

文章编号: 1004-0609(2003)05-1121-04

纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备及其电化学性能^①

黄行康, 张文魁, 马淳安
(浙江工业大学 应用化学系, 杭州 310032)

摘 要: 采用固相法制备了纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 采用 Scherrer 公式由其中一样品的 (100)、(101) 及 (110) 晶面参数计算得到晶粒尺寸分别为 11.1 nm、3.6 nm 和 12.1 nm。采用循环伏安、恒电流充放电等技术对其电化学性能进行了初步研究, 结果表明: 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的活性比较高, 其首次容量达 $207.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 2 周期容量即达到最大值 $240.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 但其容量衰退较快。

关键词: 纳米材料; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 充放电性能

中图分类号: TM 911

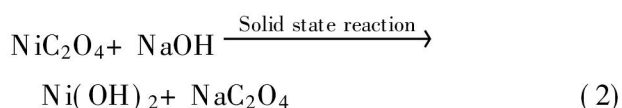
文献标识码: A

作为镍氢电池的正极材料, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 通常是提高电池容量的关键材料, 因此制备出更高活性的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 显得尤为重要。纳米材料因其表面效应、小尺寸效应, 具有许多独特的物理化学特性, 近年来倍受人们关注^[1, 2]。纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 也不例外, 到目前为止, 已有众多学者采用多种方法制得了纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 如固相法^[3]、共沉淀法^[4]、沉淀转化法^[5, 6]、均相沉淀法^[7]、微乳液法^[8, 9]、湿法^[10]及离子交换法^[11]。但所得的大部分纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 本身的容量都不高, 若将其以一定的比例掺杂到普通 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极中, 则能较大幅度地提高其电化学容量及其它性能^[3, 6~9]。本文作者采用固相法制备了具有较高活性的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 并对其晶体结构和电化学性能进行了初步研究。

1 实验

1.1 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备

以 NiCl_2 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 为原料, 采用固相反应法制备纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 反应步骤为:



首先配制一定浓度的氯化镍与草酸溶液, 在搅拌的条件下反应 30 min, 过滤、洗涤后, 在 80°C 下烘干, 得到中间产物 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 记为 a 样。然

后按质量比分别为 1:2、1:2.5 和 1:3 称取 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 固体, 在研钵中研磨 30 min, 伴随着反应的进行, 放出大量的热, 同时, 产物的颜色由浅蓝绿色变成草绿色。用蒸馏水洗涤数次反应产物, 再用无水乙醇洗涤数次后, 于 60°C 烘干, 最终得到浅绿色样品, 分别记为 b1、b2 和 b3 样品。

1.2 样品的表征

采用 X'Pert MPD Philips X 射线衍射仪分析样品, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 连续扫描方式采样, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 衍射角范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。晶粒大小采用 Scherrer 公式进行计算:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中 D 为晶粒大小, 表示晶粒在垂直于 (hkl) 晶面方向的平均厚度, nm; λ 为 X 射线波长, nm; θ 为 Bragg 角 (半衍射角); B 为衍射线的本征加宽度, 用衍射峰极大值一半处的宽度表示, rad。

1.3 电化学性能测试

测试电极采用冷压成型的方法制备, 称取 100 mg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品与 20 mg 石墨和 5 mg 乙炔黑混合均匀后, 加入适当的粘结剂 PTFE 调成膏状, 然后填入焊有极耳的泡沫镍中, 在 80°C 烘 1 h 后, 在 10 MPa 下冷压成型, 电极的表观面积为 2.0 cm^2 。

采用敞口三电极体系测试电极的电化学性能, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极为工作电极, 对电极采用大容量的贮

① 收稿日期: 2002-10-15; 修订日期: 2003-01-02

作者简介: 黄行康 (1977-), 黄行康, 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 张文魁, 男, 博士, 教授; 电话: 0571-88320394; E-mail: Echem@zjut.edu.cn

氢合金电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。

采用联机控制的 DC-5 电池测试仪进行电化学性能测试, 充电容量为 $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电容量为 $50 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 截止电位为 0.1 V (vs Hg/HgO), 工作温度为室温 (25 °C)。

采用 M273A 恒电位仪测试电极的循环伏安性能, 扫描范围为 0~0.7 V (vs Hg/HgO), 扫描速度为 10 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

中间产物和最终产物的 XRD 谱如图 1 所示, 对照 JCPDS 卡, 可判定中间产物为 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而最终产物为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 样品中基本不含 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或其它杂质。b1、b2 和 b3 的 XRD 谱形状相似, 但衍射峰强顺序为 $I(\text{b3}) > I(\text{b2}) > I(\text{b1})$, 表明氢氧化钠含量对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结晶情况有较大的影响。根据 Scherrer 公式分别计算出 b3 样的晶粒尺寸, 其垂直于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 (100)、(101) 及 (110) 晶面的晶粒平均厚度为 11.1 nm、3.6 nm 和 12.1 nm, 因此, 采用固相法制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为纳米级晶体。

