

# 稀土 Y 掺杂非晶态纳米 Ni(OH)<sub>2</sub> 的结构及其电化学性能研究

刘长久, 孙 丹, 谷得龙, 吴华斌

(桂林工学院 有色金属及材料加工新技术省部共建教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 以 Tween-80/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH/*c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/NiSO<sub>4</sub> 水溶液体系, 采用微乳液快速冷冻沉淀法制备出稀土 Y 掺杂非晶态纳米级氢氧化镍粉体材料。采用 XRD、SAED、SEM、TEM、EDS、Raman、IR, 粒度分析和比表面等测试方法对所制备的粉体进行了结构形态表征, 并对其充放电性能和交流阻抗谱进行测试。结果发现, 适量稀土元素 Y 的掺入使非晶态纳米氢氧化镍的结构缺陷增多、无序性增强, 平均粒度减小、比表面积增大, 有利于降低其溶液电阻、电荷转移电阻和 Warburg 阻抗, 从而提高其放电比容量。样品作为 MH-Ni 电池正极材料以 0.2 C 充放电, 终止电压为 1.0 V, 当掺杂 Y 的质量分数为 4% 时, 放电比容量达到 333.3 mAh/g。

**关键词:** 微乳液; 快速冷冻沉淀; 稀土 Y 掺杂; 非晶态; 纳米氢氧化镍; 电化学性能

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)09-1556-06

非晶态氢氧化镍电极材料具有结构缺陷多、无序性强、电化学反应活性点多等明显不同于晶型氢氧化镍的特点, 而受到镍正极材料研究者的关注<sup>[1-5]</sup>。本研究从掺杂稀土元素物质及纳米材料的角度出发, 以 Tween-80/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH/*c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/NiSO<sub>4</sub> 水溶液体系为微乳液体系, 采用微乳液快速冷冻沉淀法<sup>[4,5]</sup>制备稀土 Y 掺杂非晶态纳米级氢氧化镍电极材料并对其结构形态和电化学性能进行测试分析, 获得具有实际意义的结果, 目前尚未见到其它报道。

## 1 实 验

采用微乳液快速冷冻沉淀法制备稀土 Y 掺杂非晶态纳米级氢氧化镍。微乳液体系采用 Tween-80/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH/*c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/NiSO<sub>4</sub> 水溶液体系, 将质量比为 5:3:8 的 Tween-80、*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH 和 *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 混合于小烧杯中, 超声分散使其充分混合, 再将一定量的 NiSO<sub>4</sub> 和 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 混合溶液增溶于上述混合体系中, 充分搅拌, 形成油包水型微乳液体系。向体系中滴加适量的 NaOH 溶液并不断搅拌, 控制反应温度在 40 °C 左右, 保温 1 h 后于低温下快速冷却, 然后离心分离, 用丙酮/乙醇混合液 (体积比为 1:1) 和二次去离子水多次反复洗涤后真空抽滤、干燥、研磨分散, 制得稀土 Y 掺杂非晶态纳米级 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体。

采用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪对所制备样品粉体进行分析, 以确定材料的晶型; 拉曼光谱以 JY HR800 激光拉曼光谱仪(LRS)进行测试; 采用美国尼高力公司生产的 NIXUS470 型 FT-IR 红外光谱仪测试粉体的精细结构; 使用 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜观察所制备粉体的表面形貌并用其配套设备对粉体进行能谱分析; 利用 JEM-200CX 型透射电子显微镜测粉体的粒度, 同时采用其配套设施测试粉体的选区电子衍射以进一步确定其晶型; 采用美国 Quanta Chrome 公司的型号为 NOVA-1200e 的比表面及孔径测试仪对粉体的比表面积进行测试, 同时使用 ZETA-SIZER(nano-zs90)型纳米粒度与 Zeta 电位分析仪测试粉体的粒度分布情况及平均粒度。

以所制备的 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体为正极活性物质, 与储氢合金片组装成碱性 MH-Ni 模拟电池, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 和 20 g/L 的 LiOH 溶液的混合液, 用 LAND 电池测试系统测试其充放电性能。充放电制度为: 0.2 C, 终止电压为 1.0 V; 以 autolab 电化学工作站测试模拟电池在 100% 荷电状态下的交流阻抗谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体的结构形态

