

## Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的合成及电化学性能研究

肖民<sup>1</sup>, 邢如月<sup>1,2</sup>, 姚寿广<sup>1</sup>, 程杰<sup>2,3</sup>, 申亚举<sup>2,3</sup>, 杨裕生<sup>2,3</sup>

(1. 江苏科技大学 能源与动力学院, 镇江 212003; 2. 张家港智电芳华蓄电研究所有限公司, 张家港 215600; 3. 浙江裕源储能科技有限公司, 长兴 313100)

**摘要:** 本工作采用缓冲溶液法制备 Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>, x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4), X 射线衍射测试表明样品主要是  $\beta$  相, 有少量 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 杂相; 循环伏安测试表明, x=0.2 的材料还原峰积分面积最大、还原分支的峰电流最高; 恒流充放电测试表明, 在 100 mA/g 电流密度下, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 放电比容量最高, 其第 20 次循环放电比容量为 271.8 mAh/g, 同等条件测试的商用  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 放电比容量为 253.6 mAh/g; 在 300、500 mA/g 电流密度下, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 放电比容量仍保持最高, 分别为 294.7、291.5 mAh/g, 而且 Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的循环稳定性也优于商用  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>。Mn 掺杂可改善镍电极的循环稳定性、降低镍电极成本, 具有广阔的应用前景。

**关键词:** 缓冲溶液法; Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> (Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>); 循环稳定性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Electrochemical Performance of Mn Doped Ni(OH)<sub>2</sub>

XIAO Min<sup>1</sup>, XING Ru-Yue<sup>1,2</sup>, YAO Shou-Guang<sup>1</sup>, CHENG Jie<sup>2,3</sup>, SHEN Ya-Ju<sup>2,3</sup>, YANG Yu-Sheng<sup>2,3</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2. Zhangjiagang Smartgrid Fanghua Electrical Energy Storage Research Institute, Zhangjiagang 215600, China; 3. Zhejiang Yuyuan Energy Storage Technology Co. Ltd., Changxing 313100, China)

**Abstract:** Manganese doped Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4) was prepared by buffer solution method. X-ray diffraction (XRD) measurements show that the samples are mainly composed of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> with little amount of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase. Cyclic voltammetry results show that the integral area of reduction peak of Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> is the largest among the samples. The constant current charge-discharge tests show that the discharge capacity of Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> reaches 271.8 mAh/g at the current density of 100 mA/g, which is higher than that of other samples and commercial  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (253.6 mAh/g). At the current density of 300 and 500 mA/g, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> remains the highest discharge capacity of 294.7 and 291.5 mAh/g, respectively. Moreover, the cycling stability of Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> is superior to commercial  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. All data indicate that Mn doped Ni(OH)<sub>2</sub> can improve the capacity and cycling stability of nickel electrodes, and greatly reduce the cost of nickel electrodes.

**Key words:** buffer solution method; Mn doped Ni(OH)<sub>2</sub>; cycling stability

二次碱性镍基电池(如镉镍电池<sup>[1-2]</sup>、金属氢化物镍电池<sup>[3]</sup>和锌镍电池<sup>[4-5]</sup>等)中广泛使用氢氧化镍作为正极材料, 但由于镉镍电池存在镉元素毒性强、金属氢化物镍电池制造成本高<sup>[6]</sup>、锌镍电池循

环寿命较短<sup>[7]</sup>等问题, 目前国内二次碱性镍基电池的产能萎缩、销售额逐年下降。2007年, 程杰等<sup>[8-9]</sup>提出锌镍单液流电池, 其正极采用烧结镍电极, 以流动电解液和控制锌沉积/溶解解决锌枝晶问题;

收稿日期: 2018-09-20; 收到修改稿日期: 2019-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51776092) National Natural Science Foundation of China (51776092)

作者简介: 肖民(1969-), 女, 博士, 教授. E-mail: xiaomin\_just@126.com

通讯作者: 姚寿广, 教授. E-mail: zjyaosg@126.com

而含有 ZnO 的电解液能够稳定氢氧化镍结构<sup>[10]</sup>, 循环寿命得到极大提高, 但是电池整体比能量降低。镍基电池在市场竞争中处于不利地位, 材料成本, 尤其是镍电极材料成本高, 是重要原因之一<sup>[11]</sup>。

