

镁掺杂氢氧化镍的结构和电化学性能

王新, 符显珠, 梁营, 廖代伟

(厦门大学物理化学研究所, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用化学共沉淀法制备出不同含量 Mg 掺杂的氢氧化镍样品。应用 X-射线衍射(XRD), 傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热重分析(TG)手段对样品的结构进行了表征, 并用循环伏安法研究了样品的电化学性能。结果表明: 与 Mn、Al 等元素掺杂到一定含量后使 Ni(OH)₂ 晶型由 β 型转化为 α 型不同, 即使 Mg 掺杂含量达到 30%, 样品仍为 β 型。但样品晶格产生畸变, 晶粒尺寸随 Mg 含量的增加先变小后增大, 电化学性能随 Mg 含量的增加先变好后变坏。Mg 最佳含量为 5% 左右, 此时 OH⁻ 数量增多, 产生了大量的晶格畸变, c 轴拉长, 有利于质子扩散系数的变大, 增强了反应的可逆性, 提高了电极充电效率和活性物质的利用率, 从而改善了电极的电化学性能。

关键词: Mg; 掺杂; 氢氧化镍; 相结构; 电化学性能

中图分类号: TM 912.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-087 X (2007)09-0732-04

Structure and electrochemical performance of Mg-doping nickel hydroxide

WANG Xin, FU Xian-zhu, LIANG Ying, LIAO Dai-wei

(Institute of Physical Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: The different amount of Mg-doping Ni(OH)₂ samples were prepared by a coprecipitation method. The crystal structures were characterized by XRD, FTIR and TG methods. The electrochemical performances were also investigated by cyclic voltammetry method. The results show that even the Mg-doping content reaches 30%, the sample still is β-phase, which is different from Mn-doping or Al-doping samples in which the samples are changed to α-phase from β-phase when the doping amount reaches some levels. The distortion of crystal lattices are happened. The size of crystalline grains diminishes and then increases, and the electrochemical performances also are better and then worse when the Mg-doping amounts increases. The suitable Mg-doping amount is about 5%. In this case, the number of OH⁻ increases, the crystal lattice distortion is engendered, and the interlayer distance c is stretched, which are favorable to enhancement of the proton transfer between electrode materials. Therefore, the reversibility of electrode reaction is improved, the charge efficiency is increased and the utilization of active materials is promoted, which results in improvement of electrochemical performance.

Key words: Mg; doping; Ni(OH)₂; phase structure; electrochemical performance

Ni(OH)₂ 作为正极活性物质被广泛应用于 Cd-Ni, Zn-Ni, Fe-Ni, MH-Ni 等碱性电池中。它存在两种晶体结构, α-Ni(OH)₂ 和 β-Ni(OH)₂^[1]。目前电池工业上主要应用 β-Ni(OH)₂ 作为正极材料, 但纯 β-Ni(OH)₂ 电化学性能存在一些不足。例如它是 p-型半导体材料, 充放电时的导电性和固相质子扩散速度之间差异较大, 氧化电位和氧气析出电位比较接近, 过充电很容易生成密度很小的 γ-NiOOH 导致电极膨胀损坏等, 因此采用纯 Ni(OH)₂ 制成的电极很难满足高功率、大电流电池的要求。掺杂是改善 Ni(OH)₂ 电化学性能、促进镍电池应用和

发展的主要途径之一。掺杂按添加剂载入方式不同大致可分为以下几种类型^[2]: (1) 化学共沉淀方式, 如化学共沉淀镍、钴、锌氢氧化物; (2) 电化学共沉积方式, 如电化学浸渍共沉积镍、钴氢氧化物; (3) 表面沉积方式, 如氢氧化镍表面化学沉积钴或氢氧化钴; (4) 物理添加方式, 如在氢氧化镍中添加氧化钴; (5) 在电解液中加入添加剂, 如在电解液中添加 Li 离子。在掺杂剂中研究最多的是 Co 元素, 其次为 Zn、Cd、Al、C、稀土元素、Cu 系化合物、Ca 系化合物等。通过这些掺杂元素的研究, 掺杂剂对镍电极的作用大体上有四个方面: (1) 提高镍电活性物质的利用率; (2) 提高镍电极的放电电位; (3) 提高镍电极的使用寿命; (4) 改善镍电极在宽温度范围内的使用性能及大电流放电能力。但是, 在众多掺杂元素中, 短周期内金属元素掺杂却报道不多(Li 以电解液的形式加入), Mg 作为短周期内的金属元素, 又属于碱土金属族,

