

文章编号: 1004-0609(2005)09-1426-05

混合颗粒尺寸 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极的制备及其充放电性能^①

刘元刚, 唐致远, 徐 强, 柳 勇, 张晓阳

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘 要: 将沉淀转化法和无水乙醇法相结合, 制备出绿色球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末。利用扫描电镜、X 射线衍射仪及充电电池测试装置, 对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的表面形貌、相结构和充放电性能进行了表征。扫描电镜形貌分析表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶粒存在一定程度的微团聚, 颗粒尺寸介于 3~6 μm 之间, 小于生产用氢氧化镍的 8~12 μm ; X 射线衍射结果表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度降低、半高宽(FWHM)增大, 晶型结构为 β 型; 将该 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒按 3% (质量分数) 与生产用氢氧化镍混合掺杂, 所制备的混合颗粒 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极的充电电位降低、放电电位升高, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的平均比容量提高约 20 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

关键词: β 型氢氧化镍; 颗粒尺寸; 充放电电位

中图分类号: O 611.64

文献标识码: A

Preparation of mixed particle sizes of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode and its charge-discharge performance

LIU Yuan-gang, TANG Zhi-yuan, XU Qiang, LIU Yong, ZHANG Xiao-yang

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: By combining precipitation conversion method and anhydrous ethanol method, a kind of green spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder was prepared. With the help of Cambridge S360 scanning electronic microscope, Philips APD-10 X-ray diffraction apparatus and BS-9380 secondary battery performance and life test device, the surface morphology, phase structure and charge-discharge performance of experimental $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powders were characterized. The results show that the particle size of experimental $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is 3~6 μm , smaller than that of the employed production-line $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (8~12 μm). SEM analysis exhibits that some crystal grains of experimental $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powders agglomerate to grow up to larger ones. XRD spectrum indicates that its crystal structure is β type with lower diffraction intensity and higher full width of half maximum intensity (FWHM). When experimental $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was intermingled with employed production-line nickel hydroxide at a mass ratio of 3%, the mixed positive electrode displays a lower charge potential and higher discharge potential as well as an increase of 20 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ in gravimetric capacity.

Key words: β $\text{Ni}(\text{OH})_2$; particle size; charge and discharge potential

随着全球电子信息业的迅速发展, 移动通讯、摄像机、电动汽车以及电动工具等对电池的需求量猛增, 促使与之配套的二次电池向小型化、高密度的方向发展。作为一种新型的、正在发展之中的可充电电池, 金属氢化物-镍电池(MH-Ni 电池)具有比容量高、耐过充放电能力好、无记忆效应、不存

在镉污染等优点, 成为国际上竞相研究开发的热点^[1-3]。镍氢电池的容量由正极的容量决定, 因此, 高比容量的镍正极会极大提高电池的容量, 镍正极核心组分球型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 性能的提高是改善镍氢电池整体性能的关键。球型氢氧化镍不仅是 MH-Ni 电池的正极活性物质, 也是镍锌、镍铁、镍镉电池

① 收稿日期: 2005-05-12; 修订日期: 2005-06-13

作者简介: 刘元刚(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 唐致远, 教授; 电话: 022-27892832; E-mail: zytang@tju.edu.cn

的正极材料, 因此, 研制高容量、高活性的球型氢氧化镍不仅可以大大提高镍氢电池的放电容量, 也可进一步改善镍系列电池的放电性能, 具有十分重要的意义^[4, 5]。

本文作者将沉淀转化法(根据难溶化合物溶度积的不同, 控制转化条件以限制颗粒生长, 获得分散性较好的超微粒子)和无水乙醇法(采用无水乙醇体系制备金属氢氧化物)相结合制备出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末, 通过扫描电镜和 X 射线衍射分析对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的微观形貌、相结构进行了研究, 发现实验制绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒微观外貌类似球形, 尺寸介于 3~6 μm 间(小于生产用氢氧化镍的尺寸 8~12 μm), 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶体结构为 β 型, 以 3% 的比例将该 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末与生产用氢氧化镍混合掺杂后制成电池正极, 其充电电位降低、放电电位升高、平均放电比容量约提高 20 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

