

Co 掺杂对纳米 Ni(OH)_2 高倍率放电性能的影响

赵 力^{1,2,3}, 盛 军², 范小平⁴, 王殿龙², 余沛亮³

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
2. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001;
3. 江苏双登集团有限公司, 姜堰 225526; 4. 长虹集团公司 军事代表室, 绵阳 621000)

摘要: 采用沉淀转化法制备掺杂 Co 的纳米 Ni(OH)_2 , 利用 XRD 和 TEM 分析材料的结构和微观形貌, 利用循环伏安技术和恒流充放电技术研究材料的电化学性能尤其是高倍率放电性能。结果表明, 掺杂 Co 后, 纳米 Ni(OH)_2 仍为 β 晶型, 但其结晶度和颗粒形状均发生变化, 颗粒的团聚变得明显, 同时材料的晶格参数 c 和材料质子扩散系数 D 随着掺杂量的增大呈先增大再减小的趋势; 当 Co 掺杂量为 5% (质量分数) 时, 材料的 c 值最大, 质子扩散系数 D 也最大, 达到 $3.127 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 0.2C 放电比容量达到 312 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 1C 和 5C 放电比容量分别比未掺杂材料的提高 7% 和 10%。

关键词: 纳米材料; 氢氧化镍; 沉淀转化法; 高倍率放电; 钴; 掺杂

中图分类号: TM912.2 文献标志码: A

Effect of Co doping on high rate discharge performance of nano-scale Ni(OH)_2

ZHAO Li^{1,2,3}, SHENG Jun², FAN Xiao-ping⁴, WANG Dian-long², SHE Pei-liang³

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3. Jiangsu Shuangdeng Group Co. Ltd, Jiangyan 225526, China;
4. Military Representative, Changhong Group Company, Mianyang, 621000, China)

Abstract: The nano-scale Ni(OH)_2 doped with Co was prepared by precipitate transformation method, and its structure and morphology were characterized by XRD and TEM. The electrochemical performances, especially high rate discharge performance, of the material were investigated by cyclic voltammetry (CV) and constant current technology. The results indicate that the material doped with Co is still nano-scale β - Ni(OH)_2 , but the crystallinity and shape change to some extent, the agglomeration of particles becomes obvious, and the crystal lattice parameter c and the proton diffusion coefficient D assume regular change with the amount of Co-doping. The material doped with 5% Co (mass fraction) exhibits larger c value and proton diffusion coefficient ($3.127 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$), the discharge specific capacity of 0.2C is up to 312 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, the specific capacity of 1C and 5C are enhanced by 7% and 10%, respectively, compared with that of the un-doped material.

Key words: nano material; nickel hydroxide; precipitate transformation method; high-rate discharge; cobalt; doping

随着便携式电子器具的快速发展, 尤其是电动汽车的发展, 对 Ni(OH)_2 的高倍率性能提出更高的要求。

纳米 Ni(OH)_2 是一种新型的碱性镍系列电池的正极材料, 具有优越的电化学性能^[1-4]和高倍率性能^[5-6]。掺

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2008591); 黑龙江省博士后基金资助项目(LBHZ07126)

收稿日期: 2009-03-31; 修订日期: 2009-07-15

通信作者: 赵 力, 副教授, 博士; 电话: 0451-86413721; E-mail: ddx907@hit.edu.cn

杂改性是提高 Ni(OH)_2 电化学性能的有效手段之一。目前, 对纳米 Ni(OH)_2 进行掺杂的元素主要有锰^[7]、铝^[8]、铜^[9]以及复合锌钴等, 通过掺杂上述元素使纳米 Ni(OH)_2 的比容量、循环寿命和高倍率放电等电化学性能得到不同程度的改善。对于微米级 Ni(OH)_2 , 掺杂 Co 可以增加材料的导电性, 促进 Ni(OH)_2 充放电反应的进行, 提高高倍率充放电性能, 提高 Ni(OH)_2 的活性和利用率^[10-12], 而对于 Co 掺杂对纳米 Ni(OH)_2 的高倍率放电性能影响的研究目前未见报道。因此, 本文作者对纳米 Ni(OH)_2 进行 Co 掺杂改性, 研究 Co 掺杂量对纳米 Ni(OH)_2 结构和形貌、质子扩散系数以及高倍率放电性能的影响, 探讨结构的变化与电化学性能的关系。

