

# 化学沉淀法制备电极用纳米 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体材料

黄永攀<sup>1,2</sup>, 李道火<sup>1,2</sup>, 王锐<sup>1,2</sup>, 黄伟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031; 2. 山东道钛纳米技术研究院, 山东 济南 250100)

**摘要:** 通过化学沉淀法成功制备了电极用纳米  $\beta$ -氢氧化镍粉体。用 TEM 及 XRD 对样品进行分析, 结果表明, 所得产物为球形或椭球形, 粒径在 2~20 nm 之间, 平均粒径为 10 nm 左右, 晶型为  $\beta$  型的纳米晶粒。实验得出了制备纳米氢氧化镍粉体的温度、氨水浓度与 pH 值的最佳参数。

**关键词:** 氢氧化镍; 纳米粉体材料; 电极材料; 工艺参数

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-5548(2004)04-0033-03

## Fabrication of Nano-sized Nickel Hydroxide as Electrode Materials by Chemical Deposition Method

HUANG Yong-pan<sup>1,2</sup>, LI Dao-huo<sup>1,2</sup>

WANG Rui<sup>1,2</sup>, HUANG Wei<sup>1</sup>

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hei fei 230031; 2. Shandong Dao-huo Nano Technology Academy, Jinan 250100, China)

**Abstract:** The nano-sized particles of Ni(OH)<sub>2</sub> are prepared by chemical deposition method. The sample is proved to be  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> which can be used as electrode material by XRD. And the particle diameter of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> are calculated about 10 nm. The process parameters of the temperature, the concentration of ammonia and pH value for fabrication of nano-sized nickel hydroxide are optimized.

**Key words:** nickel hydroxide; nano-sized powder materials; electrode material; process parameter

纳米材料由于其颗粒介于 1~100 nm 之间, 性能较常规材料有较大改变, 被广泛应用于各个领域<sup>[1-2]</sup>。纳米氢氧化镍材料具有优异的电催化活性、高的放电平台与高的电化学容量, 引起了学术界的广泛关注<sup>[3-7]</sup>。本文中通过化学沉淀法成功制备了颗粒直径为 10 nm 左右的  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体。通过优化试验, 得到制备纳米氢氧化镍的最佳工艺参数如温度、pH 值、氨水浓度等。

收稿日期: 2003-11-13, 修回日期: 2004-03-08

第一作者简介: 黄永攀(1972-), 男, 工程师, 博士研究生。

## 1 实验方法

### 1.1 纳米 $\beta$ -氢氧化镍的制备

反应液体系为含 1 g/L 表面活性剂的 300 mL 0.5 mol/L 硫酸镍溶液与含一定量氨水的 300 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液。两种溶液分别快速滴入反应器中, 生成纳米氢氧化镍颗粒。经分散、清洗、过滤、干燥等步骤, 即可得到绿色粉末状纳米 Ni(OH)<sub>2</sub> 颗粒。

### 1.2 样品的表征

制备的 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米晶用 TEM 测试粒径, 用 X 射线衍射测定晶型。采用的仪器为日本电子 TEM 1200 EX 型透射电镜和日本理学 D/MAX- $\gamma$ BB X 射线衍射仪。

### 1.3 电化学容量测试

模拟电池采用三电极系统。氢氧化镍颗粒、石墨粉、PTFE 的混合物 200 mg (按 65:30:5 的质量比配制) 混合均匀, 以 20 MPa 的压力压制成直径 11.5 cm、厚 0.8 cm 左右的薄片, 用泡沫镍将其夹持住, 制成研究电极, 辅助电极为镍片, 参比电极为 Cd/Cd(OH)<sub>2</sub> 电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶型和粒径的测试

对所得氢氧化镍粉体的样品作 X 射线衍射分析, 样品在  $2\theta = 18.4, 33.1, 38.6, 52.1, 59.2, 62.8, 69.5^\circ$  时出现特征峰, 证明制备出的样品为电极材料用的  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>。图 1 为纳米  $\beta$ -氢氧化镍粉体的 XRD 图谱。表 1 为计算所得  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 晶粒的结构参数及粒径大小, 可以看出制得的纳米 Ni(OH)<sub>2</sub> 粉体直径在 2~20 nm 之间, 平均粒径为 10 nm 左右。从粉体的 TEM 照片可以看到团聚比较严重, 颗粒形状基本为球形或椭球形, 颗粒粒径也为 10 nm 左右。