收稿日期: 2008-10-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20563001); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 05112001-2A1)

作者简介: 刘长久, 男, 1948 年生, 教授, 桂林工学院材料与化学工程系, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-5896446, E-mail: chj\_1229@163.com

2.1.1 粉体的 XRD 与 SAED 分析

图 1 为掺杂 4%Y (质量分数, 下同) Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体与未掺杂 Y 的 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体的 XRD 图谱。图 2 为掺杂 4%Y 的 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体的 SAED 图。从图 1 中可以看出, 掺杂 4%Y 的 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体的 XRD 谱线相对于未掺杂样品宽化平缓, 既无  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 特征峰<sup>[6]</sup>也无  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 特征峰<sup>[7]</sup>, 更没有 Y(OH)<sub>3</sub> 特征峰; 同时掺杂 4%Y Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体的 SAED 图显示其具有明显的非晶态材料所特有的特征弥散环, 说明所制备的掺杂 4%Y 粉体为非晶态粉体。另外, 掺杂稀土物质 Y 后  $2\theta$  值在  $30^\circ\sim 40^\circ$  及  $60^\circ$  左右的宽化谱线与未掺杂样品相比更趋于平缓, 说明掺杂稀土 Y 粉体的微结构缺陷较未掺杂的粉体多、无序性较未掺杂粉体强。

2.1.2 粉体的 SEM 与 TEM 分析

图 3 和图 4 分别为掺杂 4%Y 粉体的 SEM 和 TEM 照片。由图 3 及图 4 可知, 掺杂 4%Y 的粉体为不规则形状的纳米级颗粒, 粉体粒度大小平均在 80 nm 左右。

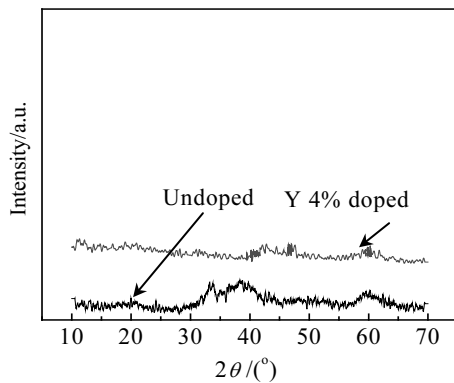


图 1 不同粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples

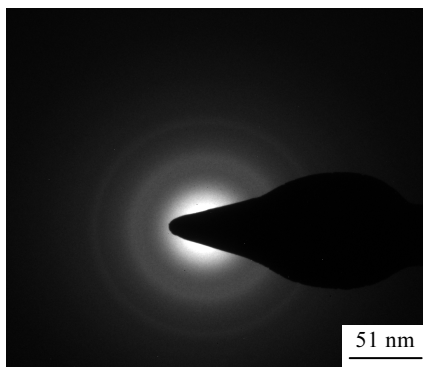


图 2 掺杂 4%Y 粉体的 SAED 图

Fig.2 SAED image of the sample doped with 4% Y

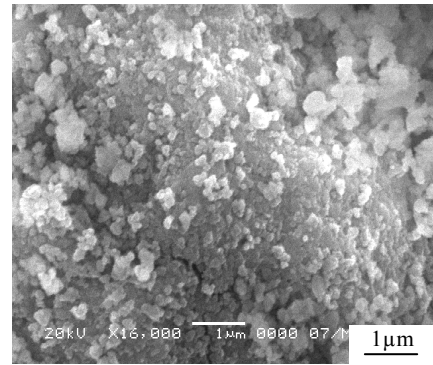


图 3 掺杂 4%Y 粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of the sample doped with 4%Y

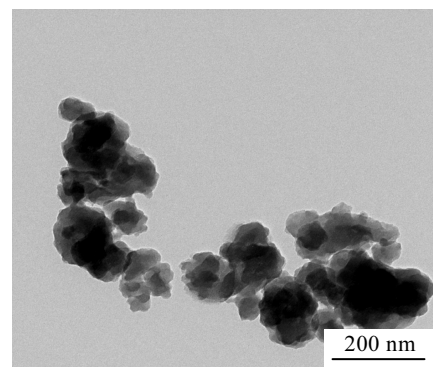


图 4 掺杂 4%Y 粉体的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of the sample doped with 4%Y

