$Ni(OH)_2$ 超微粉的制备及其电化学性能

周　震　阎　杰*　张允什　　周根陶[1]　刘双怀[2]　郑永飞[1]
(南开大学新能源材料化学研究所　天津 300071)　(中国科学技术大学空间科学系[1] 化学系[2]　合肥)

摘　要　用沉淀转化法制备了 $Ni(OH)_2$ 超微粉, 并以微米级球形 $Ni(OH)_2$ 作对照, 用循环伏安法和电化学阻抗谱研究其电化学性能, 发现 $Ni(OH)_2$ 超微粉有更好的电化学性能.

关键词　$Ni(OH)_2$, 超微粉, 制备, 循环伏安法, 电化学阻抗谱

超微颗粒材料作为一种新材料, 在宇航、电子、冶金、化学、生物等领域展示了广泛的应用前景[1,2]. 而超微粒的电化学性能研究也是目前一个重要的方向, 如 Ni–Mo, Ni–Sn 等合金纳米晶在析氢反应中的电催化作用[3,4]; 金属铂超微粒在氧的电还原[5], 甲酸和甲醇电氧化反应[6] 中的电催化作用, 以及 CeO_2 纳米晶对细胞色素 c 电子传递反应的促进作用[7] 等都得到众多研究者的关注, 并取得了许多有益结果.

目前在粘结式氢氧化镍电极用的活性物质多是球形 $Ni(OH)_2$, 颗粒为 6～20 μm, 近期研究发现小粒径的球形 $Ni(OH)_2$ 有较高的质子扩散系数和优良的循环行为[8]. 本文用沉淀转化法制备了 $Ni(OH)_2$ 超微粉, 并与微米级的球形 $Ni(OH)_2$ 对比, 用循环伏安法和电化学阻抗谱研究其电化学性能.

1　实验部分

1.1　$Ni(OH)_2$ 的制备和表征

准确称取一定量的 $NiSO_4$, 溶于蒸馏水中, 加入 $Na_2C_2O_4$ 充分搅拌, 使生成 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀, 然后加入表面活性剂. 在一定温度下, 加入化学计量的 NaOH 溶液, 使其逐渐转化为 $Ni(OH)_2$ 的沉淀. 过滤并洗净表面活性剂和杂质离子, 烘干即得 $Ni(OH)_2$ 超微粉末. 用 Rigaku MAX–RD 型 X 射线衍射仪检测超微粒子的相组成并估算晶粒大小, 用 Hitach H–800 透射电镜观察超微粒子形貌, 用 BET 法测定样品的比表面积.

1.2　电极的制作

取上述制备的 $Ni(OH)_2$ 超微粉和目前粘结式氢氧化镍电极中常用的微米极的球形 $Ni(OH)_2$ 粉分别用蒸馏水搅拌成糊状, 涂填到泡沫镍基体中, 为了防止氢氧化镍的脱落, 我们在 1 cm × 1 cm 的泡沫镍中央涂填少量的活性物质, 并用另一片相同的泡沫镍与之压紧后, 点焊极耳.

1.3　电化学测试

将上述制好的电极片在 6 mol/L KOH + 0.6 mol/L LiOH 溶液中进行恒电流充放电, 0.1 C充电 15 h, 0.2 C 放电, 辅助电极用南开大学森力公司生产的储氢合金负极片, 参比电极是 Hg/HgO 电极.

循环伏安实验采用 TD3690 恒电位仪与计算机联机检测, 测试的电极经过 3 周期的恒电流充放电活化, 扫描速度为 0.5 mV/s, 测试温度为 25 ℃, 取样电阻为 10 欧姆.

1997-07-22 收稿, 1997-11-24 修回

电化学阻抗谱实验采用三电极体系, 以 Solartron1250 频谱响应分析仪为主体, 通过 TD3690 恒电位仪的电化学接口与电解池联机. 测试温度为 25 ℃, 频率范围为 10 MHz～0.01 Hz, 振幅为 5 mV. 所得阻抗谱图用非线性最小二乘法(NLLS) 拟合程序(EQUIVCRT) 求出各电极的电化学反应电阻.

2　结果与讨论

2.1　Ni(OH)$_2$ 的表征

本文制备的 Ni(OH)$_2$ 超微粉 XRD 谱图显示为 β 型, TEM 观察为薄片形, 颗粒大小约为 30 nm, 根据 XRD 宽化法的 Scherrer 公式[9]估算的晶粒大小为 2×20 nm 左右, 详见参考文献[10]. 电化学测试中用的对照样品为目前粘结式 Ni(OH)$_2$ 电极中常用的球形 Ni(OH)$_2$, 晶型也是 β 型, 晶粒大小为 20 μm 左右.