1 实验

1.1 材料及电极的制备

1.1.1 Co 掺杂纳米 Ni(OH)_2 的制备

在 60 下, 将 0.1 mol/L 的 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 溶液和 CoSO_4 溶液按照相应的速度滴加到 0.1 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中。滴加完毕后, 静置 2 h, 以使反应完全。然后将反应后的溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液以一定的速度缓慢加入到含适量分散剂、 $\text{pH}=11.0$ 的 NaOH 底液中, 以保持底液的 pH 值恒定不变。沉淀转化完全后, 将溶液静置, 然后离心分离沉淀。沉淀用蒸馏水洗涤后, 于 70 下干燥 12 h, 然后研磨得到绿色粉末状纳米 Ni(OH)_2 。本实验中控制 Co 的掺杂量分别为 3%、5%、8% 和 10%(质量分数), 研究不同掺杂量对材料高倍率放电性能的影响。

1.1.2 电极的制备

将掺杂 Co 的纳米 Ni(OH)_2 、金属镍粉和 CoO 以质量比 85:10:5 混合。混合物在玛瑙研钵中研磨均匀, 并用 1.5% 的 CMC 和 PTFE 乳液调成膏状, 填涂到 1 cm × 1 cm 泡沫镍基体中, 于 60 下干燥滚压后制成电极。

1.2 纳米 Ni(OH)_2 的表征

材料的 X 射线衍射(XRD)测试采用日本理学株式会社的 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪, 电压 45 kV, 电流 40 mA, Cu K_α 靶, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, 扫描速率 12($^\circ$)/min, 扫描范围 10 $^\circ$ ~90 $^\circ$ 。材料的表面形貌测试采用日本电子生产的 TEM-1200EX 透射电镜, 电压 100 kV。

1.3 电化学性能测试

循环伏安性能测试采用粉末微电极进行, 电化学工作站为 CHI430a, 扫描范围为 0~0.7 V。恒流充放电性能测试采用深圳新威公司的 BTS 系列电池测试仪, 放电电流分别为 0.2C、1C 和 5C。电化学性能测试所用电解液为 7 mol/L $\text{KOH}+15 \text{ g/L LiOH}$ 溶液, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 辅助电极为镀电极。

2 结果和讨论

2.1 材料的结构和表面形貌

图 1 所示为 Co 掺杂量不同时各样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 掺杂 Co 的纳米 Ni(OH)_2 样品仍为 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, 部分特征峰宽化明显, 这表明材料的晶粒发生细化。王超群等^[13]认为, 结晶差的 Ni(OH)_2 其 X 射线衍射谱线的 (101) 和 (201) 等晶面呈异常宽化特征, 存在层错结构缺陷。DELMAS 等^[14]还通过全谱拟合提取层错结构参数。由于层错缺陷与样品在特征晶

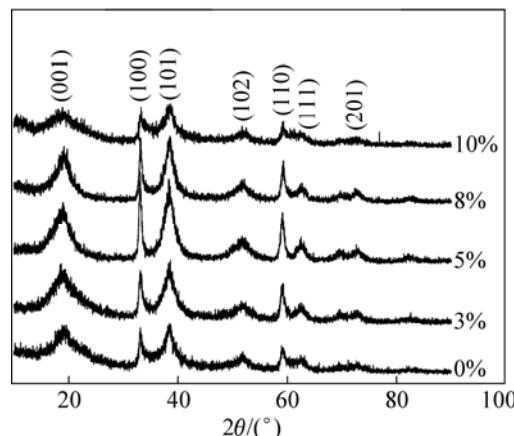


图 1 Co 不同掺杂量样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples doped with different Co contents

表 1 样品主要晶面的结晶度

Table 1 Crystallinity of main feature planes of samples

Mass fraction of Co-doping/%	Crystallinity/%				
	(001)	(100)	(101)	(102)	(110)
0	73.22	87.83	62.98	91.52	90.86
3	69.06	86.86	65.45	94.71	91.08
5	79.95	85.16	57.56	95.73	84.92
8	68.51	81.86	66.44	97.79	87.08
10	91.97	77.98	69.18	97.65	90.53

