

pH 对掺杂 Zn 纳米 Ni(OH)₂ 电化学性能的影响

赵力, 刘志豪, 王博

(哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨)

摘要: 为研究 pH 值对掺锌氢氧化镍电化学性能的影响, 采用沉淀转化法在不同 pH 下制备出掺杂 Zn 的纳米 Ni(OH)₂. 利用 XRD 和 TEM 对材料的结构和微观形貌进行分析, 利用循环伏安技术和恒流充放电技术对材料的电化学性能进行研究. 结果表明, pH = 10 时制备的材料是 α 型纳米 Ni(OH)₂, 随着 pH 的增大, 材料逐渐变成 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂ 的混合物, 且材料的团聚逐渐严重. pH 的变化对材料的电化学性能影响明显. 随着 pH 的增加, 材料的质子扩散系数增大; 与 pH = 10 时制备的材料相比, pH = 12 时制备的材料 0.2C 和 3C 放电比容量分别提高了 20% 和 27%.

关键词: 纳米材料; 氢氧化镍; 掺杂; pH; 锌

中图分类号: TM912.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0110-05

Effect of pH on the electrochemical performance of Zn-doped nano-scale Ni(OH)₂

ZHAO Li, LIU Zhi-hao, WANG Bo

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: In order to research the effects of pH values on the electrochemical performance of Zn-doped nano-scale Ni(OH)₂, the nano-scale Ni(OH)₂ doped with Zn was prepared by precipitate transformation method at different pH, and characterized by XRD and TEM. The electrochemical performance was investigated by voltammetry (CV) and constant current technology. The measurement results indicate that the material prepared under pH = 10 is a kind of α -type nano-scale Ni(OH)₂, and with the increase of pH, the material becomes the mixture of α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂, and the agglomeration of particles becomes obvious. pH exerts a great influence on the electrochemical performance of materials. With the increase of pH, the diffusion coefficient of materials becomes bigger. Compared with the material prepared at pH = 10, the material prepared at pH = 12 shows better discharge performance, its discharge specific capacity of 0.2C and 3C were enhanced by 20% and 27% respectively.

Key words: nano material; nickel hydroxide; doping; pH; zinc

纳米 Ni(OH)₂ 作为一种有潜力的碱性镍系列电池的正极材料, 具有优越的电化学性能^[1-6], 对其进行掺杂改性将进一步提高其电化学性能. 纳米 Ni(OH)₂ 掺杂改性的效果一方面与掺杂元素的种类和掺杂比例有关^[7-9], 同时, 掺杂时的 pH 值等因素也将对材料的性能产生较大影响.

对 Ni(OH)₂ 进行 Zn 掺杂可以提高 Ni(OH)₂ 电极的析氧过电位和电极反应可逆性, 并抑制 Ni(OH)₂ 电极膨胀^[10]. 目前, pH 对掺杂 Zn 元素纳米 Ni(OH)₂ 性能的影响少见报导. 为此, 本文进行了该方面的研究.

1 实验

1.1 掺杂 Zn 纳米 Ni(OH)₂ 的制备

按化学计量比配制 Ni(NO₃)₂ 和 Zn(NO₃)₂ 的混合硝酸盐溶液 (Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 离子浓度总和为 0.2 mol · L⁻¹, Zn²⁺ 占 25%) 以及 0.4 mol · L⁻¹ 的

收稿日期: 2011-05-18.

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2008591); 哈尔滨市科技创新人才研究专项基金资助项目(2009RFQXG065).

作者简介: 赵力(1970—), 男, 博士, 副教授.

通信作者: 赵力, dhx907@hit.edu.cn.