2.1.3 粉体的 EDS 及粒度分布与比表面积测试

表 1 为掺杂 Y 粉体的能谱测试结果。由表 1 可知, 理论掺杂量为 4%Y 的粉体测试结果为 3.99%, 测试结果和理论含量基本相符, 稀土元素物质 Y 确实掺入到了 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体中。

图 5 为未掺杂 Y 粉体和掺杂 4%Y 粉体的粒度分布图。由图 5 可知, 掺杂 4%Y 粉体的粒度分布范围为 30~120 nm, 其分布范围较未掺杂样品要稍大, 同时结合掺杂 4%Y 粉体的 TEM 照片可以判断, 粉体为粒度分布较宽的纳米级颗粒。与图 5 对应, 表 2 为掺杂 4%Y 与未掺杂 Y 粉体的平均粒度、比表面积及放电比容量值。从表 2 中可以看出, 掺杂 4%Y 粉体的平均粒度和未掺杂 Y 粉体相比较小, 比表面积较大, 放电比容量也较大。

表 1 掺杂 4%Y 粉体的 EDS 测试结果

Table 1 Result of EDS test of the sample doped with 4% Y

Element	O	S	Ni	Y	Total
Mass fraction/%	53.91	2.16	39.94	3.99	100

2.1.4 粉体的 Raman 光谱

图 6 和表 3 分别为未掺杂和掺杂 4%Y 粉体的拉曼光谱图和拉曼频率峰位值。由图 6 和表 3 可知，掺杂 Y 的粉体含有一个反映 O-H 键的振动模式(3584 cm<sup>-1</sup>) 和一个 Ni-O 点阵模式(468 cm<sup>-1</sup>)，其中 3584 cm<sup>-1</sup> 峰与羟基团( $\nu$ OH)的对称拉伸有关<sup>[8-10]</sup>，468 cm<sup>-1</sup> 峰是 Ni-O 拉伸( $\nu$ NiO)。与未掺杂粉体相比，反映结构缺陷的附加峰只有 983 cm<sup>-1</sup> 处的一个，两种样品分别在 1079，1088 cm<sup>-1</sup> 处的峰是因为样品粉体中存在少量的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。掺杂 Y 粉体的 2 个振动模式(O-H, Ni-O)一个红移、一个蓝移；同时，反映对称性的 2858 cm<sup>-1</sup> 峰蓝移为

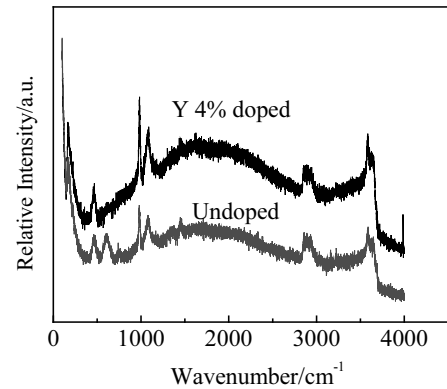


图 6 不同粉体的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of different samples

表 3 不同粉体的拉曼频率峰位值

Table 3 Raman frequency position of different sample powder

Samples	Raman frequency position/cm <sup>-1</sup>					
Sample with no doping	459	601	987	1079	2858	3587
Sample doped 4% Y	468		983	1088	2889	3584