为了降低镍电极成本和改善镍电极性能, 学者们研究了  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub><sup>[12-14]</sup> 和 Mn、Mg、Fe、Zn、Ca 等廉价元素掺杂氢氧化镍<sup>[15-24]</sup>。 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 具有较高的比容量, 但储存及循环稳定性差<sup>[25]</sup>, 一直没有商业化应用。在这些廉价添加元素中, Fe、Mg、Zn、Ca 价格便宜但掺杂量很小<sup>[15-16]</sup>, Mn 可能是降低成本同时改善 Ni(OH)<sub>2</sub> 性能的有效元素<sup>[17-23]</sup>。

许娟等<sup>[17]</sup>采用固相反应法合成 Mn 掺杂量为 30mol% 的 Ni(OH)<sub>2</sub>, 所得样品为  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, 放电比容量达到 331 mAh/g。吴梅银等<sup>[18]</sup>采用化学共沉淀法制备了 Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 样品, 当 Mn 含量达到 28.3mol% 时制备出  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, 该材料在 1C 倍率下第五次循环放电比容量为 190 mAh/g, 循环 300 次后放电比容量增加到 270 mAh/g。韩恩山等<sup>[19]</sup>采用化学共沉淀法合成了掺 Mn 的 Ni(OH)<sub>2</sub>, 形成了  $\alpha$  和  $\beta$  混合相的晶体结构, 当 Mn 含量为 10mol% 时性能最好, 在 0.2C 倍率下放电比容量达到 243 mAh/g。常艳琴等<sup>[20]</sup>采用化学共沉淀方法制备了纳米片状 Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub>, Mn 含量达到 30mol% 时为纯  $\alpha$  相, 在 0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的放电比容量分别为 330、315、295、266 mAh/g, 具有较好的倍率性能。李晓峰等<sup>[21]</sup>采用机械球磨法制备掺 Mn 的  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, 比容量随 Mn 掺杂量增加而降低, 其中 Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的最高比容量为 261 mAh/g; 采用机械球磨法制备 Mn、Zn 共掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 时<sup>[22]</sup>, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2-y</sub>Zn<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub> ( $y=0\sim 0.075$ ) 的相结构均是  $\beta$  型, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub> 电极在 0.2C 倍率下放电比容量为 265 mAh/g, 且 Mn、Zn 掺杂样品的大电流性能更佳。潘阳等<sup>[23]</sup>采用化学共沉淀方法在保护气氛下合成 Mn 掺杂  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, 当 Mn 含量为 13.3mol% 时在 0.2C 倍率下循环 10 次后的放电比容量达到 300 mAh/g。

综合以上 Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的研究可见, 不论是  $\alpha$  还是  $\beta$  型结构, Mn 掺杂都可以提高氢氧化镍比容量等性能; 但以上研究规律性不明显、有些结果有冲突, 且固相反应法、球磨法等不利于氢氧化镍材料的规模化制备。缓冲溶液法是工业生产氢氧化镍材料的常用方法, 能够维持反应过程中 pH 的稳定, 从而确保产品具有较好的物理和化学性能。所以本文采用缓冲溶液法在不同 Mn 含量下制备  $\beta$  型 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ), 实验结果具有一定的规律性。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

商品  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (Co 0.7wt%、Zn 4.5wt%, 河南新飞科隆电源有限公司), 氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl, 分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司), 氢氧化钠(NaOH, 分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司), 氨水(NH<sub>4</sub>OH, 分析纯, 上海展云化工有限公司), 氢氧化钾(KOH, 分析纯)、氧化锌(ZnO, 分析纯)和乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 分析纯), 均购于江苏强盛功能化学股份有限公司, 氢氧化锂(LiOH·H<sub>2</sub>O, 分析纯)、硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 分析纯)和硫酸锰(MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 分析纯), 均购于天津博迪化工股份有限公司。

85-Z 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司), CT2001A 型 LAND 电池测试系统(武汉市蓝博测试设备有限公司), CHI608E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), FA2004 电子天平(常州科源电子仪器有限公司), DZ-2BCII 恒温干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司), QM-3SP04 行星式球磨机(南京大学仪器厂), FY-24-A 粉末压片机(合肥科晶材料技术有限公司)。

