

β -NiOOH 的臭氧氧化法合成、表征及电化学性能

姬忠涛¹, 张正富², 周效锋¹

(1. 曲靖师范学院 物理与电子工程学院, 曲靖 655011; 2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 利用臭氧在常温下氧化球形 β -Ni(OH)₂, 制得 β -NiOOH。通过 X 射线衍射、光电子能谱分析、扫描电镜等对样品结构进行表征。采用循环伏安及恒流放电实验研究所制 β -NiOOH 样品的电化学性能。结果表明: 样品主要成分是平均粒径为 13 μm 的球形 β -NiOOH 颗粒, 不含 γ -NiOOH。在样品以 0.5C 的放电倍率放电至 0.5 V 时, 其放电比容量为 200.4 mA·h/g, 并具有较平坦的放电曲线。采用本方法所制样品的电极可逆性优于采用其他方法制备的 β -NiOOH 的可逆性, 且未额外引入杂质元素, 是一种制备纯净 NiOOH 的方法。

关键词: β -NiOOH; 合成; 放电容量; 碱性电池; 臭氧氧化法

中图分类号: O646.54

文献标志码: A

Synthesis, characterization and electrochemical properties of β -NiOOH by ozonation process

Ji Zhong-tao¹, ZHANG Zheng-fu², ZHOU Xiao-feng¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655011, China;

2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: β -NiOOH was synthesized by using ozone to oxidize spherical β -Ni(OH)₂ at room temperature. The X-ray power diffraction (XRD), X-ray photo electronic spectrum (XPS) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the structure of the sample. The electrochemical performance of the β -NiOOH samples was studied by cyclic voltammetry and constant-current discharge test. The results show that the sample is spherical β -NiOOH with diameter of 13 μm and does not contain γ -NiOOH. The largest discharge capacity of β -NiOOH samples is 200.4 mA·h/g when the samples are discharged to 0.5 V at a rate of 0.5C, and have a flatter discharge curves. Moreover, the β -NiOOH sample synthesized with this method has a better reversibility than those synthesized by other methods and contains no extra impurities. So, it is a better way of preparing pure NiOOH.

Key words: β -NiOOH; synthesis; discharge capacity; alkaline battery; ozonation process

近年来, 随着各类数码产品及小型家用电器的普及, 对电池的大电流放电性能提出了越来越高的要求, 使高性能电极材料的研究成为无机功能材料研究的热点^[1]。而 β -Ni(OH)₂ 作为一种高性能电池正极材料, 具有较高的质量比容量和平稳的放电平台, 因而被广泛

地应用于 Cd-Ni、MH-Ni、Zn-Ni 等镍基电池中^[2]。但在上述镍基电池中, 氢氧化镍为还原态, 不能直接放电, 要先充电成为其氧化态 NiOOH 后才能放电。因此, 可以考虑使用氧化方法直接合成 NiOOH, 然后在一次电池中应用 NiOOH 作为正极活性物质, 且

基金项目: 云南省高等学校教学、科研带头人培养计划资助项目(2004 年度); 云南省高校先进功能材料与低维材料重点实验室建设项目; 曲靖师范学院校级资助项目(2008QN041)

收稿日期: 2011-03-05; **修订日期:** 2011-11-28

通信作者: 张正富, 教授, 博士; 电话: 0871-5109952; E-mail: zhang_zhengf@yahoo.com.cn

NiOOH 还可与还原态负极活性物质相匹配组成二次电池。因而, 合成一种优异性能的 NiOOH 作为正极活性物质具有良好的应用前景。许多科研工作者在液相或固相环境下以 $\text{NaClO}^{[3]}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8^{[4]}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{[5]}$ 等为氧化剂制备 NiOOH。PAN 等^[6]以 Cl_2 为反应物制备了 NiOOH; SHANGGUAN 等^[7]通过电解球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 制得 NiOOH; 廖代伟等^[8]通过在碱性环境中电解镍盐制得 NiOOH。虽然这些方法所得样品的放电比容量较高, 但均向样品中额外引入了杂质元素, 且多数制备工艺复杂。另外, NiOOH 分为 β -NiOOH 和 γ -NiOOH 两种晶型, 其中 β -NiOOH 相对于 γ -NiOOH 来说, 其充放电过程中电极体积不会大幅度地变化, 因此更为稳定可靠。而对于液相法、电解法等需要有水溶液存在的 NiOOH 制备方法来说, 其很难制备出完全不含 γ -NiOOH 的 β -NiOOH 样品, 这是因为只要有水存在就无法避免 K^+ 和 Na^+ 等碱金属离子的存在, 因此, 所制备样品中含有少量 γ -NiOOH。而臭氧氧化法由臭氧与固相氢氧化镍直接反应, 因此, 可以制备出纯度较高的 β -NiOOH^[9], 且其制备工艺较为简单, 反应剩余的臭氧可自然转化或人为廉价地快速转化为氧气, 对环境无污染, 因此, 臭氧氧化法是一种无有害排放、短流程、清洁生产 NiOOH 的方法。