1 实验

采用 95% 乙醇做溶剂, 分别配制 0.2 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 200 mL 和 0.2 mol/L 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 200 mL。室温条件下, 在磁力搅拌 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇溶液的过程中, 用酸式滴定管逐滴加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液以制备 NiC_2O_4 前驱体, 离心分离后用去离子水清洗 NiC_2O_4 沉淀 3 次。60 $^\circ\text{C}$ 温度条件下, 恒温磁力搅拌 0.4 mol/L 的 KOH 水溶液(200 mL, 含 2 g/L 的 OP-10)的过程中, 逐渐加入绿色 NiC_2O_4 混浊液以制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 离心分离、去离子水多次清洗沉淀物, 并在 80 $^\circ\text{C}$ 烘干 12 h, 研磨后即得绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末。

通过 Cambridge S360 扫描电镜和 Philips APD-10 X 射线衍射仪对制得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和生产用氢氧化镍进行微观形貌观察和 X 射线衍射谱对比测试, 以分析实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的微观形貌、颗粒尺寸和相结构。

以相同质量的生产用镍正极(质量增加均为 8.3 g, 纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为 7 g, 余量为 CoO、60% PTFE 和导电剂)作对比, 将实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以 3% 的比例与生产用氢氧化镍进行混合掺杂, 添加适量的 CoO、60% PTFE 及导电剂后辊压成正极, 用穿孔有机玻璃板夹紧隔膜/负极/隔膜/正极/隔膜/负极/隔膜极组, 将其置于 KOH + NaOH + LiOH 混合溶液中, 通过 BS9380 充电电池测试装置, 以 200 mA 充电 16 h、搁置 15 min、400 mA 放至 1.0 V 的制度测试模拟电池的充放电曲线。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的微观形貌

图 1 所示为实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末与生产用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的微观形貌。可以看出, 两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的外观都类似球形, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微晶尺寸较小, 界面不清晰。其原因为乙醇是较好的分散剂, 形成的 NiC_2O_4 前驱体颗粒细小、具有较高的分散性。当将 NiC_2O_4 前驱体滴加到 KOH 溶液中时, 开始形成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微晶处在纳米级尺寸范围内, 表面能较高, 它们之间有相互聚集在一起的倾向, 在磁力搅拌的作用下, 游离的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶粒向某一方向聚集的几率趋于相同, 使得氢氧化镍颗粒趋于球形生长^[6], 与形状不规则的氢氧化镍相比, 球形氢氧化镍具有颗粒形态, 流动性好, 有利于提高泡沫镍中氢氧化镍粉末的填充量的特性。除个别颗粒聚集、长大, 具有较大尺寸外, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的颗粒半径小于生产用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的。图 2 所示为两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的微观形貌, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的颗粒尺寸(3~6 μm)约为生产用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的一半。比较图 2(a) 和 2(b) 可以看出,

