

2001-08-28

Charge/Discharge Characteristics and Structural Changing of Spherical β -Ni(OH)₂ Prepared from Different Nickel Salt

Shu-ting YANG

Yan-hong YIN

Hong-jun CHEN

Jun-hua JIA

Ming-chum ZHANG

li DING

Recommended Citation

Shu-ting YANG, Yan-hong YIN, Hong-jun CHEN, Jun-hua JIA, Ming-chum ZHANG, li DING. Charge/Discharge Characteristics and Structural Changing of Spherical β -Ni(OH)₂ Prepared from Different Nickel Salt[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(3): 310-315.

DOI: 10.61558/2993-074X.1428

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

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

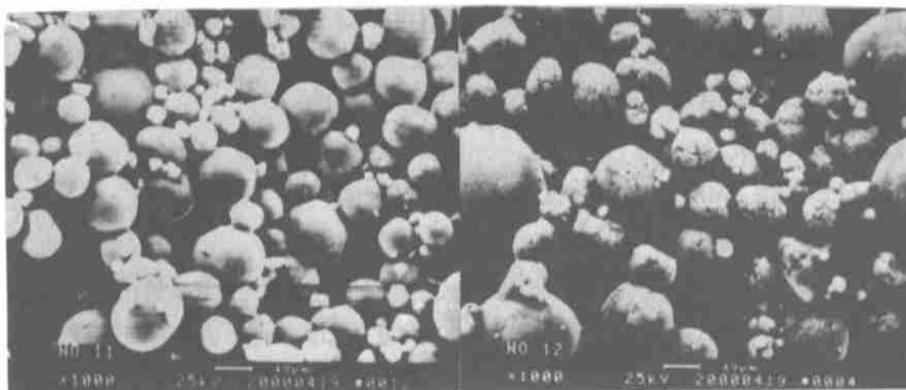


图 1 由不同镍盐合成的 Ni(OH)₂ SEM 照片

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

a) NiSO₄ (left) b) Ni(NO₃)₂ (right)

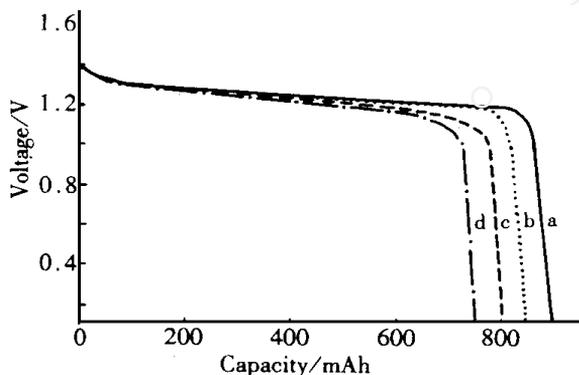


图 2 两种镍盐合成的球状 Ni(OH)₂ 的恒电流放电曲线

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)

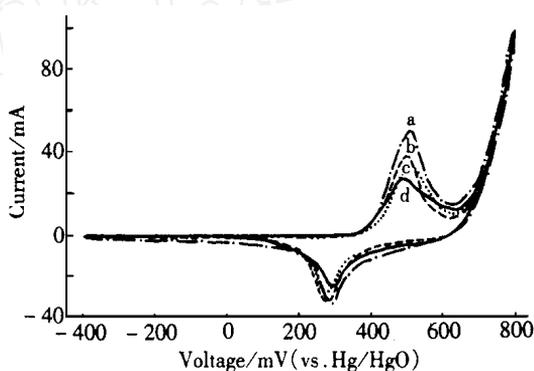


图 3 两种镍盐合成的 Ni(OH)₂ 循环伏安特性

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.

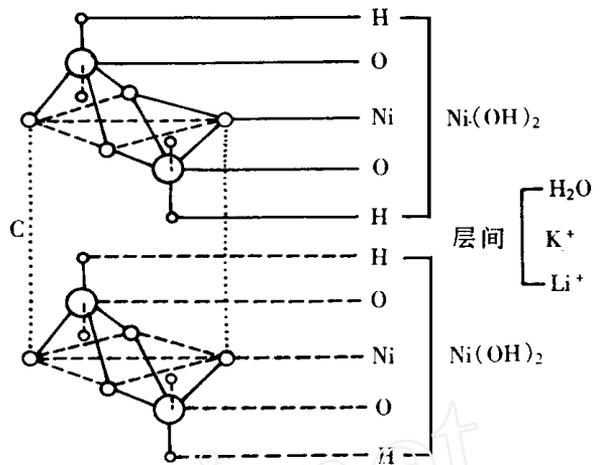


图 4 Ni(OH)₂ 的结晶结构
Fig. 4 crystal structure of the Ni(OH)₂

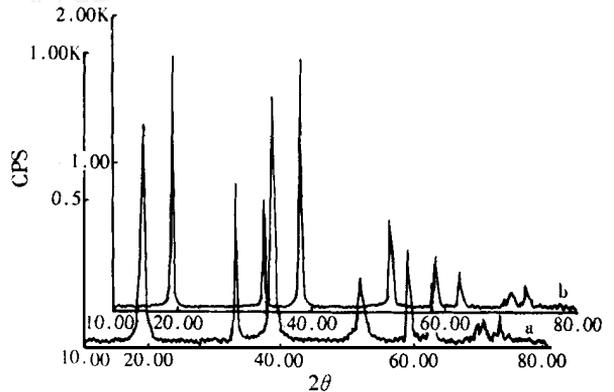


图 5 两种镍盐合成的 Ni(OH)₂ 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the Ni(OH)₂ prepared from NiSO₄ (a) and from Ni(NO₃)₂ (b)

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 ₂	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.