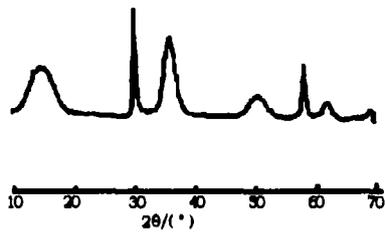


图1 纳米β-氢氧化镍粉体的XRD图谱

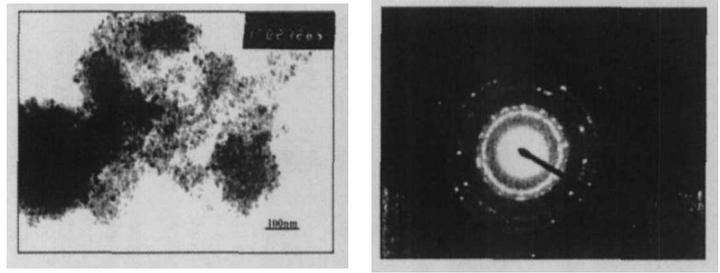


图2 纳米β-氢氧化镍粉体的TEM形貌及其电子衍射

表1 纳米β-氢氧化镍晶粒的结构参数及粒径

$2\theta/(\circ)$	18.4	33.1	38.6	52.1	59.2	62.8	69.5
$D_{hkl}/nm$	0.482	0.271	0.233	0.176	0.156	0.148	0.135
$D_{hkl}/nm$	2.1	20.7	4.7	3.3	17.2	7.8	19.3
$D_{hkl}/nm$	\	0.311	0.225	0.192	0.153	\	0.133

## 2.2 纳米氢氧化镍制备工艺参数的优化设计

### 2.2.1 反应温度

选取 25, 35, 45, 55, 65 °C 共 5 个温度点, 制备出 5 种纳米氢氧化镍粉末, 分别记作  $T_1 \sim T_5$ 。反应初始溶液为: 含 1 g 表面活性剂 (Tween-80) 的 300 mL 0.5 mol/L 硫酸镍溶液; 含氨水浓度为 1.6 mol/L 的 300 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液。将两种溶液并流滴入反应器中, 并不断搅拌反应液, 滴定速度控制在 2 h 滴完 300 mL 镍盐溶液, pH 值控制在 10~11 之间。表 2 为  $T_1 \sim T_5$  制备的纳米复合球镍电极的容量 (0.2C) 相对于球镍电极的容量比。

表2 反应温度对复合镍电极容量的影响

样品	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$\sigma$
相对容量/%	0.56	0.897	0.98	1.116	0.851	0.206

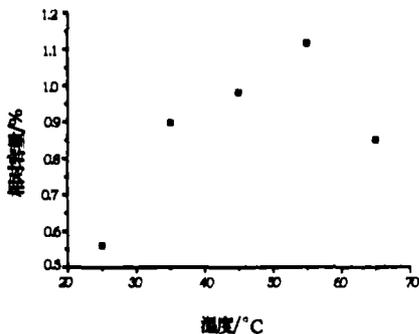


图3 反应温度对镍电极容量的影响

### 2.2.2 氨水浓度

我们制备了 4 种不同氨水浓度 ( $A_1 \sim A_4$  依次为 1.56, 0.78, 0.52, 0.26 mol/L) 的纳米氢氧化镍颗

粒 (固定碱液浓度, 温度 55 °C, 其它条件与温度测试部分相同)。表 3 为复合镍电极的容量与球镍电极的容量比。说明氨水浓度为 0.26 mol/L ( $A_4$ ) 时复合镍电极的电化学容量最佳。

表3 不同氨水浓度制备出的复合镍电极放电容量

样品	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
0.2C	1.011	0.936	1.117	1.166	0.104
0.5C	1.035	0.933	1.118	1.194	0.112

### 2.2.3 pH 值

我们选定 4 种 pH 值 9, 10, 11, 12, 制备出纳米氢氧化镍粉 (除氨水浓度为 0.52 mol/L 外, 其它参数同氨水测试), 研究了相应纳米复合氢氧化镍电极的电化学容量, 其结果见表 4。说明制备纳米氢氧化镍颗粒的最佳 pH 值为 11。

表4 不同 pH 值制备复合镍电极的放电容量

pH	9	10	11	12	$\sigma$
0.2C	0.97	0.98	1.02	0.93	0.035
0.5C	0.91	0.98	0.99	0.92	0.0455

值得注意的是, 在温度、氨水浓度与 pH 值 3 项指标中, pH 值对电化学容量的影响 ( $\sigma$  值) 最小。最佳的制备参数为反应温度 55 °C, 氨水浓度 0.26 mol/L, pH 值为 11。样品  $A_4$  基本满足这些条件, 其复合镍电极电化学容量已超过常规球镍 15% 以上。

### 3 结论

(1) 采用化学沉淀法可以制备纳米级氢氧化镍。所制得的纳米  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为球形或椭球形, 粒径在 2~20 nm 之间, 平均粒径为 10 nm 左右, 晶型为  $\beta$  型。