KOH溶液(含少量的K₂CO₃)。用恒流泵在65℃下同时将以上两种溶液按3 mL·min⁻¹的速度滴入有一定pH底液(KOH溶液)的1 L烧杯中,用搅拌器搅拌,充分反应并保持底液pH值恒定不变。

待滴加结束后,仍继续反应0.5 h。生成的产物在母液中陈化16 h。倒去上层水溶液,用蒸馏水洗涤4~5次,离心分离沉淀。将沉淀物放在65℃的烘箱中充分干燥12 h,至质量不再变化。用玛瑙研钵研磨得到绿色粉末状掺杂Zn的纳米Ni(OH)₂。实验中掺杂Zn的pH分别控制为10、11、12和13。

1.2 掺杂Zn纳米Ni(OH)₂的表征

为了了解制备样品的晶体结构及其晶格参数,采用日本理学株式会社的D/max-rB旋转阳极X射线衍射仪对材料进行XRD测试,电压45 kV,电流40 mA,Cu(Kα)靶,λ=0.154 05 nm,扫描范围:10°~90°。

为了观察制备各样品的结晶形状、晶粒的团聚情况和表面形貌等信息,采用JEOL生产的TEM-1200EX透射电镜对样品进行TEM测试,电压100 kV。

1.3 掺杂纳米Ni(OH)₂的电化学性能测试

以粉末微电极为研究体系,通过三电极循环伏安测试与恒电位阶跃测试研究掺杂纳米Ni(OH)₂的质子扩散行为;采用模拟电池体系研究纳米Ni(OH)₂充放电性能和循环性能。

粉末微电极的循环伏安性能测试采用CHI430电化学工作站,扫描范围为0~0.70 V(vs Hg/HgO),扫描速度(v)1~9 mV·s⁻¹。

模拟电池的正极以泡沫镍为基体,以1:9的掺杂Zn纳米Ni(OH)₂和球形Ni(OH)₂混合物作为活性物质,镍粉和CoO作为添加剂。负极采用Cd电极,隔膜采用无纺尼龙,电解液为加15 g·L⁻¹LiOH的7 mol·L⁻¹KOH溶液。电池充放电测试采用深圳新威公司的BTS系列电池测试仪进行。

2 结果与讨论

2.1 pH对XRD的影响

图1为在不同pH下制备的掺杂25%Zn材料的XRD图谱,表1是由图1计算得到的不同pH值下制备材料的晶格常数。

由图1可以看出,pH=10时,生成的材料全部为α型Ni(OH)₂(包括Ni(OH)₂·0.75H₂O和3Ni(OH)₂·2H₂O),且峰强度接近4500;随着pH的增大,逐渐出现β-Ni(OH)₂的特征峰,这表明