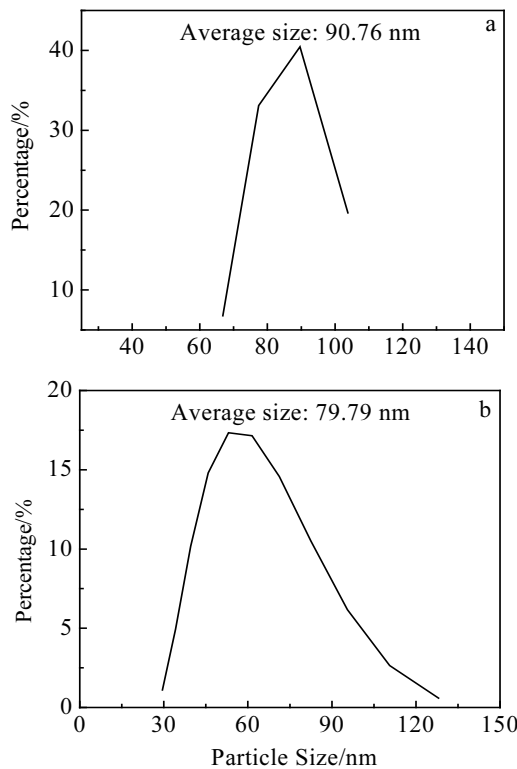


图 5 不同粉体的粒度分布

Fig.5 Particle size distributions of different samples: (a) with no doping and (b) doped with 4%Y

表 2 样品的平均粒度及比表面积

Table 2 Average particle size and specific surface area of samples

Samples	Average particle size/nm	Specific surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Discharge specific capacity /mAh·g <sup>-1</sup>
Sample with no doping	90.77	66.54	326.69
Sample doped with 4% Y	79.79	71.42	333.3

2889 cm<sup>-1</sup> 峰；从峰的强度来看，掺杂 Y 粉体各峰的强度要大于未掺杂样品。说明掺杂 Y 粉体较未掺杂样品结构缺陷要多，无序度要大，这一点和 XRD 分析结果一致。

2.1.5 粉体的 IR 光谱

图 7 是不同掺杂 Y 量粉体的红外光谱图。表 4 为其对应的特征峰的位置。由图 7 和表 4 可以看出，各粉体在 700 cm<sup>-1</sup> 附近均出现吸收峰，掺杂样品的吸收强度较未掺杂样品要小，此处的吸收是由样品制备过程中引入的表面活性剂含有的 C-H 的弯曲振动引起的；掺杂 Y 粉体在 1150, 1390, 1470 cm<sup>-1</sup> 附近也出现对应的吸收峰，分别是由 C-O 的伸缩振动、甲基的弯曲振动和没有洗涤干净的阴离子引起，掺杂 Y 样品在此 3 处的吸收强度随掺杂 Y 含量的增加，先减弱后增强，各吸收峰位置均向高波数位移；不同掺杂 Y 量样品在 1630 cm<sup>-1</sup> 附近出现的窄吸收峰，是由吸附水分子的弯曲振动  $\delta$ (H<sub>2</sub>O)所引起的，不同掺杂 Y 量样品在此处的吸收强度随掺杂量的增加都有所降低，这些特征吸收峰表明粉体中含有一定数量的结晶 H<sub>2</sub>O 分子<sup>[11]</sup>；掺杂 Y 粉体在 3440 cm<sup>-1</sup> 附近出现一个窄的弱吸收峰，是由非晶态纳米 Ni(OH)<sub>2</sub> 表现出来的 OH<sup>-</sup>的伸缩振动频率  $\nu$ (OH<sup>-</sup>)引起的，掺杂 Y 粉体的吸收峰位置和未掺

表 4 不同样品的红外频率峰位

Table 4 IR frequency position of different samples

Samples	IR frequency position/cm <sup>-1</sup>							
Sample with no doping	669.189	1112.744	1384.662	1467.587	1635.367	2360.482	3440.441	3642.934
Sample doped with 4% Y	669.189	1116.601	1396.233	1477.23	1629.581	2360.482	3504.082	
Sample doped with 8% Y	669.189	1114.672	1398.161	1490.729	1629.581	2360.482	3448.155	