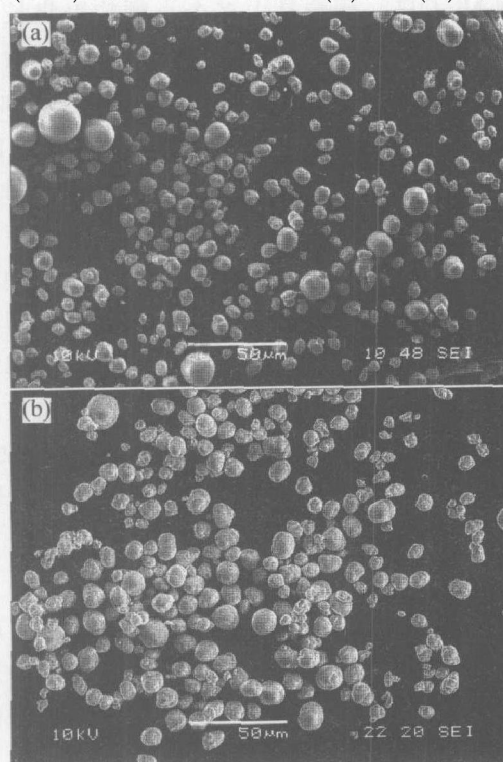
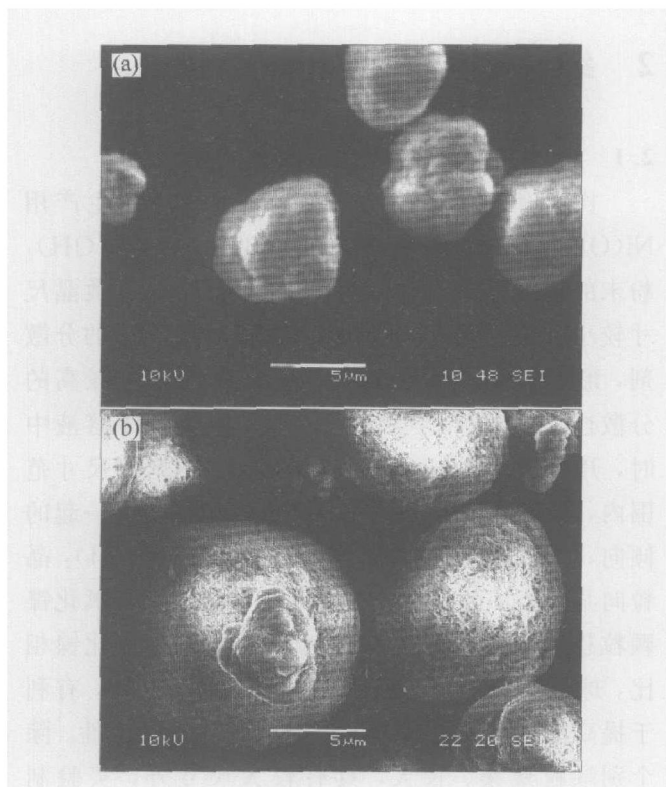


图 1 两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的微观形貌

Fig. 1 Micrographs of

two $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles (SEM)

(a) —Experimental $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (b) —Employed $\text{Ni}(\text{OH})_2$

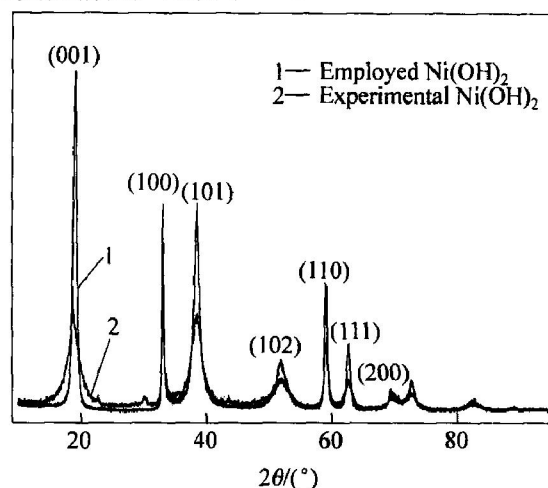
图 2 两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的微观形貌Fig. 2 Micrographs of two $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles (SEM)(a) —Experimental $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (b) —Employed $\text{Ni}(\text{OH})_2$

实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒是由多个小颗粒聚集长大形成的, 可能是因为在制备过程中, 虽然表面活性剂 OP-10 能够覆在新生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面, 形成微胞状态以抑制 Ni^{2+} 和 OH^- 在新生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面生长, 并使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒之间产生斥力, 阻碍新生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒间相互作用而发生团聚^[7, 8], 但 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒在烘干过程中由于相互接触, 不可避免地发生一定程度团聚。即使如此, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒尺寸仍低于生产用氢氧化镍, 生产用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 虽然具有较大的颗粒尺寸 (8~12 μm), 但表面呈纤维状, 存在较多孔隙, 有利于电解液的渗入、质子的传输和提高表面活性。