面上的结晶度直接相关,结晶度越差,层错率越高,所以本文作者采用特征晶面的结晶度来表征样品的层错缺陷状况。样品的各特征晶面的结晶度如表1所列。

由于(201)晶面衍射峰强度较小,宽化严重,导致很难准确地找到峰的拟合位置,故本文作者只考察(001)、(100)、(101)、(102)和(110)5个特征峰。由表1可知,在(101)晶面,所有样品的结晶度都较低,而其它晶面的结晶度相对较高,这与文献[14]中的基本一致。且Co掺杂量为5%时,(101)晶面的结晶度最差,为57%左右。Co的掺杂将引起纳米Ni(OH)₂样品晶格参数的变化,表2所列为Co的掺杂量不同时各样品的晶格参数。

由表2可以看出,掺杂量的变化对a值影响较小,而对c值影响相对较大。样品c值随着Co掺杂量的

表2 Co不同掺杂量样品的晶格参数

Table 2 Crystal lattice parameters of samples doped with different Co contents

Mass fraction of Co-doping/%	a/nm	c/nm
0	0.3115	0.4610
3	0.3117	0.4662
5	0.3121	0.4691
8	0.3119	0.4638
10	0.3101	0.4567

增加首先增大,达到一定值后再逐渐减小,这说明Co对纳米Ni(OH)₂的c值的影响存在一个最大值:当Co掺杂量为5%时,掺杂样品晶格c轴最大,即层间距最大。由于Ni(OH)₂反应过程中,质子在材料层间的扩散是速度控制步骤^[15],所以c值的增大将有利于提高质子的扩散速度,降低极化,这对提高材料的电化学性能有利。

图2所示为不同Co掺杂量时材料的TEM像。由图2可以看出,未掺杂样品颗粒分散均匀,主要以片状为主,颗粒尺寸分布在20~50 nm之间。随着Co掺杂量的增加,样品的形状逐渐由片状转变成针状,并且发生明显的团聚现象,使颗粒尺寸明显增大。产生这种现象的原因一方面是由于材料生长过程中发生了择优生长取向使其形状发生变化;另一方面可能是Co元素掺杂后,材料的 ζ 电位发生变化,颗粒间的排斥作用减弱,造成团聚现象的发生。

2.2 材料的电化学性能

2.2.1 循环伏安性能

图3所示为不同Co掺杂量时样品的循环伏安曲线。对于纳米Ni(OH)₂粉末微电极体系,25时,峰电流与扫描速度等参数之间满足下式^[16]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} S(Dv)^{1/2} c^0$$