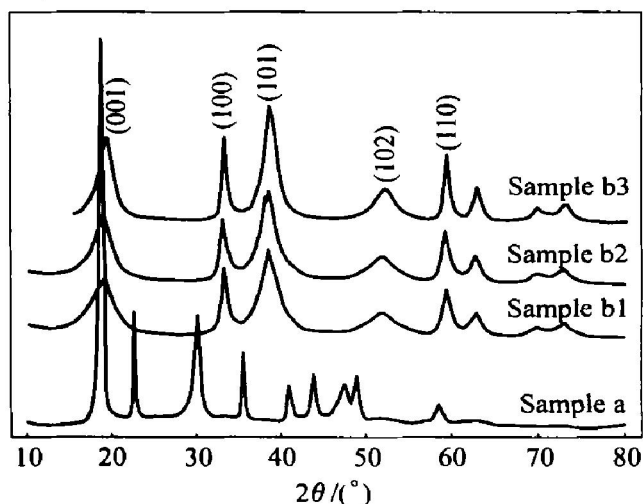


图 1 样品 a, b1, b2 和 b3 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples a, b1, b2 and b3

2.2 循环伏安性能

图 2 所示是纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与一种商业化球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在活化前的循环伏安扫描图对比, 由图 2 中曲线可看出: 在向阳极氧化方向扫描时, 纳米样品起峰更早, 反映出纳米样品的活性比球形样品的高, 充电更容易进行; 而在向阴极还原方向扫描

时, 纳米样品的峰值电流要比球形样品的大得多, 而且前者的峰值电位明显滞后, 这同样说明纳米样品的活性更高, 即在阳极氧化过程所充的电更多。而且草酸镍与氢氧化钠的量比值越小, 这种现象越显著。结合 XRD 分析结果, 说明草酸镍与氢氧化钠的量比值越小, 结晶越完整, 其活性越高。

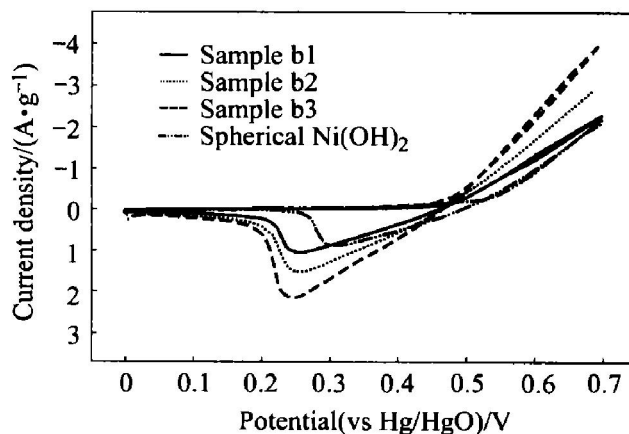


图 2 活化前镍电极的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of electrodes before activation

(Scanning rate: 10 mV/s; 100 mg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ active material in electrode)

2.3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的循环充放电性能

图 3 所示为 b3 样的前 5 次循环的充放电曲线。由图 3 可知, 其活性比较高, 几乎不需要进行活化, 首次容量可达 $207.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 2 周期容量即达到最大值 $240.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而且其放电平台比较高, 平台电位稳定, 约 95% 的放电容量都在 0.3 V 以上。为了便于比较, 将前 5 个循环放电截止电位分别为 0.1 V 和 0.3 V 的电极放电容量列于表 1。纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极在循环初期表现出良好的充放电性能, 可能是因为纳米粒子比表面积大, 活性点增多, 而且其粒径小, 使得质子扩散路径变短, 有利于改善充放电性能。

表 1 不同截止电位的前 5 个循环的放电容量比较

Table 1 Comparison of discharge capacities of electrode at former five cycles

Cycle No.	Discharge capacity ($V_{\text{cut-off}} = 0.1 \text{ V}$) / ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Discharge capacity ($V_{\text{cut-off}} = 0.3 \text{ V}$) / ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity ratio / %
1	207.9	205.4	98.8
2	240.4	232.6	96.7
3	232.6	223.5	96.1
4	225.8	215.1	95.3
5	221.2	209.2	94.6

