

文章编号: 1004-0609(2003)05-1125-05

干燥温度对纳米 β -氢氧化镍团聚程度和循环伏安性能的影响^①

赵 力, 张翠芬, 周德瑞

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用沉淀转化法制备出纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 研究了干燥温度对材料团聚程度和电化学循环伏安性能的影响。XRD 和 TEM 测试结果表明: 所制备的材料为纳米级 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 晶粒尺寸在 10~100 nm 之间。干燥温度对纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的团聚程度有较大影响, 并可以在一定程度上控制材料的密度。循环伏安测试表明: 适当团聚的纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 比微米级的具有更优越的电化学循环伏安性能, 其质子扩散系数也较大。

关键词: 纳米材料; 团聚; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 粉末微电极; 干燥温度

中图分类号: TM 912.21

文献标识码: A

纳米氢氧化镍是一种新型的电池材料^[1, 2], 与常规球形高密度氢氧化镍相比具有诸多优异性能, 如质子扩散系数大、电化学反应活性高等^[3-5]。但这种材料也存在一些缺陷, 最突出的问题是密度小。这使得其在提高氢氧化镍质量比容量的同时, 体积比容量却有所下降。因此如何在不影响材料电化学性能的同时提高密度显得尤为重要。美国 Nano Corp Inc 通过后处理步骤将制备的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行团聚来提高其密度^[6], 而国内目前尚无此方面的报道。影响纳米氢氧化镍密度的因素较多, 制备过程中的表面活性剂浓度、反应物的浓度、沉淀剂的滴加速度、反应体系的 pH 值和干燥温度等均对纳米氢氧化镍的团聚程度产生影响, 进而影响纳米氢氧化镍的密度和电化学循环伏安性能, 因此有必要对材料的团聚问题和其与电化学循环伏安性能之间的关系进行研究。为此, 采用沉淀转化法制备纳米氢氧化镍, 通过调整干燥温度控制材料的密度, 并着重研究干燥温度对纳米氢氧化镍团聚程度和循环伏安性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

在 65 °C 下, 将 0.1 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在搅拌条件下混合生成 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 10 min 后加入表面活性剂吐温 80, 搅拌 10 min 后滴加氢氧化钠溶液, 使 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。滴加结束后持续搅拌 5 h 使转化完全。离心分离后用蒸馏水和丙酮多次洗涤, 再将沉淀干燥, 研磨后得到粉末状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。采用的干燥温度分别为 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 和 150 °C。

1.2 材料的表征

XRD 测试采用日本理学 D/MAX-A 型 XRD 测试仪, 电压 35 kV, $\text{CuK}\alpha$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。TEM 测试采用日本电子 1200EX 扫描电镜, 电压 80 kV, Cu 靶。振实密度采用振实密度仪, 振动频率为 250 min^{-1} , 振幅 3 mm, 震动时间 12 min。

1.3 材料的循环伏安性能测试

循环伏安性能测试采用美国 CHI660 电化学综合测试仪, 研究电极为直径 80 μm 的粉末微电极^[7], 材料被填充到粉末微电极中。参比电极为 Hg/HgO , OH^- 电极。辅助电极为铂电极。电解液为 7 mol/L KOH + 15 g/L LiOH 溶液, 扫描范围 0~0.70 V。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20271015); 广东省新型电池重大专项基金资助项目(A110201)

收稿日期: 2002-10-30; 修订日期: 2003-03-18

作者简介: 赵 力(1970-), 男, 讲师。

通讯联系人: 赵 力, 讲师; 哈尔滨工业大学 411 信箱, 150001; 电话: 0451-86413721, 86221048; E-mail: dhx907@hit.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 干燥温度对材料团聚程度的影响

