时有较高的放电比容量 $348.43\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和较低的充电电位 1.450 V,同时具有较高的放电平台 1.273 V。其原因是镧和钴协同添加,有效取代了部分镍的位置,在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 晶格中形成阳离子微结构缺陷,缺陷的存在,可增加充放电过程中质子的进出自由度,提高了 $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$ 间的反应可逆性以及电极的导电性,也就提高了活性物质 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的利用率和电极的放电容量^[16]。但是钴的用量过多时,会导致活性物质的量的相对减少,从而使样品的电化学性能降低;过少时,则不能有效产生多余的正电荷来引进其它异态高价阴离子,同时造成样品材料的微结构缺陷不多,质子的传递也受到了阻碍,电化学活性降低^[17]。

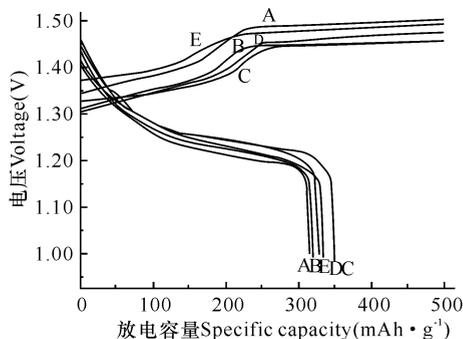


图 5 不同复合掺杂比例量的样品电极的充放电曲线

Fig. 5 The charge-discharge curves of sample at different doping proportional quantities

A. 4wt.% La; B. 4wt.% La, 1wt.% Co; C. 4wt.% La, 2wt.% Co; D. 4wt.% La, 3wt.% ; E. 4wt.% La, 5wt.% Co.

2.2.2 样品材料电极的充放电循环性能

由图 6可知,两个样品都有一对氧化峰和还原峰,对应 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 之间的相互转化,表现出了良好的可逆性。单掺 4wt.% La(III) 和复合掺杂 4wt.% La(III) 和 2 wt.% Co(II) 非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品电极的所对应的氧化峰值为 428.6 mV 和 430.3mV,还原峰值为 265.4 mV 和 274.7 mV,可见复合掺杂 La(III) /Co(II) 样品电极有较小的 V_a-V_c 值为 155.6 mV,说明复合掺杂 La(III) /Co(II) 较单掺 La(III) 更能有效改善电极之间的反应可逆性。同时,复合掺杂 4wt.% La(III) 和 2 wt.% Co(II) 样品电极具有较大的 V_o-V_a 值为 85.4 mV,而单掺 4wt.% La(III) 样品电极的为 83.9 mV,说明复合掺杂 La(III) /Co(II) 对抑制电极析氧反应发生的作用较单掺 La(III) 的明显。

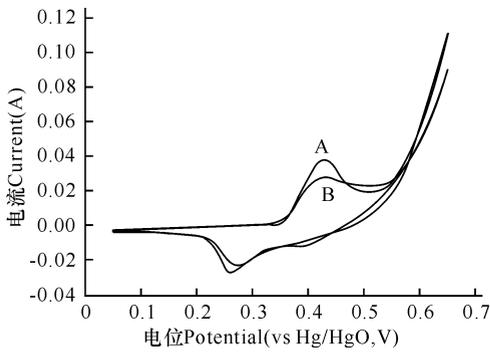


图 6 样品的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammeter curve of sample

A. 4wt.% La; B. 4wt.% La, 2wt.% Co.

从图 7可以看出,样品电极经 30次循环后,复合掺杂 4wt.% La(III)和 2wt.% Co(II)样品电极的放电比容量从 $348.43 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $333.85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,衰减了 2.86%,而单掺 4wt.% La(III)样品电极则衰减了 3.32%,说明所制备的复合掺杂 La(III)和 Co(II)非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品电极材料的充放电循环性能较好。

2.2.3 样品材料电极的交流阻抗特性

从图 8结果显示,两个样品的谱图有类似特征,均为单容抗弧,且高频端呈一近似圆弧,并出现“扩散尾”。一般来说,高频端的半圆表明电荷转移电阻与双

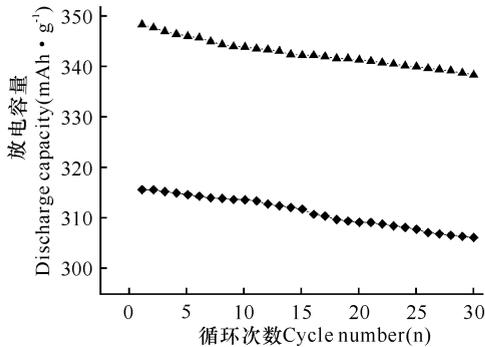


图 7 样品电极的循环性能

Fig. 7 Cycling performance of samples

—◆—: 4wt.% La; —▲—: 4wt.% La, 2wt.% Co.

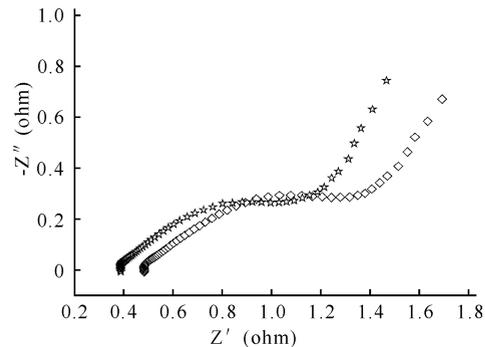


图 8 样品电极在 100% SOC 下的 Nyquist 图

Fig. 8 Nyquist curve of sample electrodes at 100% SOC

—☆—: 4wt.% La, 2wt.% Sr; —◇—: 4wt.% La.

