

均匀沉淀法制备 NiO 超细粉末及其电化学性能

何则强^{1,2}, 孙新阳², 熊利芝^{1,2}, 刘文萍¹, 陈 上¹, 吴显明¹, 黄可龙²

(1. 吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 以尿素为沉淀剂, 采用均匀沉淀法制备超细氧化镍, 并通过热重-差热 (TG/DTA)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等分析手段对其进行了表征。采用此方法可以得到粒径为 1~3 μm 的超细氧化镍粉末。NiO 的首次放电容量达到 670.5 mA·h/g, 80 次循环后每次循环的容量损失仅为 0.031%, 结果表明均匀沉淀法制备的 NiO 是一种优秀的锂离子电池负极材料。

关键词: 氧化镍; 均匀沉淀法; 超细粉体; 负极材料

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Preparation and electrochemical properties of superfine NiO powders by homogeneous precipitation method

HE Ze-qiang^{1,2}, SUN Xin-yang², XIONG Li-zhi^{1,2}, LIU Wen-ping¹, CHEN Shang¹, WU Xian-ming¹, HUANG Ke-long²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Superfine NiO powders were prepared by a homogeneous precipitation method with an aqueous solution of nickel nitrate hexahydrate and urea. The microstructure, surface morphology of NiO were characterized by thermogravimetric (TG) analysis and differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and infrared (IR) spectroscopy. Superfine NiO with particle size of 1–3 μm can be obtained by this method. NiO delivers a discharge capacity of more than 670.5 mA·h/g, and the capacity loss per cycle after 80 times is only 0.031%, suggesting that superfine NiO derived from this method is an excellent anode material for lithium ion batteries.

Key words: nickel oxide; homogeneous precipitation method; superfine powder; anode material

超细氧化镍是一种极有前途的功能材料^[1], 已被广泛用于生产电池电极、催化剂、半导体材料(如压敏、热敏电阻)、气体传感器材料^[2]、镍锌铁氧体^[3]、玻璃染色剂及陶瓷添加剂^[4-5]等方面。目前, 世界各国对超细氧化镍的研究主要包括制备、微观结构、宏观性能和应用等方面。其中, 制备技术是关键, 因为制备工艺和过程的研究与控制对微观结构和宏观性能具有重要的影响。超细粉体的制备方法按性质可分为物理法

和化学法 2 类。物理法主要采用粉碎法, 即借用各种外力, 如机械力、化学能、声能、热能等使现有的固体块料粉碎成超细粉体。化学法则是在控制条件下, 从原子或分子成核、生成或凝聚为具有一定尺寸和形状的粒子。粉碎法具有成本低、产量高、制备工艺简单易行等优点, 但所得粉粒欠均匀、易混入杂质, 且生产中耗能大、效率低, 故不适于超细粉体的工业化生产。因此, 要得到超细的氧化镍粉体主要采取化学

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376086); 中国博士后科学基金资助项目(2005037700); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3014); 湖南省教育厅科研项目(07A058); 中南大学博士后科学基金资助项目(2004107)

通讯作者: 何则强, 副教授, 博士; 电话: 13787930478; E-mail: csuhzq@163.com

法,如溶胶-凝胶法^[6-8]、微乳液法^[9]、直接沉淀法^[10]、均匀沉淀法^[11-14]等。本文作者采用均匀沉淀法制备了超细 NiO 粉末,并研究了其电化学性能。

1 实验

1.1 NiO 粉末的制备

用托盘天平称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素,配成一定浓度的溶液备用,用烧杯取一定量的尿素溶液置于集热式恒温磁力搅拌器上加热到一定温度并开动搅拌器。用另一烧杯取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液并加入少量分散剂,置于恒温水浴锅内加热,待反应物的温度相同时,在高速搅拌的条件下将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液逐渐加入到尿素溶液中,严格控制 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴加速度,待温度升至 $90\text{ }^\circ\text{C}$,反应 2 h 后将烧杯移至冷水中淬冷 20 min,然后抽滤,沉淀用去离子水和无水乙醇各洗 3 次,即可得到前驱体 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

将上述合成的前驱体置于数显鼓风干燥箱中,调节温度在 $110\text{ }^\circ\text{C}$,干燥 2 h 后用研钵研碎,再将 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 置于马弗炉内一定温度下煅烧分解,最后得到氧化镍粉末。