2.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 X 射线衍射分析

图 3 所示为实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末与生产用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 X 射线衍射谱。两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的衍射角度十分接近, 如实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的衍射角分别为 18.68° 、 33.10° 、 38.52° 、 51.88° 、 59.14° 、 62.64° 和 69.80° , 生产用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的衍射角为 19.10° 、 33.08° 、 38.54° 、 51.80° 、 59.02° 、 62.68° 和 69.42° , 各衍射角的对应晶面 (001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111) 和 (200) 的衍射

峰也均已出现^[9], 说明二者具有相同的晶体结构, 均为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 具有层状水镁石 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 结构; 也可根据布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算得出 (001) 晶面的面间距为 0.4736 nm, 略大于完整晶体 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的层间距 $c = 0.4605$ nm。相对于完整晶型 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶面衍射角存在一定偏差, 说明实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 存在较明显的晶格畸变和缺陷。另外, 衍射峰半高宽 F 是指 X 射线衍射球型氢氧化镍所得的特征峰半高处的宽度, 它是晶粒大小的间接表征参数, 半高宽值越大, 表明晶粒越细小^[4, 10]。可以看出, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的衍射峰明显宽化, (001)、(101) 和 (102) 晶面的半高宽 F 的大小高于生产用氢氧化镍。有研究表明^[11], 当 (001) 晶面和 (101) 晶面的衍射峰半高宽分别大于 0.7° 和 0.8° 时, 制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有晶粒细化和产生晶格畸变, 从而使电化学活性好、活性物质利用率高和提高高倍率充放电性能的特点, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 (001) 晶面和 (101) 晶面的衍射峰半高宽分别为 1.02° 和 1.04° , 而生产用氢氧化镍 (001) 晶面和 (101) 晶面的衍射峰半高宽分别为 0.32° 和 0.48° , 说明实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有较好的电化学性能。相比较而言, 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 所有晶面的衍射峰强度降低, 衍射峰宽化, 这主要是因为实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的颗粒尺寸较小和晶体结构存在缺陷导致^[12], 即由晶粒细化和晶格畸变产生, 这些畸变和缺陷对衍射峰宽化的影响使得以 Scherrer 公式 ($D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$, $K = 0.89$, $\lambda = 0.15406$ nm, β 为衍射峰半高宽), 计算得出的晶体颗粒的平均粒径比实际情况严重偏小^[13]。

图 3 两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的 X 射线衍射谱Fig. 3 XRD patterns of experimental and employed $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles

2.3 两种镍正极的充放电性能

图 4 和 5 所示分别为两种镍正极在碱液中的充、放电曲线。与生产用镍正极相比, 混合掺杂 3% 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的镍正极在 200 mA 充电 250 min 以后, 充电电压就开始低于生产用镍正极, 特别是在 400~700 min 内的电压约低 10~20 mV, 在充电前期的 4 h, 混合掺杂的镍正极与生产用球镍正极之间的充电电位十分接近, 最多相差不过 2 mV; 随充电时间的延长, 二者之间充电电位的差距逐渐扩大, 在 560~580 min 时达到最大值, 此时混合掺杂正极比生产用球镍正极的充电电位低 19 mV; 随后二者之间的差距又不断缩小, 在充电末期即 200 mA 充电 16 h 时又都接近 1.442 V。根据实际观察的充电情况, 在充电 400 min 后, 生产用镍正极表面开始有气体生成, 而充电 600 min 即充满额定电量后混合掺杂镍正极表面才开始析出气体, 说明混合掺杂可以有效降低镍电极的氧化电位、提高析氧反应的过电位。如图 5 所示, 混合掺杂的镍正极具有较高的放电电压和放电容量, 放电 5 min 以后, 混合掺杂镍正极的放电电压就开始高于生产用镍正极, 特别是在放电 200 min 后, 放电电位约高 30~50 mV, 并且放电平台稳定, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的平均放电比容量约提高 20 mA·h/g (混合颗粒尺寸的镍正极放电容量为 1 832 mA·h, 而生产用球镍正极则为 1 701 mA·h)。其原因主要是由于混合掺杂小颗粒尺寸的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 填补了原有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒之间的空隙, 减小了粉末颗粒间的接触电阻, 增大 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性物质与电解液之间的接触面积, 缩短质子在固体颗粒内部的迁移路径, 有效地延迟充电过程中析氧副反应的发生, 提高充、放电效率, 从而更加充分地挖掘氢氧化镍的电化学容量^[14~17]。