2.2　恒电流放电实验

表 1 为不同 Ni(OH)$_2$ 样品的恒电流放电数据, 从中可见, 在充放电前 3 个周期中, Ni(OH)$_2$超微粉第 1 周的放电容量要高于微米极的球形 Ni(OH)$_2$, 后两个周期其放电容量有所降低, 说明 Ni(OH)$_2$ 超微粉有更好的活化能力, 但其容量衰减可能涉及其结构的变化. 在前 3 周的充放电循环中, Ni(OH)$_2$ 超微粉的放电中值电位均高于微米级 Ni(OH)$_2$ 的 8～10 mV, 说明 Ni(OH)$_2$ 超微粉有较小的极化, 这在后面的循环伏安实验和电化学阻抗谱中都有更清楚的显示.

表 **1**　不同 **Ni(OH)$_2$** 样品恒电流放电数据

样品	放电容量/ mA · h · g^{-1} 周期			中值电位/ V 周期		
	1	2	3	1	2	3
微米级 Ni(OH)$_2$	225.7	248.6	242.2	0.282	0.278	0.282
Ni(OH)$_2$ 超微粉	248.3	235.8	230.2	0.290	0.288	0.290

2.3　循环伏安测试

从图 1 可以看出, 在活化前 Ni(OH)$_2$ 超微粉的氧化和还原峰电流要远高于微米级的球形 Ni(OH)$_2$, 说明 Ni(OH)$_2$ 超微粉有更高的电化学活性和快速的活化能力, 这与 2.2 中的恒电流放电结果一致. 而经过了 3 个周期的恒电流充放电循环后, 微米级球形 Ni(OH)$_2$ 的反应峰电流才接近 Ni(OH)$_2$ 超微粉. 从图 1 及表 2 中可以看出, Ni(OH)$_2$ 超微粉的氧化峰电位 $E_{p,a}$ 比微米级 Ni(OH)$_2$ 的低, 而还原峰电位 $E_{p,c}$ 高, 这表明 Ni(OH)$_2$ 超微粉填充的电极在电化学氧化还原过程中有较小的极化, 这样在充电时可提高电极充电效率, 放电时放电电位较高, 使得活性物质能够得到充分利用. 另外, 在循环伏安研究中常用氧化还原峰电位的差值 ΔE_p 来衡量一个电极反应的可逆性[11], 从表 2 中可以看出无论是在活化前还是活化后 Ni(OH)$_2$ 超微

表 **2**　循环伏安实验数据

电极	活化前的电极		活化 3 周后的电极	
	微米级 Ni(OH)$_2$	Ni(OH)$_2$ 超微粉	微米级 Ni(OH)$_2$	Ni(OH)$_2$ 超微粉
$E_{p,a}$/ V	0.507	0.496	0.493	0.456
$E_{p,c}$/ V	0.274	0.280	0.244	0.286
ΔE_p/ V	0.233	0.216	0.249	0.170

表中 $E_{p,a}$、$E_{p,c}$分别代表氧化、还原峰电位; ΔE_p 则代表二者的差值.

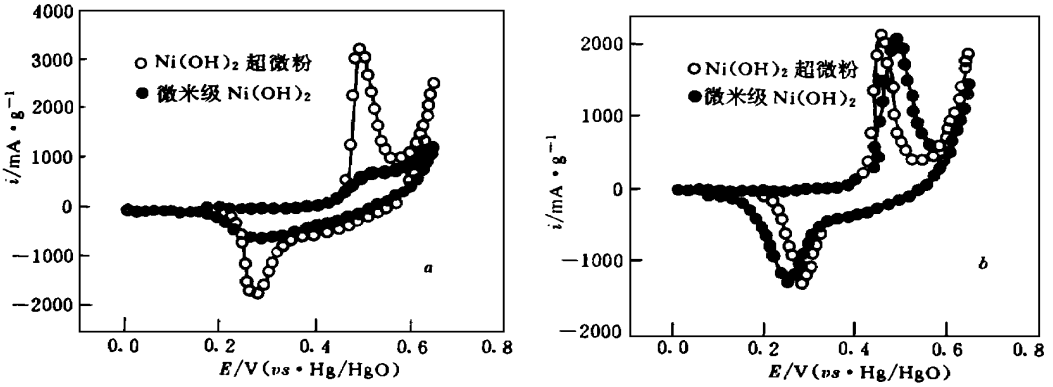


图 1 不同 Ni(OH)$_2$ 样品活化前后的循环伏安图

a. 活化前, 扫描速度 1 mV/s; *b*. 活化 3 周后, 扫描速度 0.5 mV/s

粉的 ΔE_p 均远低于微米级 Ni(OH)$_2$, 可见 Ni(OH)$_2$ 超微粉填充的电极有更好的电化学反应可逆性.

2.4 电化学阻抗谱

图 2 为不同 Ni(OH)$_2$ 样品活化前的复平面阻抗图, 其阻抗谱均表现为一段容抗弧, 说明两种样品填充的电极电化学反应机理是一样的. 图 3 为 Ni(OH)$_2$ 电极的等效电路图, 图中 R_l 为溶液电阻, R_r 为电化学反应电阻, C_d 为双电层电容. 通过一系列的推导可得下式:

$$[(Z' - R_l) - 1/2R_r]^2 + Z''^2 = (1/2R_r)^2 \quad (1)$$

Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部[12].

