

文章编号:1006-3471(2001)03-0310-06

不同镍盐合成的球形 -Ni(OH)_2 的 充放电特性与结构变化规律

杨书廷*, 尹艳红, 陈红军, 贾俊华, 张明春, 丁立

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453002)

摘要: 采用均匀络合共沉淀法,以不同的镍盐分别合成出了球形 -Ni(OH)_2 ,并对其充放电循环及循环伏安特性进行了研究.发现由不同盐合成的 Ni(OH)_2 其电化学性能有较大差别,用 NiSO_4 合成的 Ni(OH)_2 放电比容量高,循环寿命较好,平台电位也高于用 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 合成的 Ni(OH)_2 . 根据 X 射线(XRD)分析和傅立叶变换红外(FTIR)图谱对存在差别的原因进行分析,为原料的选择提供了理论依据.

关键词: 均匀络合共沉淀法;电化学比容量;循环寿命; Ni(OH)_2 结构

中图分类号: O 646, TM 911

文献标识码: A

球形 Ni(OH)_2 是目前研究较多的 MH/Ni 电池的正极活性材料. MH/Ni 电池由于具有比能量高、与镉镍电池互换性好、低温和大电流放电性能较佳,可快速充放电、有良好的耐过充放电特性及不存在重金属 Cd 污染等优点,已成为现今国际上竞相研究开发的重要目标^[1,2]. MH/Ni 电池的发展,对正极活性物质也提出了更高的要求.由于制备工艺存在差异,使用的起始镍盐原料不同,即使在化学成分相差无几的条件下,其材料的形貌、晶型和晶体结构、粒度和比表面积等都存在差异,直接影响着正极的电化学性能^[3,4].因此,研究材料的结构,探讨其与电极性能之间的关系,对于 Ni(OH)_2 的制备、筛选以及 MH/Ni 电池正极的研究具有十分重要的指导意义.笔者发现,同是合成球形 -Ni(OH)_2 ,用 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 要比用 NiSO_4 容易得多,但是用 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 合成的材料其电化学性能却不如用 NiSO_4 合成的.关于利用不同镍盐合成球形 -Ni(OH)_2 的性能差异以及存在这些差异的原因,至今尚未见文献报导.本文采用均匀络合共沉淀法,分别用两种不同的镍盐合成球形 Ni(OH)_2 ,并利用电化学测量技术、XRD 分析、FTIR 分析对其进行了较深入的研究.

1 实验部分

1.1 样品合成

采用均匀络合共沉淀法,将浓度为 2.4 mol/L 的 NiSO_4 (或 $\text{Ni(NO}_3)_2$),4.8 mol/L NaOH

收稿日期:2000-09-22;修改日期:2000-12-25

* 通讯联系人 Tel:0373-3326439

基金项目:国家自然科学基金(29981002)资助项目

溶液和 20% 氨水并流加入反应器中,每体积 NaOH 溶液与所加氨水比例约 0.01 ~ 0.2. 反应过程保持适宜的温度(50 ~ 60 °C)和 pH 值(9 ~ 11),强烈搅拌,即可生成球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 以下统称为 NiSO_4 制得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为样品 1,用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 制得的为样品 2.

1.2 SEM 分析

扫描电镜在 AMARY-1000B 型扫描电子显微镜上完成。

1.3 电化学性能测试

恒电流充放电测试仪器为 DC-5B 电池性能综合测试仪(上海正方电子电器有限公司). 将以上制备的两种材料(即样品 1 和样品 2)分别组装成开口电池,浸泡在 6 mol/L 的 KOH 电解液(每升加 LiOH 15 克)中进行 0.4 C 充电,0.2 C 放电测试.