收稿日期: 2007-02-26

作者简介: 王新(1981—), 男, 湖北省人, 硕士生, 主要研究方向为化学电源。

Biography: WANG Xin(1981—), male, candidate for master.

联系人: 廖代伟

碱性强,离子半径小,有文献报道利用 Mg 独特的性质掺杂到 LiFePO_4 中,且 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 具有与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 一样的水镁石型结构^[3]。本文将 Mg 以化学共沉淀法掺杂于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中,研究掺杂后 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结构和电化学性能的变化。

1 实验

1.1 样品制备

采用均相络合共沉淀法,在 200 mL 的 1 mol/L NiSO_4 溶液中依次加入 0%、1%、3%、5%、8%、15%、20%、30% 镁含量的 MgSO_4 ,与 300 mL 的 2 mol/L NaOH 溶液用流动泵并流滴加入反应器中,保持适宜的温度和 pH 值,强力搅拌,8 h 后将绿色的反应产物用蒸馏水洗涤多次,直到用 BaCl_2 溶液检测不出 SO_4^{2-} 为止,过滤,120 °C 下烘干 10 h,研磨成绿色粉末备用。

1.2 样品表征

XRD 测试采用荷兰 Philips Panalytical X'pert 多晶粉末衍射仪(Cu 靶,40 kV,30 mA)进行,扫描步长为 0.008° ,每步停留时间为 5 s,扫描范围为 $10^\circ \sim 85^\circ$ 。FTIR 测试用美国 NICOLET 仪器公司的 FTIR-740SX 傅里叶变换红外光谱仪。TG 分析测试通过 NETZSCH STA 449C 热分析仪来进行。

1.3 粉末微电极的制备

把直径为 100 μm ,长 4 cm,一端焊接镍片的铂丝封于玻璃管中。用砂纸对露出铂丝的玻璃端面仔细抛光,然后把电极放在王水中煮沸 3 h,使玻璃管中的铂丝腐蚀约 25 μm 的深度,制成铂微电极。每次试验前,把铂微电极用 2 mol/L 的稀盐酸在超声波清洗器中洗净,再用蒸馏水洗涤、烘干。然后在光滑的塑料板上放少许样品,用铂微电极碾压、磨平,使活性物质紧密嵌入微电极的微孔中,制成粉末镍微电极,放入 6 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 10 h。

1.4 电化学能测试

采用三电极体系,以自制的铂微电极为研究电极,参比电极为 HgO/Hg 电极,对电极为金属镍片。在 6 mol/L KOH 电解溶液中进行循环伏安法测试。扫描范围:0~800 mV,扫描速度为 5 mV/s,试验数据用 XVA-1 微型伏安仪进行采集。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

从图 1 可以看出,以化学共沉淀法制备的掺杂不同 Mg 含量的样品的衍射峰数目及出峰位置和纯氢氧化镍样品基本一致(JCPDS14-0117 标准卡),但峰强度有所变化,(111)、(200)和(201)晶面所对应的衍射峰明显宽化,但无 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰出现,这表明 Mg^{2+} 已进入到 Ni 的晶格中。随着 Mg 掺杂含量的逐渐增加,即使到达 30%,仍无 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 出现,这表明掺杂 Mg 不会引起晶型的变化,与掺杂 Mn、Al 等到一定含量后,样品晶型由 β -型转化为 α -型不同^[4,5]。这是因为虽然 Mg^{2+} 碱性强,吸附 OH^- 的能力强,层间插入的 OH^- 数量增多,但其离子半径小,价态与 Ni^{2+} 相同,故整体而言,掺杂 Mg 后,具有水镁石型结构的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在结晶过程中,晶型不发生变化。

