

β -NiOOH 的制备及充放电性能

夏 熙* 潘 仁

(新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046)

关键词 U-NiOOH 制备, 充放电性能

中图分类号: O646; TM912.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)01-0076-03

电池正负极材料有充放电态之分,如 MnO_2 、 Zn 处于充电态, $Ni(OH)_2$ 、 Mn 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等处于放电态,将起始荷电态不同的电极组装成电池,必然存在充放电态不匹配的问题,给电池化成带来困难^[1,2]。如 Zn/Ni 电池正极改用充电态 $NiOOH$ 为原材料,则负极就可用充电态 Zn 为原材料,很显然 Zn 作为负极材料优于 ZnO ,这就引发了将 $Ni(OH)_2$ 氧化为 $NiOOH$ 的研究。本文采用改进的化学氧化法由 $U-Ni(OH)_2$ 制备 $U-NiOOH$ 粉体^[3,4],对纯样及其与 MnO_2 混合的掺杂样的充放循环性能和反应机理进行了研究。

所用试剂均为分析纯。菲利普公司与丹东仪器厂 Y-4Q X 射线衍射仪, Leeman Lab Inc. 等离子光谱测试仪, PE 公司 DTA/1700 热重及差热分析仪, Arbin 电化学仪器公司 BT2024 电池测试仪, CH 仪器公司 CH660 电化学工作站。

在 20~25℃ 及搅拌下,将 0.5 mol/L $NiSO_4$ 溶液控制滴速 (0.5 滴/s) 滴入 pH 值为 12.50 $NaOH$ 溶液中,反应 24 h 后抽滤,沉淀物于 100℃ 干燥 16 h 后研磨粉碎,再于 90℃ 9 mol/L KOH 溶液中陈化 3 h,产物抽滤洗涤至 $pH \approx 7$,于 120℃ 烘 24 h 得浅绿色 $Ni(OH)_2$ 粉末。

称 1.4 g $Ni(OH)_2$ 粉末,在室温及搅拌下加入 100 mL 1 mol/L 的 $NaOH$ 液中,再加入 6.0 g $K_2S_2O_8$,反应 24 h 后抽滤、洗涤,沉淀物采用两种烘干条件,一种是 60℃ 真空干燥 6 h;另一种是 100℃ 干燥 2 h。将烘干产物研磨粉碎得到黑色粉末,分别记作 1 和 2 样。

采用三电极体系,研究电极是将 80 mg 样品、20 mg 石墨、10 mg 乙炔黑用玛瑙研钵混合均匀,压成直径为 1 cm 的片状,装入电池模具中,滴加电解液 (9 mol/L KOH) 平衡 12 h。辅助电极用镍丝,参比电极为 Hg/HgO 电极。分别以 2.5、5.0

8.0 mA 放电至截止电压 0 或 -0.4 V,再以 2.5 mA 充电至 0.6 V,再 0.6 V 恒压充电 3 h。

结果与讨论

$Ni(OH)_2$ 样品制备过程中,所选反应物及溶液 pH 值对产物堆积密度、放电比容量有较大影响。若选用 $NiCl_2$ 为反应物,则所含 Cl^- 在洗涤抽滤过程中较难除去,产物杂质含量高,本文反应物选用 $NiSO_4$ 溶液, pH 在 12.44~12.54 时,产物堆积密度及放电比容量最佳。沉淀剂选用 $NaOH$ 是因为与 KOH 相比其纯度较高,杂质含量少。

在 $Ni(OH)_2$ 氧化成 $NiOOH$ 过程中,氧化剂种类及用量对产物晶型及均匀度有较大影响。曾尝试用 $KMnO_4$ 、 $KClO_3$ 、 $KClO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 及 $K_2S_2O_8$ 作氧化剂,发现 $(NH_4)_2S_2O_8$ 及 $K_2S_2O_8$ 氧化效果最佳。而 $(NH_4)_2S_2O_8$ 中的 NH_4^+ 较难在洗涤过程中除去,因此最终选用 $K_2S_2O_8$ 为氧化剂。 $Ni(OH)_2$ 与 $K_2S_2O_8$ 的质量比以 1:4~1:5 为宜,质量比过大或过小,所得产物的晶型都较差甚至得到无定形 $U-NiOOH$ 。

采用 TG/DTA 方法对产物烘干温度进行了选择 (以 1 样为例),测试结果表明,在 100℃ 左右没有吸热峰,说明样品含吸附水量很低。 $U-NiOOH$ 在 160℃ 以上开始明显失重,DTA 曲线上只有 1 个吸热宽峰,可以认为 $U-NiOOH$ 失去吸附水、层间水及失氧反应同时发生,反应为 $NiOOH \rightarrow NiO + 1/4O_2 + 1/2H_2O$ ^[4,5],样品失去的总质量为 (0~600℃) 19.53%,与理论值 (18.5%) 基本相符。由此可知,制备 $U-NiOOH$ 及后处理过程的温度不宜太高 (160℃ 以下)。

由 1、2 样品的 XRD 谱可知,在 19° 、 37.7° (37.8°)、 66.4° (66.2°) 出现了特征峰,依据 JCPDS 卡 [6-141] 的数据,可判定 2 个样品均为 $U-NiOOH$,分别对应 [001]、[002]、[110] 衍射面。

与标准图谱相比, 2 个样品特征峰均有约 0.4 偏移, 这可能由仪器零点漂移及晶面歧变造成. 在 37.7° 处 2 个样品均有不对称峰, 说明层状晶体结构具有无序特征, 即各层分布具有较大的随机性. 根据六方晶系的衍射面指标与晶胞参数间关系, 可求出样品晶胞参数 a c 值为 2.82 和 4.72.