1.2 NiO 粉末的表征

采用 METTLER TOLEDO 公司的 TGA/SDTA851^o 型热分析仪对干凝胶前驱体进行热分析。采用美国 Nicolet 公司的傅里叶变换红外谱仪对样品进行红外光谱研究(波长: $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$;分辨率: 0.3 cm^{-1})。采用日本 Rigaku 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析(Cu K_α 辐射, 40 kV , 100 mA , 步宽 0.02° , 扫描速度 $0.5\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $(2\theta)10^\circ\sim 90^\circ$)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope (SEM)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。采用英国 Malvern 公司的 Microplus 激光粒径分析仪对样品的粒度进行分析。

1.3 NiO 粉末的电化学性能测试

将 80% 的 NiO、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铜箔上,涂层的厚度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm^2 的工作电极,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池,以金属锂箔为对电极, 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC-DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合

测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 所示为前驱体的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线上可以看出,前驱体在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始质量损失,直至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右质量损失完全,对应为 DTA 曲线中从 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 1 个较强的放热峰,这归结于前驱体在此温度区间内的晶化过程,也说明前驱体在 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 基本完全分解为氧化镍。

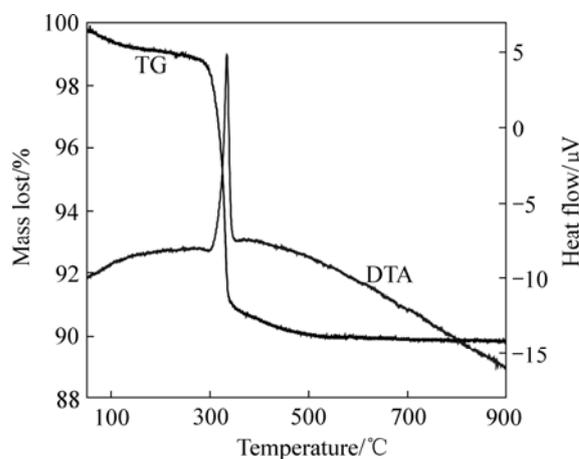


图 1 前驱体的热重-差热曲线

Fig.1 TG and DTA curves of precursor

2.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为样品的 X 射线衍射图。从图 2 可以看出,衍射峰位置与标准立方晶系的 NiO 衍射谱(JCPDS 卡片号 47-1049)(2θ 衍射角分别为 37.249° , 43.276° , 62.879° , 75.416° , 79.409°)基本一致,说明在以上 5 个温度下的煅烧产物均为 NiO 晶体,也说明产物具有立方晶系结构,并且没有其他杂质相存在。而且,煅烧温度越高,生成粒子的 XRD 图所对应衍射峰强度越大,半峰宽越窄,这表明温度越高,颗粒逐渐生成的粒子晶型越好。但是温度过高,粒子会产生团聚现象,粒子平均粒径较大。因而确定 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 为超细 NiO 的适宜煅烧温度。

2.3 红外光谱分析

图 3 所示为氧化镍的红外光谱。根据文献[15]报道, NiO 在 $3\ 444$ 、 $1\ 639$ 、 482 cm^{-1} 处出现 3 个特征峰,分属于吸附水的伸缩振动、吸附水的弯曲振动、Ni—O 键的伸缩振动。从图 3 可以看到, NiO 的红外

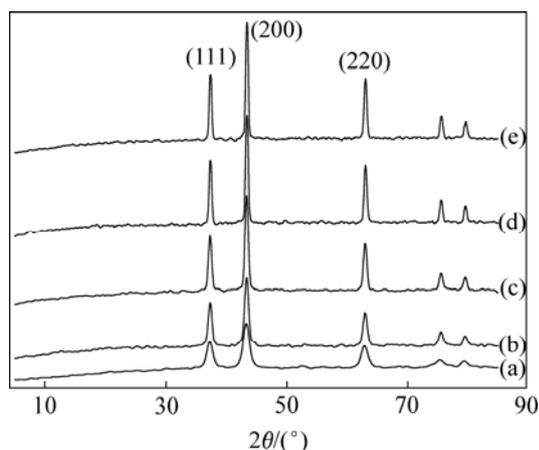


图 2 不同温度下得到的样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of samples obtained at various temperatures: (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C