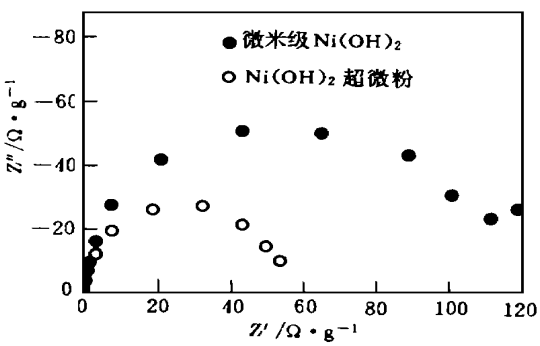


图 2 不同 Ni(OH)$_2$ 样品活化前的电化学阻抗谱

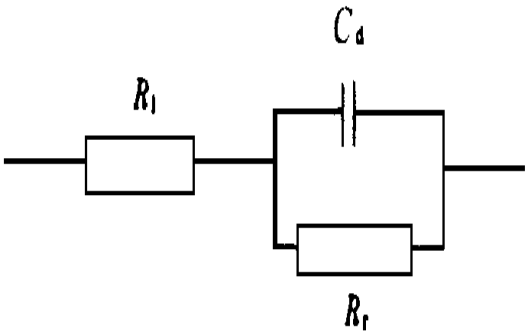


图 3 Ni(OH)$_2$ 电极的等效电路图

我们用非线性最小二乘法(NLLS) 拟合程序(EQUIVCRT) 根据图 3 的等效电路图, 求出各电极的电化学反应电阻(R_r), 结果见表 3.

表 **3** 不同 **Ni(OH)$_2$** 电极的电化学反应电阻(R_r)

电极	活化前的电极		活化 3 周后的电极	
	微米级 Ni(OH)$_2$	Ni(OH)$_2$ 超微粉	微米级 Ni(OH)$_2$	Ni(OH)$_2$ 超微粉
反应电阻 R_r/Ωg	98.33	56.38	4.245	3.344

与循环伏安测试结果类似, 活化前的两种电极中 Ni(OH)$_2$ 超微粉的电化学反应电阻远小于微米级的球形 Ni(OH)$_2$, 在经过了 3 周期的充放电活化后, 微米级的 Ni(OH)$_2$ 的电化学反

应电阻才接近 $Ni(OH)_2$ 超微粉, 但仍略高. 所有实验结果都表明 $Ni(OH)_2$ 超微粉有更高的电化学反应活性和快速活化能力, 因为 $Ni(OH)_2$ 超微粉有庞大的比表面积($Ni(OH)_2$ 超微粉 36.5 m^2/g; 微米级 $Ni(OH)_2$ 9.9 m^2/g), 有利于活性物质与电解液的接触和质子在晶格间的扩散, 从而提高了电化学反应的活性.

参 考 文 献

1 张立德, 牟季美. *物理*, 1992, **21**(3): 167
2 Uehara M, Barbara B, Dieny B *et al*. *Phys Lett*, 1986, **114**A(1): 23
3 Huot J Y, Trudeau M L, Schulz R. *J Electrochem Soc*, 1991, **138**(5): 1316
4 Yamashita H, Yamamura T, Yashimoto K. *J Electrochem Soc*, 1993, **140**(8): 2238
5 Gamez A, Richard D, Gallezot P. *Electrochim Acta*, 1996, **41**(2): 307
6 Yahikozawa K, Fujii Y, Matsuda Y *et al*. *Electrochim Acta*, 1991, **36**(5/6): 973
7 董相廷, 曲晓刚, 洪广言. *科学通报*, 1996, **41**(9): 847
8 周震, 阎杰, 张允什等. *高技术通讯*, 1997, **8**: 58
9 Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction(Sec Ed). Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978: 102
10 周根陶, 刘双怀, 郑永飞. *科学通报*, 1996, **41**(4): 321
11 Corrigan D A, Bendert R M. *J Electrochem Soc*, 1989, **136**: 723
12 周伟舫. 电化学测量. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 136

Preparation of Ultrafine $Ni(OH)_2$ and Its Electrochemical Behavior

Zhou Zhen, Yan Jie*, Zhang Yunshi
(*Institute of New Energy Materials Chemistry, Nankai University, Tianjin* 300071)
Zhou Gentao[1], Liu Shuanghuai[2], Zheng Yongfei[1]
([1]*Department of Space Science*, [2]*Department of Chemistry*,
China University of Science and Technology, Hefei)

Abstract Ultrafine nickel hydroxide was prepared from $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and NaOH in the presence of surfactant and its electrochemical behavior were compared with the micronsized spherical nickel hydroxide by CV and EIS techniques. The ultrafine nickel hydroxide prepared showed a better electrochemical property.

Keywords nickel hydroxide, ultrafine powder, preparation, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectrometry