

锌镍单液流电池正极 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 倍率性能分析

姚寿广^{*1} 窦 飞^{1,2} 邢如月^{1,2} 程 杰^{2,3} 肖 民¹

(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, 苏州 215600)

(³ 浙江裕源储能科技有限公司, 湖州 313100)

摘要: 采用缓冲溶液法制备 Mn 掺杂 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)。X 射线衍射(XRD)测试表明 $x=0.1$ 和 0.2 的样品主要是由 β 相组成; 扫描电子显微镜(SEM)和氮气吸附-脱附测试表明掺杂 Mn 样品比不掺 Mn 的商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的颗粒更细小、多孔; 恒流充放电测试表明, 这种电极具有优良的高倍率性能, 当 $x=0.2$, 电流密度 $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电比容量为 $288.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 同等条件测试的商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 放电比容量为 $198.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 580 圈后仍有 $276 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 其衰减率为 4.1% , 而同等测试条件下的其它 4 种样品衰减率分别为 46.1% (商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$)、 13.0% ($x=0.1$)、 25.6% ($x=0.3$)、 34.1% ($x=0.4$), 可见这种 Mn 掺杂电极材料适合大电流密度充放电, 能够改善镍电极的循环稳定性, 降低镍电极成本。

关键词: 缓冲溶液法; $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$; 倍率性能; 循环稳定性

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)08-1403-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.177

Rate Performance Analysis of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ as Cathode Material for Zinc-Nickel Single Flow Battery

YAO Shou-Guang^{*1} DOU Fei^{1,2} XING Ru-Yue^{1,2} CHENG Jie^{2,3} XIAO Min¹

(¹School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

(²Zhangjiagang Smartgrid Fanghua Electrical Energy Storage Research Institute Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215600, China)

(³Zhejiang Yuyuan Energy Storage Technology Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313100, China)

Abstract: Manganese-doped $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) was prepared by buffer solution method. X-ray diffraction (XRD) measurements showed that the samples were mainly composed of β phase when $x=0.1$ and 0.2 . Scanning electron microscopy (SEM) measurements and nitrogen adsorption-desorption showed that the Mn doped samples were finer and more porous than commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ samples without Mn. The constant current charge-discharge tests show that the material of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ exhibited a high specific discharge capacity of $288.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ when the specific discharge capacity of commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ was $198.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. In addition, the electrodes have excellent cycle performance. When the Mn content x is 0.2 , the material maintained a specific discharge capacity of $276 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after circulating 580 cycles at $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ with an attenuation rate of 4.1% , the attenuation rates of the others were 46.1% (commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$), 13.0% ($x=0.1$), 22.6% ($x=0.3$) and 34.1% ($x=0.4$). This indicated that Mn doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ can improve the cycling stability of nickel electrodes at high current density, and greatly reduce the cost of nickel electrodes.

Keywords: buffer solution method; $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$; rate performance; cyclic stability

收稿日期: 2019-03-30。收修改稿日期: 2019-06-40。

国家自然科学基金(No.51776092)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zjyaosg@126.com

0 引言

近年来,性能优异的可充电电池在电化学储能领域变得尤为重要。可充电电池主要包含锂离子电池^[1]、锂空气电池^[2-3]、镉镍电池、镍氢电池、锌镍电池等。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为一种高性能的电池正极材料,被广泛应用于镉镍电池^[4]、金属氢化物镍电池^[5-7]和锌镍电池等^[8-10]。2007年,程杰等^[11-12]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;而含有 ZnO 的电解液能够稳定 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构^[13],循环寿命极大提高,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,初始成本高是重要原因之一^[14],镍电极本身成本也较高。同时,电动汽车和混合动力汽车等新的大功率用电器需要电池在短时间内完成化学能向动能的转化。因此开发低成本、高功率的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料是学者研究的热点^[15-18]。