### 1.2 Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的制备

Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的制备采用缓冲溶液法<sup>[26]</sup>:  
①NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 缓冲液配制。称取 5.4 g 氯化铵固体溶于少量蒸馏水中, 再加入 35 mL 浓氨水, 并将溶液稀释至 100 mL, pH 约 10.0。  
②分别将 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 固体溶于 200 mL 去离子水中, 得到溶液 A, 其中 Ni 和 Mn 的摩尔比分别为 9:1、8:2、7:3 和 6:4, (Ni+Mn) 的总浓度为 0.5 mol/L。称取 16 g NaOH 固体溶于 200 mL 去离子水中, 得到溶液 B。  
③在磁力搅拌下, 将溶液 A 和 B 同时滴加到有前述缓冲溶液的三口烧瓶中, 加料速度为 5 mL/min、反应温度为 55 °C, 滴加完成后的混合物在搅拌下继续反应 8 h、在 60 °C 下老化 10 h, 用温热的去离子水过滤并洗涤至中性, 放置于真空干燥箱中 60 °C 烘干后称重, 一次制备 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 的质量在 9 g 左右, 其后在行星式球磨机中以 400 r/min 的转速球磨 4 h 成粉状样品。

### 1.3 电极的制备及测试

将活性物质(即 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>)、石墨乳(醇溶性、30wt%固含量)、镍粉以质量比 3:1:1 的比例混合, 加入适量的无水乙醇后在玛瑙研钵中研磨 30 min 成浆料, 用刮板将浆料涂覆在一片 2 cm×2 cm 的泡沫镍一侧, 用另一片 2 cm×2 cm 的泡沫镍贴在该涂覆面的另一侧, 置于真空干燥箱中在

60 °C 下干燥 4 h 以上, 而后用粉末压片机以 20 MPa 的压力压片、称重、焊极耳后即成镍电极(其中 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 载量约 26 mg/cm<sup>2</sup>)。为对比性能, 采用商品 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 同样做成对比电极。

采用日本 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪(CuKα 源, λ=0.1542 nm)测试样品的 XRD 数据, 管压 40 kV、管流 30 mA, 扫描速度为 2(°)/min。采用英国 2502M K23 型扫描电子显微镜进行(SEM)形貌分析。

电化学测试采用锌镍单液流电池的电解液<sup>[8-9]</sup>: 10 mol/L KOH+1 mol/L ZnO+20 g/L LiOH, 将镍电极在真空条件下浸入电解液 5 h 以上。以镍电极作为工作电极、2 cm×2 cm 冲孔镀镍钢带为辅助电极、氧化汞电极为参比电极, 组成三电极测试体系, 用 CHI608E 电化学工作站进行循环伏安(CV)测试, 扫描速度为 0.5 mV/s, 电压范围为 0~0.7 V(vs. Hg/HgO)。镍电极与 2 cm×2 cm 冲孔镀镍钢带负极组成两电极体系, 以商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 作正负极的实验电池标记为 0<sup>#</sup>, 以 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)作正负极的实验电池分别标记为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 在 CT2001A 型电池测试系统上以恒流充放电测试比容量和循环性能, 电流密度为 100、300、500 mA/g, 充电截止为面容量达到 8 mAh/cm<sup>2</sup> 或 2.2 V, 放电至截止电压 1.2 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 及 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 材料的物相与形貌特征

图 1 是 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (其中 x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 正极材料及商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。由图中可见, 五种样品在 2θ 为 19.10°、33.03°、38.67°、52.15°、59.08°、62.75° 处均出现了明显的衍射峰, 在 69.46° 和 72.83° 处出现两个相对较弱的衍射峰, 其相结构和 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 标准 XRD 图谱(JCPDS14-117)中的 (001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)、(200)、(201) 晶面吻合; 在 2θ 为 28.96°、36.04° 等处出现较弱的衍射峰, 且随着 Mn 含量增加而增强, 与标准谱比对后确定属于 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS18-803) 中的 (112)、(211) 晶面, 应是制备过程中部分 Mn 离子被氧化而成<sup>[27]</sup>。结果表明, 四种不同 Mn 含量的 Ni(OH)<sub>2</sub> 均为 β 相, 杂相为 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 随着 Mn 含量增加而增强; 此外, 商品 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 的相对峰强较强、半峰高宽较窄, Mn 掺杂 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 的相对峰强较弱、半峰高宽较宽, 且 Mn 含量从 x=0.1 增加时相对峰强变弱、半峰高宽变宽。半峰高宽越宽则材料的微晶尺寸越小<sup>[28]</sup>,