pH的增加有利于β-Ni(OH)₂的生成,使制备的材料成为α-Ni(OH)₂和β-Ni(OH)₂的混合物。

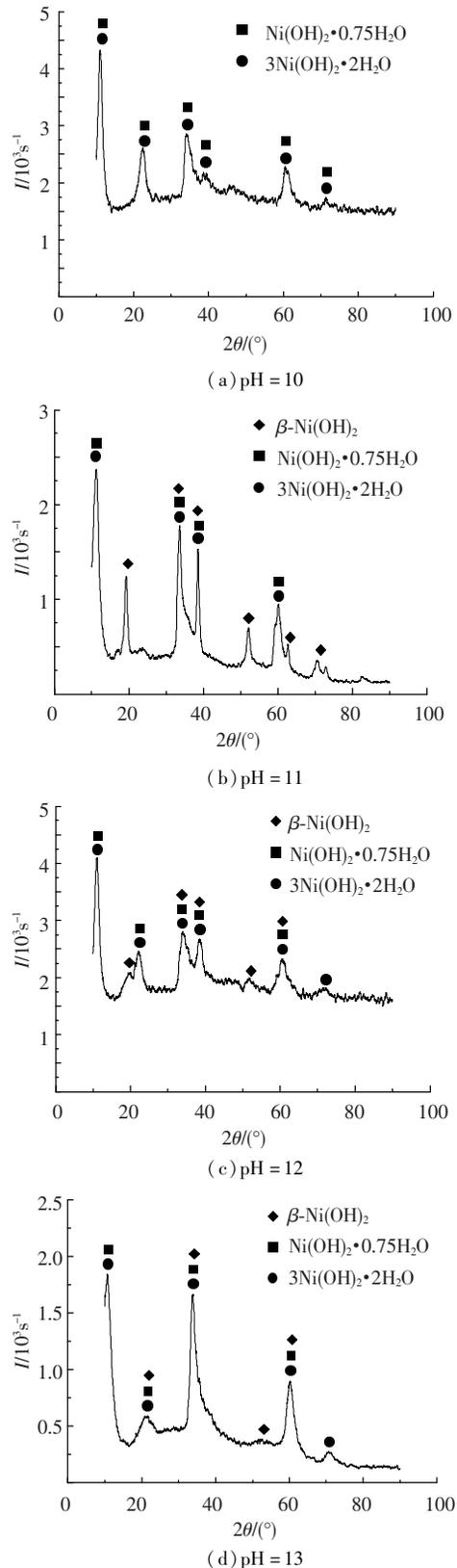


图1 pH值对样品XRD影响

根据谢乐公式,利用晶体结构常数计算纳米氢氧化镍的晶格常数^[11]。由表1可知,随着pH的增加,β-Ni(OH)₂晶格常数a值上升,c值下降;Ni(OH)₂·0.75H₂O的a值则逐渐增加,c值逐

渐减小; $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 c 值表现为先增后减. 对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 这类层状材料, 反应过程中会发生质子在层间的扩散, 并且该步骤往往是整个电极反应的控制步骤. 较大的层间距有利于扩散

过程的进行, 降低扩散过程的阻力. 因此, 对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 适当的 a 值和 c 值将有利于降低电极反应过程中的浓度极化, 提高电池的性能.

表1 pH 值对样品晶格参数的影响

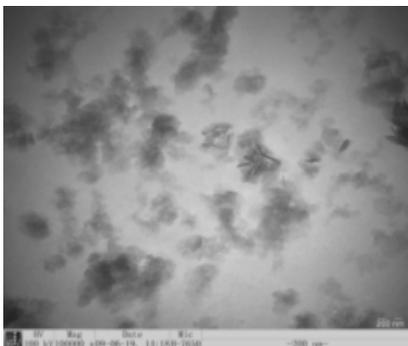
 10^{-10} m

pH	$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$			$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$			$3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
10	-	-	-	3.076	3.076	23.562	5.331	5.331	7.494
11	3.116	3.116	4.621	3.078	3.078	23.412	5.328	5.328	7.519
12	3.127	3.127	4.593	3.084	3.084	23.412	5.346	5.346	7.494
13	3.131	3.131	4.582	3.087	3.087	23.395	5.335	5.335	7.481

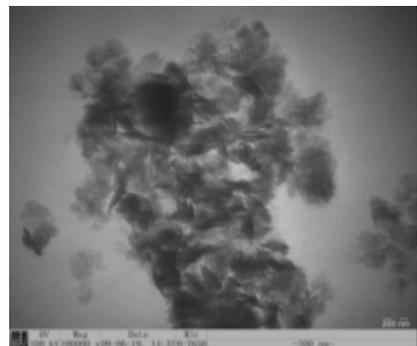
2.2 pH 对表面形貌的影响

图2 是不同 pH 下制备的掺杂 Zn 纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 TEM 照片 (比例尺为 200 nm), 可以看出, pH 对材料的表面形貌影响明显. pH 较低时, 颗粒尺寸较小, 分散均匀. 随着 pH 的增大, 颗粒之间发生团聚现象, 颗粒的尺寸明显增大. 颗粒之间的团聚情况取决于颗粒之间的相互作用力. 通常在液相中颗粒之间的范德华力和液相桥

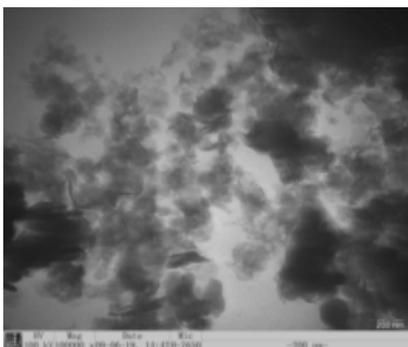
作用使颗粒之间相互吸引, 从而促进团聚的发生; 而颗粒的 ζ 电位和高分子链的作用使颗粒间相互排斥, 抑制团聚的发生. pH 的变化对范德华力影响较小, 对液相桥作用和高分子链作用基本没有影响, 但对颗粒的 ζ 电位影响较大. 随着 pH 的增加, 颗粒的 ζ 电位数值减小, 颗粒之间排斥作用减弱^[12], 从而导致团聚现象发生.



