

Structure and Electrochemical Performance of Ni-Al Layered Double Hydroxides Doped with Co and La

Jianfeng YANG, Zhentao ZHOU

College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China, 510641

Email: yorksmith.2008@gmail.com

Abstract: Chemical co-precipitation was used to prepare Ni-Al layered double Hydroxides doped with both Co and La and each one of them, respectively. The morphologies, specific surface areas, crystal structures and electrochemical performances of the products were analyzed or tested. Experimental results showed that the sample doped with both Co and La had particle shape approximating to sphere. Its specific surface area reached $132.5 \text{ m}^2/\text{g}$ and crystallinity was higher than that of the sample doped with La. Because more H_2O molecule, CO_3^{2-} and NO_3^- anions were intercalated in the interlayer region, the stability of crystal structure was enhanced. On the other hand, the sample had higher redox reaction reversibility and electrochemical activity, and its average discharge specific capacity attained 311.5 mAh/g at 1C rate when used as cathode active material for MH/Ni battery. The electrode with it exhibited excellent cycle stability and better charge-discharge performance than that with Co doped or La doped sample.

Keywords: Ni-Al layered double hydroxides; doping; structure; electrochemical performance; cathode material for secondary batteries

Co、La 共掺杂镍铝层状双氢氧化物的结构与电性能

杨建锋, 周震涛

华南理工大学材料科学与工程学院, 广州, 中国, 510641

Email: yorksmith.2008@gmail.com

摘要: 采用化学共沉淀法制备了 Co、La 共掺杂和二者单独掺杂的镍铝层状双氢氧化物, 对其微观形貌、比表面积、晶型结构和电化学性能进行了分析测试。结果表明, Co、La 共掺杂样品颗粒呈球形或类球形, 比表面积高达 $132.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 结晶度高于 La 掺杂样品, 层间嵌有较多的 H_2O 分子和 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 阴离子并提高了结构的稳定性。样品氧化还原反应的可逆性好, 电化学活性较高, 用作 MH/Ni 电池正极活性材料时 1C 倍率平均放电比容量达到 311.5 mAh/g 。同时, 电极的循环性能非常稳定, 充放电性能优于 Co 掺杂或 La 掺杂样品。

关键词: 镍铝层状双氢氧化物; 掺杂; 结构; 电化学性能; 二次电池正极材料

1. 引言

镍铝层状双氢氧化物 (Ni-Al Layered Double Hydroxides, 简称为 Ni-Al LDHs) 可看作 Al 取代的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 在充放电过程中发生 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ 循环, 晶格不会发生膨胀, 理论放电比容量是 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 1.5 倍以上, 以其为活性物质制备的电极放电电压平台较高且平坦^[1-3], 因而有望代替 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 成为 Zn/Ni、MH/Ni、Cd/Ni 等碱性二次电池的新型正极活性材料。

研究表明, 在 Ni-Al LDHs 中掺杂 Co 可提高其电子导电性, 产物的电化学性能也得到相应提高^[4,5]。稀土元素三价离子半径较大, 在反应中不发生变价, 少量掺杂到 Ni-Al LDHs 晶格中能在形成带正电性缺陷的同时明显增大 c 轴、改善产物的微观形貌, 从而有利于质子在层间的扩散和电化学活性的提高^[6]。因此, 将 Co^{2+} 与离子半径较大的 La^{3+} 共同掺入到 Ni-Al LDHs 晶格中, 有望得到电化学性能较好的电极活性材料。本文采用化学共沉淀法制备 Co、La 共掺杂和二者单独掺杂的 Ni-Al