1 实验

除样品的制备和恒流放电测试之外, 以下实验所用 NiOOH 均为 β -Ni(OH)₂ 经臭氧氧化 14 h 后所得样品。

1.1 样品制备

本研究所用球形 β -Ni(OH)₂ 产自江苏宜兴新兴铝业有限公司, 将该球形 β -Ni(OH)₂ 粉末置于自制的玻璃容器中, 通入臭氧(流速为 1 L/min, 下同), 并不断搅拌(搅拌的方法是将恒温磁力搅拌器的搅拌子放入自制的玻璃容器中, 再将该玻璃容器放在恒温磁力搅拌器上搅拌), 以使 β -Ni(OH)₂ 与臭氧充分接触。在 20~30 °C 反应一段时间后, 将玻璃容器中的物质倒出即为所得样品。NiOOH 的生成过程可由以下方程式表示:



1.2 相结构分析

将所制备的样品用玛瑙碾钵碾细, 进行 X 射线衍射分析, 以确定其相组成。实验在日本理学 D/Max

2200 型 X 射线衍射仪上进行。

1.3 表面层结构分析

将所制备的样品用玛瑙碾钵碾细, 进行 X 射线光电谱分析, 以确定其表面层结构组成。实验在美国 PHI 公司生产的 PHI5500 型 X 射线光电子能谱仪上进行。

1.4 扫描电镜形貌分析

对所制备 NiOOH 粉体进行扫描电镜观察, 获得粉体的形貌。实验在 Philips 公司生产的 Quanta200 型扫描电子显微镜上进行。

1.5 NiOOH 电极的恒流放电容量测试

电极的制作是将待测样品和石墨粉置于一小容器中, 于磁力搅拌器上搅拌 12 h 后倒出, 与 CMC 黏结剂搅拌成糊状, 并用刮片刮入泡沫镍基底(1 cm×1 cm)中, 在 60 °C 下烘干 12 h, 再用冷压机压片, 其方法是在 16 MPa 下保压 3 min, 然后浸入电解液, 静置 12 h, 让电解液充分浸润电极内部, 再进行测试^[10]。测试采用二电极体系, 对电极为大面积的锌片, 电解液为 7 mol/L 的 KOH 溶液。恒流放电试验采用武汉力兴测试设备有限公司生产的 PCBT-100-4B 电池程控测试仪, 并以 0.5C 和 C/30 的放电制度进行放电试验, 放电截止电位为 0.5 V。相同的样品每次制作 6 个电极, 相同放电制度下每 3 个所测放电比容量的平均值即为最终所测 NiOOH 的放电比容量。

1.6 样品的循环伏安测试

循环伏安测试采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660A 型电化学工作站, 采用三电极体系, 测试所用的 NiOOH 电极为粉末微电极, Zn 片为对电极, 甘汞电极为参比电极, 在 7 mol/L KOH 电解液中浸泡 12 h 后进行循环伏安测试。扫描范围为 0 V→0.6 V→0 V, 扫描速率为 1 mV/s。

2 结果和讨论

2.1 样品的 XRD 谱

样品的 XRD 谱如图 1 所示。在 $2\theta=38.3^\circ$ 及 62.7° 时出现衍射峰, 分别对应于 β -NiOOH 的(100)和(110)衍射面, 根据 JCPDS 卡(6-0141)可判断所得样品含有 β -NiOOH。在 2θ 为 18.8° 、 33.0° 和 59.1° 时也出现衍射峰, 分别对应于 β -Ni(OH)₂ 的(001)、(100)和(110)衍射面, 根据 JCPDS 卡(6-0141)可判断所得样品含有