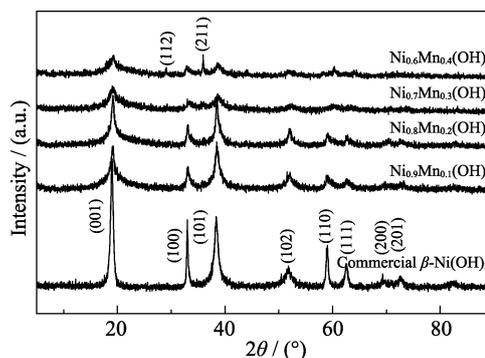


图 1 商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 及 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of commercial β-Ni(OH)<sub>2</sub> and Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)

有利于提高该氢氧化镍的电化学性能。本实验制备的 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 均为 β 相, 与文献[23]不同, 可能与合成方法不同有关。

图 2 是选取 Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>、Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>(OH)<sub>2</sub> 的 SEM 照片及其对应的 EDS 元素分布图, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 样品的 EDS 测试所得的 Mn/(Ni+Mn) 摩尔比是 0.17, Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>(OH)<sub>2</sub> 的 Mn/(Ni+Mn) 摩尔比是 0.39, 可见 EDS 测试得到的 Mn/(Ni+Mn) 摩尔比与反应液中的初始 Mn/(Ni+Mn) 摩尔比基本一致。从 2 个样品的 EDS 元素分布图中可以看到, Mn、Ni 元素分布都比较均匀。

### 2.2 商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 及 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 材料的电化学性能分析

图 3 是 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 及商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 电极重复扫描至稳定时的 CV 曲线, 扫描速度 0.5 mV/s, 电压范围为 0~0.7 V(vs. Hg/HgO)。可以看出, 各电极均有一个宽化的氧化峰和一个宽化的还原峰; 商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 的氧化峰和还原峰峰值电流最小, 且在 0.5 V 以上出现明显的析氧, 而 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 在 0.55 V 以上出现明显的析氧, 说明 Mn 掺杂提高了析氧过电位, 与文献[19]一致。Ni<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> 的氧化峰电位最高, 为 0.55 V, Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的氧化峰电位为 0.50 V, Ni<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub> 的氧化峰电位为 0.43 V, 而 Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>(OH)<sub>2</sub> 的氧化峰电位回升至 0.50 V, 商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 的氧化峰电位为 0.45 V; Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的还原峰电位最低, 为 0.07 V, Ni<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> 的还原峰电位为 0.09 V, 其他三种材料的还原峰电位约为 0.1 V。商用 β-Ni(OH)<sub>2</sub> 在 CV 曲线中的还原分支积分面积最小, 说明其比容量较低; Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的还原分支积分面积最大, 而 Ni<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> 次之, 说明 Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的比容量可能最高。CV 曲线中没有如文献[22]出现 Mn 独立贡献的氧化或还原峰, 可能与球磨法<sup>[22]</sup>导致的