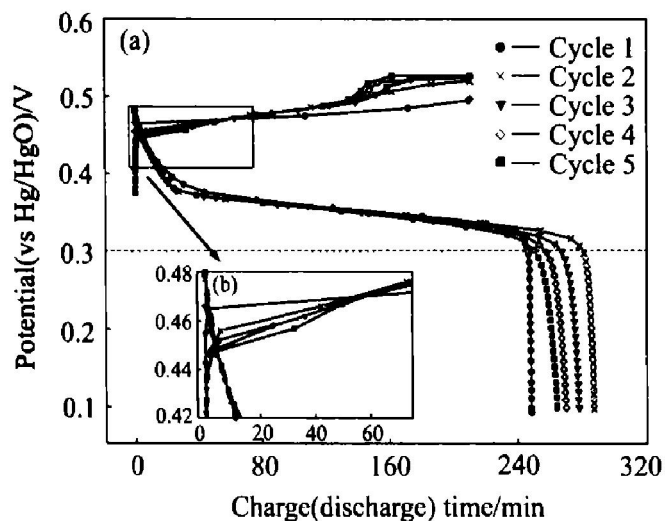
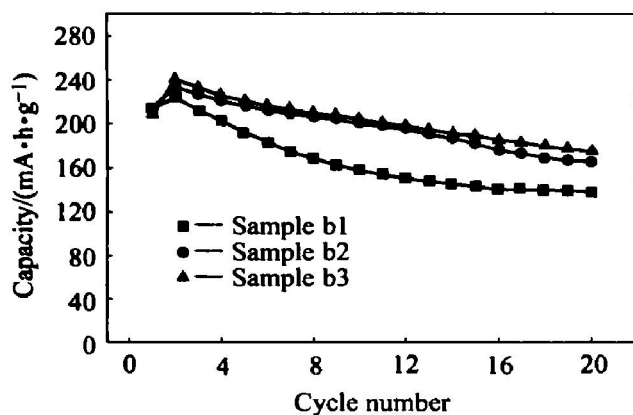


图 3 b3 试样电极的充放电曲线

Fig. 3 Charge/discharge curves of electrodes using sample b3

图 3(b) 所示是图 3(a) 的局部放大图, 随着循环次数的递增, 充电电压平台逐渐降低, 表明随着充放电次数的增加, 电极的极化逐渐降低。但电极的析氧电位则表现出相反的趋势, 即随着循环次数的增加, 电极的析氧电位逐渐降低。由于在循环充放电过程中, 放电截止时电极中仍有部分 NiOOH 存在, 而 NiOOH 的导电性比 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的好^[12], 因此在充电初期的极化降低。

图 4 所示是 3 种纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的循环曲线, 经过 20 个循环后, 电极的容量降低到对应最大值的 75% 以下, 表明纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的活性虽然较高, 但容量衰退较快。这与纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有较大的比表面有关, 一方面, 电极比表面大,

图 4 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的循环曲线Fig. 4 Cycle curves of electrodes with as-prepared nano-sized $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Charge capacity $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;discharge capacity $50 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;

cut-off potential 0.1 V)

表面活性质点多, 固相扩散距离短, 电极活化容易; 但同时电极表面能大, 导致纳米颗粒自发长大团聚, 活性位置变少, 造成容量的降低。

目前采用不同方法制备的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 大部分都具有较高的活性, 将其以一定的比例掺杂到普通 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极中, 能较大幅度地提高其电化学容量及其它性能, 但纳米样品本身的容量并不高, 而且放电平台比较低^[3, 6~9]。对用固相法合成纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 前人曾有过研究^[3], 本文中对该法的改进之处是在固相反应中采用过量氢氧化钠。从图 4 也可以看出, 当 NaOH 过量时, 电极的循环稳定性有很大的提高。采用化学计量的 NaOH 固相反应时, 反应物利用微量结晶水为其提供加速反应的场所, 虽然离子在固相内的扩散速度很慢, 晶核不能迅速生长, 形成晶粒粒度较小的粉体^[3], 但成核数量少且大小不均匀, 如果保持氢氧化钠过量, 草酸镍与氢氧化钠反应的机会增加, 形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶核数量多, 因此晶粒更加细小、均匀和完整。

3 结论

1) 采用固相法制备了纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 根据 Scherrer 公式由 (100)、(101) 及 (110) 3 个晶面计算得到 b3 样的尺寸分别为 11.1 nm、3.6 nm 和 12.1 nm。

2) 反应物物质的量的比对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构及其性能影响很大, NaOH 过量时, 得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶粒更加细小、均匀和完整, 活性更高, 循环也更稳定。

3) 采用固相法制备的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有较好的活化性能, 但容量衰退较快。