由此可见, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的粒径大小对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的活性有很大影响。如果颗粒过小, 在充放电过程中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒容易从发泡镍骨架中脱落, 造成容量显著降低, 若要防止脱粉, 势必要增加粘结剂用量, 造成球体颗粒之间接触电阻的增大, 活性降低; 如果颗粒过大, 比表面减小, 固液接触面减小, 同时从颗粒表面到内部的路径增加, 加大了质子向固体颗粒内部传输的阻力, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的利用率受到影响。总之, 对于正极活性物质 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的研究, 关键是如何能够合理搭配、使用不同颗粒尺寸的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉, 以实现最佳的电极充放电性能。

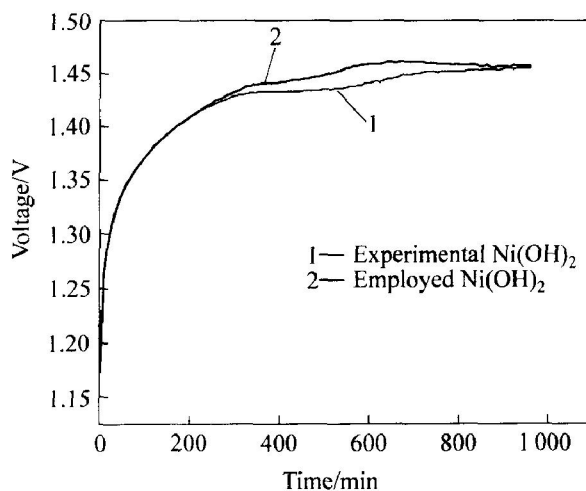


图 4 碱液中两种镍正极的充电曲线

Fig. 4 Charge performances of two positive electrodes in alkaline solution (200 A, 16 h)

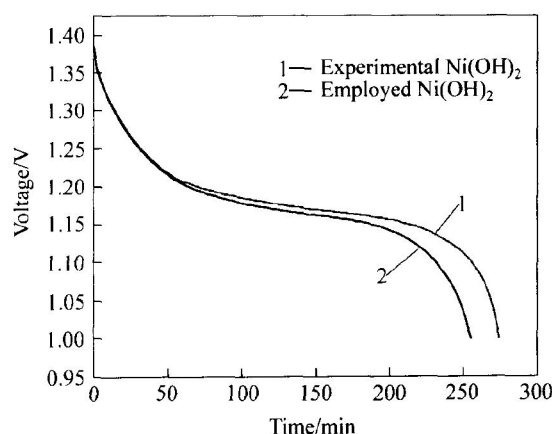


图 5 400 mA 时碱液中两种镍正极的放电曲线

Fig. 5 Discharge performances of two positive electrodes in alkaline solution at 400 mA

3 结论

1) 用无水乙醇法和沉淀转化法相结合制备颗粒尺寸介于 3~6 μm 的绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末, 其粒径小于生产用氢氧化镍的 8~12 μm 。

2) 实验制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 属于 β 型结构, 各衍射峰强度降低、衍射峰宽化, 衍射半高宽增大。

3) 相对于生产用镍正极, 混合掺杂实验制得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 镍电极具有充电电位低、放电电位高的优点, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的平均放电比容量约提高 20 mA·h/g。