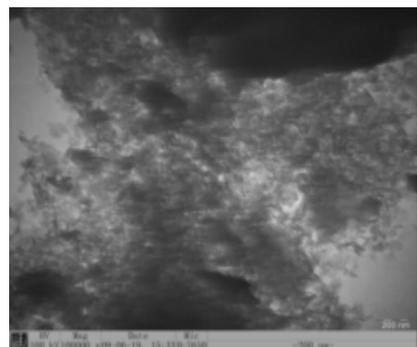
(a) pH = 10



(b) pH = 11



(c) pH = 12



(d) pH = 13

图2 pH 值对样品 TEM 的影响

2.3 pH 对 Zn 掺杂纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 循环伏安行为的影响

图3 是不同 pH 值下制得材料的循环伏安曲线及相应的 $I - v^{1/2}$ 曲线. 表2 是不同 pH 值下制得材料的质子扩散系数. 由图3 可以看出, 随着制备材料时 pH 的逐渐增大, 材料的氧化峰电位

逐渐增大, 还原峰电位先增大然后减小. 正极氧化峰电位的升高不利于电池充电, 而还原峰电位的增大有利于提高电池的放电平台. 如图3 中, 扫速 $v^{1/2}$ 对电流峰值 I 作图可以看出, 峰电流与扫描速度的 $1/2$ 次方之间基本上呈线性关系, 说明粉末微电极反应的控制步骤应该是质子扩散步骤.