温胜山等^[15]采用化学共沉淀法制备了 $\text{Al}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 物质的量之比不同的Al取代 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品,发现掺杂Al的样品仅需3个循环即可达到相对稳定的放电比容量,说明Al的掺杂使样品在充放电过程中更容易被活化;Al含量为15%(n/n)的样品经过30次充放电循环后,放电比容量最高($324\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),且几乎未见衰减,表现出优异的循环性能。孙海峰等^[16]采用水热法制备Al取代纳米花瓣状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,未掺杂的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在1C下放电比容量为 $182.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环20周后降至 $105\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,3C下循环20周后放电比容量只有 $50\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而掺杂9%(n/n)Al的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在1C下放电比容量 $249.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,1C和3C下循环20周后,容量分别衰减0.5和 $6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Enbo等^[17]采用聚丙烯酰胺辅助二次干燥法制备Co、Zn共掺杂的非球形 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,它在0.2C下比容量可以达到 $276.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,5C下容量达到 $196.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,优于目前商业化的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $259.3(0.2\text{C})$ 、 $174.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}(5\text{C})$,同时在1C充放电倍率下循环200圈后,非球形材料的放电比容量均比球形材料高约11.5%。此外,该课题组^[18]采用化学共沉淀法制备 Al^{3+} 、 CO_3^{2+} 取代的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$,当充放电倍率从0.2C增大到5C时,放电比容量从 $280.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 减至 $220.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。综合以上元素掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的研究可见, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 结构稳定,但比容量低^[19],而 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 具有高的比容量,但储存及循环稳定性差,一直没有商业化应用。且在上述添加元素中,Co价

格昂贵,Zn价格便宜但掺杂量较少; $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 制备方法复杂,不适合工业化生产。

研究发现,Mn可能是降低镍电极成本并同时改善 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 性能的有效元素。常艳琴等^[20]采用化学共沉淀的方法制备了纳米片状的Mn掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,当Mn含量为30%(n/n)时是纯 α 相,在0.2C、0.5C、1C和2C下放电比容量分别为330、315、295、266 $\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,显示出较高的倍率性能。采用机械球磨法制备Mn、Zn共掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 时^[21], $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2-\gamma}\text{Zn}_{\gamma}(\text{OH})_2$ ($\gamma=0\sim0.075$)的相结构均是 β 型,球磨法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 电极在0.2C放电比容量为 $265\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在1C下经过300圈循环后放电比容量维持在 $235\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,容量衰减率在3%左右。

可见,不论是 α 还是 β 型结构,Mn掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表现出较好的电化学性能,同时Mn价格便宜,是降低镍电极成本的最有效元素。由于缓冲溶液法能够维持反应过程中pH值的稳定,从而使产品物理和化学性能良好,我们采用缓冲溶液法制备不同Mn含量的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.1,0.2,0.3,0.4$),合成了 β 型结构 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料,电化学测试获得了高比容量和高倍率性能,循环稳定性也超过商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (0.7%(n/n)Co、4.5%(n/n)Zn)购于河南新飞科隆电源有限公司,氯化铵、氢氧化钠购于无锡市展望化工试剂有限公司,氨水购于上海展云化工有限公司,氢氧化钾、氧化锌、乙醇购于江苏强盛功能化学股份有限公司,氢氧化锂、硫酸镍、硫酸锰购于天津博迪化工股份有限公司,硝酸铝购于国药集团化学试剂有限公司,镍粉购于国药上海化学试剂公司,石墨乳购于青岛美丽坤。以上试剂均为分析纯。

恒温磁力搅拌器(85-Z型,上海司乐仪器有限公司)、LAND电池测试系统(CT2001A型,武汉市蓝博测试设备有限公司)、电子天平秤(FA2004,常州科源电子仪器有限公司)、恒温干燥箱(DZ-2BCII,天津市泰斯特仪器有限公司)、行星式球磨机(QM-3SP04)、粉末压片机(FY-24-A,合肥科晶材料技术有限公司)、扫描电子显微镜(SEM,2502M K23型,英国CamScan公司)、X射线衍射仪(XRD,D/Max-3B型,日本理学公司)、全自动多站比表面、微孔和介孔孔隙分析仪(BELsorp-max,日本麦奇克拜尔公司)。

1.2 实验过程

缓冲溶液法^[22]制备 Mn 掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2)$: 首先称取 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, 由此配成 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 溶液 $\text{pH}=10.0$ 。分别将 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体溶于 200 mL 去离子水中, 得到溶液 A, 其中 Ni 和 Mn 的物质的量之比分别为 9:1、8:2、7:3、6:4。称取 16 g NaOH 固体溶于 200 mL 去离子水, 得到溶液 B。在磁力搅拌下, 同时将溶液 A 和 B 滴加到含有前述缓冲溶液的三口烧杯中, 控制加料速度为 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应温度设置为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 。滴加完成后的混合物在强烈搅拌下继续反应 8 h, 然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下老化 10 h, 用去离子水过滤、洗涤, 得到的固体放置在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中烘干至恒重。恒重的固体放入球磨罐中, 加入适量的不锈钢球, 以 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速球磨 4 h 成粉状样品, 所得样品分别标记为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$ 。