图 1 所示为材料的振实密度与干燥温度之间的关系曲线; 图 2 和图 3 所示分别为不同干燥温度下制备的样品的 TEM 照片和 XRD 图谱。

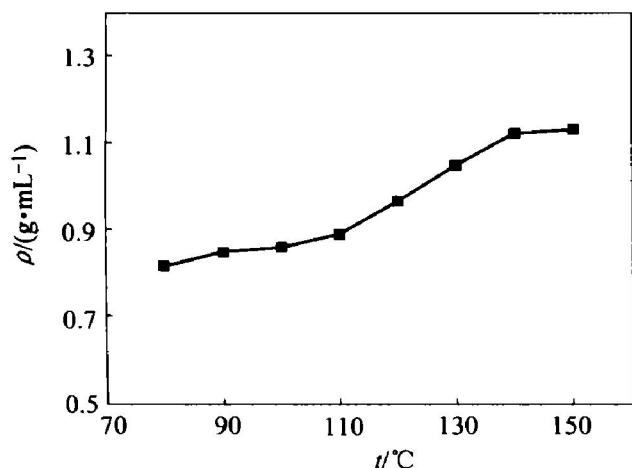


图 1 材料的振实密度与干燥温度之间的关系

Fig. 1 Effect of drying temperature on density of samples

从图 1 可以看出, 干燥温度对纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的密度有较大影响。随着干燥温度的升高, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的密度增大, 150 °C 时纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的密度达到 1.13 g/mL, 比 80 °C 时的密度提高 0.29 g/mL。这说明通过提高干燥温度确实可提高材料的密度。从图 2 可看出, 干燥温度的提高促进了纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的团聚, 使颗粒尺寸有所增大, 有利于材料振实密度的提高。图 3 的 XRD 测试结果表明: 不同材料均在 19° , 33° , 38° , 52° , 59° , 62° 附近出现特征峰, 这表明试样均为 β 型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 且 (001)、(101)、(102)、(111) 等峰宽化为馒头峰, 因此可判定材料晶粒细化。通过 Scherrer 公式计

算得到样品的晶粒尺寸在 10~100 nm 之间。XRD 测试结果表明, 干燥温度对材料的晶型基本没有影响。表 1 所列为制备的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶格参数。从表 1 可以看出, 干燥温度对 a 值没有影响, 且纳米材料的 a 值与微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 a 值 (0.312 58 nm) 基本相等; 但随着干燥温度的升高, 材料的 c 值逐渐增大, 在 120 °C 时达到最大值, 然后明显下降。

干燥温度的升高, 使颗粒的表面能升高, 颗粒表面原子处于较活泼的状态, 易于相互作用, 使相邻颗粒结合成较大的颗粒, 所以有利于颗粒之间团聚的发生, 从而使材料的密度有所提高。但是过高的干燥温度将导致材料的晶格参数发生变化, 当干燥温度为 150 °C 时, c 轴间距明显缩小, 这可能与高温时材料中的水分损失加快有关。

2.2 干燥温度对材料循环伏安性能的影响

图 4 所示为不同干燥温度下制得材料的循环伏安曲线。材料的氧化峰电位 φ_a 与还原峰电位 φ_c 及其差值 $\Delta\varphi_{a,c}$ 列于表 2 中。从曲线可以看出, 干燥温度影响材料的氧化峰电位 φ_a 与还原峰电位 φ_c 及其差值 $\Delta\varphi_{a,c}$ 。 $\Delta\varphi_{a,c}$ 越小, 氧化还原反应的可逆性就越好。干燥温度为 120 °C 时, $\Delta\varphi_{a,c}$ 达到最小值。所有纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $\Delta\varphi_{a,c}$ 均小于微米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $\Delta\varphi_{a,c}$ (0.20 V), 所以纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化还原反应的可逆性优于微米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的。但纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$

表 1 干燥温度对纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格参数的影响

Table 1 Effect of drying temperature on lattice parameters of samples

$t / ^\circ\text{C}$	a / nm	c / nm
80	0.312 42	0.465 63
100	0.312 42	0.469 69
120	0.312 42	0.472 10
150	0.312 42	0.454 59