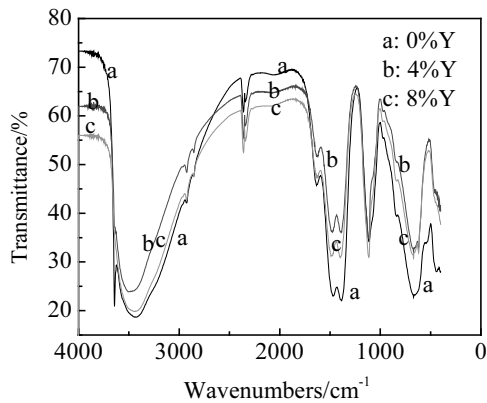


图 7 不同掺杂 Y 含量样品的红外光谱图

Fig.7 IR spectra of samples with various Y contents

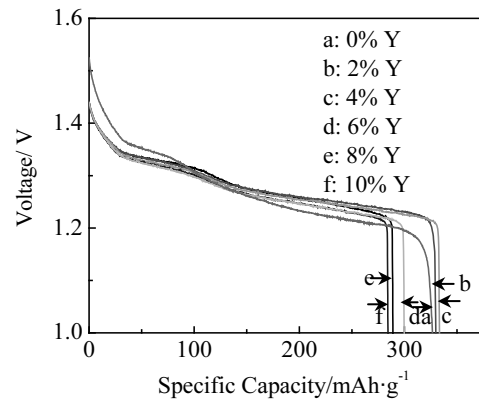


图 8 不同掺杂 Y 量样品的放电曲线

Fig.8 Discharge curves of different samples doped Y

杂样品相比也向高波区位移, 吸收强度随掺杂 Y 量的增加, 先变弱后增强; 另外掺杂 Y 样品较未掺杂样品少了反映 OH 伸缩振动的 3640 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰。

## 2.2 电极的电化学性能

### 2.2.1 电极的放电曲线

图 8 为由不同掺杂 Y 量电极所制备的 MH-Ni 模拟电池在 0.2 C, 放电终止电压为 1 V 的充放电制度下的放电曲线。由图 8 可知, 电极材料的放电比容量随着 Y 掺杂量的增大, 先增大后减小, 当掺杂量为 4% 时其质量比容量达到 333.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 随后掺杂量再增大时其比容量又下降, 但是下降的幅度并不大, 说明适量的添加稀土元素 Y 可以改善氢氧化镍的电化学性能, 另外掺杂 4%Y 电极材料的放电中值电压为 1.2719 V 高于未掺杂样品的 1.2626 V。

### 2.2.2 电极的交流阻抗特征

为了研究所制备的粉体材料作为 MH-Ni 电池正极材料的电化学控制过程, 测试了各电极在 100% 荷电状态(100%SOC)下的交流阻抗, 其 Nyquist 图如图 9 所示, 并用图 10 所示的等效电路对测试结果进行拟合, 拟合的各种数据见图 11, 其中  $R_s$  表示溶液电阻,  $R_{ct}$  表示电荷转移电阻,  $Q$  是恒相位角原件, 用来拟合体系的电荷传递反应,  $Z_w$  表示与扩散有关的 Warburg 阻抗。通常在高频区,  $Z_w$  可以由恒相位角原件代替,

其数学表达式为:

$$Z_{cpe} = \frac{1}{Y_0 \times (j\omega)^n}$$

式中  $Y_0$  是系数,  $n$  是指数,  $\omega$  是角频率,  $j$  是  $\sqrt{-1}$  的解。

由图 9 可知, 各掺杂 Y 量的电极与未掺杂电极均由高频端的半圆和低频端的直线构成<sup>[12,13]</sup>。由图 11a 可知, 电极的溶液电阻  $R_s$  和电荷转移电阻  $R_{ct}$  同时随掺杂 Y 量的增大, 先减小后增大, 其中掺杂量为 4% 时  $R_s$  和  $R_{ct}$  同时达到最小值, 当掺杂 Y 量继续增大时,  $R_s$  先大幅度增加后又缓慢增加, 而  $R_{ct}$  则一直缓慢增加; 由图 11b 可知,  $Y_0$  与  $n$  均随掺杂 Y 量的增大, 先增大后减小, 其中  $Y_0$  的变化幅度要大于  $n$  的变化。溶液电阻、电荷转移电阻、Warburg 阻抗共同作用的结果使得不同掺 Y 量样品的电化学性能随掺杂量的增加, 先增强后下降。掺 Y 量为 4% 时电极有最好的电化学性能, 其结果和电极的放电曲线结果(图 8) 吻合。

### 2.2.3 电极的循环性能

图 12 为掺杂 Y 量为 4% 样品的循环次数曲线。由图 12 可以看出, 首次放电容量达到 330.65 mAh·g<sup>-1</sup>, 经 4 次活化后放电容量达到最大值 333.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 活化较容易, 循环 50 次后其容量衰减仅为 1.83%, 循环性能较好。