电解液的配制: 采用锌镍单液流电池的电解液^[9-12], 配制 $500\text{ mL } 10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}+1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZnO}+20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiOH}$ 混合溶液, 保存在细口瓶中备用。

电极的制备: 将活性物质(即 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$)、石墨乳(醇溶性、30%(w/w)固含量)、镍粉以质量比 3:1:1 混合, 加入适量的无水乙醇后在玛瑙研钵中充分研磨 30 min 形成浆料, 用刮板将浆料涂覆在一片 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的泡沫镍一侧, 用另一片 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的泡沫镍将该涂覆面夹在两泡沫镍中间, 然后在真空干燥箱 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h。以 20 MPa 的压力压片、称重、点焊极耳后制成电极(其中 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 负载量约 $26\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。为对比性能, 采用同样的方法将市售商用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 做成对比电极。

性能测试: 用 X 射线衍射仪测试样品的 XRD 数据, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 源, $\lambda=0.154\text{ 2 nm}$, 管压为 40 kV、管流为 30 mA, 扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$; 用扫描电子显微镜进行 SEM 分析样品形貌, 扫描正极工作电压 5 kV, 扫描负极工作电压 2 kV。以 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 冲孔镀镍钢带为负极、 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 正极片组成烧杯式两电极测试体系并用电解液真空浸液 5 h 以上, 在 LAND 测试仪上以恒流充放电测试容量和循环, 其中电池在 150、200、300、500、800 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下进行充电, 充电截止条件为面容量达到 $8\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 或电压达到 2.2 V, 放电至截止电压为 1.2 V。作为对比, 在相同条件下测试了商用的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 性能。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是正极材料 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$ 及商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图。可见, 5 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 2 个相对较弱的衍射峰, 其相结构和 $\theta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 标准 XRD 图 (PDF No.14-0117) 中的 (001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)、(200)、(201) 吻合; 在 2θ 为 29.08° 、 35.98° 处出现较弱的衍射峰, 且随着 Mn 含量增加而增强, 归属于 Mn_3O_4 (PDF No.24-0734) 中的 (112)、(211) 晶面, 这应是制备过程中部分 Mn 离子被氧化而成^[23]。结果表明, 4 种不同 Mn 含量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 均为 β 相, 杂相为 Mn_3O_4 且随着 Mn 含量增加而增强; 此外, 商品 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的相对峰强较高、半峰宽较小, 其中 (100)、(101) 衍射峰相较其他材料峰形更加尖锐, 表现出规整的氢氧化镍晶体结构^[24]; Mn 掺杂 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的相对峰强较低、半峰宽较大, 且随着 Mn 含量增加, 相对峰强变弱、半峰宽变大, 半峰宽越大则材料晶相的微晶尺寸越小^[25], 有利于提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能。所制备的 4 种不同 Mn 含量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 均为 β 相, 与文献^[26]报道的结果不同, 这可能与合成方法不同有关。