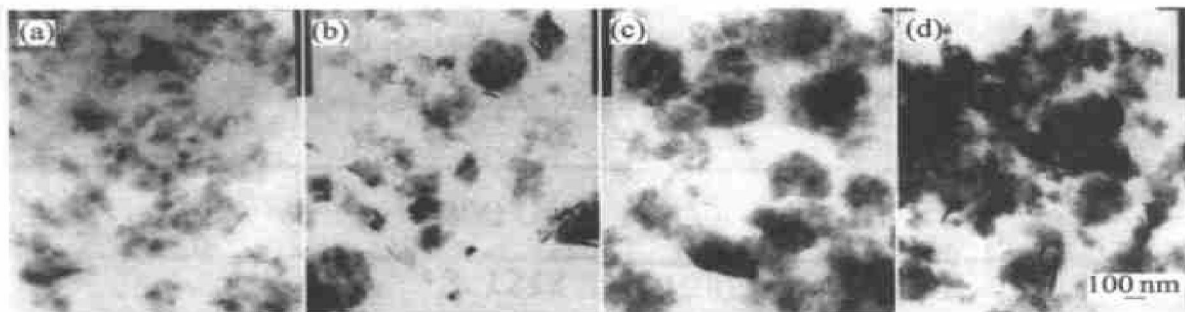


图 2 不同干燥温度试样的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of samples at different drying temperatures