电层并联,代表电化学极化下的电极阻抗,半径的大小反映出电荷转移电阻的大小;斜率部分代表扩散过程的 Warburg 阻抗,是由固相质子扩散引起的^[18]。因此,从图 8中可以看出,复合掺杂 La(III)和 Co(II)样品电极的电化学阻抗较小,同时在放电过程中质子的扩散迁移能力较强,有利于电极活性材料的电化学反应。

3 结论

采用微乳液快速冷冻沉淀法成功制备出掺杂稀土 La(III)和金属离子 Co(II)的非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料后,测试分析其微结构特征及电化学性能发现,复合掺杂 4wt.% La(III)和 2wt.% Co(II)的非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品材料,内部微结构无序性强,质子缺陷较多;样品材料合成的镍电极,电化学阻抗较小,组装成 MH-Ni 电池,其放电容量高达 $348.43 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电平台为 1.273 V,而且循环可逆性较好,经 30次充放电循环后其放电比容量仅衰减了 2.86%,表现出较高的电化学活性。

参考文献:

- [1] 杨书廷,尹艳红,丁玉珍,等. MH/Ni 电池正负极材料研究进展 I: 正极材料 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2000, 28(1): 106-109.
- [2] 刘敏,韩恩山,朱令之,等. 氢氧化镍的制备及其电化学反应行为研究进展 [J]. 电源技术, 2002, 26(3): 172-175.
- [3] Ovshinsky Stanford R, Corrigan, Dennis A, et al. Nickel metal hydride battery containing a modified disordered multiphase nickel hydroxide positive electrode [C]. US5569563, 1996-10-29.
- [4] 张红兵,浦坦,李道火. 纳米复合氢氧化镍电极研究 [J]. 电源技术, 2001, 25(3): 146-147.
- [5] 刘长久,尚伟,李珍. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 掺杂非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(增刊 2): 349-352.
- [6] 尚伟,刘长久,王慧景. 非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料的制备工艺 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(3): 551-555.
- [7] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Fierr C. Enhanced nickel hydroxide positive electrode material for alkaline rechargeable electrochemical cells [P]. US 5523182, 1996-06-04.
- [8] Ovshinsky S R, Young R T. Nickel metal hydride battery containing a modified disordered multiphase nickel aluminum based positive electrode [P]. US5567549. 1996-10-22.

(下转第 431 页 Continue on page 431)

- [5] 林舒,陈玉枝.大孔吸附树脂对女贞子中齐墩果酸吸附纯化的研究 [J].福建中医学院学报, 2002, 12(4): 47-48.
- [6] 纵伟,夏文水,崔宝良.大孔树脂吸附纯化大叶紫薇叶中总三萜类化合物的研究 [J].食品工业科技, 2005, 26(9): 49-52.
- [7] 王亚红,周端文.大孔吸附树脂吸附纯化甘草酸的工艺研究 [J].中成药, 2006, 28(9): 1268-1271.
- [8] 唐春红,项昭保.木瓜中齐墩果酸的提取分离及含量测定 [J].中国野生植物资源, 2001, 20(2): 48-50.
- [9] 周巧霞,张经硕,顾明,等.测定山楂及提取物总三萜酸的含量 [J].中国野生植物资源, 2004, 23(5): 43-44.
- [10] 孙希云,张琦,孟宪军.大孔吸附树脂分离纯化马齿苋中黄酮类化合物的研究 [J].食品与发酵工业, 2006, 32(2): 124-127.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 427页 Continue from page 427)

- [9] 刘长久,尚伟.非晶态氢氧化镍材料电极理论放电容量估算 [J].稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 75-77.
- [10] Liu C J, Wang H J, Wu H B, et al. Study on physical speciality and electrochemical characteristics of electrode material of amorphous nano-Ni(OH)₂ [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(9): 1545-1548.
- [11] 刘长久,姜吉琼,钟胜奎,等. Al(OH)₃ 掺杂非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能 [J].桂林工学院学报, 2005, 25(2): 191-194.
- [12] 周勤俭,袁庆文,覃事彪,等.正极材料 α-Ni(OH)₂ 的研究进展 [J].电池, 2003, 33(2): 93-95.
- [13] 王超群,王宁,任小华,等. Ni(OH)₂ 电极材料微结构特征的分析方法 [J].有色金属, 1999, 51(3): 79-82.
- [14] 刘长久,齐美荣,吴华斌,等. Fe(III)和 Al(III)复合掺杂非晶态 Ni(OH)₂ 的电极材料及性能 [J].化工学报, 2009, 60(3): 788-794.
- [15] Zhu W H, Ke J J, Yu H M, et al. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives [J]. J Power Sources, 1995, 56: 75-79.
- [16] 杨书廷,陈改荣,尹艳红,等.掺杂稀土元素对 Ni(OH)₂ 晶格的影响 [J].电源技术, 2002, 26(4): 278-280.
- [17] 原鲜霞,王荫东,詹锋.钴的添加形式对氢氧化镍电极性能的影响 [J].电化学, 2000, 6(1): 65-71.
- [18] Armstrong R D, Charles E. Some aspects of the A C impedance behavior of nickel hydroxide and nickel/cobalt hydroxide electrodes in alkaline solution [J]. Journal of Power Sources, 1989, 27: 15-20.

(责任编辑: 邓大玉)