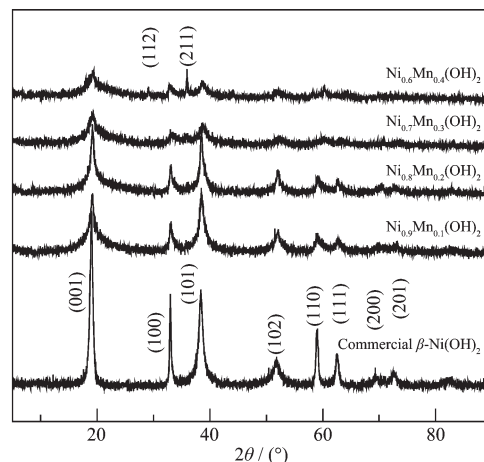


图 1 商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的 XRD 图

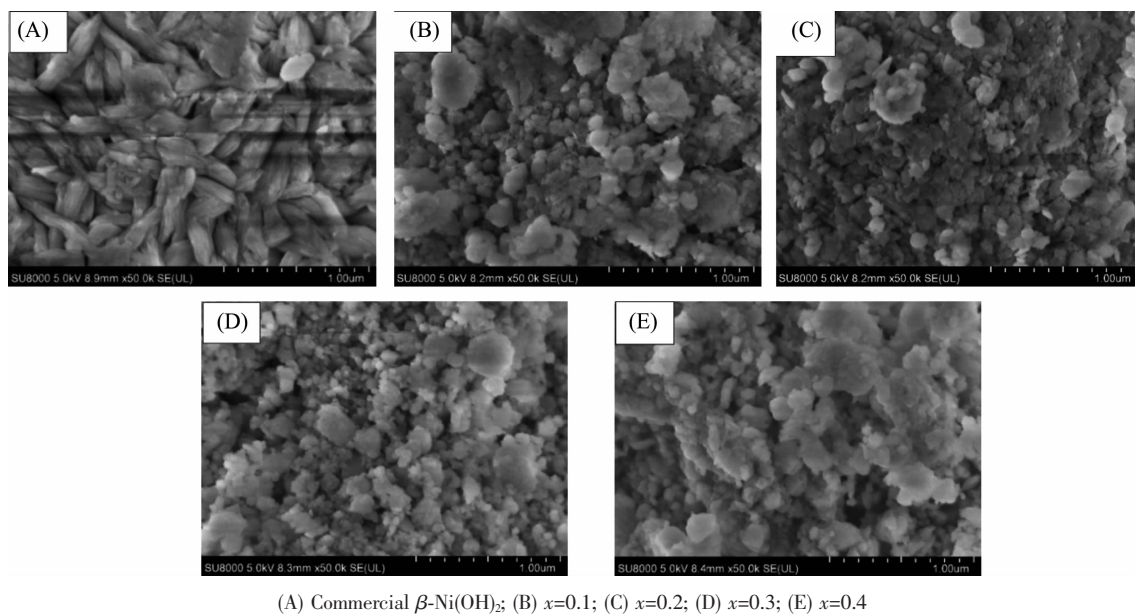
Fig.1 XRD patterns of commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)

图 2 是正极材料 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$ 及商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图。该图表明商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 为椭圆型颗粒, 颗粒比较粗大; 而 Mn 掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品则均为无规则粉体颗粒, 颗粒细小

粗糙,且表面有孔隙,这种形貌有利于提高比容量、循环稳定性和寿命^[27]。

图 3 是负极材料冲孔镀镍钢带的照片及沉积锌后的 SEM 图。图 3(A)表明该基体上冲出了直径为 1.5 mm 的孔,孔间距为 1 mm,并按密排六方排布;图 3(B)为镀镍钢带负极以 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度(约与掺 Mn 正极材料测试的 $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度相当)充电 10 min 后的锌沉积形貌,该图表明镀层表面较为平整,沉积颗粒呈不规则砾石状,是比较典型的锌沉积形貌。研究表明^[28],冲孔镀镍钢带不仅具有良好的化学稳定性,而且由于这种特殊的冲孔结构,改变了传质方式,降低了锌沉积的极化,使析氢副反应的影响大为减弱。

图 4 为商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的 N_2 吸脱附等温线。由图可知, Mn 掺杂的 4 个样品曲线形状均为 IV 型曲线, 相对压力为 0.4~1.0 处出现滞后曲线,表明存在介孔结构。从表 1 的样品比表面积和孔结构参数中可看出, 掺 Mn 的样品的比表面积 S_{BET} 和孔容 V_t 均远大于商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 且当 $x=0.2$ 时, 样品具有最大的比表面积和最大的孔容, 而且商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的平均孔径(D)小于掺 Mn 样品, 说明掺 Mn 样品具有较多的孔隙和较高的比表面积, 与 SEM 测试结果一致。介孔结构可有效增加电极/电解液界面面积, 提高电解液中离子在循环过程中的快速传输能力, 有助于电极材料倍率性能的改善^[29-30]。



(A) Commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$; (B) $x=0.1$; (C) $x=0.2$; (D) $x=0.3$; (E) $x=0.4$