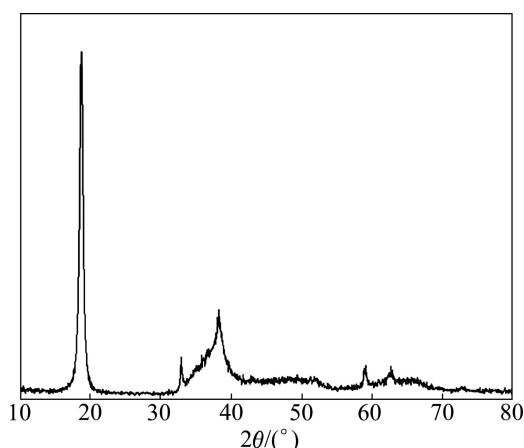


图1 NiOOH样品的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of NiOOH sample

β -Ni(OH)₂。

从以上的结果可知, 所制备样品并未氧化完全, 还含有部分 β -Ni(OH)₂, 但不含 γ -NiOOH。

2.2 样品的X射线光电子能谱(XPS)

样品的X射线光电子能谱如图2所示。由图2可知: 在结合能为857.23与855.71 eV处各有一个特征峰, 分别对应于Ni₂O₃与Ni(OH)₂的结合能, 在874.87与873.58 eV处的两个特征峰分别对应于Ni₂O₃与Ni(OH)₂的伴峰, 根据其特征峰面积占所有特征峰面积和的比例可计算出Ni₂O₃与Ni(OH)₂各自的比例, 从而计算出 β -NiOOH样品的氧化度。根据表1中所列样品的X射线光电子能谱分析数据, 计算过程如下。

Ni₂O₃与Ni(OH)₂的摩尔比为

$$n(\text{Ni}_2\text{O}_3):n(\text{Ni}(\text{OH})_2)=(49.64+13.50):(26.20+10.66)=1.71:1;$$

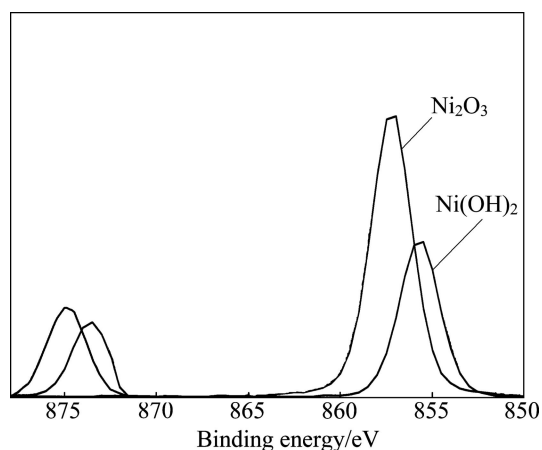


图2 NiOOH样品的X射线光电子能谱(Ni 2p)

Fig. 2 XPS curves of NiOOH sample (Ni 2p)

表1 NiOOH样品的X射线光电子能谱分析结果

Table 1 XPS results of NiOOH sample

Compound	Peak serial number	Binding energy/eV	Area proportion/%
Ni ₂ O ₃	1	857.23	49.64
	Satellite 1	874.87	13.50
Ni(OH) ₂	1	855.71	26.20
	Satellite 1	873.58	10.66

$$n(\text{Ni}^{3+}):n(\text{Ni}^{2+})=2 \times 1.71:1=3.42:1;$$

$$x(\text{Ni}^{3+})=3.42/(1+3.42) \times 100\%=77.4\%。$$

由于X射线光电子能谱定量分析所得数据只是非常接近真实数据, 但并不完全等于真实数据, 因此, 所制样品的氧化度为77.4%左右。

由图2亦可判断样品表层只含 β -NiOOH, 因为在图2中只在Ni₂O₃与Ni(OH)₂的特征峰结合能处存在峰, 在NiO₂的特征峰结合能处未出现峰, 而 γ -NiOOH中含有+4价的镍, 因此, 样品中不含 γ -NiOOH。

2.3 样品的SEM像

图3所示为同一样品的SEM像。从图3(a)数据可计算出颗粒的平均粒径为13 μm , 且大部分颗粒呈类球形。从图3(b)及(c)可看到, 样品颗粒表面粗糙, 且实验中产生了一些碎屑, 另有颗粒破裂。这是在样品的制备过程中颗粒与搅拌子、颗粒与容器壁以及颗粒之间发生碰撞及摩擦所致, 并会影响其填充密度。此外, 许多碎屑粘附在其他大颗粒上, 这是因为碎屑粒径很小, 比表面积很大, 系统的表面能很高, 处于热力学不稳定状态, 只能靠表面自动变小, 即颗粒团聚变大来降低表面能。这种现象还可由静电吸附产生, 即在样品的制备过程中, 颗粒离子键由于碰撞及摩擦发生断裂, 导致粒子带正电荷或负电荷, 从而发生静电吸附。