循环伏安测试系统由 ZF-3 恒电位仪、ZF-4 电位扫描信号发生器和 ZF-10 数据采集存储器(上海正方电子电器有限公司)组成. 以 PTFE,CMC 作粘合剂,5% 的 CoO 和 8% 的镍粉的镍粉作添加剂,分别将两种样品材料调制成糊状,涂在泡沫镍上作工作电极,涂片面积为 $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$,参比电极为 Hg/HgO 电极,扫速 50 mV/min,采样间隔为每 4 S 取一数据点,于室温下进行测试.

1.4 XRD 分析

用日本理学 S/MAX-3B 型衍射仪,Cu 靶的 K α 为辐射源,管压为 35 KV,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 6 °/min.

1.5 FTIR 测试

用美国伯乐公司 FTS-40 傅立叶变换红外光谱仪.

2 结果与讨论

2.1 不同镍盐合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料形貌

图 1 分别示出两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 SEM 照片,可以看出,所得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 均为球形样品,但用 NiSO_4 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 其颗粒度变化范围较窄.

2.2 不同镍盐合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的恒电流充放电性能

图 2 是将两种材料制成电池,进行活化后的第 1 和第 100 次恒电流放电曲线(0.4 C 充电 3.5 h,0.2 C 放电). 由图所示,第 1 次循环时,由 NiSO_4 所合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的放电比容量为 256 mAh/g,明显高于用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (299 mAh/g),而且前者的放电平台也略高于后者,经过多次充放电,两种材料的比容量均有所减少,平台相应下降,但样品 2 的容量衰减较快,至 100 次循环后,其容量损失达 6.6%.

2.3 不同盐合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的循环伏安特性

图 3 是两种材料第 5 和第 100 次的循环伏安曲线,由图中可以看出,初始循环时由 NiSO_4 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,其氧化电位低,还原电位高, $E = 194 \text{ mV}$, 而由 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $E = 217 \text{ mV}$,说明前一种材料的循环可逆性较好,充放电效率高. 经过多次循环,两种样品的氧化电位都升高,还原电位都降低,说明由于材料的粉化等原因,电极的循环可逆性随着循环

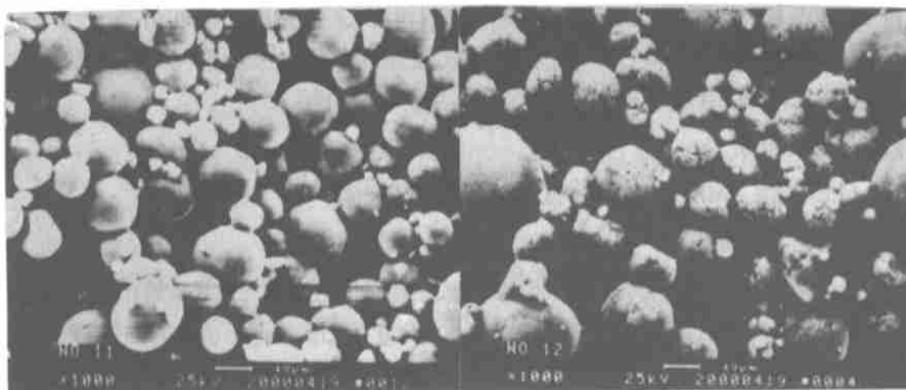


图 1 由不同镍盐合成的 Ni(OH)₂ SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of Ni(OH)₂ prepared from different nickel salt:

a) NiSO₄ (left) b) Ni(NO₃)₂ (right)

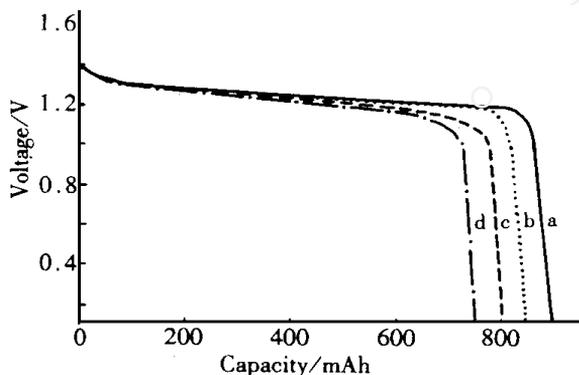


图 2 两种镍盐合成的球状 Ni(OH)₂ 的恒电流放电曲线

Fig. 2 Steady current discharge curve of the Ni(OH)₂ prepared from NiSO₄ (a) 1st discharge curve; b) 100th discharge curve) and from Ni(NO₃)₂ (c) 1st discharge curve; d) 100th discharge curve)