(a) —80 °C; (b) —100 °C; (c) —120 °C; (d) —150 °C

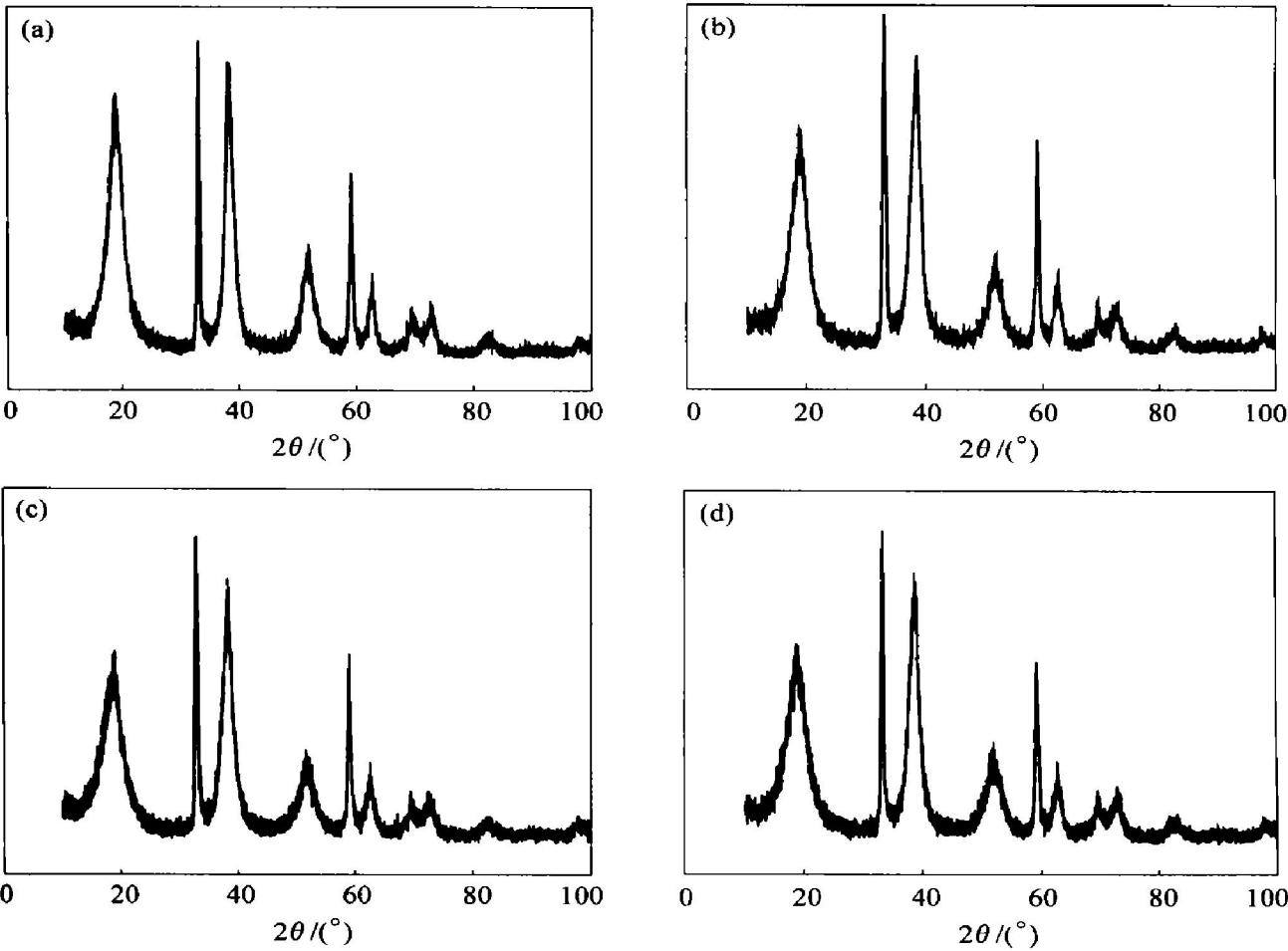


图 3 不同干燥温度样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples at different drying temperatures
(a) $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 2 干燥温度对纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ φ_a ,
 φ_c 和 $\Delta\varphi_{a,c}$ 的影响

Table 2 Effect of drying temperature on
 φ_a , φ_c and $\Delta\varphi_{a,c}$ of samples

$t/\text{ }^{\circ}\text{C}$	φ_a/V	φ_c/V	$\varphi_{a,c}/\text{V}$
80	0.49	0.32	0.17
90	0.48	0.32	0.16
100	0.47	0.32	0.16
110	0.46	0.32	0.14
120	0.44	0.33	0.11
130	0.49	0.33	0.16
140	0.50	0.33	0.17
150	0.50	0.32	0.18

的 $\Delta\varphi_{a,c}$ 均大于 59 mV 。说明材料在氧化还原过程中处于不可逆状态,但纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化峰电位较微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化峰电位低,而其还原峰电位较微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的还原峰电位高。这说明在电化学氧化还原过程中纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的极化较微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的小。