REFERENCES

- [1] 薛群基, 徐 康. 纳米化学[J]. 化学进展, 2000, 12(4): 431-444.
XUE Qun-ji, XU Kang. Nanochemistry[J]. Progress in Chemistry, 2000, 12(4): 431-444.
- [2] 翟庆洲, 裘式纶, 肖丰收, 等. 纳米材料研究进展 (I) — 纳米材料结构与化学性质[J]. 化学研究与应用, 1998, 10(4): 331-335.
ZHAI Qing-zhou, QIU Shi-lun, XIAO Feng-shou, et al. Advancement of the studies on nanomaterials (I) — the structure, chemical property and performance of nanomaterial[J]. Chemical Research and Application, 1998, 10

- (4): 331 - 335.
- [3] 刘长久, 叶乃清, 刁汉明. 纳米氧化镍氢氧化镍复合电极材料的制备及电化学性能[J]. 应用化学, 2001, 18(4): 335 - 336.
- LIU Chang-jiu, YE Nai-qing, DIAO Han-ming. Preparation and electrochemical behavior of electrode composed of nano β -Ni(OH)₂ and NiO[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(4): 335 - 336.
- [4] 邓祥义, 杨 柳. 碳酸铵共沉淀法制备纳米活性 NiO 的研究[J]. 湖北化工, 2001, 5: 21 - 22.
- DENG Xiang-yi, YANG Liu. Study on preparation of active nano-NiO by common precipitation with ammonia carbonate[J]. Hubei Chemical Industry, 2001, 5: 21 - 22.
- [5] Zhang Y S, Zhou Z, Yan J. Electrochemical behavior of Ni(OH)₂ ultrafine powder[J]. Journal of Power Sources, 1998, 75: 283 - 287.
- [6] 赵 力, 周德瑞, 张翠芬. 纳米氢氧化镍的研制及其电化学性能[J]. 化学通报, 2001, 8: 513 - 515.
- ZHAO Li, ZHOU De-rui, ZHANG Cui-fen. Preparation of nanoscale nickel hydroxide and its electrochemical properties[J]. Chemistry, 2001, 8: 513 - 515.
- [7] 夏 熙, 魏 莹. 纳米级 β -氢氧化镍的制备和放电性能[J]. 无机材料学报, 1998, 13(5): 674 - 678.
- XIA Xi, WEI Ying. Preparation and charge/discharge performance of nano β -Ni(OH)₂[J]. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13(5): 674 - 678.
- [8] 赵 力, 周德瑞, 张翠芬. 碱性电池用纳米氢氧化镍的研制[J]. 电池, 2000, 30(6): 244 - 245.
- ZHAO Li, ZHOU De-rui, ZHANG Cui-fen. Preparation of nanoscale nickel hydroxide for alkaline batteries[J]. Battery Bimonthly, 2000, 30(6): 244 - 245.
- [9] 张红兵, 浦 坦, 李道火. 纳米复合氢氧化镍电极研究[J]. 电源技术, 2001, 25(S): 146 - 147.
- ZHANG Hong-bing, PU Tan, LI Dao-huo. Research on nanocomposite nickel electrodes[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(S): 146 - 147.
- [10] David E R, Alvin J S, Peter R S, et al. Nickel hydroxide and other nanophase cathode materials for rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 65(1-2): 231 - 233.
- [11] 张秀英, 胡志国, 赵春霞. 离子交换树脂法制备氢氧化镍和氧化镍超细微粒[J]. 功能材料, 2000, 31(1): 109 - 110.
- ZHANG Xiuying, HU Zhiguo, ZHAO Chun-xia. Produced ultrafine particles of Ni(OH)₂ and NiO by the method of basic ion exchange resin[J]. Journal of Functional Materials, 2000, 31(1): 109 - 110.
- [12] 李国欣. 新型化学电源导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1992. 119.
- LI Guo-xing. Induction to Novel Chemical Power Sources[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1992. 119.

Preparation and electrochemical performances of nano-sized Ni(OH)₂

HUANG Xing-kang, ZHANG Wen-kui, MA Chun-an

(Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Nano-sized β -Ni(OH)₂ powder was prepared using solid state reaction method, and the particle sizes of (100), (101) and (110) planes were 11.1 nm, 3.6 nm and 12.1 nm respectively, depending on Scherrer equation. By using cyclic voltammograph and corresponding electrochemical measurements, the electrochemical performances of the electrodes using the nano-sized Ni(OH)₂ samples were studied. The results show that the electrochemical capacity of the electrode exhibits excellent activation properties. The first discharge capacity is 207.9 mA·h/g and the maximum capacity is 240.4 mA·h/g at the second cycle. However, the degradation of capacity is fast.

Key words: nano-sized; Ni(OH)₂; electrochemical performance

(编辑 杨 兵)