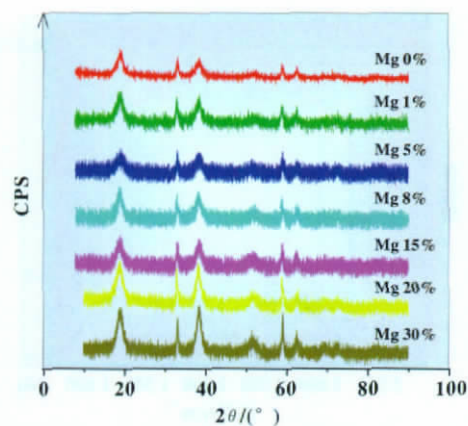


图 1 Mg 掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Mg-doping $\text{Ni}(\text{OH})_2$ samples

从表 1 可以看出,掺杂 Mg 后,样品的 c 轴明显变大,且 Mg 含量为 5% 时,c 轴值最大,由于 c 值直接反映了 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 层间的距离,因此掺杂后 c 值变大,则晶格的微观结构上有利于产生更多的位错和缺陷,形成更多的晶格畸变,增大材料的导电性,便于反应时传质过程的进行^[6]。同时,掺杂 Mg 后,样品的 c 值更接近于 $\beta\text{-NiOOH}$ 的晶胞参数($c = 0.4850 \text{ nm}$),使得电极在充放电过程中体积变化变小,能够有效抑制 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 充电后的体积膨胀性,提高了电极结构的稳定性和反应的可逆性。其次,基于(001)和(101)晶面衍射峰的半峰宽能够直接反映晶体的晶粒和结晶状况,掺杂 Mg 后,晶面半峰宽也明显增大,说明样品的晶粒度变小。而小晶粒有高的质子扩散系数、好的电化学活性和高的放电容量^[7]。而这些样品结构上的差异也很好地解释了其电化学性能的不同。

表 1 Mg 掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品的 XRD 数据

Tab.1 XRD parameters of Mg-doping $\text{Ni}(\text{OH})_2$ samples

Mg 含量/%	a/nm	c/nm	(001)FWHM	(101)FWHM
0	0.3126	0.4655	1.0192	1.0650
1	0.3125	0.4664	1.0214	1.0662
5	0.3122	0.4667	1.0770	1.0757
8	0.3126	0.4664	0.9708	0.9573
20	0.3123	0.4665	1.0436	0.9175
30	0.3124	0.4663	1.0761	0.9431

2.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

图 2 为掺杂不同 Mg 含量氢氧化镍的红外图谱。其中,位于 3630 cm^{-1} 附近的窄吸收可归为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动, 525 cm^{-1} 的吸收峰为 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动,位于 3440 cm^{-1} 附近的宽吸收为 H_2O 分子的伸缩振动, 1630 cm^{-1} 附近的吸收峰为 H_2O 分子的弯曲振动,而 $1380 \sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰为晶体表面吸附的 SO_4^{2-} 等阴离子。

图中显示,掺杂 Mg 的样品随掺杂含量的增大(0%,8%,20%),其 $\text{O}-\text{H}$ 红外吸收峰向高波数区逐渐移动(3637 、 3648 、 3671 cm^{-1}),原因为碱土金属 Mg 的电负性($\lambda = 1.2$)小于过渡金属 Ni($\lambda = 1.8$),且 Mg^{2+} 半径($r = 0.0660 \text{ nm}$)也小于 Ni^{2+} ($r = 0.0680 \text{ nm}$),当晶格中的 Ni^{2+} 被 Mg^{2+} 代替后, $\text{M}-\text{O}$ 的键长变小,键能增大,并且一定程度上改变了 O 原子的杂化,而 O 原子的杂化提高了 $\text{O}-\text{H}$ 的极化程度,使