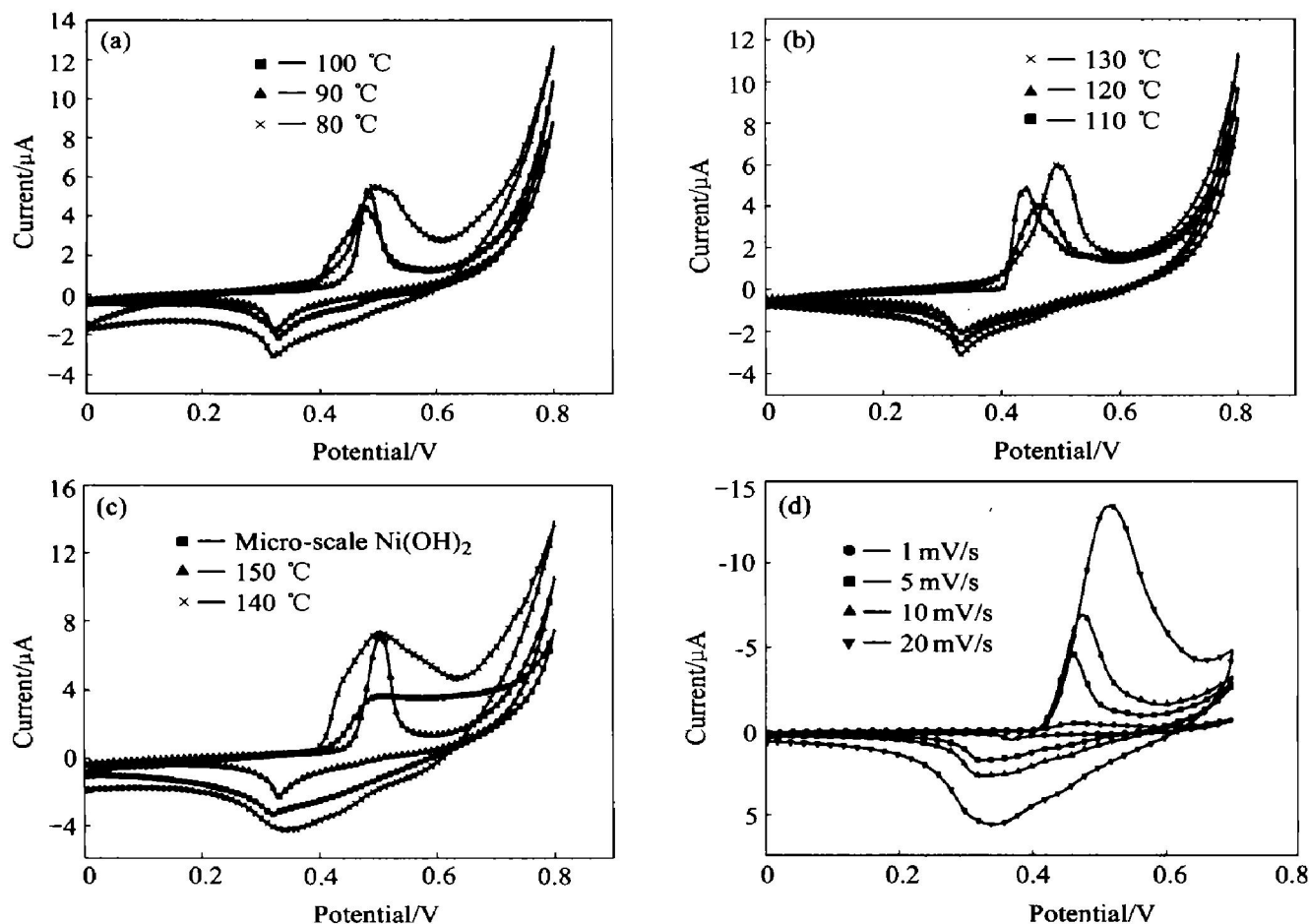
2.3 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数

根据下面的公式估算 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数^[8]:

$$I_P=2.69\times10^5\times n^{3/2}\times A\times(D\cdot v)^{1/2}\times c_0$$

式中 I_P 为电流峰值, A ; n 为电子转移数; A 为电极面积, cm^2 ; D 为质子扩散系数, cm^2/s ; v 为扫描速率, V/s ; c_0 为反应物浓度, mol/cm^3 。

采用电位阶跃电流—时间曲线计算出粉末微电极的电容值,与标准微分电容值 $C_N=20\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 比较,从而计算出粉末微电极的真实表面积。改变循环伏安曲线测试的扫描速率,作出 $I_P-v^{1/2}$ 曲线,根据曲线的斜率由上述公式可以计算出各种材料的固相质子扩散系数 D ,列于表 3。从表 3 可以很明显地看出,纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数比微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数($0.4\times10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$)大,且不同干燥温度下制备的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的质子扩散系数不同, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的材料的质子扩散系数最大, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的材料的质子扩散系数最小。

图 4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的循环伏安曲线Fig. 4 Cyclic voltammograms of $\text{Ni}(\text{OH})_2$

(a), (b), (c) —Samples at different drying temperatures;
(d) —Cyclic voltammograms at different scan rates

表 3 干燥温度对纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 质子扩散系数的影响

Table 3 Effect of drying temperature on proton diffusion coefficient of samples

$t/^\circ\text{C}$	80	90	100	110	120	130	140	150
$D/$ ($10^{-10}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	22.1	25.2	28.6	30.0	32.5	31.2	25.8	17.3

纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 经过 3~4 次循环后即可完全活化, 而微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 则需 5~6 次循环, 这表明纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 易于活化。