LDHs, 并对产物的结构和电化学性能进行了研究。

2. 实验

2.1 样品的制备

按摩尔比 $\text{Ni}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{Co}^{2+} : \text{La}^{3+} = 80 : 15 : 2.5 : 2.5$ 配制总浓度为 1.25 mol/L 的硝酸盐混合溶液 200 mL 并记作 A, 配制含 0.03 mol Na_2CO_3 和 0.55 mol KOH 的混合溶液 200 mL 并记作 B。在强烈搅拌的作用下将溶液 A 和 B 同时滴加入盛有 100 mL 去离子水的反应容器中, 该过程约持续 3 h, 并保持反应体系温度在 $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 、pH 值在 11.0 ± 0.5 。滴加完成后继续搅拌 2 h, 经陈化、过滤、洗涤后在 80°C 下烘干即得到 Co、La 共掺杂的 Ni-Al LDHs 样品。另外分别配制摩尔比 $\text{Ni}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{La}^{3+}$ 均为 80 : 15 : 5 的混合硝酸盐溶液, 按相同方法制备 Co 掺杂和 La 掺杂的 Ni-Al LDHs 样品。其中 Co 掺杂样品烘干后需再进行粉碎、研磨、筛分 (过 400 目筛网) 处理。

2.2 分析方法

合成 Ni-Al LDHs 样品的微观形貌采用 Philips XL30 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察, BET 表面积采用 Micromeritics FlowSorb III2310 型比表面积仪测定, 晶相结构采用 PANalytical X' Pert PRO 型 X-射线衍射仪分析 (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源, 40kV, $5^\circ \sim 80^\circ$, $10^\circ/\text{min}$), 傅立叶红外光谱 (FTIR) 采用 Bruker Vector-33X 型红外光谱仪测定。

2.3 电化学性能测试

采用循环伏安法考察合成 Ni-Al LDHs 样品氧化还原反应的可逆性。研究电极为直径 100 μm 的 Pt 粉末微电极、对电极为 Pt 片电极、参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 7 mol/L KOH + 15 g/L LiOH 溶液, 扫描速度为 1 mV/s, 在上海辰华 CHI660b 型电化学工作站上进行。

样品的充放电循环性能测试在广州擎天 BS-9300R 型二次电池检测仪上进行。电极及实验电池的制作过程如下: 按质量比 Ni-Al LDHs : 石墨 : Ni 粉 : CoO 粉 = 85 : 5 : 5 : 5 称取各物料并混合均匀, 添加适量浓度为 30 wt% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液和成膏状, 然后用刮刀刮入泡沫镍集流体中, 在对辊机上滚压至 0.4 mm, 裁切后备用; 将制备好的正极片与 MH/Ni 电池贮氢合金负极片、聚丙烯纤维隔膜组装成电极组后放入特制的电池壳中, 加入 7 mol/L KOH +

15 g/L LiOH 电解液封口成实验电池。

3. 结果与讨论

3.1 样品的微观形貌与比表面积

合成 Co、La 共掺杂 Ni-Al LDHs 样品的 SEM 照片如图 1a 所示。可以看出, 样品颗粒形貌呈松散的球形或类球形, 粒径大小基本在 5 μm 以下, 同时表面比较粗糙, 预示着有较窄的粒度分布和较大的比表面积。图 1b 表明按相同方法制备的 Co 掺杂样品颗粒形貌呈不规则角块状, 大小不均, 最大颗粒尺寸约为 40 μm , 同时表面致密少孔, 因而粒度分布较宽、比表面积较小。图 1c 则表明 La 掺杂样品的颗粒形貌与 Co、La 共掺杂样品接近, 但球形的规整性较差, 并有较多的小颗粒存在。进一步的测试结果表明, Co、La 共掺杂样品的比表面积达到 $132.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 远大于 Co 掺杂样品的比表面积 $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 但略小于 La 掺杂样品的比表面积 $148.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

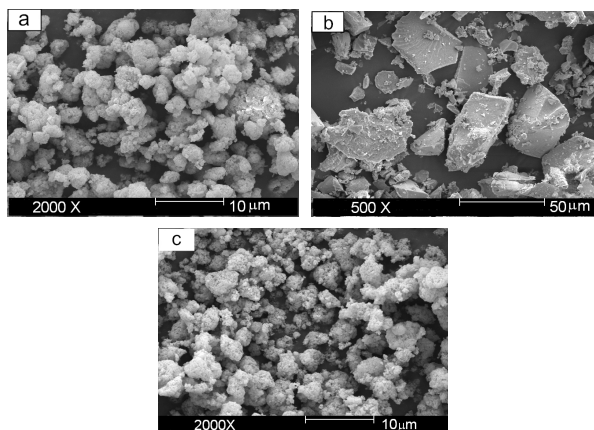


图 1 掺杂 Ni-Al LDHs 样品的 SEM 照片
Figure 1 SEM images of doped Ni-Al LDHs samples (a) doped with Co and La; (b) doped with Co; (c) doped with La

