

文章编号:1673-9981(2010)04-0309-04

Ni(OH)₂ 电极材料的制备及堆积密度的研究

韩丹丹, 丁元生, 芦菲, 王琨, 孙潇楠

(吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132022)

摘要:采用化学沉淀法制备了纳米 Ni(OH)₂, 探索不同制备条件对 Ni(OH)₂ 堆积密度的影响. 结果表明, 所得试样为六方相类球形 β-Ni(OH)₂, 堆积密度随体系 pH 值的增大和反应时间的延长, 先增大后减小, 当体系 pH=11.5、反应时间 6 h 时, Ni(OH)₂ 堆积密度最大为 0.85 g/cm³; 添加表明活性剂, 不会影响 Ni(OH)₂ 晶形结构, 但使试样的粒度减小, 从而降低了堆积密度.

关键词: Ni(OH)₂ 制备; 堆积密度; 电化学活性

中图分类号: O614.711 **文献标识码:** A

随着新一代大容量碱性蓄电池的迅速发展, 对正极材料氢氧化镍提出了更高要求, 不但要有高的化学活性, 而且要有高的堆积密度. 堆积密度是电极活性材料的主要性能指标之一. 研究表明, Ni(OH)₂ 的电化学活性取决于其微观结构, 而堆积密度的大小是由材料宏观致密程度、颗粒内微晶聚集的致密程度及颗粒间堆积的致密程度三者共同决定的^[1-2]. 由于 Ni(OH)₂ 的堆积密度直接影响到它在泡沫镍及纤维镍等三维多孔基体中的填充性能, 进而影响到镍电极的比容量. 因此, 研究 Ni(OH)₂ 的堆积密度、表面形貌及制备条件之间的关系, 对研究开发高质量电池正极材料具有重要的意义.

1 实验部分

1.1 氢氧化镍的制备

将浓度为 2.6 mol/L 的氨水 25 mL 置于四口烧瓶中, 同时向四口烧瓶中滴加浓度为 0.5 mol/L 的 NiSO₄ 溶液 50 mL 和浓度为 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液 25 mL, 控制反应温度在 40~70 °C 和反应体系的 pH 值在 9.5~12.5, 待反应 3~8 h 后得到 Ni(OH)₂ 沉淀, 将沉淀陈化一段时间后过滤, 再用去离子水和一定浓度的乙醇洗涤, 然后在 85 °C 下

烘 3 h, 最后得到球形氢氧化镍试样.

1.2 堆积密度的测试

首先取容积为 25 cm³ 的标准容器, 称其质量为 m_1 , 然后在一定高度下将氢氧化镍通过玻璃漏斗自由落体进入该容器内, 再用不锈钢尺轻轻刮去多余的球形氢氧化镍, 称取装满氢氧化镍的容器质量, 其质量记为 m_2 , Ni(OH)₂ 堆积密度 = $(m_2 - m_1) / 25$.

1.3 晶形及形貌

用德国产的 Bruker D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试 Ni(OH)₂ 的晶形, 工作参数: Cu K α 靶材, $\lambda = 0.15418$ nm, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA, 扫速 0.1 (°)/s, 扫描范围 10°~80°; 用日本电子公司生产的 JSM-6490LV 型扫描电镜 (SEM) 测试 Ni(OH)₂ 的形貌.

2 结果与讨论

2.1 形貌及结构

图 1 为不同 pH 值下制备的 Ni(OH)₂ 的扫描电镜照片. 从图 1 可见, 当体系 pH 值较低时, Ni(OH)₂ 为疏松的聚集体, 平均粒径较大且不规则; 随着体系 pH 值的增加, Ni(OH)₂ 颗粒为类球形, 且粒径分布

收稿日期: 2010-07-22

作者简介: 韩丹丹 (1980—), 女, 吉林人, 讲师, 硕士.

逐渐均匀,堆积密度逐渐增加;当体系 pH 值达到 11.5 时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒为球形且粒径均匀,堆积密度达到最佳值. 所以,控制反应体系的 pH 值,可以

更好的控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒的表面形貌、堆积密度以及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的活性.