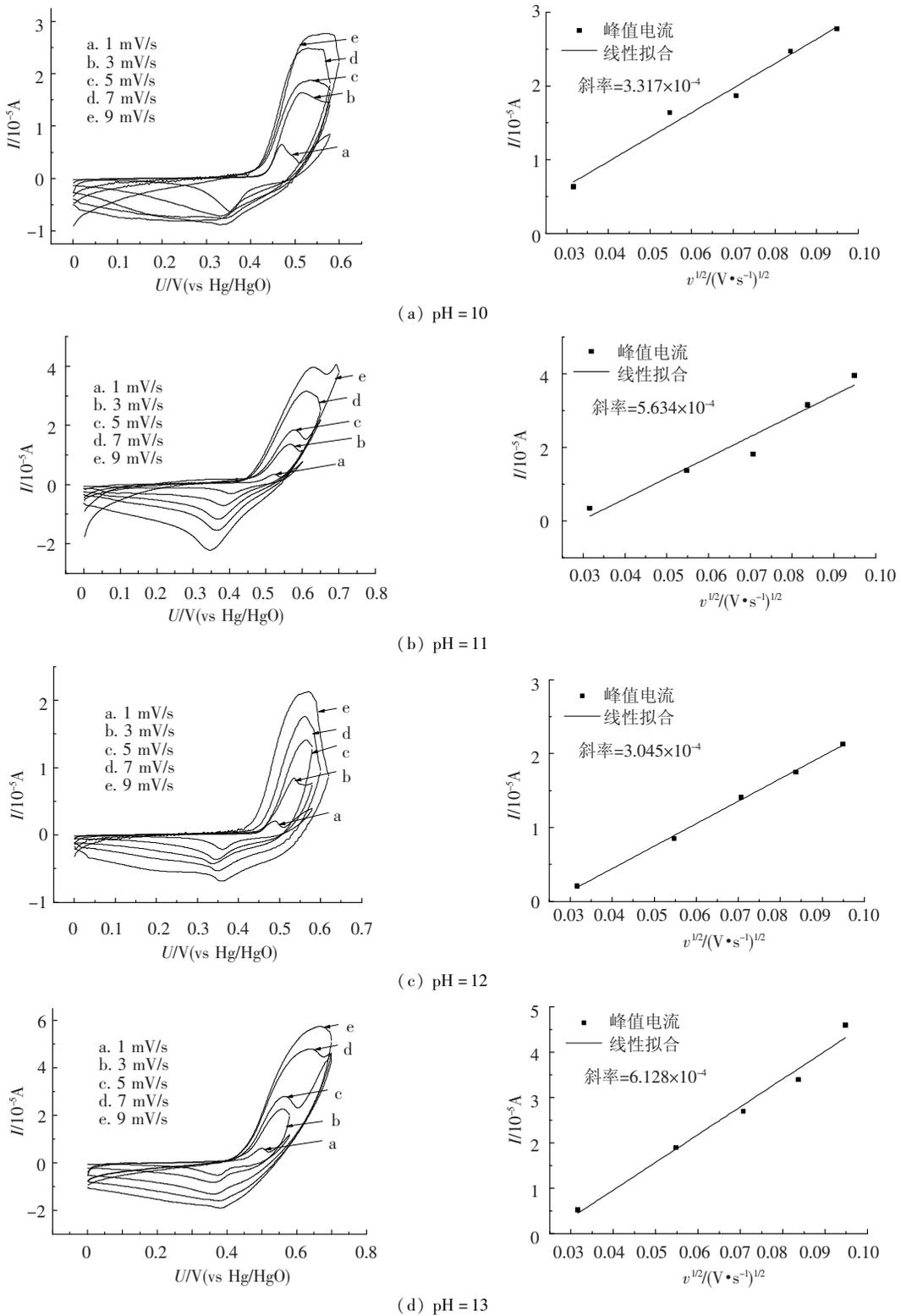


图3 在不同 pH 下所制样品的循环伏安曲线及其 $I-v^{1/2}$ 曲线

从表 2 中的质子扩散系数的变化规律可以看出,随着 pH 的增加,质子扩散系数先增后减, pH = 12 时最大,这说明合适的 pH 值使得材料的质子固相扩散能力增强,材料充放电过程中的浓度极化减小,有利于提高电池的性能. 综合考虑认为 pH = 12 是一个比较适合制备条件,从峰电位的差值(表 2)也可以看出, pH = 12 时制备的材料可逆性相对较好.

表 2 不同 pH 下制备样品的质子扩散系数和峰电位差值

pH	质子扩散系数	峰差值 $\Delta E_{pa/c}/V$
	$D \times 10^{-14}/(cm^2 \cdot s^{-1})$ (扫描速度 $5 \text{ mV} \cdot s^{-1}$)	
10	129.3	0.211 4
11	257.0	0.209 8
12	308.5	0.191 9
13	275.4	0.204 2

2.4 pH 对掺杂 Zn 纳米 Ni(OH)₂ 放电性能的影响

图4是在不同 pH 值下制备掺杂 Zn 样品以 0.2C、1C 和 3C 放电时的放电曲线。可以看出:随着制备材料时 pH 的增加,掺锌纳米 Ni(OH)₂ 的比容量先增后减,pH = 12 时最大。0.2C 放电时,pH = 12 下制备材料的 0.2C 放电比容量较 pH = 10 的样品提高了近 20%;1C 放电时,pH = 12 下制备的材料仍表现出较高的放电比容量,达 223 mAh/g,为其 0.2C 放电比容量的 87%,同时比 pH = 10 的样品提高了近 23%;3C 放电时,pH = 12 下制备的材料的放电比容量仍在 200 mAh/g 以上,为其 0.2C 放电比容量

的 78%,同时较 pH = 10 的样品增加了 43 mAh/g,提高比例达 27%。

从上面的数据可以看出,进行 Zn 掺杂时的 pH 对材料的放电性能,尤其是大电流放电性能有较大影响,这与表 2 中质子扩散系数的结果一致,即大的质子扩散系数有利于提高材料的放电比容量,尤其是大电流放电的比容量。但上述结果并不意味着可以尽可能提高反应的 pH,这是因为实验中发现,当 pH 达到 13 以上时,纳米颗粒之间的团聚变得非常严重,材料的有效反应面积急剧下降,放电性能也明显变差。