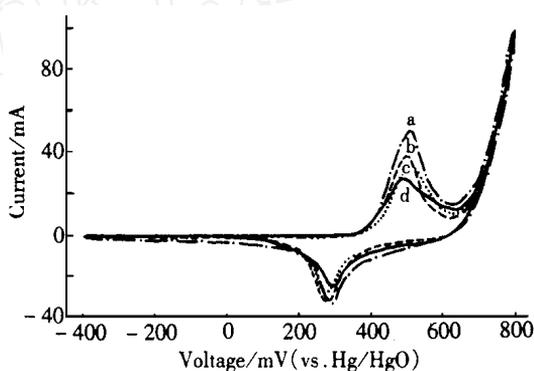


图 3 两种镍盐合成的 Ni(OH)₂ 循环伏安特性

Fig. 3 Cyclic voltammetry of the Ni(OH)₂ prepared from NiSO₄ (a) 1st cycle; d) fifth cycle) and from Ni(NO₃)₂ (b) 100th cycle; c) 100th cycle)

次数的增加都有所降低,但两种样品的 E 值分别为:215 mV,234 mV,表明样品 2 的循环特性较差(E 值变化大)。另外,经多次循环后,样品 1 的氧化峰增加,峰电流增大,峰形尖锐,而样品 2 的氧化峰高度则降低,说明该电池内阻随着循环次数的增加发生了变化,但对样品 1 在多次循环之后其氧化电流增大表明氧化过程更容易发生,可见该样品因材料粉化所引起的内阻增大程度要远小于样品 2,同时由于样品 1 的晶格结构比样品 2 要稳定,多次循环后,质子相应的迁移反更容易。

2.4 不同盐合成的 Ni(OH)₂ 材料结构变化规律

结晶完好的 Ni(OH)₂ 属于六方晶系,具有层状结构,图 4 为其晶体结构,其结构可描述为

呈六方密堆积的 OH⁻ 层,在 a 轴方向生长,沿 c 轴方向堆积,两个 OH⁻ 层之间形成八面体空隙,这些八面体空隙或完全被 Ni²⁺ 填充,或完全空缺.通常将八面体空隙中充满 Ni²⁺ 的两个 OH 层及当中填充的 Ni²⁺ 一起称为 NiOH 层或 NiO 层,NiOH 层内 Ni²⁺ 与 OH⁻ 的比值为 1 2,NiOH 层中 O - H 键与 c 轴方面平行^[5].充放电时,质子在结晶层间进行移动.研究表明,Ni(OH)₂ 属 P 型半导体材料,呈现非化学计量和非密堆积结构,充放电实际过程可表示为 Ni(OH)₂ $\xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}}$ NiOOH + H⁺ + e⁻,反应受控于质子在固相中的扩散,若扩散速度快,则电极利用率和放电性能优异.

充放电过程中,质子在层间进行移动.图 5 是两种样品的 XRD 图谱,表 1 列出了两种材料原粉的 XRD 数据.由图表可以看出,样品 1 的 c 轴要大于样品 2,可解释为较大的 c 轴为质子的移动提高了适宜的通道,减小了质子扩散时的阻力,从而使材料的电化学过程较易发生.另外,样品 1 的半峰宽较大,说明它的晶粒度较小,而样品 2 的晶粒度则较大.Watanabe K^[6] 指出 Ni(OH)₂ 作为正极物质时,较小的晶粒表现出很好的充放电循环特性,放电电位和容量都高,并且小晶粒有高的质子扩散系数,晶粒越细,分散性越好,活性也越高,这与前面的电化学性能测试结果是完全一致的.