图 2 商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$

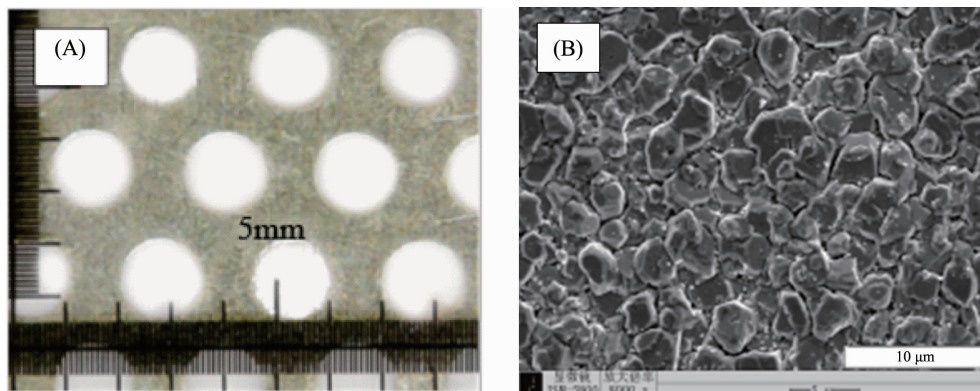
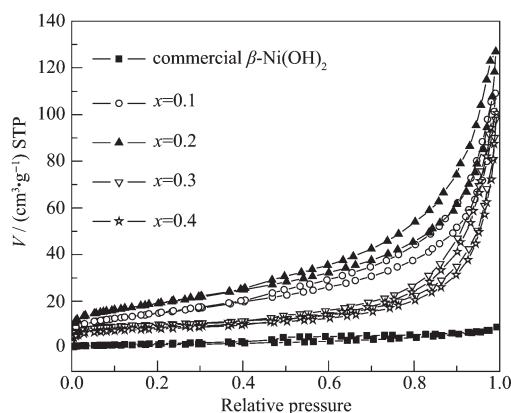


图 3 (A) 冲孔镀镍钢带的光学照片及(B) $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 沉积 10 min 后冲孔镀镍钢带上锌沉积的 SEM 图

Fig.3 (A) Optical photograph of nickel-plated perforated steel strip and (B) SEM image of zinc deposits obtained on nickel-plated perforated steel strip at $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 10 min

表 1 商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 的比表面积和孔结构参数Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$

	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D / nm	$V_t / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7	7.65	0.013 3
$\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}(\text{OH})_2$	54	12.5	0.167
$\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$	68	11.3	0.193
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}(\text{OH})_2$	38	15.5	0.149
$\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}(\text{OH})_2$	32	17.9	0.145

图 4 商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 的 N_2 吸附-脱附等温线Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms of commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$

2.2 电化学性能

图 5 是不同 Mn 含量的正极材料倍率性能测试结果,设定的电流密度为 150、200、300、500 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图中可以看出,商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在电流密度为 300 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时放电比容量最高,最大为 268.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过约 40 周循环后比容量达到稳定;随着电流密度增大到 500 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 放电比容量降至 250.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,下降幅度明显,说明商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的大电流放电性能稍差; $x=0.1$ 时正极材料的倍率性能和 $x=0.2$ 时的相似,随着电流密度从 150 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 300 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,其放电比容量均小幅度地增大,且 300 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时放电比容量最大为 291.3、294.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,500 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的放电比容量稍微下降,分别稳定在 270、290 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右;当 $x=0.3$ 和 0.4 时,随着电流密度的增加,2 种材料的放电比容量均小幅度地下降,在电流密度 500 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其放电比容量分别稳定在 200、160 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 及 $x=0.1$ 和 0.2 的掺 Mn 正极材料在充放电电流密度为 300 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时有较大的放电比容量,原因可能是电极中使用的石墨乳粘结剂的憎水性影响

了正极活性物质活化,使正极活性物质活化较慢。在本文的锌镍单液流电池中,沉积/溶解型锌负极的库仑效率高于正极库仑效率,且电解液富余量较大,电池放电比容量受正极限制。

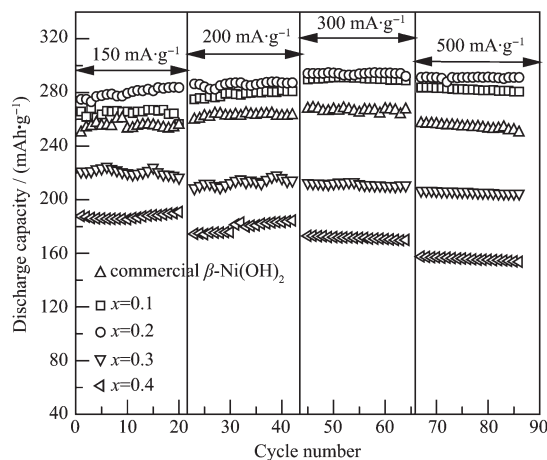
图 5 商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 的倍率性能Fig.5 Rate performance of commercial $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$

图 6 是正极材料 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 和商用的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 经 150、200、300、500 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度各循环 20 周后,在 800 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下的两电极体系循环性能曲线。从图中可以看出,在 580 个循环内, $x=0.2$ 的样品在大电流密度下有最佳的电化学循环稳定性,放电比容量从 287.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 276 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,衰减率仅为 4.1%;然后依次是 $x=0.1$ 的样品(衰减率 13.0%、放电比容量从 269.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 234.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $x=0.3$ 的样品(衰减率 25.6%、放电比容量从 200.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 149.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $x=0.4$ 的样品(衰减率 34.1%、放电比容量从 149 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 98.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的比容量从 201.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减至 108.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,衰减率最大,为 46.1%。可能的原因是晶粒大的电活性材料比容量衰退更快,循环寿命更短^[3],与 SEM 检测结果一致。有实验研究表明 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在高倍率充电会导致 $\gamma\text{-}$

NiOOH 的生成^[32], 而 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的生成会使镍电极活性物质可逆性变差^[33], 引起镍电极膨胀。以上结果说明适当比例 Mn 掺杂能改善镍电极的循环稳定性, 显示出较好的大倍率充放电循环性能。同时, 由于锌镍单液流电池的电解液含有 ZnO , 锌离子可以在电池循环期间进入 Ni(OH)_2 的晶格结构中, 防止 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的生成和过充电, 有利于提高正极材料的循环性能^[13]。相对于商用的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, $x=0.1$ 和 0.2 的 Mn 掺 Ni(OH)_2 正极材料有较好的倍率性能, 这是 Mn 掺杂作用的结果, 样品中掺杂的 Mn^{2+} 逐渐转变成 Mn^{4+} , 这就导致了样品电子和质子导电性增加, 从而提高了样品的放电比容量和循环稳定性^[19]。

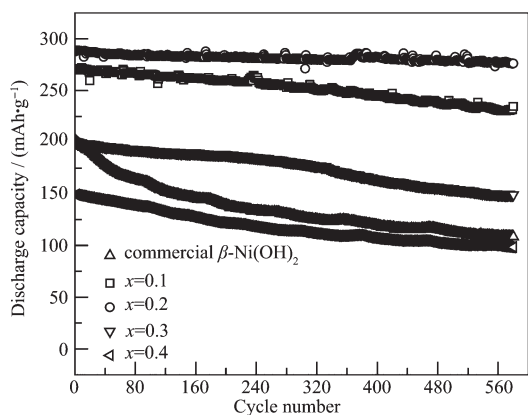


图 6 正极材料 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 在 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环性能曲线

Fig.6 Cyclic performance of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ cathode material at current density of $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

正极材料 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 及商用 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 在 $150, 200, 300, 500, 800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下各循环 20 周后, 再进行大电流 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电性能测试。图 7 是各个样品在 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下第 5 个循环的充放电曲线。图 7 表明 Mn 掺杂量不是越高越好, 而是随着 Mn 含量的增加, 样品的放电比容量呈现先增加后减少的趋势, 放电比容量分别为 $273.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.1$)、 $288.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.2$)、 $199.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.3$)、 $148.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.4$)。商用 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的放电比容量急剧降低至 $198.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其充电电压迅速上升至充电上限电压, 这与商用 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 晶粒粗大有关; 而 $x=0.1$ 和 0.2 的充电电位相对较低, 析氧时间较短, 可能是电子和质子导电性的增加减小了正极样品的极化, 提高了放电比容量^[19]; 当继续增加 Mn 含量至 $x=0.3, 0.4$ 时, 充电电位相对较高, 且析氧时间明显增大。可见, 当 Mn 含量 $x=0.1$ 和 0.2 时有较高的放电电位和