光谱图上在 3 448、1 627 和 432 cm^{-1} 出现了这 3 个吸收峰。但这些峰发生了蓝移或红移, 可能是由于所合成的 NiO 颗粒较小的缘故。王艳萍等^[15]认为, 对于纳米材料红外吸收光谱的变化, 由于量子尺寸效应和表面效应是两个相互消长的因素, 如果前一种因素引起

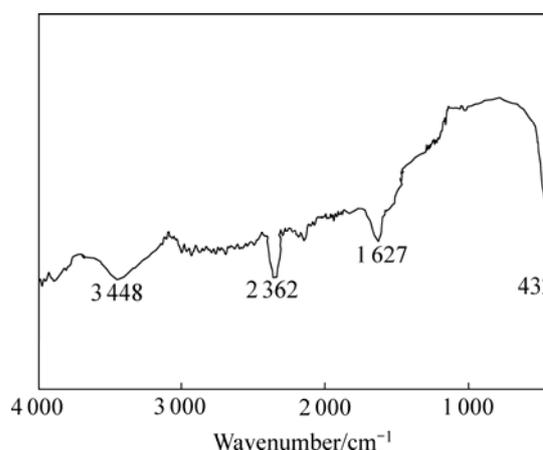


图 3 为氧化镍的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of NiO

的作用超过后一种, 就会发生蓝移, 反之则发生红移^[15]。而在 2 362 cm^{-1} 处出现的吸收峰为样品吸附空气中的 CO_2 引起的^[16]。

2.4 扫描电镜分析

图 4 所示为不同放大倍数下氧化镍样品的扫描电镜照片。从图 4 可以看到, 样品由比较规整的近球形

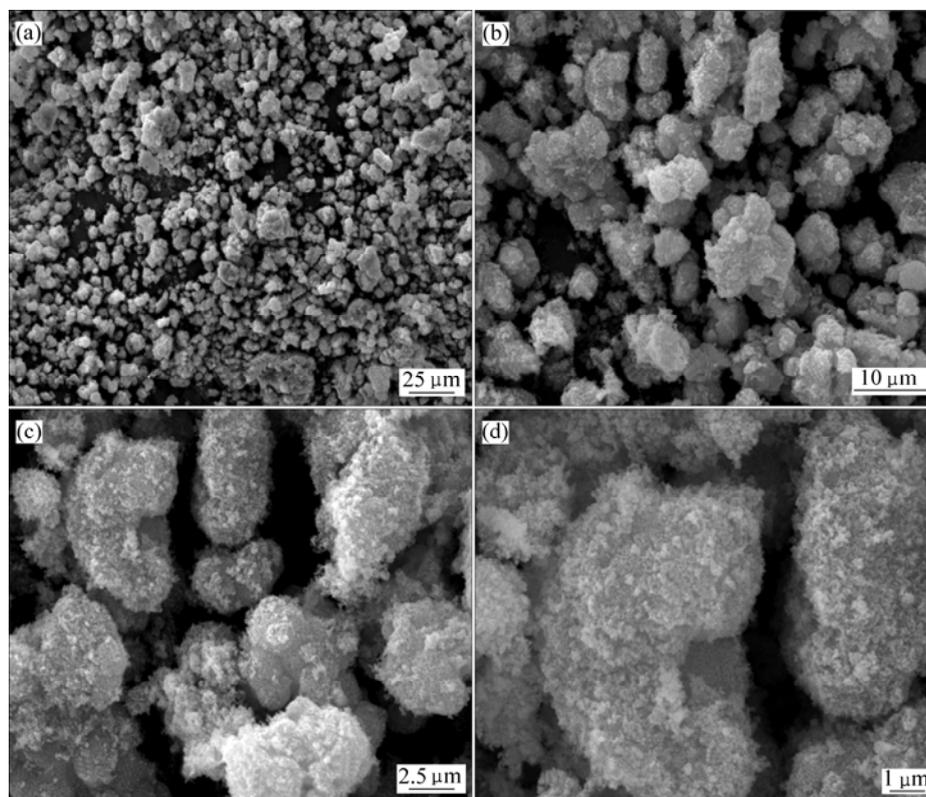


图 4 不同放大倍数下氧化镍样品的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of NiO at different magnification