充放电过程中,质子在层间进行移动.图 5 是两种样品的 XRD 图谱,表 1 列出了两种材料原粉的 XRD 数据.由图表可以看出,样品 1 的 c 轴要大于样品 2,可解释为较大的 c 轴为质子的移动提高了适宜的通道,减小了质子扩散时的阻力,从而使材料的电化学过程较易发生.另外,样品 1 的半峰宽较大,说明它的晶粒度较小,而样品 2 的晶粒度则较大.Watanabe K^[6] 指出 Ni(OH)₂ 作为正极物质时,较小的晶粒表现出很好的充放电循环特性,放电电位和容量都高,并且小晶粒有高的质子扩散系数,晶粒越细,分散性越好,活性也越高,这与前面的电化学性能测试结果是完全一致的.

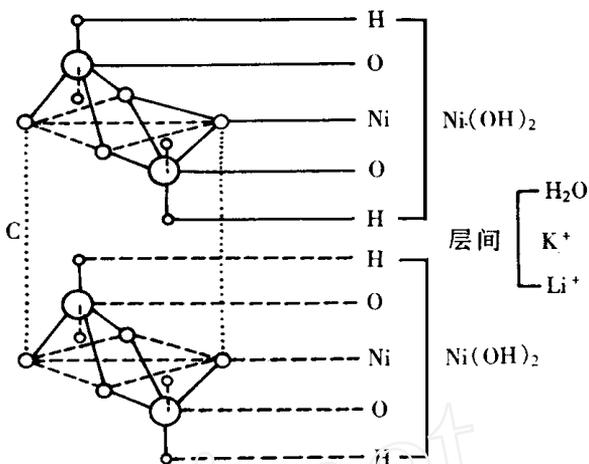


图 4 Ni(OH)₂ 的结晶结构
Fig. 4 crystal structure of the Ni(OH)₂

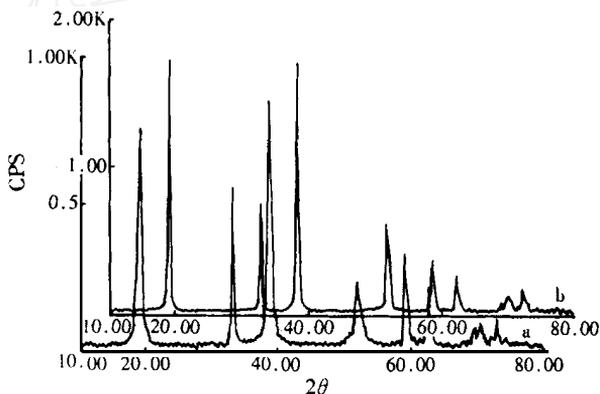


图 5 两种镍盐合成的 Ni(OH)₂ 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the Ni(OH)₂ prepared from NiSO₄ (a) and from Ni(NO₃)₂ (b)

表 1 两种不同镍盐合成的 Ni(OH)₂ XRD 衍射数据

Tab. 1 XRD data of the Ni(OH)₂ prepared from two different materials

| | a | c | I / I ₀₍₀₀₁₎ | half band width(001) |
|---|-------|-------|-------------------------|----------------------|
| Ni(OH) ₂ prepared from NiSO ₄ | 3.132 | 4.672 | 88 | 0.63 |
| Ni(OH) ₂ prepared from Ni(NO ₃) ₂ | 3.138 | 4.638 | 100 | 0.39 |