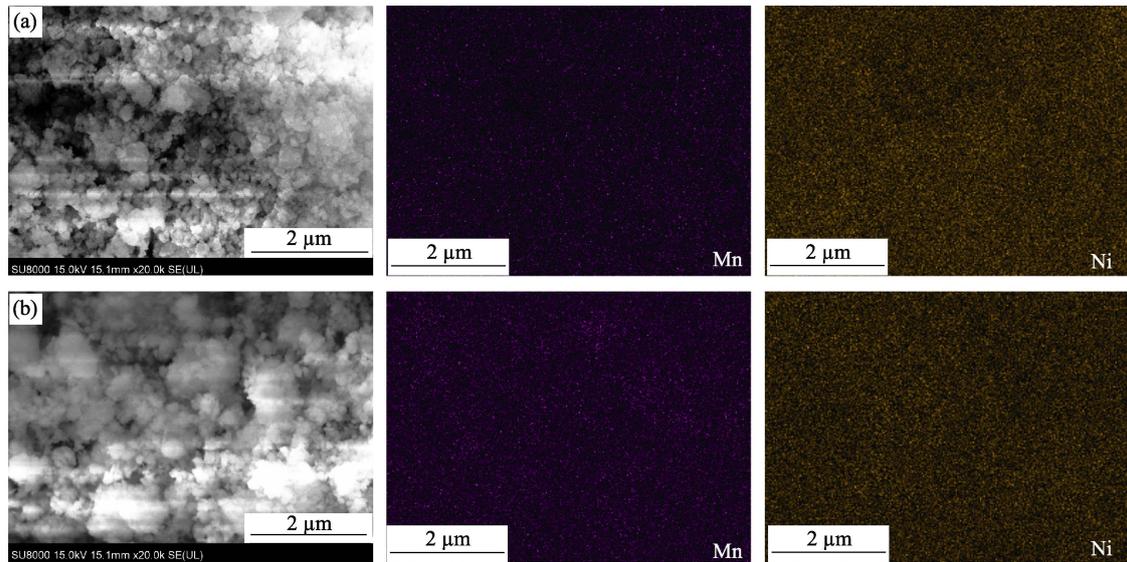


图 2  $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  (a)、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$  (b)的 SEM 照片及对应的 EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM images of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  (a),  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$  (b) and corresponding elemental mapping images (Mn, Ni)

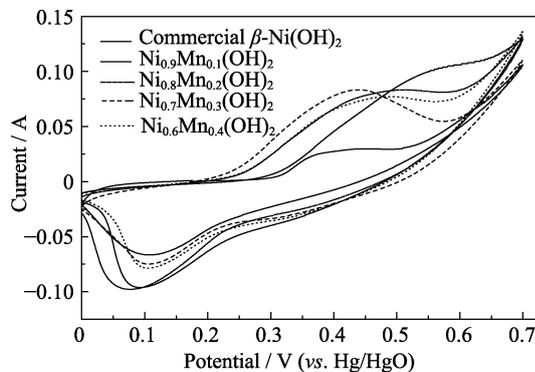


图 3 商用  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  及  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$  的 CV 曲线 (0.5 mV/s)  
Fig. 3 CV curves of commercial  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) at the scan rate of 0.5 mV/s

不均匀沉积有关; 结合 EDS 元素分布测试(图 2), 本方法合成材料的颗粒中 Mn 与 Ni 分布较为均匀, 且杂相含量低(图 1), 因此没有观测到氧化锰杂相的氧化或还原峰。

图 4 是以  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 及商用  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  为正极、冲孔镀镍钢带为负极制作的电池在电流密度 100 mA/g 下测试的第 20 次循环的充放电曲线, 此时电池放电比容量达到稳定。从图中可见 0<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup> 的放电比容量分别为 253.6、258、271.8、223.9 和 190.1 mAh/g, 恒流放电比容量结果与 CV 结果基本一致, 即 2<sup>#</sup> 的比容量最高。放电比容量的规律与文献[19, 21-22]均不一致, 文献[19]的结果为 Mn 掺杂 10mol% 的样品最高, 文献[21-22]结果为 Mn 掺杂会使放电比容量降低, 本实验结果为 Mn 掺杂 20mol% 的样品性能最优, 可能是由于合成的材料是纯  $\beta$  相, 且杂相含量低。此外, 1<sup>#</sup> 及 2<sup>#</sup> 的充电中值电压比 0<sup>#</sup> 低, 1<sup>#</sup> 及 2<sup>#</sup> 的放电中值电压

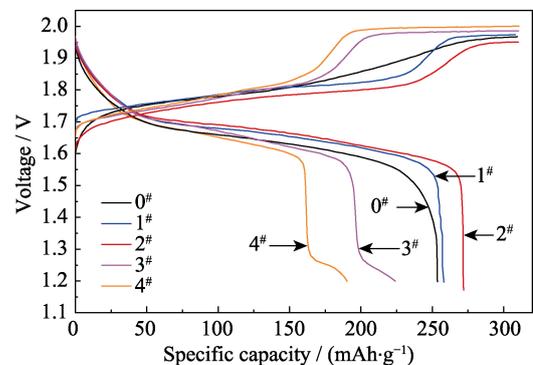


图 4 实验电池(0<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>)的第 20 次充放电曲线(电流密度为 100 mA/g)