(2) 通过对温度、氨水浓度与 pH 值 3 项指标的优化, 得出制备纳米氢氧化镍粉体的最佳参数为反应温度 55℃, 氨水浓度 0.26 mol/L, pH 值为 11。制备出性能最佳的样品(A<sub>4</sub>)其质量电化学容量与压实密度均超过常规球镍 15% 以上, 是一种理想的镍电极材料。

#### 参考文献:

- [1] 汪 晖. 我国超细微粉应用市场分析[J]. 化工进展, 1993, 12(5): 48-50.
- [2] 都有为. 超微颗粒的应用[J]. 化工进展, 1993, 12(4): 21-25.
- [3] Reinser D E, Salkind A J, Strutt P R, et al. Nickel hydroxide and other nanophase cathode materials for rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 65: 231.
- [4] 魏 莹, 夏 熙. 纳米级电极材料的制备及其电化学性质研究[J]. 电源技术, 1998, 22(4): 139.
- [5] Zhang Yunshi, Zhou Zhen, Yan Jie. Electrochemical behavior of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ultrafine powder[J]. Journal of Power Sources, 1998, 75(2): 283.
- [6] 张红兵, 浦 坦, 李道火. 纳米复合氢氧化镍电极研究[J]. 电源技术, 2001, 25(5): 146-147.
- [7] 夏 熙, 魏 莹. 纳米级  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的制备和放电性能[J]. 无机材料学报, 1998, 13: 674-678.

#### 新书架

### 新书快递

《粉体技术手册》“十五”国家重点图书, 由我国粉体技术领域著名专家、北京科技大学卢寿慈教授主编, 196 万字, 2004 年 6 月化工出版社出版, 定价 168.00 元。这是我国国内专家编写出版的第一部大型粉体工程与技术手册。由中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会组织国内四十多位在各行各业从事粉体技术工作的知名专家合作编写而成。该书充分反映了我国粉体工业所取得的科研成果及当前实际状况, 注意展示国内外该领域的最新科技成就以及发展趋向, 资料丰富, 便于查阅, 是从事粉体事业的科研、教学、生产及管理人员案头必备。

《超细粉体表面修饰》毋伟、陈建峰、卢寿慈编著, 2004 年 3 月化工出版社出版, 定价 45.00 元。该书结合超细粉体的制备及其应用系统介绍了超细粉体制备过程的表面修饰方法、工艺、修饰剂、修饰设备以及与表面修饰相关的超细粉体表面特性、超细粉体的制备与分散、超细粉体的表征等内容。

中国矿业大学教授, 博士生导师, 中国颗粒学会理事、颗粒制备与处理专业委员会委员郑水林博士对该书予以高度评价: 该书结合作者的研究成果, 选材新颖; 理论联系实际, 科学问题与技术问题相结合, 内容丰富; 对从事粉体制备与处理研究的工程技术人员及化工轻工、材料等相关专业的研究生和大学生有较大参考价值。

《特种粉体》陈振兴编著, 2004 年 6 月化工出版社出版, 定价 65.00 元。本书是以粗产品深加工后具

有某些特殊功能的粉体为对象, 研究其特性和加工技术。全书主要介绍了特种粉体的基本理论及技术, 以及多种典型特种粉体的特性、应用、制备方法以及发展趋势, 涉及金属及其合金的粉体、无机非金属粉体和美容粉体等, 可供从事材料、化工、冶金、医药、食品、矿山、建材、轻工等行业的生产、设计、研究工程技术人员参考, 亦可作为本科生、研究生的教材和参考书。

《纳米级碳酸钙生产与应用》胡庆福主编, 2004 年 4 月化工出版社出版, 定价 43.00 元。该书是中国首部纳米级碳酸钙生产与应用新作, 全面介绍了国内外纳米级碳酸钙生产、发展和研究方向, 系统地阐述了以石灰石为原料、以连续喷雾碳化法为主线制造纳米级碳酸钙在国民经济中有关行业的应用原理、配方和作用。

化工出版社出版的其他粉体技术方面的图书还有: 《粉体工程与设备》陶珍东等编著, 定价 50.00 元。《纳米粉体的分散及表面改性》高谦等编著, 定价 30.00 元。《液相烧结粉末冶金材料》郭庚辰编著, 定价 55.00 元。《钛白粉的生产与环境治理》唐振宁编著, 定价 24.00 元。《过程装备与控制工程丛书——粉体力学与工程》谢洪勇编著, 定价 19.00 元。

以上图书各大新华书店有售。如需邮购, 请另加书款 10% 的邮寄包装费, 汇往北京市朝阳区惠新里 3 号, 化学工业出版社发行部 (100029), 咨询电话 010-64918013。