3.2 样品的结构特征

图 2 所示为上述 Ni-Al LDHs 样品的 XRD 图谱。在 2θ 为 11° 、 22° 、 35° 、 39° 、 46° 、 61° 等处附近各图谱均出现衍射峰, 与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ 的标准图谱 (JCPDS38-0715) 一致, 表明合成样品晶型结构呈 α 相, 也就是具有水滑石型结构的层状双氢氧化物^[7]。Co、La 共掺杂样品 (003) 晶面的层间距 d_{003} 值为 0.7967 nm, 明显大于 Co 掺杂样品的 d_{003} 值 0.7918 nm, 意味着层板间可能嵌有较多的杂质阴离子和 H_2O 分子。La 掺杂样品的 d_{003} 值更大, 达到 0.7989 nm, 层板间嵌入

的杂质阴离子和 H_2O 分子会更多。从衍射峰的相对强度和规整性来看, Co、La 共掺杂样品的结晶度低于 Co 掺杂样品, 但高于 La 掺杂样品。采用谢乐公式^[8]可计算出 Co、La 共掺杂样品垂直于 (003) 晶面方向上的晶粒尺寸为 11.2 nm, 低于 Co 掺杂的晶粒尺寸 13.6 nm, 但高于 La 掺杂样品的晶粒尺寸 9.1 nm。

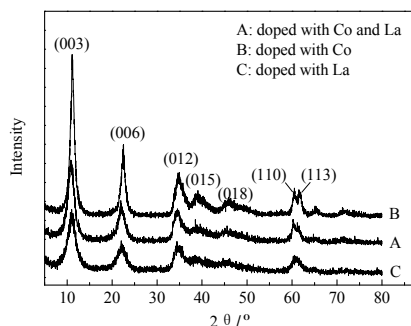


图2 掺杂 Ni-Al LDHs 样品的 XRD 图谱.

Figure 2 XRD patterns of doped Ni-Al LDHs samples.

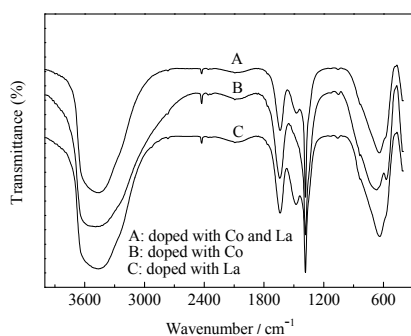


图3 掺杂 Ni-Al LDHs 样品的 FTIR 光谱.

Figure 3 FTIR spectrum of doped Ni-Al LDHs samples.

图3所示为上述样品的 FTIR 光谱。Co、La 共掺杂样品在 3468 cm^{-1} 处、Co 掺杂样品在 3491 cm^{-1} 处、La 掺杂样品在 3462 cm^{-1} 均出现一个强宽吸收峰, 归于插入层板间水分子的伸缩振动。自由水分子的伸缩振动吸收峰应出现在 3650 cm^{-1} 处, 说明插入层间的水分子不是自由的, 而是与层内-OH 基团或插入层间的阴离子间存在着较强的氢键作用。Co、La 共掺杂和 La 掺杂样品的吸收峰波数较低, 表明氢键的作用较强, 更有利于增强层状结构的稳定性^[9]。 2428 cm^{-1} 处的吸收峰由空气中的 CO_2 引起的, 1637 cm^{-1} 处的吸收峰是由水分子的弯曲振动引起的。 1470 cm^{-1} 、 1380 cm^{-1} 附近的吸收峰是由插入层间 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 的伸缩振动引起的, Co、La 共掺杂和 La 掺杂样品在该两处均有吸收峰, 而 Co 掺杂样品仅在 1384 cm^{-1} 处有吸收峰,

表明前两种样品层板间嵌有更多的杂质阴离子, 有利于增强层状结构的稳定性。Co、La 共掺杂样品在 642 cm^{-1} 处、Co 掺杂样品在 669 cm^{-1} 处、La 掺杂样品在 638 cm^{-1} 处的吸收峰归于 Ni-O-H 键的伸缩振动。