Fig. 4 The 20th charge-discharge curves of experimental cells (0<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>) at 100 mA/g

比 0<sup>#</sup> 高, 说明适量的 Mn 掺杂有助于提高  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的放电中值电压。3<sup>#</sup> 及 4<sup>#</sup> 的放电分支出现了第二放电平台, 可能有二方面原因: 其一是部分  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  与泡沫镍接触发生松动引起电压平台的下降; 其二是在  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  杂相在低电压下放电提供了容量; 其三是在过充条件下  $\beta\text{-NiOOH}$  转化成  $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

图 5 是以  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 及商用  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  为正极、冲孔镀镍钢带为负极制作的电池在电流密度 100 mA/g 条件下充放电的放电比容量随循环次数的变化曲线。从图中可见, 不同的氢氧化镍样品经过约 10 个充放电循环后其放电比容量才逐步稳定。1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 的放电比容量超过 0<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 最高, 且在 60 次循环中仍保持缓慢增长趋势, 最高达 277.1 mAh/g。1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 的放电比容量在 60 次充放电循环中保持稳定, 而 0<sup>#</sup> 的放电比容量在充放电 40 次后出现衰减。

为了进一步验证 2<sup>#</sup>的电化学性能,各个样品在电流密度 100 mA/g 下循环 60 圈后在 300、500 mA/g 两种倍率下进行充放电,其中第 5 个循环的充放电曲线见图 6。从图 6(a)中可以看出,2<sup>#</sup>的放电比容量最高,达到 294.7 mAh/g,比 0<sup>#</sup>(229.8 mAh/g)增加了 22%,比 1<sup>#</sup>(290.9 mAh/g)增加了 1.3%,比 3<sup>#</sup>(211.7 mAh/g)增加了 28.2%,比 4<sup>#</sup>(172.1 mAh/g)增加了 41.6%。因电流密度增大,图 6(b)中不同 Mn 掺杂正极材料的放电比容量均小幅度降低,分别为 283.2 (1<sup>#</sup>)、291.5 (2<sup>#</sup>)、

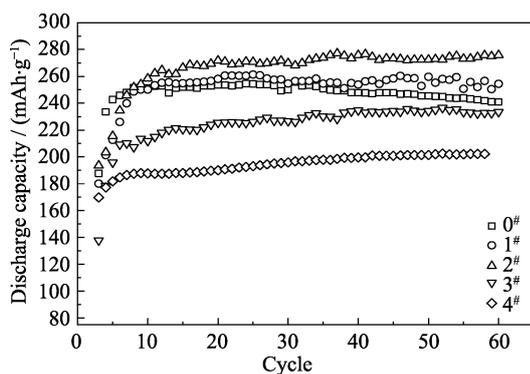


图 5 实验电池(0<sup>#</sup>,1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>)放电比容量与循环次数的关系曲线(电流密度为 100 mA/g)

Fig. 5 Discharge capacities of experimental cells (0<sup>#</sup>,1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>) at 100 mA/g vs. cycles

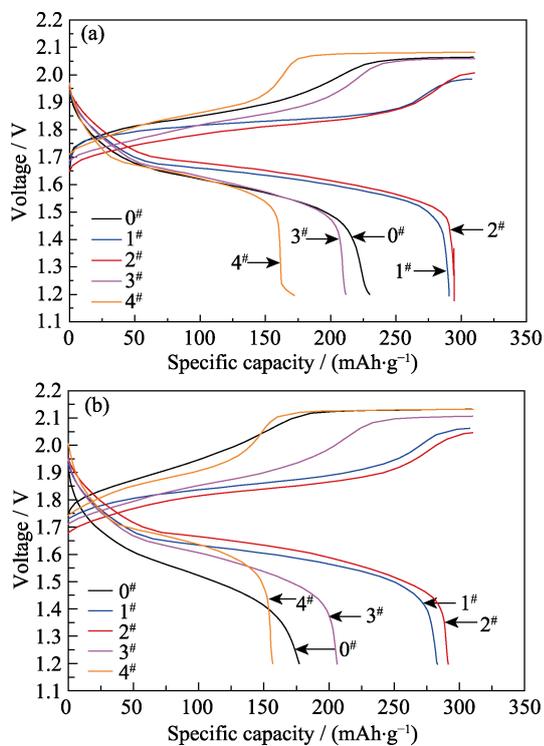


图 6 实验电池(0<sup>#</sup>,1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>)在不同倍率下的第 5 次充放电曲线