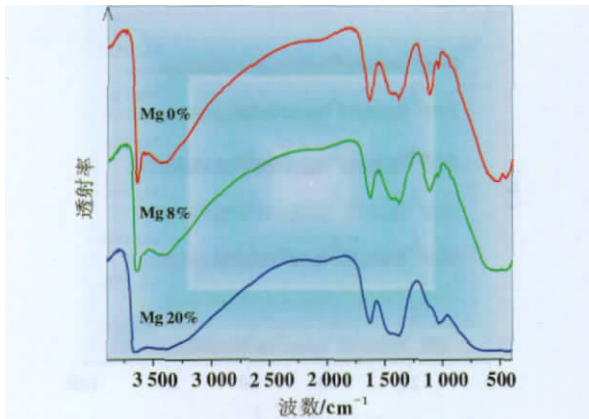


图2 掺 Mg Ni(OH)₂ 样品的 FTIR 谱图
Fig.2 FTIR patterns of Mg-substituted Ni(OH)₂ samples

得 O-H 的红外吸收峰向高波数偏移。另外,当掺杂 Mg 的含量达到 20% 时,位于 3 650 cm⁻¹ 附近的窄吸收峰(O-H 的伸缩振动)消失,取而代之的是 3 230~3 671cm⁻¹ 之间出现了宽带吸收。这是由于 O-H 中的 H 原子与晶体吸附的 SO₄²⁻ 或 H₂O 分子中的 O 原子形成了氢键。同时,位于 1 380~1 120 cm⁻¹ 间的阴离子吸收峰增强,这是因为随着碱土金属 Mg 的掺入,碱性更强的 Mg²⁺ 取代了晶格中部分 Ni²⁺,吸附并稳定了更多的阴离子,而适量阴离子的存在对电极性能的改善是有利的^[9]。

2.3 TG 分析

图 3 为 TG 分析图,和 FTIR 光谱图一样,选取了掺杂 Mg 含量为 0%,8% 和 20% 三个样品进行分析。图中曲线可分为两个阶段,40~268 区间样品的失重,是由于分子层间的结晶水的失去;268~400 区间的失重,则是由于晶体分解为 NiO、MgO 和 NiSO₄。从图中可明显看出,随着掺 Mg 含量的增加(0%,8%,20%),TG 曲线中两个阶段的拐点所对应的 w/w_T 下降的更低(3 条 TG 曲线第一阶段分别下降到:97.49%,96.01%,92.81%;第二阶段分别下降到:81.86%,80.26%,77.01%),同时,曲线的失重平台也随着掺 Mg 含量的增加表现得更为明显,其原因在于相比于 Ni²⁺,Mg²⁺ 碱性强,半径小,OH⁻ 数量增多,在结晶过程中样品水含量分数也随之增大,从而失重增多,平台表现得更为突出,这与 FTIR 谱图的结论相一致。

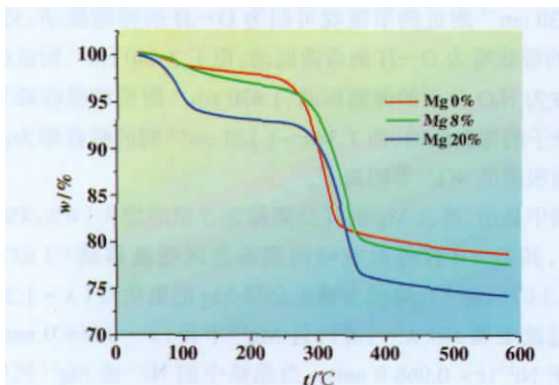


图3 掺 Mg Ni(OH)₂ 样品的 TG 图
Fig.3 TG patterns of Mg-substituted Ni(OH)₂ samples

2.4 电化学测试结果分析

借助循环伏安试验,通过模拟电极的充放电过程,考察电极的充放电性能、电极反应的难易程度、可逆性、析氧特性、充电效率以及电极表面的吸附、脱附等特性。图 3 给出了掺杂不同 Mg 含量的样品的循环伏安曲线,并将各个样品的氧化峰电位、还原峰电位、氧气析出峰电位以及相互之间的差值列于表 2 中。循环伏安曲线上氧化峰电位 V_a 和还原峰电位 V_c 之差,即 (V_a-V_c) 反映了电极电化学反应的可逆性,(V_a-V_c) 越大,电极反应的可逆性就越差;析氧电位 V_o 和氧化峰电位 V_a 之差,即 (V_o-V_a) 反映了电极析氧的难易程度,(V_o-V_a) 越大,析氧越困难,电极的充电效率和活性物质的利用率就越高。