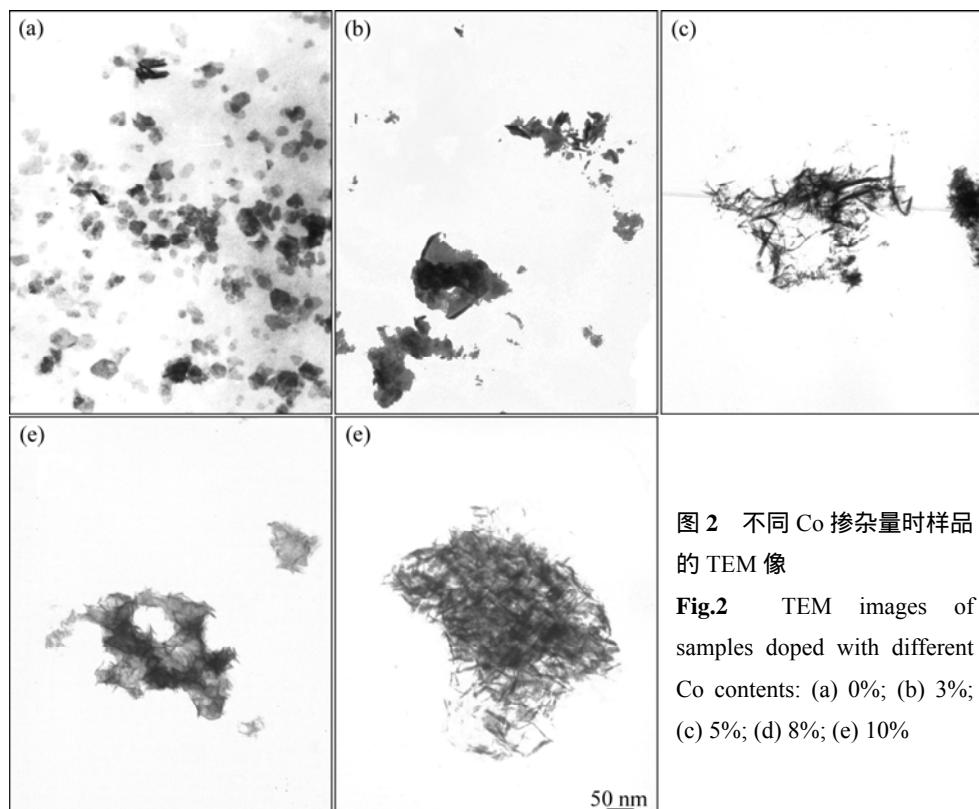


图2 不同Co掺杂量时样品的TEM像

Fig.2 TEM images of samples doped with different Co contents: (a) 0%; (b) 3%; (c) 5%; (d) 8%; (e) 10%