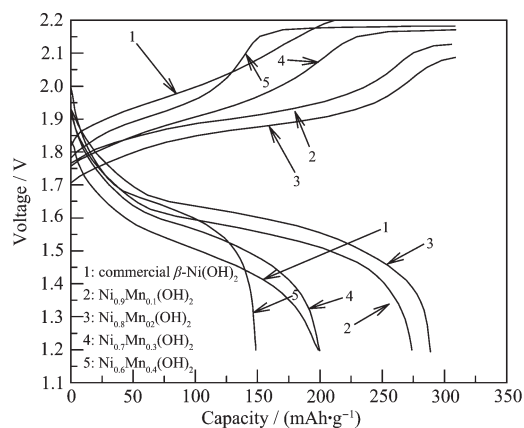


图 7 商用 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 在 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线

Fig.7 Charge-discharge curves of commercial $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ at current density of $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

放电比容量。

综合镍电极的经济性及充放电倍率性能, 选取 Mn 掺杂量为 $x=0.2$ 进行性能分析。将实验电池分别以 $150, 200, 300, 500, 800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电, 图 8 为各电流密度下的第 5 个周期的恒流充放电曲线。当电流密度从 $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其放电比容量分别是 $272.5, 282.3, 294.7, 290.6, 288.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在充放电电流密度为 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时具有较大的放电比容量, 原因是电池正极活性物质活化较慢, 其中活化较慢还可能与本文的充放电制度等有关。实验电池的充电电压平台随着电流密度的增大而明显升高, 同时放电电压平台降低, 这是因为在大电流下充放电电化学极化变大, 且电极的欧姆极化过程更为严重, 同时在电极上

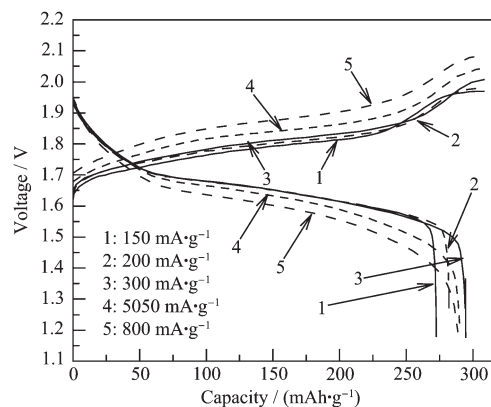


图 8 正极材料 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 在不同电流密度下的充放电曲线

Fig.8 Charge-discharge curves of cathode material $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ at different current densities

充放电还会伴随副反应的发生,如析氢、析氧等反应。放电电流密度从 $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电电压平台仅略微降低,放电中值电压从 1.661 V 降到 1.653 V ,变化仅 8 mV 。而当放电电流密度由 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大至 $800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,电压平台下降明显, $800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电中值电压为 1.606 V ,与 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时相比降低了 47 mV 。此外,从放电曲线形状上看,在 150 、 200 、 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电末期电压快速下降, 500 和 $800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度时放电末期电压下降较缓慢,出现较明显的“拖尾”现象^[31],这主要是电流密度较大时极化影响加大所致。

3 结 论

采用缓冲溶液法合成了一系列不同 Mn 掺杂量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品,并系统的研究了 Mn 掺杂量对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相结构和电化学性能的影响,主要得出以下结论:

(1) Mn 掺杂量为 $x=0.1$ 和 0.2 的样品为纯 β 相, Mn 掺杂量 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 的样品出现杂质的物相。

(2) 扫描电子显微镜测试和比表面积测试表明掺杂 Mn 样品比商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒细小多孔,且含有较多的介孔和大的比表面积。

(3) 样品的放电比容量随着 Mn 掺杂量的增加先增大后逐渐降低。当 $x=0.2$,在 $800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电比容量 $288.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,同等条件测试的商用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 放电比容量仅为 $198.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(4) 当 Mn 掺杂量 $x=0.2$ 时,显示出较好的大电流充放电性能和循环性能,当充放电电流密度为 $800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,样品循环到 580 次后的放电比容量仍有 $276\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量衰减率为 4.1% 。

综上所述,Mn 掺杂量 $x=0.2$ 时的样品不仅具有较佳的电化学性能,且使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中镍含量减少 20% ,大幅度地降低了镍电极的成本。

参考文献:

[1] LI Gao-Feng(李高锋), LI Zhi-Min(李智敏), NING Tao(宁涛), et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), **2018**,**46**(9):23-30
[2] Xu J J, Chang Z W, Yin Y B, et al. *ACS Cent. Sci.*, **2017**,**3**(6):598-604
[3] Xu J J, Zhang X B. *Nat. Energy*, **2017**,**2**:17133
[4] LI Jing(李晶). *Thesis for the Doctorate of Henan Normal University*(河南师范大学博士论文), **2015**.