与其他方法制备的NiOOH样品比较, 臭氧氧化法所制备样品的形貌优于固相法^[4]所制备样品的形貌, 与液相法^[6]和电解法^[11]所制备NiOOH样品的形貌相似。

2.4 样品的恒流放电分析

图4所示为在放电倍率为0.5C和C/30下不同臭氧氧化时间所制备样品的恒流放电曲线。由图4可以看出: 所制样品在不同放电电流下的放电曲线较为平坦, 但在后期出现第二平台, 其原因较为复杂。NiOOH电极的放电过程涉及到电子从集流体和H⁺从电解液

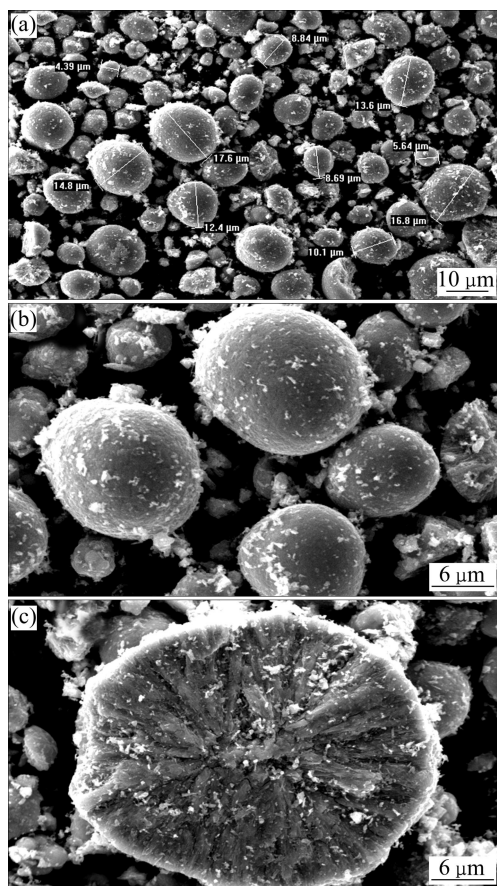


图 3 NiOOH 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of NiOOH samples: (a) For measuring average diameter; (b) For observing surface status; (c) For observing rupture status

向活性物质传递; 另外, 活性物质可从 n 型半导体的 NiOOH 转变为 p 型半导体的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [12]。因此, 有如下 5 种不同的界面行为可影响这一过程 [13]: 1) 集流体与 n 型半导体 NiOOH 之间的 Schottky 结, 正向极化; 2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 之间的 p - n 结, 正向极化; 3) NiOOH/电解质界面; 4) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /电解质界面; 5) 集流体与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间的 Schottky 结, 正向极化。刚开始放电时, 只有 1) 和 3) 存在, 前者使得电极电阻有一定程度的增加。随着放电的进行, 还原组分在集流体表面积累, 此时 5) 出现, 较差的导电性限制了电流导向氧化态相 [14]。因为是恒流放电, 电极电位必然转向更负的值, 此时还原态的空穴导电性增加, 第二放电平台出现。第二放电平台会对实际有效容量造成损失 [15], 可通过掺杂 Co 或其化合物 [16-17] 以及碳纳米管 [18] 等方法解决。