由表 1 可见, 所制 Ni(OH)₂ 及 U-NiOOH 中活性物质的质量分数约为 95%, 适合作为电池原材料. 与 Ni(OH)₂ 相比, U-NiOOH 中 K⁺、Na⁺ 含量较高是由于静电作用的减弱使 U-NiOOH 样品可以吸附更多的金属离子.

表 1 样品的 ICP 测试结果 (ω (M) %)

Tab. 1 Results of ICP for samples

Sample	Ni	K	Na	Ca	Mg
Ni(OH) ₂	60.83	0.023	0.026	0.016	0.058
U-NiOOH (1#)	60.58	1.28	0.39	0.023	0.054

由于测试电极没有密封, 电解液吸收空气中部分 CO₂ 生成固体 K₂CO₃, 此结果不及密封电池测试结果, 尤其表现在充放电寿命及放电容量保持率方面. 由图 1 可见, 2 个样品放电曲线均有 2 个放电平台, 总容量虽相同 (14.7 mAh), 但 2# 与 1# 样相比主平台较短而第 2 平台略长. Mak 等^[6]认为镍电极第 2 放电平台是由于欧姆极化引起的, 放电曲线的第 2 平台代表活性物质在较低电压时放出的残余容量. 对这 2 个样品做 Tafel 曲线测试, 结果表明, 1#、2# 样交换电流密度 (i_0) 值分别为 $4.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$ 、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$, 相应的阴、阳极反应传递系数 Γ U 分别为 0.56 0.325 及 0.56 和 0.5. 这表明 1# 与 2# 样相比, 其法拉第活度较大, 电极反应可逆性较好, 充放电过程中体系极化较低, 因此其放电第 1 平台较长, 第 2 平台较

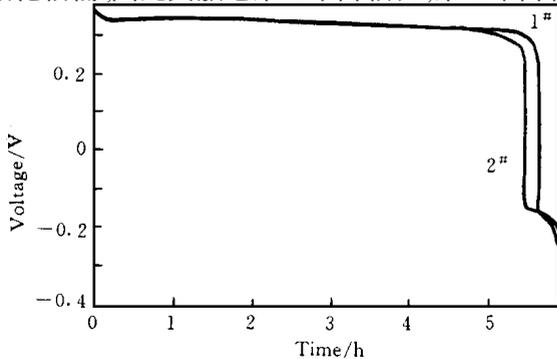


图 1 1#、2# 样 2.5 mA 恒流单放曲线

Fig. 1 Discharge curves of samples 1# and 2# at 2.5 mA

2# 样短. 据此, 可认为 1# 样烘干条件优于 2# 样.

不同放电条件下, 1# 样的累积放电容量及样品第 10 次放电曲线分别如表 2 图 2 所示, 同样以 5 mA 恒流充放电循环, 从第 2 周开始放至 -0.4 V 样品每周的库仑效率均大于 90%, 最大库仑效率为 98%, 平均库仑效率为 95%, 该样品 0 V 以下容量占总容量的 42%, 说明尽管该样品有很好的库仑效率, 但在低电位处相对剩余容量较大, 有效容量 (0 V 以上) 反而小于放至 0 V 的样品. 可见 U-NiOOH 不宜放电至 -0.4 V, 其放电截止电位以 0 V (vs. Hg/HgO) 为宜. 除放至 -0.4 V 的样品外, 各样品的充电截止电压经 10 周循环后基本保持在 560~590 mV, 表明充放电态活性物质之间能平稳地相互转化, 可逆性较好.

表 2 1# 样在不同充放电循环条件下的累积容量表 (mAh)

Tab. 2 The accumulative capacity of sample 1# in different discharge regime

Charge/discharge number	10 mA to 0 V	8 mA to 0 V	5 mA to 0 V	5 mA to -0.4 V
1	13.3	13.6	14.1	14.7
5	75.3	80.2	87.5	107.7
10	162	180	195	228
20	341	399	418	467
40	-	842	875	945
50	-	-	1100	1183