颗粒组成, 颗粒分布均匀, 平均颗粒大小为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。在放大倍数较高(如图 4(c)和(d))时, 可以明显地看到, 大颗粒表面吸附了很多纳米级的小颗粒, 形成团聚体, 这是由于小颗粒比表面积大, 表面自由能高, 结构不稳定, 容易相互团聚在一起形成大颗粒或者吸附在大颗粒表面, 以降低其表面能。

2.5 电化学性能

图 5 所示为 NiO 的首次充放电曲线。在首次放电过程中 NiO 电极的电压从开路电压迅速降低到 $1.0\ \text{V}$ 左右, 然后电压缓慢下降。首次放电容量达到 $670.5\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 而首次充电容量达到 $659.3\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 充放电效率达到 98.3% 。

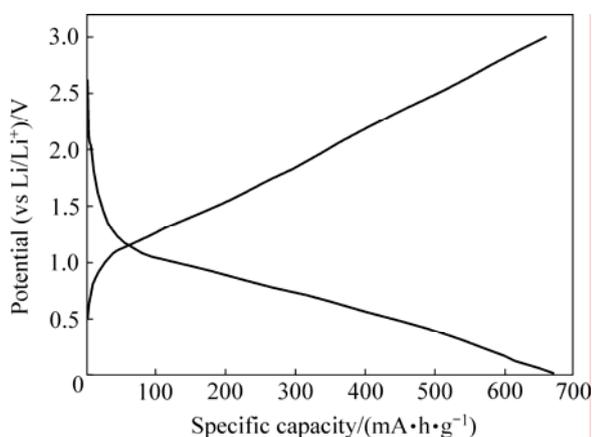


图 5 NiO 的首次充放电曲线

Fig.5 Initial discharge-charge profiles of NiO

图 6 所示为 NiO 的循环性能曲线(电流倍率为 0.1C)。经 80 次循环后 NiO 的容量为 $654.1\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 占初始容量的 97.6% , 平均每次循环的容量损失仅为 0.031% , 说明本研究制得的 NiO 是一种十分优秀的锂离子电池负极材料。

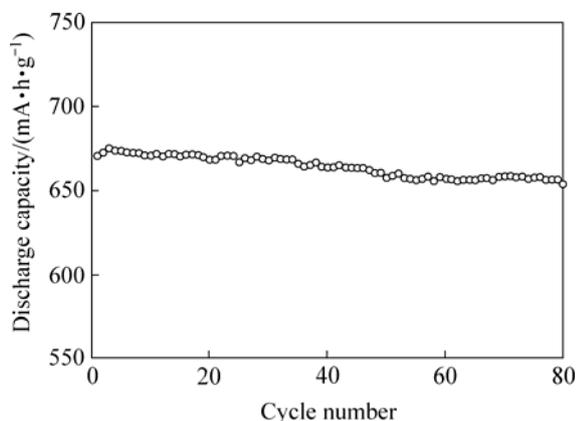


图 6 NiO 的循环性能曲线

Fig.6 Cycling performance of NiO

3 结论

1) 均匀沉淀法具有反应条件温和, 易于控制, 工艺简单, 原料成本低等优点, 而且其制备的颗粒均匀致密, 容易洗涤, 避免了杂质的共沉淀, 容易实现工业化, 是一种制备超细材料的好方法。

2) 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为原料, 采用均匀沉淀法制得了粒径为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的超细 NiO 粉末。