本研究所制备的 NiOOH 样品与其他方法 [3-8, 11, 19] 制备的样品相比, 放电曲线形状相差不大。

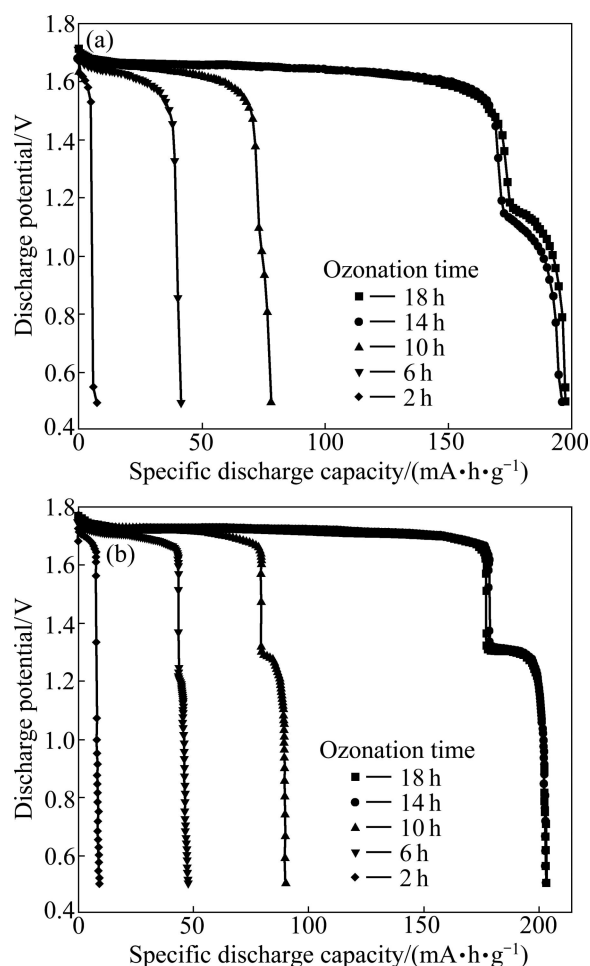


图 4 倍率为 0.5C 和 C/30 时样品的放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of samples at rates of 0.5C (a) and C/30 (b)

2.5 臭氧氧化法制备的 NiOOH 样品的放电比容量

图 5 所示为在倍率为 0.5C 和 C/30 时 NiOOH 样品的放电比容量随臭氧氧化时间的变化关系。当所制备的 5 份样品以 0.5C 及 C/30 的放电倍率放电至 0.5 V 时, 其放电比容量最大分别为 200.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 203.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

由图 5 可以看出, 放电比容量随臭氧氧化时间的延长基本呈递增趋势。氧化 18 h 比 14 h 所制样品放电比容量略有降低, 可能是因为 NiOOH 制备容器有漏气现象。从 2 h 增加到 10 h 时, 放电比容量的增长与时间基本成正比, 而从 10 h 增加到 14 h 时, 放电比容量的增长幅度较大, 这是因为在 2~10 h 反应期间, 生成的水分未顺利排出反应容器, 从而对臭氧起到加湿作用, 而湿臭氧的氧化性比干臭氧的氧化性强得多, 因此, 氧化效率得到了很大提高。

本研究所制得 β -NiOOH 样品的放电比容量与其他方法制得样品的放电比容量(其范围为 144~285

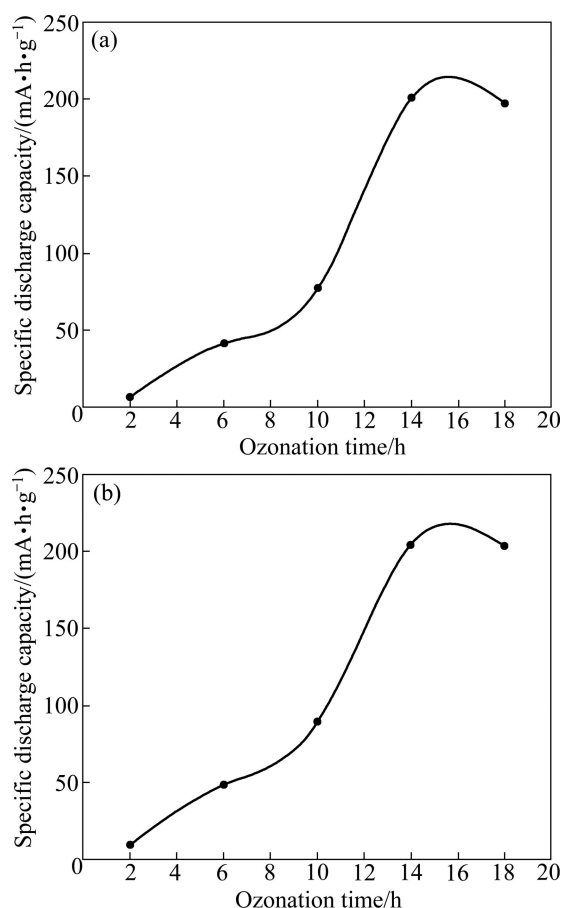


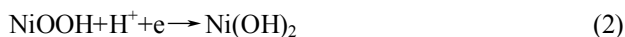
图5 倍率为0.5C和C/30时样品放电比容量与臭氧氧化时间的关系

Fig. 5 Relationship between specific discharge capacity and ozonation time of samples at rates of 0.5C (a) and C/30 (b)