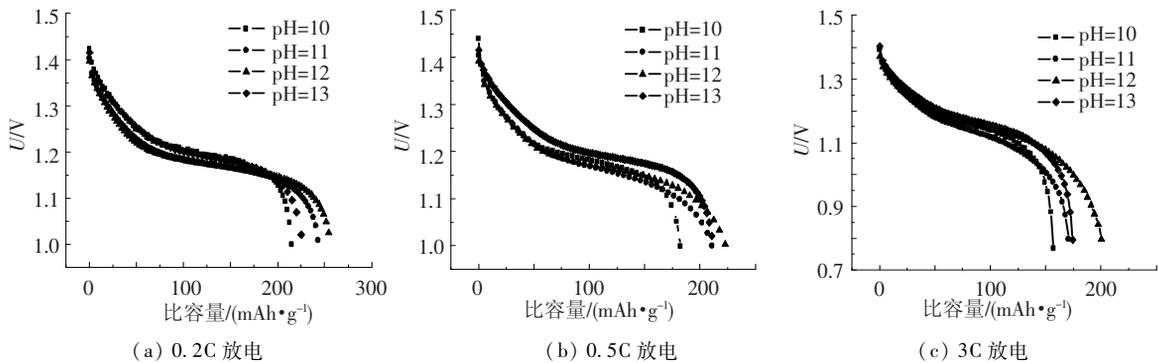


图4 pH 值对掺杂材料在不同放电倍率下性能的影响

3 结 论

1) 在 pH = 10 下制出的材料全部是 α 型纳米 Ni(OH)₂,但随着 pH 增大,开始有 β -Ni(OH)₂ 生成,从而形成两种晶型的混合物,并且材料的团聚逐渐严重。

2) 随着 pH 的增加,材料的质子扩散系数增大。

3) pH = 12 时所制材料在 0.2C 和 3C 放电时,比容量比 pH = 10 所制材料分别提高了 20% 和 27%,说明 pH 的变化对材料的电化学性能影响明显。

参考文献:

- [1] ZHANG Yunshi, ZHOU Zhen, YAN Jie. Electrochemical behaviour of Ni(OH)₂ ultrafine powder[J]. Journal of Power Sources, 1998, 75: 283 - 287.
- [2] GUAN Xiaoyan, DENG Jiancheng. Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydr-oxide with different shapes[J]. Materials Letters, 2007, 61: 621 - 625.
- [3] HE Xiangming, LI Jianjun, CHENG Hongwei, et al. Controlled crystallization and granulation of nano-scale beta-Ni(OH)₂ cathode materials for high power Ni-MH batteries [J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 285 - 290.
- [4] ZHOU Huanbo, ZHOU Zhentao. Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material Ni(OH)₂ [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1909 - 1914.
- [5] XIAN Qinglong, LI Juan. Preparation and electro-chemical capacitance of alpha-Ni(OH)₂ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(12): 1268 - 1272.
- [6] HE Xiangming, PU Weihua, CHENG Hongwei, et al. Granulation of nano-scale Ni(OH)₂ cathode materials for high power Ni-MH batteries[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47: 1879 - 1883.
- [7] LIU Changjiu, WANG Huijing, SUN Dan, et al. Synthesis and preparation of Cu-doped amorphous Nano-Ni(OH)₂ [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(4): 283 - 284.
- [8] 刘长久, 孙丹, 谷得龙等. 稀土 Y 掺杂非晶态纳米 Ni(OH)₂ 的结构及其电化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9): 1556 - 1561.
- [9] 崔静洁, 夏熙, 刘洪涛. 纳米级复合氢氧化镍的循环伏安研究[J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1595 - 1600.
- [10] PROVAZI K, GIZ M J, DALL' ANTONIA L H, et al. The effect of Cd, Co and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior [J]. Journal of Power Sources, 2001, 102(1/2): 224 - 232.
- [11] 严少平. 纳米氢氧化镍粒子微乳液/反向胶体团法制备与表征[J]. 物理, 2002, 4: 246 - 248.
- [12] HU Weikai, GAO Xueping, NOREUS D, et al. Evaluation of nano-crystal sized alpha-nickel hydroxide as an electrode material for alkaline rechargeable cells [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 704 - 710.

(编辑 刘 彤)