Fig. 6 The 5th charge-discharge curves of experimental cells (0<sup>#</sup>,1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>)

(a) 300 mA/g; (b) 500 mA/g

206.3 (3<sup>#</sup>)、156.8 mAh/g(4<sup>#</sup>),而 0<sup>#</sup>的放电比容量急剧降低至 177.2 mAh/g。随着电流密度的增大,五个电池的充电电压均有所提高,放电中值电压降低,而 2<sup>#</sup>的充电电压最低,性能最佳。

### 3 结论

本研究采用缓冲溶液法合成了一系列不同 Mn 掺杂量的 Ni(OH)<sub>2</sub>,研究了 Mn 掺杂量对 Ni(OH)<sub>2</sub> 相结构和电化学性能的影响,得出以下结论:

1) 合成的不同 Mn 掺杂量的氢氧化镍样品均为  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 相,伴有少量 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 杂相。

2) 循环伏安测试显示 Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 中 Mn 掺杂量  $x=0.2$  时有较高的氧化峰及还原峰电流和较大的还原峰面积。

3) Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> 中 Mn 掺杂量  $x=0.2$  时的放电比容量最高,100 mA/g 电流密度下第 20 次循环的放电比容量达到 271.8 mAh/g,而同等条件下商用  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 为 253.6 mAh/g。随着 Mn 掺杂量继续增加,放电比容量大幅度降低。当电流密度增大至 300、500 mA/g 时,Mn 掺杂量  $x=0.2$  时的放电比容量也保持最高。

4) Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 的循环稳定性优于商用的  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>。

综合以上研究结果可见,对于 Ni<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> 及 Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>,Mn 元素掺杂不仅提高了放电比容量,有助于增强样品的循环稳定性,而且 Mn 比 Ni 便宜,可大大降低镍电极成本。因此,Mn 掺杂 Ni(OH)<sub>2</sub> 具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] CHEN JING-YU, LI ZI-QIN. Structure and charge and discharge characteristics of cadmium nickel battery. *Power System Engineering*, 2016(6): 79–81.
- [2] TANG HAI, ZHANG YI-NAN. Progress and application of Ni-Cd, Ni-MH batteries. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, 37(8): 1489–1490.
- [3] JI LI-QIANG, ZHAO RUI-XIA, WANG DONG-JIE, et al. Study on the current situation and standardization system construction of the RE-based hydrogen storage alloy and nickel metal hydride batteries. *Chinese Rare Earths*, 2018, 39(1): 150–156.
- [4] XIE XIAO-E, YANG ZHAN-HONG, FENG ZHAO-BIN, et al. Electrochemical properties of ZnO added with Zn-Al-hydroxalites as anode materials for zinc/nickel alkaline secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, 154: 308–314.
- [5] FAN XIN-MING, YANG ZHAN-HONG, WEN RUN-JUAN, et al. The application of Zn-Al-hydroxalite as a novel anodic material for Ni-Zn secondary cells. *Journal of Power Sources*, 2013, 224(4): 80–85.
- [6] TIAN XIN-JUN, LIU KAI-YU, ZHOU SAI-JUN, et al. Energy