表 2 Mg 掺杂 Ni(OH)₂ 样品的特征电位
Tab.2 Characteristic voltammetry of Mg-doping Ni(OH)₂ samples

Mg 含量/%	V _c /mV	V _a /mV	V _o /mV	V _a -V _c /mV	V _o -V _a /mV
0	290	—	—	—	—
1	324	628	756	304	128
3	328	592	764	264	172
5	336	588	788	252	200
8	356	616	796	260	180
15	384	—	—	—	—

从表 2 和图 3 中可以明显看出,未掺杂的纯氢氧化镍样品(a)的氧化峰和析氧峰混在一起,这表明(a)的氧化电位和析氧电位很接近,其充电效率和活性物质的利用率都比较低。掺杂 Mg 后,氧化峰和析氧峰分离开来,清楚可见。随着掺杂 Mg 的含量由 1%、3%、5% 到 8% 逐渐增加,氧化峰电位 V_a 和还原峰电位 V_c 之差即 (V_a-V_c) 由 304 mV 逐渐降低至 252 mV,这表明,样品的电极反应的可逆性随着 Mg 含量的增加而变好,且析氧电位 V_o 和氧化峰电位 V_a 之差即 (V_o-V_a) 由 128 mV 逐渐增加至 200 mV,这表明,样品随着 Mg 含量的增加,析氧变得越困难,电极的充电效率和活性物质的利用率也就越高。但是当掺杂 Mg 含量为 8%,即超过 5% 以上时,(V_a-V_c) 由 252 mV 升至 260 mV,同时 (V_o-V_a) 由 200 mV 降低至 180 mV,而且从图 4 也可以很明显地看出掺杂 Mg 含量为 15% 时,样品(f)的氧化峰和析氧峰混合而区分不出。这说明了随着掺杂 Mg 含量的增加,氢氧化镍样品的电化学性能呈先改善、后变坏的趋势。5% 为添加 Mg 的最佳含量。由样品的晶体结构分析可知:在化学共沉淀法中,Mg²⁺ 已取代部分 Ni²⁺ 进入晶格中,导致样品产生大量的晶格畸变,有利于增强样品的导电性和增大质子固相扩散速率,同时 c 轴也拉长,提高了活性物质的利用率,从而改善了样品的电化学性能;但是当 Mg 含量增加过大 (> 5%) 的时候,会使得晶格中的 Ni 含量减少,而使晶体结构在充放电过程中变得不稳定,质子传导率变慢,从而电极的电化学性能变差。

3 结论

(1) 采取化学共沉淀法制备得到的掺杂 Mg 的氢氧化镍样品,即使掺杂含量达到 30% 且 Mg²⁺ 已进入晶格中,样品仍为 β-Ni(OH)₂,无晶型变化。与 Mn、Al 等元素掺杂到一定含量时 Ni(OH)₂ 晶型由 β- 型转化为 α- 型不同。