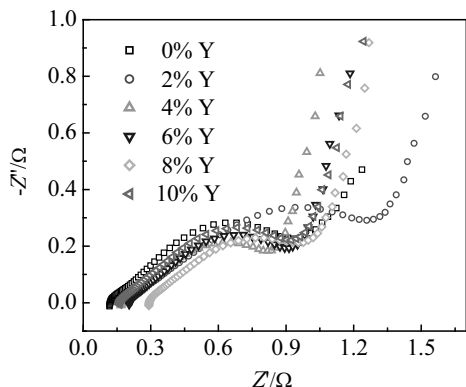


图 9 不同掺杂 Y 量样品在 100% SOC 下的 Nyquist 图

Fig.9 Nyquist curves of samples with different contents doped with Y at 100% SOC

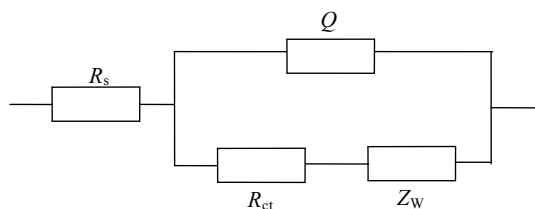


图 10 电极的等效电路

Fig.10 Equivalent circuit of electrode

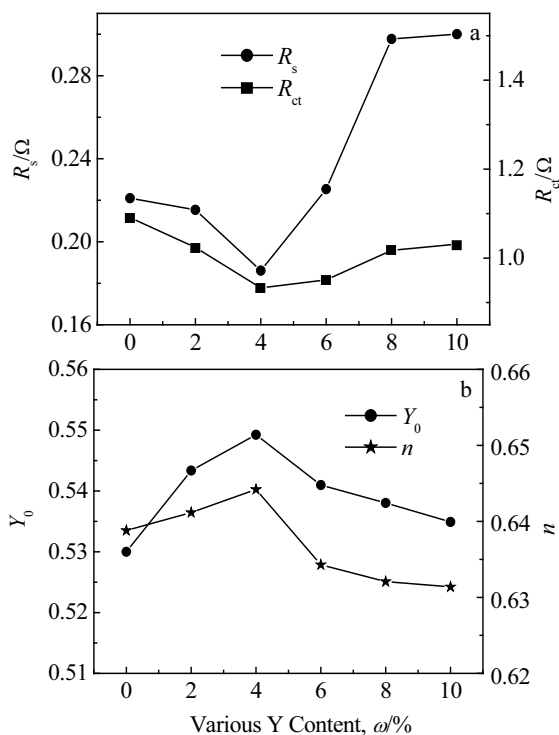


图 11 不同掺杂 Y 量电极的拟合数据

Fig.11 Fitted data of samples doped with Y: (a) variation of  $R_s$ ,  $R_{ct}$  with SOC and (b) variation of  $Y_0$ ,  $n$  with SOC

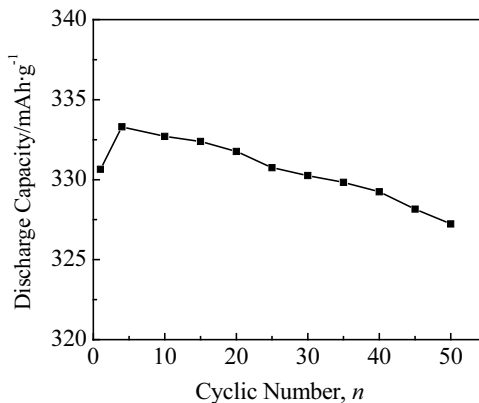


图 12 掺 Y 量为 4% 样品的循环性能

Fig.12 Cycling performance curves of sample doped 4% Y

### 3 结论

1) 以 Tween-80/ $n$ - $C_4H_9OH$ / $c$ - $C_6H_{12}$ / $NiSO_4$  水溶液体系, 采用微乳液快速冷冻沉淀法可以制备出稀土 Y 掺杂非晶态纳米级  $Ni(OH)_2$  粉体电极材料, 样品粉体平均粒度为 79.79 nm, 比表面积为  $71.42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 掺杂 Y 以后非晶态纳米氢氧化镍粉体的结构缺陷增多、无序性增强、平均粒度减小、比表面积增大。