3.3 样品的电化学性能

合成 Ni-Al LDHs 样品粉末微电极的循环伏安曲线如图4所示。Co、La 共掺杂样品电极的氧化峰和还原峰电流均大于 Co 掺杂样品, 意味着活性物质的利用率较高, 相同充放电电流下电极的极化也较小。这主要是因为 Co、La 共掺杂样品有较大的比表面积, 单位电极表面参与反应活性物质的量较多。La 掺杂样品电极的氧化峰和还原峰电流更大, 同样与其比表面积非常大有关。相对于 Co 掺杂样品电极, Co、La 共掺杂样品电极的氧化峰电位 E_a 发生负移而还原峰电位 E_c 正移, 表明氧化还原反应比较容易进行。La 掺杂样品电极的氧化峰电位 E_a 和还原峰电位 E_c 均较正, 因而氧化和还原反应均在较高电位下进行。峰电位 E_a 与 E_c 之差 $\Delta E_{a,c}$ 可用来判断电极反应的可逆性, $\Delta E_{a,c}$ 越小电极反应可逆性越好^[10]。Co、La 共掺杂样品电极的 $\Delta E_{a,c}$ 值为 113 mV, 小于 La 掺杂样品电极的 $\Delta E_{a,c}$ 值 116 mV 和 Co 掺杂样品电极的 $\Delta E_{a,c}$ 值 157 mV, 表明电极反应有更好的可逆性。

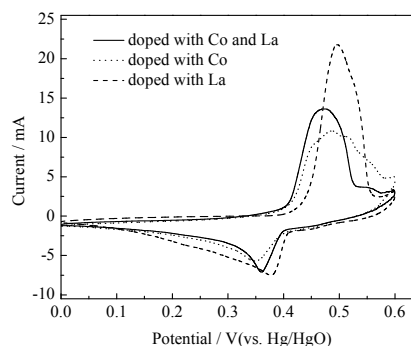


图4 掺杂 Ni-Al LDHs 电极的循环伏安曲线.

Figure 4 Cyclic voltammograms of electrodes with doped Ni-Al LDHs.

图5所示为上述样品 1C 倍率充放电循环时的比容量变化曲线。相对于 Co 掺杂样品, Co、La 共掺杂样品电极的活化阶段较短, 放电容量上升较快, 因而有较高的电化学活性。La 掺杂样品电极的放电容量上升更快, 电化学活性更高。另外, Co、La 共掺杂样品 100 次循环的平均放电比容量达到 311.5 mAh/g , 略低于 Co 掺杂样品的平均放电比容量 319.7 mAh/g , 但循

环过程中容量衰减很慢, 稳定性较后者有明显提高。La 掺杂样品电极的循环稳定性也很好, 但放电比容量明显偏低, 平均比容量仅为 276.1 mAh/g。图 6 所示为样品电极第 50 次循环的充放电曲线。Co、La 共掺杂样品电极的充电电压平台较低而放电电压平台较高, 有较好的充放电性能。相反, Co 掺杂样品电极的放电电压平台较低而 La 掺杂样品电极的充电电压平台较高, 因而充放电性能均不理想。综上所述, Co、La 共掺杂样品有更好的电化学性能。

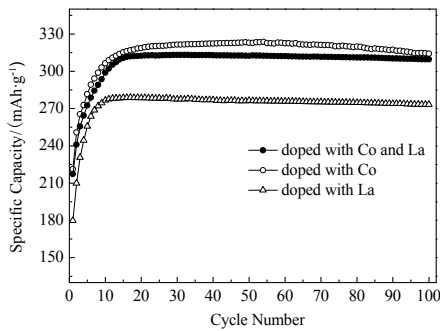


图 5 掺杂 Ni-Al LDHs 的循环容量变化曲线。

Figure 5 Change curves of cycle capacities for doped Ni-Al LDHs.