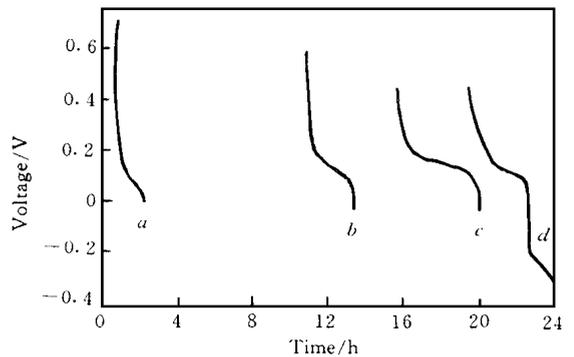


图 2 1# 样不同放电方式第 10 次放电曲线

Fig. 2 The 10th discharge curves of sample 1# at discharge regime a. 10 mA to 0 V; b. 8 mA to 0 V; c. 5 mA to 0 V; d. 5 mA to -0.4 V

我们以 MnO₂ 为添加剂, 将一定量的 V-MnO₂ (I. C. No. 1, 国标 MnO₂ 标样 No. 1) 与 1# 样混合进行充放电循环测试, 研究其对电极性能的影响 (图 3). 由图 3 可见, V-MnO₂ 掺入质量分数

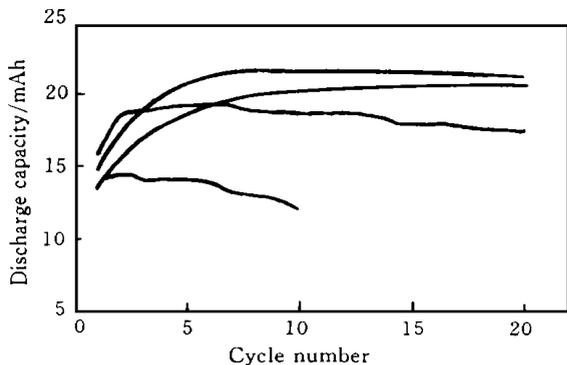


图 3 $V-MnO_2$ 以不同比例掺入 1 样中电极的放电容量随循环次数变化关系图

Fig. 3 Relation between the discharge capacity and cycle numbers of sample 1 doped $V-MnO_2$ with different ratio and
a. 20%; b. 25%; c. 30%; d. 35%

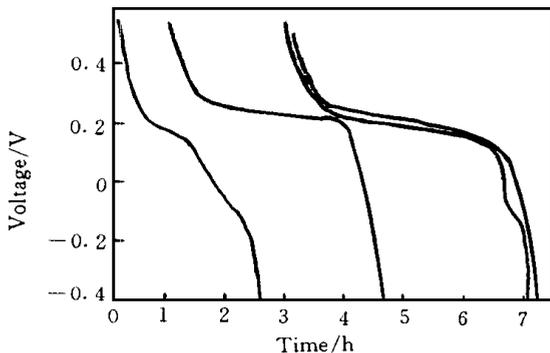


图 4 $V-MnO_2$ 以不同比例掺入 1 样中电极第 10 次放电曲线

Fig. 4 The 10th discharge curves of the $V-MnO_2$ doped sample 1 with different ratio $a-d$ as the same as Fig. 3

参 考 文 献

- 1 Xia X, Guo Z P. *J Electrochem Soc*, 1997, **144**: L213
- 2 Guo Z P, Xia X. *J Appl Electrochem*, 1999, **29**: 1417
- 3 Bode Ven H, Dehmelt K, Witte J. *J Appl Electrochem*, 1969, **366**: 1
- 4 Horanyi T S. *Thermochemica Acta*, 1989, **137**: 247; **149**: 357
- 5 Barnard R, Crickmore G T, Lee J A, et al. *J Appl Electrochem*, 1980, **10**: 61
- 6 Mak Celia Y, Choh Huk Y. *J Electrochem Soc*, 1991, **138**: 1607

为 20% 和 25% 时, 随循环进行, 放电容量先增大, 至第 8 周后基本稳定; 但当 $V-MnO_2$ 掺入质量分数大于 30% 时, 库仑效率随循环进行有较大幅度衰减。

进一步比较可知, $U-NiOOH$ 中 $V-MnO_2$ 掺入量以质量分数 25% 为最佳。对比纯 $U-NiOOH$ (图 2) 及掺入 $V-MnO_2$ 的 $U-NiOOH$ 电极 (图 4) 放电曲线可知: 与未掺杂的纯样相比 (放电平台 0.2 V), MnO_2 的加入能明显提高 $NiOOH$ 主放电平台的电位 (0.26 V), 且掺杂比例的大小对主放电平台电位影响不大。

Preparation of $\beta-NiOOH$ and Its Charge/Discharge Performance

XIA Xi*, PAN Ren

(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract $U-NiOOH$ was prepared by chemical oxidation of $U-Ni(OH)_2$. The physical characteristics and the chemical composition of the product were characterized by XRD, TG/DTA and ICP measurements. $U-NiOOH$ and the mixed samples of $U-NiOOH$ with $V-MnO_2$ in different ratios were charged/discharged in constant current, the results show that the addition of $V-MnO_2$ improves the discharge voltage plateau of nickel electrode and the optimum ratio of $V-MnO_2$ in the electrode is 25%. The cut-off voltage of nickel electrode should be above 0 V (vs. Hg/HgO).

Keywords $U-NiOOH$, preparation, charge/discharge performance