mA·h/g)^[4-7, 11, 19]相比处于中等水平, 还有一定的提升空间, 此问题有望通过对进入反应容器的臭氧气加湿得以解决。

2.6 粉末微电极的循环伏安测试

图6所示为样品的循环伏安曲线。由图6可见, 利用粉末微电极得到了清晰的氧化峰和还原峰, 样品在0.275 V和0.432 V处均有一对较强的氧化还原峰, 对应于NiOOH与Ni(OH)₂间的相互转化。其中0.275 V处的峰为还原峰, 对应于反应:



0.432 V处的峰为氧化峰, 对应于反应:



0.6 V附近电流变大是因为曲线在向发生析氧反应的峰值变化^[20]:

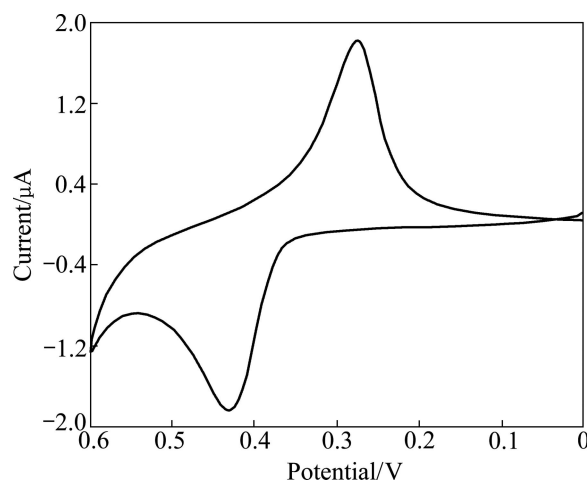


图6 粉末微电极上NiOOH的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram curves of NiOOH sample

从图6可以看出: 阳极峰和阴极峰均为单独的峰, 表明电极反应仅发生在 β -Ni(OH)₂和 β -NiOOH之间, 制备NiOOH的过程中未产生 γ -NiOOH, 这与X射线衍射分析结果一致。

经计算可得样品氧化峰和还原峰的电位差为0.157 V, 大于0.059 V, 说明 β -NiOOH与 β -Ni(OH)₂之间的氧化还原反应是一个准可逆过程, 且该电位差小于采用其他方法所制备的 β -NiOOH样品的氧化峰与还原峰的电位差(其范围为0.19~0.418 V)^[3-8, 11, 19], 这说明臭氧氧化法所制备样品的电极可逆性优于其他方法的。

3 结论

1) 以 β -Ni(OH)₂为前驱物, 采用臭氧氧化法制备了 β -NiOOH样品。所制样品在0.5C倍率下的最大放电比容量为200.4 mA·h/g, 且具有较平坦的放电曲线。

2) 相对于液相法、固相法、电解法等方法制备的 β -NiOOH, 采用臭氧氧化法所制样品形貌与液相法和电解法的相差不大, 均优于固相法的; 其电极可逆性优于其他方法制得的 β -NiOOH样品的; 放电曲线与其他方法的相差不大, 但放电比容量目前处于中等水平, 还有一定的提升空间, 此问题有望通过对进入反应容器的臭氧气加湿得以解决; 此制备工艺比其他方法简单, 且实验中未引入杂质元素, 是一种制备纯净NiOOH相的可行方法。

