

镁掺杂羟基氧化镍的制备、结构和电化学性能

王新¹, 陈忠¹, 廖代伟²

(1.厦门大学物理与机电工程学院物理系,福建厦门316005;

2.厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室,福建厦门316005)

摘要:首次以掺杂 Mg 的 β -Ni(OH)₂ 为前驱体,采用 K₂S₂O₈ 为氧化剂,制备出 β -羟基氧化镍镁,并应用 X 射线衍射光谱法(XRD)、傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、热重-差热分析(TG-DTG)、CV 和放电测试对样品的结构和电化学性能进行了表征。

关键词: Mg; 掺杂; β -NiOOH; 制备; 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(2009)01-0033-04

Synthesis, structure and electrochemical performance of Mg-doping nickel oxyhydroxide

WANG Xin¹, CHEN Zhong¹, LIAO Dai-wei²

(1. Department of Physics, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;

2. State key Laboratory of Physical Chemistry on Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: The Mg-doping β -NiOOH was firstly synthesized by using Mg-doping β -Ni(OH)₂ as precursor, K₂S₂O₈ as oxidizer. The crystal structure and electrochemical performance of the prepared samples were analyzed by XRD, FTIR, TG-DTG, CV and discharge test.

Key words: Mg; doping; β -NiOOH; synthesis; structure; electrochemical performance

以 Zn 为负极材料和相匹配的氧化态 β -NiOOH 为正极材料组装成电池,构成的 Zn-Ni 电池具有电压高,比能量大,比功率大和环境友好等一系列优点,故 β -NiOOH 已逐步成为电池材料领域一个闪亮的研究热点^[1]。但是 β -NiOOH 无论在实际应用方面还是在理论研究方面都还存在不少问题需要加以解决,如由于羟基氧化镍的热力学不稳定性,会自发进行析氧自放电反应等。本文首次以掺杂 Mg 的 β -Ni(OH)₂ 为前驱体,采用 K₂S₂O₈ 为氧化剂,制备出 β -羟基氧化镍镁,并对其物理化学性质进行了较为系统的研究。

1 实验

1.1 样品制备

1.0 mol/L 的硫酸镍和硫酸镁溶液按照一定质量比混合 2.0 mol/L 的氢氧化钠溶液,13 mol/L 的浓氨水络合剂。将镍镁溶液、碱溶液和络合剂,分别用蠕动泵同时并流打入反应釜中,pH 值为 9~11,水浴温度为 60 °C,反应 10 h,后将绿色的反应产物用蒸馏水洗涤多次,直到用氯化钡溶液检测不出 SO₄²⁻止,过滤,于 120 °C 下真空烘干 12 h。再将上述产物分散至 2.0 mol/L 的氢氧化钾溶液中,按 $m(\text{氧化剂}):m(\text{氢氧化镍镁})=1:3$ 加入过硫酸钾作氧化剂,强力搅拌,温度为 60 °C,

6 h 后,同法过滤,70 °C 下真空烘干 10 h 得最终产物。

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),扫描步长为 0.008°,每步停留时间为 5 s,扫描范围为 10°~85°。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-DTG 分析测试通过 NETZSCH STA 449C 热分析仪来进行。

1.3 电化学 CV 测试

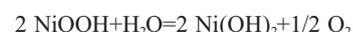
三电极体系,以自制的铂微电极为工作电极,参比电极为 HgO/Hg 电极,对电极为金属镍片,电解溶液为 6 mol/L KOH,扫描范围:0~800 mV,扫描速度为 5 mV/s,试验数据用 XVA-1 微型伏安仪进行采集。

1.4 充放电测试

充放电实验采用广州擎天实业有限公司的 BS-9300 电池性能测试装置。

1.5 储存性能测试

目前 β -NiOOH 储存性能不佳,主要是在碱性电解液中会发生如下析氧自放电反应:



因此可以通过测定在碱性电解液中 NiOOH 放出氧气的量来评价 NiOOH 储存性能的优劣。本文取 10 g 不同掺杂含量的 β -羟基氧化镍镁,置于一个有刻度值的曲颈容器底部,

收稿日期: 2008-07-13

作者简介:王新(1981—),男,湖北省人,硕士,主要研究方向为化学电源和电化学核磁共振。

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

注入 9.0 mol/L 的 KOH 碱性溶液, 恒温 60 °C, 至液面高度数天后不变为止, 记录容器液面高度所对应的刻度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

从图 1 可看出, 样品在 2θ 值为 18.3°、37.1°、62.3°、和 66.0° 处共有四个特征衍射峰, 与 PDF 标准卡 (卡号 6-0141) 对比可知, 样品即为 β -NiOOH。