对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 这种电极材料, 其充放电过程中的速度控制步骤为固相质子扩散^[9~11], 因此质子扩散系数的大小直接影响到材料的电化学性能。质子扩散系数增大, 则在氧化还原过程中质子在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 固相中的扩散速度加快, 减小了浓差极化, 使材料的电化学性能得以提高。纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有较大的质子扩散系数, 有利于提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在氧化还原过程中的利用率, 提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的

充放电性能。质子扩散系数的大小与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中 c 轴间距直接相关。较大的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层间距 (即 c 值较大) 使质子在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层间扩散时阻力变小, 扩散速度加快。干燥温度为 120 $^\circ\text{C}$ 时制得材料的 c 轴间距最大, 所以其质子扩散系数也具有最大值。同时, 该干燥温度下材料的密度也较大。因此控制适当的干燥温度, 可制备出密度较大、电化学活性较高的纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

3 结论

1) 通过沉淀转化法可制备出纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 其晶型为 β 型, 晶粒尺寸在 10~100 nm 之间。

2) 干燥温度对纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的团聚程度有很大影响。

3) 120 $^\circ\text{C}$ 下制备的纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与其他纳米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和微米级 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相比, 表现出优越的电化学循环伏安性能。

REFERENCES

- [1] 周根陶, 刘双怀, 郑永飞. 一种制备超微粉的新方法——沉淀转化法[J]. 科学通报, 1996, 41(4): 321 - 322.
ZHOU Gen-tao, LIU Shuang-huai, ZHENG Yong-fei. A new method of preparing ultrafine powder——precipitate transform method [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(4): 321 - 322.
- [2] 储 炜, 吴 晖, 尤金跨, 等. 纳米科学技术在化学电源领域的新进展[J]. 电源技术, 1998, 22(6): 256 - 260.
CHU Wei, WU Sheng-hui, YOU Jin-kua, et al. Recent progress of nanoscale science and technology in chemical power sources [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1998, 22(6): 256 - 260.
- [3] Singh D B. Controlled crystallite size electrode[P]. WO 173897, 1999 - 04 - 08.
- [4] Zhang Y S, Zhou Z, Yan J. Electrochemical behavior of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ultrafine powder[J]. Journal of Power Sources, 1998, 75: 283 - 287.
- [5] 周 震, 阎 杰, 张允什. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉的制备及其电化学性能[J]. 应用化学, 1998, 15(2): 40 - 43.
- ZHOU Zhen, YAN Jie, ZHANG Yun-shi. Preparation of ultrafine $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and its electrochemical behavior[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1998, 15(2): 40 - 43.
- [6] 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: 231 - 233.
- [7] Cha C S, Li C M, Yang H X, et al. Powder microelectrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, 368: 47 - 54.
- [8] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 230 - 232.
TIAN Zhao-wu. Electrochemical Investigation Methods [M]. Beijing: Science Press, 1984. 230 - 232.
- [9] Sathya M, Christopher C S, John W W, et al. Proton diffusion in nickel hydroxide[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(1): 29 - 34.
- [10] Kathryn P T, John N. Mass transfer and kinetic phenomena at the nickel hydroxide electrode[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(11): 3860 - 3873.
- [11] Kathryn P T, John N. Proton intercalation hysteresis in charging and discharging nickel hydroxide electrodes [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(8): 2769 - 2779.

Effect of drying temperature on agglomeration and electrochemical cyclic voltammetry of nano-scale β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$

ZHAO Li, ZHANG Cui-fen, ZHOU De-rui

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Nanoscale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was prepared by precipitate transformation method. The effects of drying temperature on the agglomeration and electrochemical cyclic voltammetry of nanoscale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ were investigated. The measurement results of XRD and TEM indicate that the nanoscale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prepared is β -phase and the grain size is in the rang of 10~ 100 nm. Drying temperature has a great influence on the agglomeration degree of nanoscale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and thus can also control the density of nanoscale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ within a certain extent. Cyclic voltammetry(CV) experiments show that the nanoscale $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with suitable agglomeration degree has better electrochemical CV parameters and proton diffusion coefficient than micron-scale $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Key words: nanomaterial; agglomeration; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; powder microelectrode; drying temperature

(编辑 陈爱华)