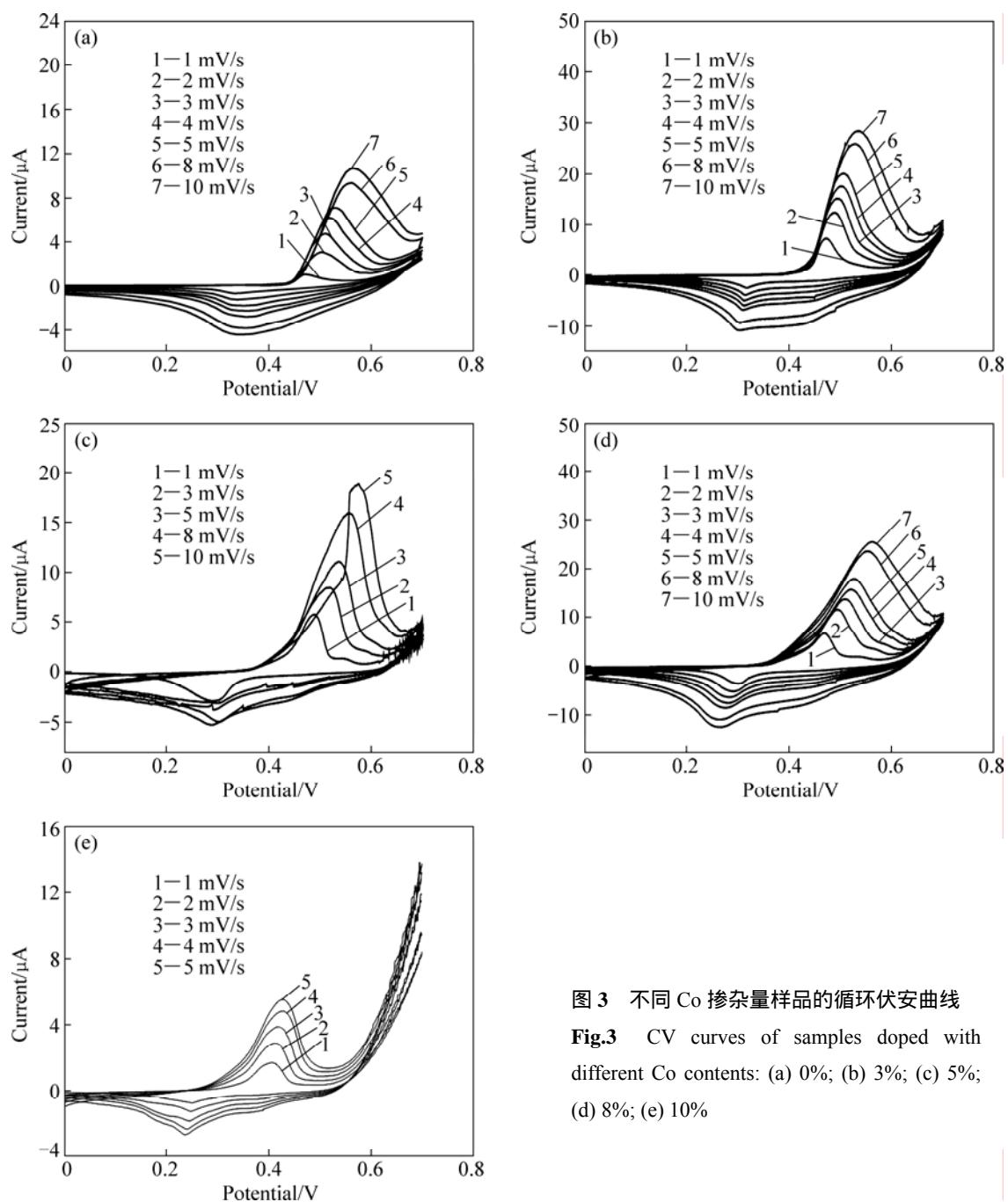


图3 不同Co掺杂量样品的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of samples doped with different Co contents: (a) 0%; (b) 3%; (c) 5%; (d) 8%; (e) 10%

式中: I_p 为峰电流, A; n 为反应得失电子数; S 为电极面积, cm^2 ; D 为质子扩散系数, cm^2/s ; v 为扫描速度, V/s ; c_0 为固相 Ni(OH)_2 的初始浓度, mol/cm^3 。

将循环伏安曲线中各扫描速度下的峰值电流 I_p 与 $v^{1/2}$ 作图可以得到一条直线, 利用直线的斜率和电位阶跃法测出的粉末微电极真实表面积 S 可以计算出材料的质子扩散系数 D , 其结果如表 3 所列。由表 3 可以看出, 掺杂 Co 后, 材料的质子扩散系数发生明显变化, 掺杂量的不同也导致扩散系数的不同。随着 Co 掺杂量的增加, 质子扩散系数呈现出先增大在减小的

趋势, 当掺杂量为 5% 时, 质子扩散系数达到最大值, 为 $3.127 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 比未掺杂样品提高了两个数量级。结合表 2 可以看出, 质子扩散系数的变化规律与 c 值的变化规律一致, 即 c 值的增大有利于质子扩散系数的提高, 这一点与材料氧化还原过程中的质子扩散机理相吻合。质子扩散系数的增大对于质子扩散过程控制的电极体系来说, 将有利于提高传质过程的速率, 降低电池的极化。所以从扩散系数角度考虑, Co 适合的掺杂量应控制在 5% 左右。从以上分析不难看出, 可以通过对纳米氢氧化镍进行适量的钴掺杂来改

变材料的晶格参数，从而改变材料的质子扩散速度，进而影响材料的电化学性能。

表3 Co不同掺杂量样品的质子扩散系数

Table 3 Proton diffusion coefficient of samples doped with different Co contents

Mass fraction of Co-doping/%	0	3	5	8	10
$D/(10^{-12}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	1.7	102.5	312.7	68.5	6.1

2.2.2 恒流放电性能

图4所示为Co不同掺杂量样品的0.2C放电曲线。由图4可以看出，Co的适量掺杂可以提高材料的放电性能。Co掺杂量为5%时，材料的质量比容量达到了312 mA·h/g，比未掺杂纳米Ni(OH)₂提高了5%以上，同时放电平台也明显提高。但Co的过量掺杂反而使材料的质量比容量减小，放电平台电压下降。上述结果与表1和3的结果相吻合，即晶格缺陷的增多和质子扩散系数的增大有利于提高材料的放电性能。