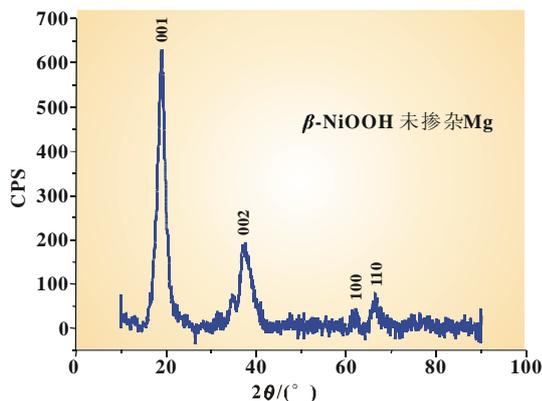


图1 NiOOH 样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD pattern of sample NiOOH

由图 2 可见, 当样品掺杂 Mg 的质量分数 $\leq 8\%$ 时, 都具备和 β -NiOOH 一致的衍射峰数目及出峰位置, 但峰强度略有变化; 无 MgO 和 $Mg(OH)_2$ 的任一特征峰, 说明掺杂的 Mg^{2+} 已进入到 Ni 的晶格中, 没有影响层堆积结构。同时, 图中没有出现高角度一边不对称现象, 这说明样品无涡旋层状结构, 晶体结构中 NiO_2 层间距相同, 沿轴平行堆积时, 彼此之间呈有序状态^[2]。

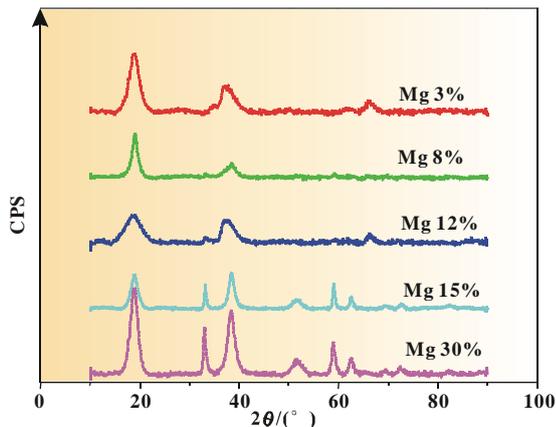


图2 掺杂不同质量分数 Mg 的 NiOOH 样品的 XRD 谱图
Fig.2 XRD pattern of Mg-doping NiOOH

当掺杂质量分数达 12% 时, 衍射峰数目变多, 基线混杂, 但新出现的衍射峰半峰宽较小; 这表明 12% 为掺杂 Mg 质量分数的一道分水岭: 掺杂质量分数 $< 12\%$ 时, Mg^{2+} 已进入到 Ni 的晶格, 晶体结构不发生改变; 掺杂质量分数 $> 12\%$ 时, 出现 $Mg(OH)_2$ 的特征峰, 晶体结构发生了改变。

当掺杂质量分数达 15% 和 30% 时, 图 2 中新出现的衍射峰数目增多, 其半峰宽变大, $Mg(OH)_2$ 的特征峰表现相当明显, 这说明掺杂质量分数达到一定程度时, 晶体结构发生了部

分混合, 多种层间距共存, 样品包含了 $Mg(OH)_2$ 和 β -NiOOH 两种晶体结构。但都无 γ -NiOOH 相生成, NiOOH 晶体类型没有发生变化。

2.2 FTIR 分析

从图 3 可以看出, 谱图中的主要吸收峰有: (1) 在 3416 cm^{-1} 和 1625 cm^{-1} 处的吸收峰, 分别由 H_2O 的伸缩振动和弯曲振动所引起; (2) 在 1105 cm^{-1} 和 757 cm^{-1} 处的吸收峰为晶体表面吸附的 SO_4^{2-} 等阴离子; (3) 在 568 cm^{-1} 处有一尖锐的吸收峰, 是 $Ni^{2+}-O$ 的伸缩振动峰, 通过这三个特征峰, 表明了样品即为 β -NiOOH^[3]。