REFERENCES

- [1] 李景虹. 先进电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 115.
LI Jing-hong. Advanced Battery Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 115.
- [2] 尹树峰, 李全安, 文九巴. MH-Ni 电池的发展[J]. 上海有色金属, 2003, 24(4): 191-196.
YIN Shu-feng, LI Quan-an, WEN Jiu-ba. Development of MH-Ni battery[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2003, 24(4): 191-196.
- [3] 穆举国, 韩连发, 张文宽. 金属氢化物镍蓄电池的应用[J]. 电池工业, 2003, 8(1): 28-30.
MU Jue-guo, HAN Lian-fa, ZHANG Wen-kuan. Application of MH-Ni batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2003, 8(1): 28-30.
- [4] 申勇峰. 影响球形氢氧化镍质量的因素分析与控制[J]. 湿法冶金, 2002, 21(2): 76-80.
SHEN Yong-feng. Analysis and control of factors of influencing quality of spherical nickel hydroxide[J]. Hydrometallurgy of China, 2002, 21(2): 76-80.
- [5] 彭美勋, 王零森, 沈湘黔, 等. β 球形氢氧化镍的微观结构及其形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1130-1135.
PENG Mei-xun, WANG Ling-seng, SHEN Xiang-qian, et al. Microstructures and formation mechanism of spherical β -Ni(OH)₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1130-1135.
- [6] 陈惠, 王建明, 潘滔, 等. Al与Zn复合取代 α -Ni(OH)₂的结构和电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 85-90.
CHEN Hui, WANG Jian-ming, PAN Tao, et al. Structure and electrochemical performance of Al and Zn co-substituted α -Ni(OH)₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 85-90.
- [7] 刘小虹, 余兰. 碱性电池用纳米氢氧化镍研究进展[J]. 电源技术, 2003, 27(5): 475-478.
LIU Xiao-hong, YU Lan. Recent development of nanoscale nickel hydroxide for alkaline batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27(5): 475-478.
- [8] 林才顺. 电池正极材料纳米氢氧化镍的制备新进展[J]. 湿法冶金, 2004, 23(2): 61-65.
LIN Cai-shun. New development in preparation of nanometer nickel hydroxide used as cathode material[J]. Hydrometallurgy of China, 2004, 23(2): 61-65.
- [9] WANG Xiaoyou, LUO He-an, Parkhutik P V, et al. Studies of the performance of nanostructural multi-phase nickel hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115: 153-160.
- [10] SONG Quansheng, TANG Zhiyuan, GUO Hengtong, et al. Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values[J]. Journal of Power Sources, 2002, 112: 428-434.
- [11] 袁安保, 张鉴清, 曹楚南. 镍电极研究进展[J]. 电源技术, 2001, 25(1): 53-59.
YUAN An-bao, ZHANG Jian-qing, CAO Chun-nan. Research progress of nickel hydroxide electrodes[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(1): 53-59.
- [12] 郭建忠, 赵丽华, 李志萍, 等. 氢氧化镍超微粉的制备研究及微观结构分析[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(3): 160-163.
GUO Jian-zhong, ZHAO Lihua, LI Zhiping, et al. The study on preparation of ultrafine powders of nickel hydroxide and the analysis of microstructure of Ni(OH)₂[J]. Journal of Ceramics, 2003, 24(3): 160-163.
- [13] 王培铭, 许乾慰. 材料研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 123.
WANG Pei-ming, XU Qian-wei. The Research Methods of Materials[M]. Beijing: Science Press, 2005. 123.
- [14] 余丹梅, 陈昌国, 周上祺, 等. 机械研磨对氢氧化镍结构和电化学性能的影响[J]. 电池, 2003, 33(4): 215-217.
YU Dan-mei, CHEN Chang-guo, ZHOU Shang-qi, et al. Effects of mechanical grinding on the structure and electrochemical property of nickel hydroxide[J]. Battery Bimonthly, 2003, 33(4): 215-217.
- [15] Jayashree R S, Vishnu K P. Nickel hydroxide electro deposition from nickel nitrate solutions: mechanistic studies[J]. Journal of Power Source, 2001, 93: 273-278.
- [16] Acharya R, Subbaiah T, Anand S, et al. Effect of preparation parameters on electrolytic behavior of turbostratic nickel hydroxide[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 81: 45-49.
- [17] 刘敏, 韩恩山, 朱令之, 等. 氢氧化镍的制备及其电化学行为研究进展[J]. 电源技术, 2002, 26(3): 172-175.
LIU Min, HAN En-shan, ZHU Ling-zhi, et al. Development of preparation and electrochemical behavior of nickel hydroxide[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(3): 172-175.

(编辑 龙怀中)