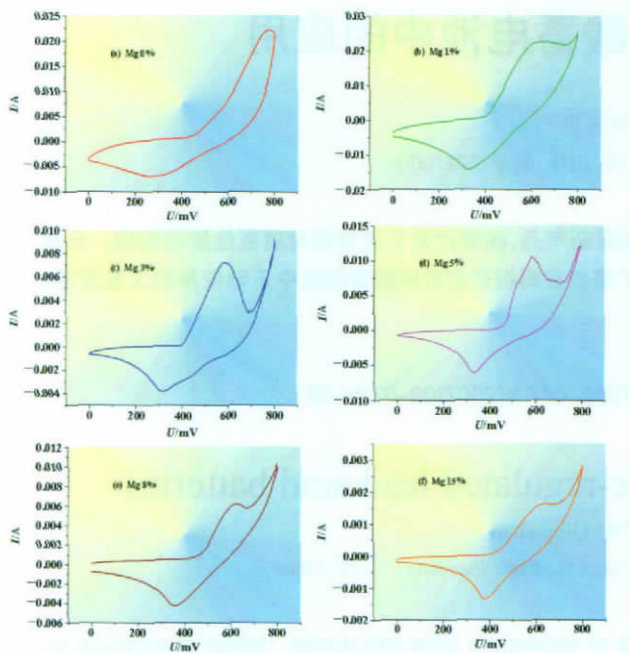


图4 Mg 掺杂 Ni(OH)₂ 样品的循环伏安曲线图
Fig.4 Cyclic voltammograms of Mg-substituted Ni(OH)₂ samples

(2) 掺杂 Mg 样品晶体含 OH⁻ 数量增多, c 轴拉长, 提高了电极结构的稳定性, 产生了大量的晶格畸变, 有利于导电性能的提高; 同时晶粒变小, 有好的电化学活性和高的放电容量。

(3) 掺杂 Mg 能提高电极充电效率和活性物质的利用率, 增强反应的可逆性, 改善电极性能, 但含量过大, 性能反而变差。试验表明 Mg 的掺杂含量最佳为 5% 左右。

参考文献:

- [1] 杨书廷, 陈改荣, 尹艳红, 等. 掺钇 α-Ni(OH)₂ 的研究[J]. 应用化学, 2001, 18 (9): 689-693.
- [2] 袁安保, 张鉴清, 曹楚南, 等. 镍电极研究进展[J]. 电源技术, 2001, 25 (1): 53-59.
- [3] 王超群, 王宁, 刑政良, 等. 镍电极材料层错结构的 X 射线衍射分析[J]. 有色金属, 2001, 53(2): 83-86.
- [4] WU M Y, WANG J M, ZHANG J Q. Structure and electrochemical performance of Mn-substituted nickel hydroxide[J]. Wuli Huaxue Xubao, 2005, 21 (5): 523-527.
- [5] LIU H B, XIANG L, LIN Y. Hydrothermal modification and characterization of with high discharge capability[J]. Crystal Growth and Design, 2006, 6 (1): 283-286.
- [6] 南俊民, 唐致远, 刘建华, 等. 电极材料的 XRD 和 Raman 光谱表征[J]. 应用化学, 2001, 2 (18): 108-112.
- [7] SONG Q S, TANG Z Y, GUO H T. Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values[J]. Journal of Power Sources, 2002, 3 (112): 428-434.
- [8] OLIVERA E F, HASE Y. Infrared study of magnesium-nickel hydroxide solid solutions[J]. Vibrational Spectroscopy, 2003, 2 (31): 19-24.



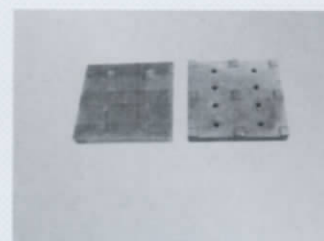
产品博览

宜兴市炜丰耐火材料有限公司
宜兴市炜丰电炉制造厂

广告

宜兴市炜丰耐火材料有限公司位于江苏省宜兴市丁蜀镇。公司生产电炉及耐火材料有近三十余年, 拥有丰富的实践经验和雄厚的技术力量。

公司专业生产全自动、半自动电隧道式推板窑, 辊道窑, 燃气梭式窑, 箱式电炉及气氛保护电窑、电炉。同时还配套生产高档耐火材料, 莫来石、堇青石、刚玉瓷质坩埚、合钵, 为电池材料、磁性材料、稀土材料, 荧光粉、抛光粉、电子陶瓷及粉体材料行业提供高质量的装烧器皿。



欢迎业内人士选用本公司产品

炜丰公司以优质、优价服务用户

地址: 江苏省宜兴市丁蜀镇公园路

联系电话: 0510-87430656

传真: 0510-87430658

联系人: 谢云强 13801532980

网址: www.yxwfnh.com

邮箱: wfnh@yxwfnh.com

谢欣杰 13771302000