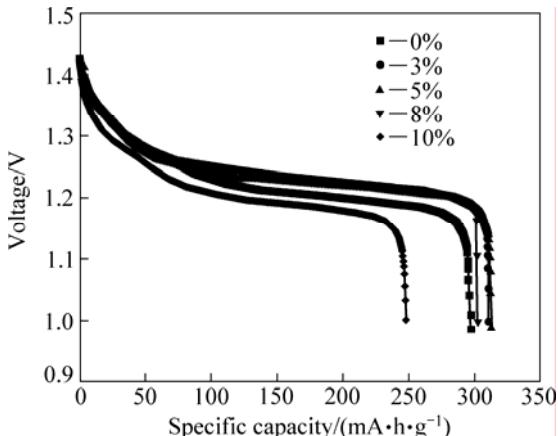


图4 Co不同掺杂量样品的0.2C放电曲线

Fig.4 Discharge curves of samples doped with different Co contents at 0.2C

掺杂Co样品1C和5C放电曲线分别如图5和6所示。由图5和6可以看出，高倍率放电时，各样品的质量比容量和放电平台都出现下降，但随着掺杂量的不同，其下降的幅度不同；当掺杂量较小时，随着掺杂量的增加，材料的比容量逐渐增大；掺杂量为5%时，材料比容量达到最大值；若掺杂量进一步增大，比容量反而下降。以1C放电和5C放电时，5%掺杂材料的比容量比未掺杂材料的分别提高7%和10%；掺杂量达到10%时，材料的放电性能急剧下降。因此Co的最佳掺杂量为5%，此时材料放电平台较高，比

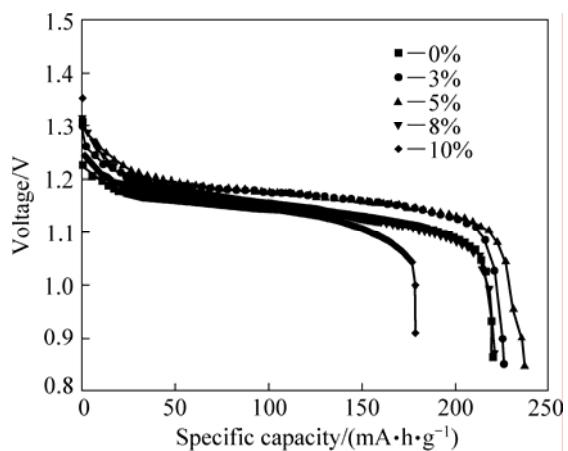


图5 Co不同掺杂量样品的1C放电曲线

Fig.5 Discharge curves of samples doped with different Co contents at 1C

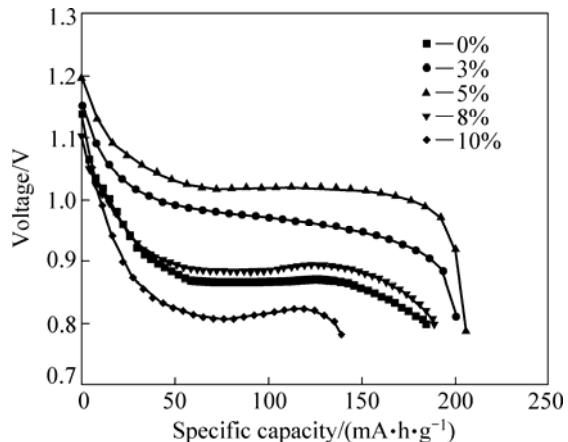


图6 Co不同掺杂量样品的5C放电曲线

Fig.6 Discharge curves of samples doped with different Co contents at 5C

容量也较大，表现出较好的高倍率放电性能。上述结果与掺杂量对材料c轴和质子扩散系数的影响规律相一致，从而也可以说明在上述放电倍率下，质子扩散步骤至少参与电极反应速度的控制。因此，适当的掺杂量有利于c轴的增大，使质子在Ni(OH)₂层间的扩散变得容易，降低浓度极化，从而提高材料的放电平台和高倍率放电比容量。从上述数据还可以看出，钴的适量掺杂对材料的低倍率放电性能影响较小，而对材料高倍率放电性能的提高影响明显。

3 结论

- 1) 采用沉淀转化法制备出掺杂Co的纳米Ni(OH)₂，Co的掺杂并未对材料的晶型产生影响，材料仍为 β 型晶体。

2) Co 的掺杂量对材料的结晶度和晶格参数有影响, 且随着 Co 掺杂量的提高, 颗粒形状由片状变为针状, 团聚也变得明显。

3) Co 的掺杂量对材料电化学性能有较大影响, 5%掺杂时样品的质子扩散系数最大, 0.2C 放电比容量达到 312 mA·h/g, 比未掺杂样品的提高 5%; 1C 和 5C 放电比容量比未掺杂样品的分别提高 7% 和 10%。