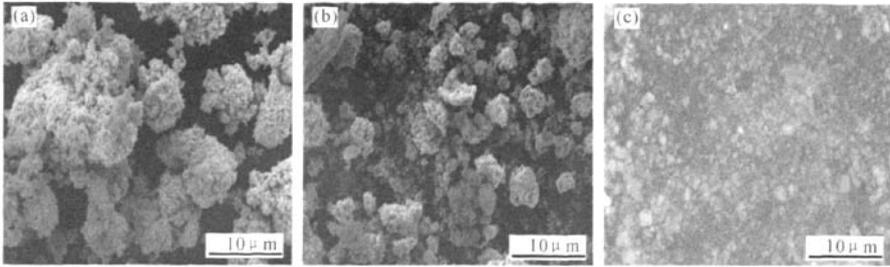


图 1 不同 pH 值下制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的扫描电镜照片
(a) pH=9.5; (b) pH=10.5; (c) pH=11.5

图 2 为所制备的氢氧化镍的 X 射线衍射谱图. 从图 2 可见,图中 19.1° , 33.1° , 38.7° , 52.1° , 59.2° 和 62.6° 的衍射峰分别对应氢氧化镍的 001, 100, 101, 102, 110 和 111 衍射晶面,与 JCDPS 14-0117 标准谱图基本一致,为六方相的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 晶格参数为 $a=b=3.126\text{ nm}$, $c=4.605\text{ nm}$, 且衍射峰强度较大,无杂质峰. 这表明所制备的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 较纯,晶形较好. 从图 2 还可见,随着体系 pH 值增加,主要衍射峰的半峰宽先增加后减小. 表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒的平均粒径是先增加后减小,这就造成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的堆积密度也是先增大后降低.

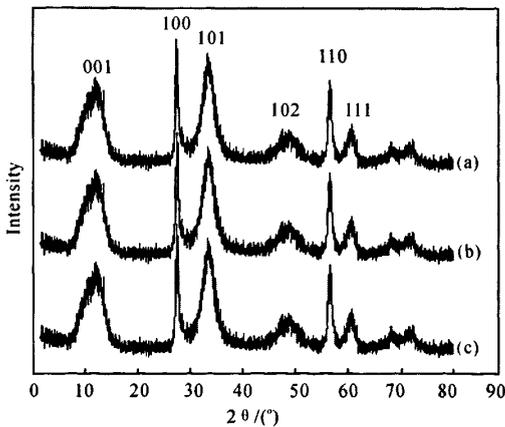


图 2 不同 pH 值制备的氢氧化镍微粉的 X 射线衍射谱图
(a) pH=10.5; (b) pH=11.5; (c) pH=12.5

2.2 活性与堆积密度

反应体系 pH 值对产物堆积密度影响的结果列于表 1. 由表 1 可知:当反应体系的 pH 值过大或过小时,产物的堆积密度均有不同程度地降低;当反应体系 pH 值为 11.5 时,产物的堆积密度最大.

表 1 反应体系 pH 值对产物堆积密度的影响

| pH 值 | 堆积密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|------|--|
| 9.5 | 0.417 |
| 10.5 | 0.704 |
| 11.5 | 0.850 |
| 12.5 | 0.752 |
| 13.5 | 0.683 |

式(1)为反应体系 pH 值的计算公式,其中 pH_{\min} 为临界值, K_{sp} 为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀溶度积, $C_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{free}}$ 为溶液中游离的 Ni^{2+} 的浓度. 由式(1)可知,生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀的必要条件是反应体系的 pH 值必须大于一定的临界值. 试验也证明,调节反应体系 pH 值,当其接近 pH_{\min} 值时,有利于球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的生长,获得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒的粒径较小,堆积紧密^[3].

$$\text{pH} \geq \text{pH}_{\min} = 14 + \lg \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{C_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{free}}}}$$

电化学活性与试样的颗粒结构和堆积密度的关系:当体系 pH 值较低时,所制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子

较疏松,为粒子的聚集体,平均粒径分布不均、比表面积小、堆积密度小,参与充放电反应过程的有效活性物质也少,因而活性物质的利用率低,即容量低,同时由于电解液渗透困难,会引起电极局部电流密度过大,造成充电不均,导致 γ -NiOOH 的生成,加剧了电极的变形、膨胀,不利于电极循环寿命的提高;随着体系 pH 值增大并接近 pH_{min} 时,所制备的 Ni(OH)₂ 粒子的形貌呈球形,颗粒大小比较均匀、表面较光滑、堆积密度增加,此时,由于试样的比表面积大,有效活性物质利用率高,电极的容量也增加。