2.5 不同盐合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的 FTIR 谱分析

关于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体中 OH^- 基团的红外振动吸收特征,前人已经做了研究^[7],其归属为: $3\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 附近的窄吸收带是非氢键羟基的伸缩振动, $520\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收是羟基的弯曲振动,在 $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处的一个宽吸收带和 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱吸收可分别归结为吸附水的伸缩和弯曲振动. 图 6 是两种材料原粉的傅立叶变换红外图谱. 从图中可以看出,两种材料的羟基的伸缩振动吸收分别位于 $3\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 处,波数非常接近,说明对应的两种羟基伸缩振动的能量高低差别也不大,但两种材料的羟基弯曲振动吸收分别位于 $522\ \text{cm}^{-1}$ 、 $531\ \text{cm}^{-1}$ 处,说明相应的弯曲振动能量存在着较明显的差异. 由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体结构分析得知,这是因为两种 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体中羟基所处的环境不同所致,由于 Ni^{2+} 与 OH^- 的距离不同,造成二者间的作用力不同,从而造成了羟基的弯曲振动能量的差异. 由弯曲振动吸收波数变化规律可知,样品 1 羟基的弯曲振动能量较小,亦而 Ni^{2+} 与 OH^- 的距离相对较远,晶粒的 c 轴较长,质子的扩散也越容易,这与 X 射线衍射结果也是一致的.

3 结 论

(1) 用不同镍盐合成球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 其工艺条件难易程度不同, 采用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成相对容易得多, 但采用 NiSO_4 制得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 其放电比容量、循环寿命以及平台电位均高于用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

(2) 通过对两种镍盐合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料结构性能分析得知, 用 NiSO_4 合成得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料其晶胞参数与由 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相比: a 轴相近, c 轴变长, 有利于质子扩散, 为原料的选择和进一步提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的性能提供了依据.



图 6 不同镍盐合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ FTIR 图谱

Fig. 6 FTIR diagram of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prepared from NiSO_4 a) and from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ b)

Charge/ Discharge Characteristics and Structural Changing of Spherical -Ni(OH)_2 Prepared from Different Nickel Salt

YANG Shu-ting , YIN Yan-hong , CHEN Hong-jun ,

JIA Jun-hua , ZHANG Ming-chun , DING li

(College of Chemistry and Environmental Science ,

Henan Normal University , Xinxiang , Henan , 453002 , China)

Abstract : Spherical -Ni(OH)_2 was prepared from different nickel salt by homogeneous complexing precipitation method. Its charge/ discharge and cyclic voltammetry properties were studied. The authors found that there are many differences in the electrochemical properties of the prepared Ni(OH)_2 . The specific capacity , cycling life and the discharging plateau of the material prepared from NiSO_4 were superior to those of the material prepared from $\text{Ni(NO}_3)_2$. The reasons of the differences were analyzed by XRD and FTIR measurements , which will become a basis for the selection of raw materials.

Key words : Homogeneous complexing precipitation method , Electrochemical specific capacity , Cycling life , Structure of Ni(OH)_2

References :

- [1] WEI Ying , XIA Xi. Development status of nickel hydroxide electrodes[J]. Battery Bimonthly , 1998 , 28(5) : 23.
- [2] XIE Jing-ying , ZHANG Quan-sheng , LIU Jian-feng , etc. Progress in nickel hydroxide electrodes[J]. Chinese Journal of Power Source , 1999 , 23(4) : 238.
- [3] Reiser D E , Salkind A J , Strutt P R , Danny Xiao T. . Nickel hydroxide and other nanophase cathode materials for rechargeable batteries [J]. J. Power Sources , 1997 , 65 : 231.
- [4] Chen J , Bradhurst D H , Dou S X , Liu H K. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries[J]. J. Electrochem. Soc. , 1999 , 146(10) : 3 606.
- [5] Armstrong R D , Sood A K , Moore M. Studies on the lithium and potassium uptake of nickel hydroxide electrodes[J]. J Appl Electrochem , 1985 , 15 : 603.
- [6] Watanabe K , Kikuoka T. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries [J]. J Appl Electrochem , 1995 , 25 : 219.
- [7] Oliva P , Leonardi J , Laurent J F. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides[J]. J Power Sources , 1982 , 8 : 229 ~ 255.