- storage opportunities for ultra-large capacity metal hydride-nickel battery. *Battery Bimonthly*, 2017, **47(5)**: 295–298.
- [7] WEN RUN-JUAN, YANG ZHAN-HONG, FAN XIN-MING, *et al.* Electrochemical performances of ZnO with different morphology as anodic materials for Ni/Zn secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **83(12)**: 376–382.
- [8] CHENG JIE, ZHANG LI, YANG YU-SHENG, *et al.* Preliminary study of single flow zinc–nickel battery. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9(11)**: 2639–2642.
- [9] ZHANG LI, CHENG JIE, YANG YU-SHENG, *et al.* Study of zinc electrodes for single flow zinc/nickel battery application. *Journal of Power Sources*, 2008, **179**: 381–387.
- [10] CHENG JIE, WEN YUE-HUA, CAO GAO-PING, *et al.* Influence of zinc ions in electrolytes on the stability of nickel oxide electrodes for single flow zinc–nickel batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(3)**: 1589–1592.
- [11] SHANGGUAN EN-BO, CHANG ZHAO-RONG, TANG HONG-WEI, *et al.* Comparative structural and electrochemical study of high density spherical and non-spherical Ni(OH)<sub>2</sub> as cathode materials for Ni–metal hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(18)**: 7797–7805.
- [12] YOUNG KWO-HSIUNG, WANG LI-XIN, YAN SHU-LI, *et al.* Fabrications of high-capacity alpha-Ni(OH)<sub>2</sub>. *Batteries*, 2017, **3(6)**: 2–17.
- [13] LI YAN-WEI, YAO JIN-HUAN, ZHU YAN-XI, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of mixed phase  $\alpha\beta$  nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*, 2012, **203**: 177–183.
- [14] MIAO CHENG-CHENG, ZHU YAN-JUN, HUANG LIANG-GUO, *et al.* The relationship between structural stability and electrochemical performance of multi-element doped alpha nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 186–193.
- [15] WANG XIN, FU XIAN-ZHU, LIANG YING, *et al.* Structure and electrochemical performance of Mg-doping nickel hydroxide. *Chinese Journal of Power Sources*, 2007(9): 732–735.
- [16] LIU CHANG-JIU, QI MEI-RONG, WU HUA-BIN, *et al.* Electrode material and performance of amorphous Ni(OH)<sub>2</sub> codoped by Fe(III) and Al(III). *CIESC Journal*, 2009, **60(3)**: 788–794.
- [17] XU JUAN, ZHOU YI-MING, WANG QING, *et al.* Synthesis and structure and charge-discharge performance of Ni(OH)<sub>2</sub> substituted by manganese. *Journal of Nanjing Normal University (Natural Science)*, 2003, **6(4)**: 79–81.
- [18] WU MEI-YIN, WANG JIAN-MING, ZHANG JIAN-QING, *et al.* Structure and electrochemical performance of Mn-substituted nickel hydroxide. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, **21(5)**: 523–527.
- [19] HAN EN-SHAN, KANG HONG-XIN, DONG QI, *et al.* Electrochemical performance of sub-Mn nickel electrode. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2007, **24(9)**: 1054–1057.
- [20] CHANG YAN-QIN, CHEN YAN-LI, WANG HUAN-WEN, *et al.* Preparation, characterization and electrochemical behavior of Mn-doping nickel hydroxides. *New Chemical Materials*, 2011, **39(2)**: 79–83.
- [21] LI XIAO-FENG, LI ZHENG, DONG HUI-CHAO, *et al.* Study on preparation technology and electrochemical properties of ball milled Mn-substituted nickel hydroxide. *Journal of Zhengzhou University of Light Industry (Natural Science)*, 2012, **27(1)**: 7–11.
- [22] LI XIAO-FENG, LI ZHENG, SONG YAN-HUA, *et al.* Preparation of Ni-Mn-Zn hydroxide by ball milling and its electrochemical property. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, **37(2)**: 240–242.
- [23] PAN YANG, LEI HAO, GUO RONG-GUI, *et al.* Synthesis of Mn-substituted nickel hydroxide. *Chemical Reagents*, 2014, **36(10)**: 949–952.
- [24] LÜ XIANG, HE XIAO-CAI, YU XIAO-HUA, *et al.* Research progress in the preparation of nickel hydroxide material. *Battery Bimonthly*, 2017, **47(1)**: 56–59.
- [25] LI YUAN, ZHAO YU-XIANG, WU QING-ZHEN, *et al.* Study on zinc-nickel battery and  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> as cathode material. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, **40(12)**: 2489–2491.
- [26] PAN GUO-XIANG, CAO FENG, TANG PEI-SONG, *et al.* Preparation of Mg/Al layered double hydroxides by buffer solution method and Cr(VI) adsorption characteristics. *Acta Mineralogica Sinica*, 2012, **32(2)**: 244–245.
- [27] ZHU WEI-CHANG, WU XIAO-JUN, GAO XIAO-QIAN, *et al.* High-purity Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> derived from manganese sulfate. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2013, **30(2)**: 138–141.
- [28] CHEARY ROBERT-W, COELHO ALAN. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 1992, **25(2)**: 109–121.