3) 在制备过程中少部分颗粒破裂成为碎屑, 可能影响样品的填充密度。

REFERENCES

- [1] 潘军青, 万平玉, 孙艳芝, 王子镐, 刘小光. 低钴羟基氧化镍的合成、结构表征和电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1384–1389.
PAN Jun-qing, WAN Ping-yu, SUN Yan-zhi, WANG Zi-hao, LIU Xiao-guang. Synthesis, characterization and electrochemical performance of low cobalt content NiOOH [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1384–1389.
- [2] KIANI M A, MOUSAVI M F, GHASEMI S. Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nano-particles of β -Ni(OH)₂ as nickel battery cathode material [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(17): 5794–5800.
- [3] LIU Li-pu, ZHOU Zheng-tao, PENG Cheng-hong. Sonochemical intercalation synthesis of nano γ -nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties [J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 434–441.
- [4] 夏 熙, 龚玉良. 纳米 β -NiOOH 的固相合成及其性能[J]. 电池, 2002, 32(1): 6–9.
XIA Xi, GONG Yu-liang. Synthesis and performances of nanophase β -NiOOH by solid state reaction [J]. Battery Bimonthly, 2002, 32(1): 6–9.
- [5] 王 新, 陈 忠, 廖代伟. 镁掺杂羟基氧化镍的制备、结构和电化学性能[J]. 电源技术, 2009, 33(1): 33–36.
WANG Xin, CHEN Zhong, LIAO Dai-wei. Synthesis, structure and electrochemical performance of Mg-doping nickel oxyhydroxide [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(1): 33–36.
- [6] PAN Jun-qing, SUN Yan-zhi, WAN Ping-yu, WANG Zi-hao, LIU Xiao-guang. Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(8): 857–862.
- [7] SHANGGUAN En-bo, CHANG Zhao-rong, TANG Hong-wei, YUAN Xiao-zi, WANG Hai-jiang. Preparation of nickel oxyhydroxide by a new electrolysis method using spherical β -Ni(OH)₂ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3214–3220.
- [8] 廖代伟, 符显珠, 李 俊, 卢成慧, 林敬东. 一种高能碱性一次电池正极材料的电解制备方法: 中国, 200410044265.8[P]. 2005–02–16.
LIAO Dai-wei, FU Xian-zhu, LI Jun, LU Cheng-hui, LIN Jing-dong. A electrolytic preparation method of cathode material for alkali high-energy primary battery: CN, 200410044265.8[P]. 2005–02–16.
- [9] BARDÉ F, PALACÍN M R, BEAUDOIN B, TARASCON J M. Ozonation: A unique route to prepare nickel oxyhydroxides. Synthesis optimization and reaction mechanism study [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(3): 470–476.
- [10] 姬忠涛, 张正富. 羟基氧化镍电极制作工艺的研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(5): 477–479.
JI Zhong-tao, ZHANG Zheng-fu. Study on preparing technology for NiOOH electrode [J]. Journal of Yunnan University: Science Edition, 2007, 29(5): 477–479.
- [11] SUN Yan-zhi, PAN Jun-qing, WAN Ping-yu, XU Chun-chun, LIU Xiao-guang. Electrolytic preparation, structure characterization and electrochemical performance of NiOOH [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(2): 262–267.
- [12] YAN De-yi, WANG Jian-guo. Preparation of an improved positive electrode and its application in Ni/MH batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293/295: 775–779.
- [13] 李景虹. 先进电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 107.
LI Jing-hong. Advanced battery materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 107.
- [14] DEABATE S, HENN F. Structural modifications and electrochemical behaviour of the β (II)-Ni(OH)₂/ β (III)-NiOOH redox couple upon galvanostatic charging/discharging cycling [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(14): 2823–2835.
- [15] AHLBERG E, PALMQVIST U, SIMIC N, SJÖVALL R. Capacity loss in Ni-Cd pocket plate batteries: The origin of the second voltage plateau [J]. Journal of Power Sources, 2000, 85(2): 245–253.
- [16] WU J B, TU J P, WANG X L, ZHANG W K. Synthesis of nanoscale CoO particles and their effect on the positive electrodes of nickel-metal hydride batteries [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(5): 606–610.
- [17] DEABATE S, FOURGEOT F, HENN F. Electrochemical behaviour of the β (II)-Ni(OH)₂/ β (III)-NiOOH redox couple upon potentiodynamic cycling conditions [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(25): 5430–5437.
- [18] LÜ J, TU J P, ZHANG W K, WU J B, WU H M, ZHANG B. Effects of carbon nanotubes on the high-rate discharge properties of nickel/metal hydride batteries [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1/2): 282–287.
- [19] 吴芳芳, 王建明, 陈 惠, 张鉴清. 不同相结构 NiOOH 的制备及其物理化学性能[J]. 电源技术, 2004, 28(11): 700–703.
WU Fang-fang, WANG Jian-ming, CHEN Hui, ZHANG Jian-qing. Synthesis and physicochemical properties of NiOOH with different phase structures [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(11): 700–703.
- [20] AYE B A, NOTTEN P H L. The oxygen evolution kinetics in sealed rechargeable NiMH batteries [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(19): 5836–5847.

(编辑 陈卫萍)