[5] XU Jin(徐津), JING Yong-Qiang(景永强), WANG Yong-Guang(王永光), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2016**,**40**(11):2270-2273
[6] YANG Yi-Fu(杨毅夫). *Batter Bimonthly*(电池), **2005**,**35**(5):360-361
[7] HANXi-Jiang(韩喜江), XIE Xiao-Mei(谢小美), XU Chong-Quan(徐崇泉), et al. *Chinese J.Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(3):247-251
[8] Xing W, Yang Z H, Xie X E, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**180**:451-459
[9] LI Yuan(李媛), ZHAO Yu-Xiang(赵宇翔), WU Qing-Zhen(吴清真), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2016**,**40**(12):2489-2491
[10] LV Xiang(吕祥), YU Xiao-Hua(俞小花), HE Xiao-Cai(和晓才), et al. *Battery Bimonthly*(电池), **2017**,**47**(3):140-143
[11] Cheng J, Zhang L, Yang Y S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(11):2639-2642
[12] Zhang L, Cheng J, Yang Y S, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**179**(1):381-387
[13] Cheng J, Wen Y H, Cao G P, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(3):1589-1592
[14] TIAN Xin-Jun(田新军), LIU Kai-Yu(刘开宇), ZHOU Sai-Jun(周赛军), et al. *Battery Bimonthly*(电池), **2017**,**47**(5):295-298
[15] WEN Sheng-Shan(温胜山), LIANG Xiao-Li(梁晓丽), YAO Jin-Huan(姚金环), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), **2015**,**44**(12):3151-3155
[16] SUN Hai-Feng(孙海峰), JIANG Wen-Quan(蒋文全). *Chinese Battery Industry*(电池工业), **2017**,**21**(3):5-8
[17] Enbo S G, Chang Z R, Tang H W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**(18):9716-9724
[18] Enbo S G, Li J, Guo D, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**282**:158-168
[19] WU Mei-Yin(吴梅银), WANG Jian-Ming(王健明), ZHANG Jian-Qing(张鉴清), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2005**,**21**(5):523-527
[20] CHANG Yan-Qin(常艳琴), CHEN Yan-Li(陈艳丽), WANG Huan-Wen(王欢文), et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2011**,**39**(2):79-83
[21] Li X F, Xia T C, Song Y H, et al. *Ionics*, **2014**,**20**(12):1767-1775
[22] PAN Guo-Xiang(潘国祥), CAO Feng(曹枫), TANG Pei-Song(唐培松), et al. *Acta Mineralogica Sinica*(矿物学报), **2012**,**32**(2):244-245
[23] ZHU Wei-Chang(朱伟长), WU Xiao-Jun(吴小俊), GAO Xiao-Qian(高孝钱), et al. *Journal of Anhui University of Technology: Natural Science*(安徽工业大学学报:自然科学版),

- 2013,30(2):138-141**
- [24]TANG Jun-Jie(唐俊杰), LIU Yan(刘燕), TIAN Lei(田磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017,33(2): 354-360**
- [25]Cheary R, Coelho E D A C, Cheary R W, et al. *J. Appl. Crystallogr.*, **2010,25(2):109-121**
- [26]PAN Yang(潘阳), LEI Hao(雷浩), GUO Rong-Gui(郭荣贵), et al. *Chemical Reagents*(化学试剂), **2014,36(10):949-952**
- [27]YE Yu(叶玉), WEI Duan-Li(魏端丽). *Guangdong Chemical Industry*(广东化工), **2018,45(6):116-117,130**
- [28]CHENG Jie(程杰), WEN Yue-Hua(文越华), XU Yan(徐艳), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2011,32(11):2640-2644**
- [29]GAO Wei(高伟), LIU Hao-Han(刘浩涵), ZHANG Jing(张静), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2015,39(7):1372-1376**
- [30]Qiu J, Lai C, Wang Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014,256:247-254**
- [31]Hu G X, Li C X, Gong H. *J. Power Sources*, **2010,195(19): 6977-6981**
- [32]LUO Fang-Cheng(罗方承), CHEN Qi-Yuan(陈启元), LI Xin-Hai(李新海). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2007,31(8):640-643**
- [33]YANG Jian-Feng(杨建锋), ZHOU Zhen-Tao(周震涛). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2011,35(2): 189-191**