2) 掺杂 Y 量为 4%(质量分数)时, 电极放电容量达到  $333.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电中值电压为 1.2719 V, 电极经 50 次循环后容量仅衰减 1.83%, 循环性能较好; 适量稀土元素物质 Y 的掺入能有效降低非晶态纳米  $Ni(OH)_2$  电极材料电极过程的溶液电阻、电荷转移电阻、Warburg 阻抗, 提高其作为 MH-Ni 电池正极活性材料的电化学性能。

### 参考文献 References

[1] Ovshinsky Stanford R, Young Rosa T. *US Patent: 5567549*[P], 1996

[2] Ovshinsky Stanford R, Corrigan Dennis A, Benson Peter. *US Patent: 5569563*[P], 1996

[3] Zhang Hongbing(张红兵), Pu Tan(浦坦), Li Daohuo(李道火). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2001, 25(3): 146

[4] Liu Changjiu(刘长久), Shang Wei(尚伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 75

[5] Liu Changjiu(刘长久), Shang Wei(尚伟), Li Zhen(李珍). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S2): 349

[6] Zhou Qinjian(周勤俭), Yuan Qingwen(袁庆文), Qin

- Shibiao(覃事彪) *et al.* *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2003, 33(2): 93
- [7] Zhong Shengkui(钟胜奎), Liu Changjiu(刘长久), Cai Xiaoqin(柴小琴). *Battery Bimonthly*(电 池)[J], 2004, 34(1): 41
- [8] Wang Chaoqun(王超群), Ren Xiaohua(任小华), Jiang Wenquan(蒋文全) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 1999, 23(Suppl): 96
- [9] Yi Ling Lo, Bing Joe Hwang. *Langmuir*[J], 1998, 14(4): 944
- [10] Bernard M C, Cortes R, Keddamental M. *J Power Sources*[J], 1996, 63: 250
- [11] Zhu Wenhua(朱文化), Zhang Dengjun(张登君), Ke Jiajun(柯家骏). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 1996, 20(6): 235
- [12] Peng Meixun(彭美勋), Shen Xiangqian(沈湘黔), Wang Lingsen(王零森) *et al.* *Battery Bimonthly*(电 池)[J], 2004, 34(6): 408
- [13] Peng Meixun(彭美勋), Shen Xiangqian(沈湘黔), Wang Lingsen(王零森)*et al.* *Mining and Metallurgical Engineering* (矿冶工程)[J], 2005, 25(1): 40

## Preparation and Performance of Y-Doped Amorphous Nano-Sized Ni(OH)<sub>2</sub>

Liu Changjiu, Sun Dan, Gu Delong, Wu Huabin

(Key Laboratory of Nonferrous and Materials Processing Technology Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** In this paper, rare earth Y-doped amorphous nano-sized nickel hydroxide powder was prepared through the method of micro emulsion deep freeze deposition with the system of Tween-80/*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH/*c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/NiSO<sub>4</sub> solution. XRD, SAED, SEM, TEM, EDS, Raman, IR, and particle size distribution and specific surface area measurements were used to analyze the structure and morphology of the material samples. Their charge-discharge performance and electrochemical impedance spectroscopy were also studied. The results showed that the disorder intensity of amorphous nickel hydroxide is increased, the average particle size is decreased and the specific surface area is also increased by adding rare earth Y, to the benefit of decreasing solution resistance, charge transfer resistance and Warburg impedance for the sample electrodes due to the increase of discharge specific capacity. The discharge specific capacity is 333.3 mAh·g<sup>-1</sup> when adding 4% Y (mass fraction) at a charge-discharge system of 0.2 C and a cut-off voltage of 1 V if used for the anode materials of MH-Ni battery.

**Key words:** micro emulsion; deepfreeze deposition; Y adding; amorphous; nano-Ni(OH)<sub>2</sub>; electrochemical properties

Biography: Liu Changjiu, Professor, Department of Material and Chemistry Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China ,Tel: 0086-773-5896446, E-mail: Liuchj\_1229@163.com