3) 采用均匀沉淀法制得的 NiO 的首次放电容量高, 循环性能优良, 适合作为锂离子电池负极材料。

REFERENCES

- [1] 孙全, 邵忠财, 高景龙. NiO 超细粉的制备及应用进展[J]. 有色矿冶, 2006, 22(4): 40-44.
SUN Quan, SHAO Zhong-cai, GAO Jing-long. Research and development in preparation and application of nano NiO[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2006, 22(4): 40-44.
- [2] HOTOVY I, HURAN J, SICILIANO P, CAPONE S, SPIESS L, REHACEK V. Enhancement of H_2 sensing properties of NiO-based thin films with a Pt surface modification[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 103(1/2): 300-311.
- [3] 舒万良. 有色金属精细化工产品生产与应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1995: 6-10.
SHU Wan-Yin. Production and application of fine chemicals of nonferrous metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1995: 6-10.
- [4] MASAYA C, MASAMI I, HIROSHI I. Further XRD characterization of electrochromic nickel oxide thin films prepared by anodic deposition[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 64(1): 65-72.
- [5] BIJU V, ABDUL KHADAR M. Analysis of AC electrical properties of nanocrystalline nickel oxide[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304-306(5): 814-817.
- [6] 刘秀然, 李轩科, 沈士德. 溶胶-凝胶超临界干燥法制备纳米氧化镍气凝胶[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2001, 24(2): 155-156.
LIU Xiu-ran, LI Xuan-ke, SHEN Shi-de. The preparation of NiO aerogel by sol-gel supercritical fluid drying method[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2001, 24(2): 155-156.
- [7] 景茂祥, 沈湘黔, 沈裕军. 柠檬酸盐凝胶法制备纳米氧化镍的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 289-294.
JING Mao-xiang, SHEN Xiang-qian, SEHN Yu-jun. Preparation of nanometer nickel oxide by the citrate-gel process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(2): 289-294.

- [8] 刘胜峰, 吴春艳, 韩效钊. 高分子网络法制备纳米 NiO 超细粉的研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19 (6): 624-626.
LIU Sheng-feng, WU Chun-yan, HAN Xiao-zhao. Preparation of nanoscale NiO powders by polymer-network gel process[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(6): 624-626.
- [9] 代镇亚. 纳米氧化镍和氢氧化镍的制备及 EXAFS 研究[D]. 中国科学院高能物理研究所, 2000: 21-23.
DAI Zhen-Ya. Preparation and Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of nano-sized NiO and Ni(OH)₂[D]. Institute of High Energy Physucs, CAS, 2000: 21-23.
- [10] 汪国忠, 张立德, 牟季美. 纳米氧化镍微粉的制备及光吸收谱[J]. 物理化学学报, 1997, 13(5): 445-448.
WANG Guo-zhong, ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Preparation and optical absorption of nanometer-sized NiO powder[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(5): 445-448.
- [11] 高荣杰, 杜敏, 陆小兰, 马宏伟. 均相沉淀法制备 Ni(OH)₂ 和 NiO 纳米晶[J]. 青岛海洋大学学报, 1999, 29(105): 200-202.
GAO Rong-jie, DU Min, LU Xiao-lan, MA Hong-wei. Preparation of nanostallined Ni(OH)₂ and NiO by homophase deposition[J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 1999, 29(105): 200-202.
- [12] 郭广生, 郑东华, 王志华, 卢洁欢, 郭洪猷. 均匀沉淀法制备纳米氧化镍[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(3): 74-76.
GUO Guang-sheng, ZHENG Dong-hua, WANG Zhi-hua, LU Jie-huan, GUO Hong-you. Preparation of NiO nanoparticles by homogeneous precipitation method and its characterization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(3): 74-76.
- [13] 郭丽琴, 冯静, 亓淑艳, 张密林. 纳米氧化镍的制备及其应用[J]. 化学工程师, 2006, 130(7): 28-30.
GUO Li-qin, FENG Jing, QI Shu-yan, ZHANG Mi-lin. Preparation and application of nano-NiO[J]. Chemical Engineer, 2006, 130(7): 28-30.
- [14] 郭学益, 黄凯, 张多默, 刘志宏. 尿素均相沉淀法制备均分散氧化亚镍粉末(I)[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(3): 255-259.
GUO Xue-yi, HUANG Kai, ZHANG Duo-mo, LIU Zhi-hong. Preparation of monodispersed NiO powder by homogeneous precipitation method(I): Study on the preparation of NiO precursor particles[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1999, 30(3): 255-259.
- [15] 王艳萍, 朱俊武, 张莉莉, 杨绪杰, 陆路德, 汪信. 纳米 NiO 的制备及其谱学特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(14): 690-693.
WANG Yan-ping, ZHU Jun-wu, ZHANG Li-li, YANG Xu-jie, LU Lu-de, WANG Xin. Study on the preparation and spectral characteristics of nano-NiO[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26 (14): 690-693.
- [16] WU Li-li, WU You-shi, WEI Hui-ying, SHI Yuan-chang, HU Chun-xia. Synthesis and characteristics of NiO nanowire by a solution method[J]. Materials letters, 2004, 58(21): 2700-2703.

(编辑 赵俊)