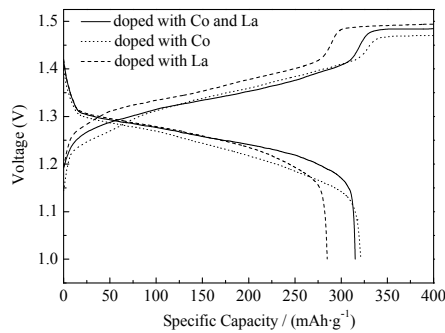


图 6 掺杂 Ni-Al LDHs 电极的充放电曲线。

Figure 6 Charge-discharge curves of electrodes, with doped Ni-Al LDHs

Co 的掺杂提高了 Ni-Al LDHs 样品的电子导电性, 但也会在一定程度上降低电极的放电电位^[11], 掺杂量越大放电电位降低越明显, 因而 Co 掺杂样品电极的放电电压平台较低。La 的掺杂提高了 Ni-Al LDHs 样品晶体结构的稳定性, 样品的比表面积也显著增大, 电化学活性得到提高, 但由于 La 的原子量远大于 Co 和 Ni, 掺杂后层板间嵌入的 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 阴离子和 H_2O 分子也更多, 从而降低了样品中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的有效含量, 样品的放电比容量较低。共掺杂样品中 Co 和 La 的含

量均较低, 因而电化学活性、电极循环稳定性和充放电性能得到提高的同时, 还能保持较高的放电比容量。

4. 结论

Co、La 共掺杂 Ni-Al LDHs 样品颗粒形貌呈球形或类球形, 表面粗糙多孔, 有非常大的比表面积和较高的结晶度。由于层间嵌入有较多的 H_2O 分子和 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 杂质阴离子并形成配位作用, 提高了结构的稳定性。样品的电化学活性和放电比容量均较高, 电极反应的可逆性好, 循环性能稳定, 并有较好的充放电电压特性, 综合电性能优于 Co 或 La 单独掺杂的 Ni-Al LDHs 样品。

References (参考文献)

- [1] Kamath P. Vishnu, Dixit M., Indira L.. Stabilized $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ as electrode material for alkaline secondary cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(11), P2956-2959.
- [2] Qi J. Y., Xu P., Lv Z. S., et al. Effect of crystallinity on the electrochemical performance of nanometer Al-stabilized $\alpha\text{-nickel}$ hydroxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462, P164-169.
- [3] Li Y. M., Li W. Y., Chou S. L., et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of aluminum-substituted $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ hollow spheres [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 456, P339-343.
- [4] Wu Q. D., Liu S., Li L., et al. High-temperature electrochemical performance of Al- α -nickel hydroxides modified by metallic cobalt or $\text{Y}(\text{OH})_3$ [J]. Journal of Power Sources, 2009, 186, P521-527.
- [5] Wang C Y, Zhong S, Bradhurst D. H, et al. Ni/Al/Co-substituted $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ as electrode materials in the nickel metal hydride cell [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332, P802-805.
- [6] Wu Huabin, Liu Changjiu, Sun Dan. Electrochemical performance of La(III) and Zn(II) multi-doped amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. Chinese Journal of rare metals, 2008, 32(2), P203-206.
吴华斌, 刘长久, 孙丹. 镧(III)与锌(II)复合掺杂非晶 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能[J]. 稀有金属, 2008, 32(2), P203-206.
- [7] Benito P., Labajos F. M., Rives V.. Microwave-treated layered double hydroxides containing Ni^{2+} and Al^{3+} : The effect of added Zn^{2+} [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179, P3784-3797.
- [8] Zhang W. G., Jiang W. Q., Yu L. M., et al. Effect of nickel hydroxide composition on the electrochemical performance of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive materials for Ni-MH batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, P473-480.
- [9] Chen Hui, Wang Jianming, Pan Tao, et al. Structure and electrochemical performance of Al and Zn co-substituted $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1), P85-90.
陈惠, 王建明, 潘滔, 等. Al 与 Zn 复合取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的结构和电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1), P85-90.
- [10] Song Q. S., Chiu C. H., Chan S. L. I.. Performance improvement of pasted nickel electrodes with an addition of ball-milled nickel hydroxide powder[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51, P6548-6555.
- [11] Pralong V., Chabre Y., Delahaye-Vidal A., et al. Study of the contribution of cobalt additive to the behavior of the nickel oxy-hydroxide electrode by potentiodynamic techniques[J]. Solid State Ionics, 2002, 147, P73-84.