不同种表面活性剂对 Ni(OH)₂ 堆积密度的影响结果列于表 2。由表 2 可知,加入表面活性剂后试样堆积密度均有不同程度地降低。这是由于表面活性剂对晶粒表面有包覆作用,使得镍离子在晶核上的生长速率变缓,颗粒间的排斥力增大,易得到粒径较小的球形氢氧化镍颗粒。由于颗粒的内体积减小,因此使得试样具有较低的堆积密度^[4]。

表 2 表面活性剂对氢氧化镍堆积密度的影响

| 表面活性剂种类 | 堆积密度/(g·cm ⁻³) |
|-----------|----------------------------|
| 无 | 0.668 |
| 十二烷基苯磺酸钠 | 0.467 |
| 聚乙二醇 2000 | 0.452 |
| 羧甲基纤维素钠 | 0.441 |
| 聚乙二醇 600 | 0.353 |

表 3 为反应时间对产物堆积密度的影响。由表 3 可知,当反应时间为 6 h 时,产物氢氧化镍的堆积密度最大。这是由于氢氧化镍的堆积密度取决于晶体的微观结构,微晶的生长过程又决定了样品的微观结构^[5]。氢氧化镍晶体的生长包括成核和长大两个过程,反应时间较短时,晶体长大的时间不够,晶体的生长并不完全,氢氧化镍多呈团聚状,晶体内的微晶致密程度不高。所以,总体的堆积密度不高。当反应时间大于 6 h 时,搅拌较困难,致使晶体生长不均匀而导致球形氢氧化镍的堆积密度略有下降。当反应时间适当时,产物氢氧化镍的晶体成长情况良

好,而且趋于完全,粒度分布均匀且堆积密度较高。这改善了产物颗粒的流动性及电极的容量,使其具有良好的充放电性能。

表 3 反应时间对产物堆积密度的影响

| 反应时间/h | 堆积密度/(g·cm ⁻³) |
|--------|----------------------------|
| 3 | 0.275 |
| 4 | 0.325 |
| 5 | 0.575 |
| 6 | 0.850 |
| 7 | 0.747 |
| 8 | 0.725 |

3 结 论

(1)用化学沉淀法制备纳米 Ni(OH)₂,反应体系的 pH 值是影响试样粒径分布的主要因素,当反应体系 pH 值为 11.5 时,产物堆积密度最大为 0.85 g/cm³。

(2)加入表面活性剂,会使 Ni(OH)₂ 的堆积密度降低。

(3)反应时间为 6 h 时,产物 Ni(OH)₂ 的堆积密度最大。

参考文献:

- [1] AN Xiaojun, JIAO Hongzhong, HE Jilin. Effect of preparation conditions on the electrochemical properties of spherical Ni(OH)₂ [J]. 广东有色金属学报, 2005(2/3): 424-430.
- [2] 李方, 杨毅夫, 危亚辉, 等. Ni(OH)₂ 表面包覆对 MH/Ni 电池性能的影响[J]. 电池, 2004, 34(3): 178-179.
- [3] 冷拥军, 张鉴清, 成少安, 等. 高堆积密度球形氢氧化镍制备及其理论分析[J]. 化学学报, 1998, 56: 557-563.
- [4] 刘寿长, 王兰典, 董全锋, 等. 氢氧化镍活性、堆积密度、形貌与结构研究[J]. 电源技术, 1995, 19(3): 30-32.
- [5] 卫明珍, 王天彦, 施晓红. 影响球形氢氧化镍密度主要因素的实验研究[J]. 上海有色金属, 2001, 22(2): 74-76.

The preparation of nano-Ni(OH)₂ electrode material and the research of the apparent density

HAN Dan-dan, DING Yuan-sheng, LU Fei, WANG Kun, SUN Xiao-nan

(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: Nano-Ni(OH)₂ was prepared by chemical precipitation method, Effect of Preparation Condition on bulk density of Ni(OH)₂ was explored. The result showed that β -Ni(OH)₂ was hexagonal. The bulk density begin to increase and then decrease with increasing the pH and reaction time, and has a maximum value at bulk density of 0.85 g/cm³. It was not change the structure of the crystal by doping surface active agent, The results indicate that descent of the particle size of Ni(OH)₂ resulted in reduction of bulk density. Thus, in order to obtained high bulk density and electrochemical activity, the reaction condition must have a synthetic consideration.

Key words: Ni(OH)₂ preparation; bulk density; electrochemical activity