REFERENCES

- [1] ZHANG Y S, ZHOU Z, YAN J. Electrochemical behaviour of Ni(OH)₂ ultrafine powder[J]. Journal of Power Sources, 1998, 75: 283–287.
- [2] HU W K, GAO X P, DAG N, TRYGVE B, NILS K N. Evaluation of nano-crystal sized α -nickel hydroxide as an electrode material for alkaline rechargeable cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 704–710.
- [3] GUAN X Y, DENG J C. Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes[J]. Materials Letters, 2007, 61: 621–625.
- [4] ZHOU H B, ZHOU Z T. Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material Ni(OH)₂[J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1909–1914.
- [5] HE X M, LI J J, CHENG H W, JIANG C Y, WAN C R. Controlled crystallization and granulation of nano-scale β -Ni(OH)₂ cathode materials for high power Ni-MH batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 285–290.
- [6] HE X M, PU W H, CHENG H W, JIANG C Y, WAN C R. Granulation of nano-scale Ni(OH)₂ cathode materials for high power Ni-MH batteries[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47: 1879–1883.
- [7] LUO F C, CHEN Q Y, YIN Z L. Electrochemical performance of multiphase nickel hydroxide[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17: 654–658.
- [8] 崔静洁, 夏熙, 刘洪涛. 纳米级复合氢氧化镍的循环伏安研究[J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1595–1600.
CUI Jing-jie, XIA Xi, LIU Hong-tao. Study on the cyclic voltammetry of nanophasic nickel hydroxide composites[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62 (17): 1595–1600.
- [9] LIU C J, WANG H J, SUN D, LU L J. Synthesis and preparation of Cu-doped amorphous nano-Ni(OH)₂[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(s): 283–284.
- [10] 季益刚, 周益明, 邵阳, 唐亚文, 陆天虹, 沈涛. 铝钴复合掺杂的氢氧化镍的制备及其电性能[J]. 应用化学, 2006, 23(12): 1309–1312.
JI Yi-gang, ZHOU Yi-ming, SHAO Yang, TANG Ya-wen, LU Tian-hong, SHEN Tao. Synthesis and electrochemical behaviors of Al and Co co-doped α -Ni(OH)₂[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23(12): 1309–1312.
- [11] 于维平, 杨晓萍, 孟令款, 刘兆哲. 电沉积法制备掺杂钴的氢氧化镍电极材料及其容量特性[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(6): 30–33.
YU Wei-ping, YANG Xiao-ping, MENG Ling-kuan, LIU Zhao-zhe. Preparation of Co-doped nickel hydroxide by electroplating and its capacity performance[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(6): 30–33.
- [12] 苏宇红, 吴海龙. Co-Zn 复合掺杂纳米氢氧化镍的制备及性能[J]. 广东化工, 2006, 33(4): 32–33.
SU Yu-hong, WU Hai-long. Preparation and studies on the electrochemical performance of nano-Ni(OH)₂ substituted with Co and Zn[J]. Chemical Industry, 2006, 33 (4): 32–33.
- [13] 王超群, 王宁, 李娜娜, 张久兴. 氢氧化镍电极材料的层错结构表征[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 496–500.
WANG Chao-qun, WANG Ning, LI Na-na, ZHANG Jiu-xing. Structural characterization of stacking faults for nickel hydroxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 496–500.
- [14] DELMAS C, TESSIER C. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity[J]. Journal of Material Chemistry, 1997, 7(8): 1439–1444.
- [15] SATHYA M, CHRISTOPHER C S, WEIDNER J W. Proton diffusion in nickel hydroxide: prediction of active material utilization[J]. Journal of Electrochemical Society, 1998, 145(1): 29–34.
- [16] MACARTHUR D M. The hydrated nickel hydroxide electrode potential sweep experiments[J]. Journal of Electrochemical Society, 1970, 117(4): 422–426.

(编辑 李艳红)