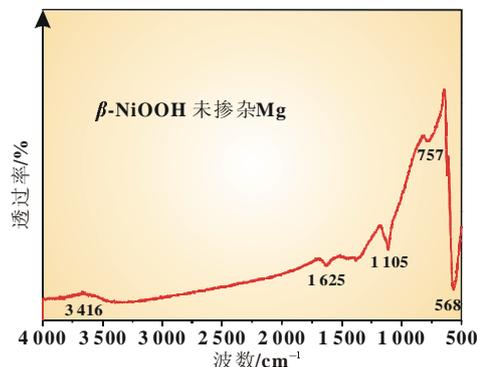


图3 NiOOH 样品的 IR 谱图
Fig.3 IR pattern of sample NiOOH

从图 4 可以看出, 当样品掺杂 Mg 的质量分数为 3% 和 12% 时, 曲线无太大变化, 只是部分吸收峰的强弱发生了略微变化而已, 这证明了掺杂一定质量分数的 Mg 元素不会改变 β -NiOOH 的晶体类型; 当样品掺杂 Mg 的质量分数为 30% 时, 伴随吸收峰的偏移, 同时出现了新的吸收峰, 这些新峰体现为 $Mg(OH)_2$ 的一些系列特征峰。上述样品中, 水分子的伸缩振动吸收峰的位置为 3420 cm^{-1} , 与自由水分子的伸缩振动位置 (3650 cm^{-1}) 相差很远, 这说明在样品中插入层间的水分子不是自由的, 而是与层内 OH 基团或插入层间的 SO_4^{2-} 等阴离子间存在氢键的作用^[4]。

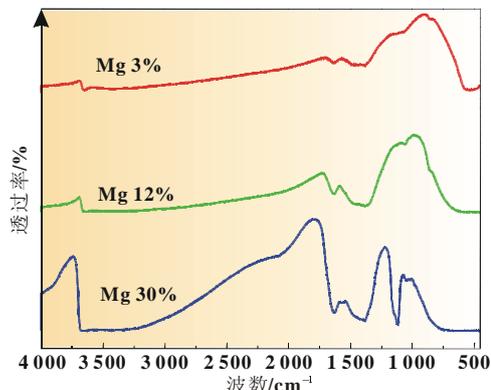
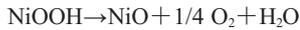


图4 掺杂不同质量分数 Mg 的 NiOOH 样品的 IR 谱图
Fig.4 IR pattern of Mg-doping NiOOH

2.3 TG-DTG 分析

未掺杂样品在低于 120 °C 时, 开始逐渐缓慢失重, 对应于失去吸附水的过程, 失重为 2.73%。而从 120 °C 后, 样品失重加速, TG 曲线上出现明显的失重平台, 这是样品分解过程, 相

应的分解反应式为：



失重为 17.44%。相应地在 DTG 曲线上,仅只有一个宽峰,峰尖位置为 229.8℃。可见 β-NiOOH 失去吸附水、层间水以及分解反应是同时发生的,与文献[5]结果相符合。样品在加热至 770℃后,失重为 20.17%,与理论计算值(18.25%)较为吻合。未掺杂和掺杂 5%质量分数 Mg 的 NiOOH 的 TG-DTG 曲线分析图见图 5。

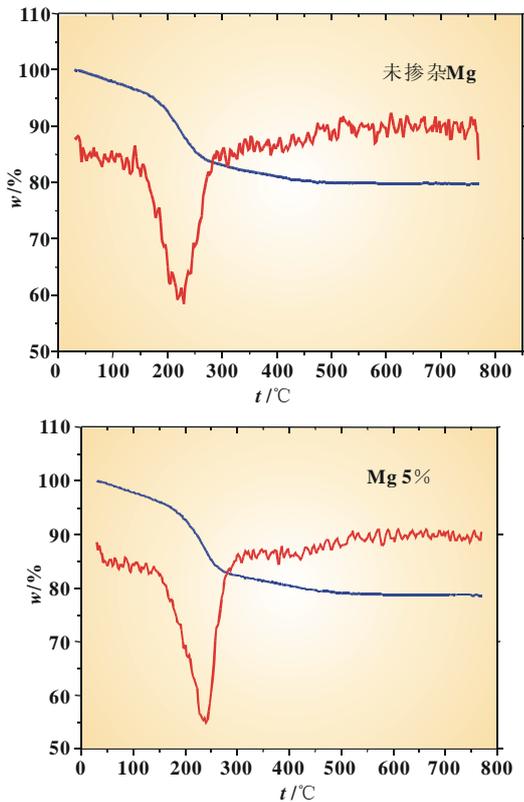
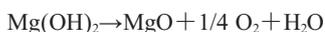


图5 未掺杂和掺杂 5%质量分数 Mg 的 NiOOH 的 TG-DTG 曲线分析图
Fig.5 TG-DTG patterns of Mg-doping NiOOH

当 Mg 掺杂质量分数依次为 5%、12%、20%时;相应的 DTG 曲线上都只有一个宽峰,这说明掺杂元素已进入到 Ni 的晶格中,故表现为同时发生分解反应。在低于 120℃时,样品失重比未掺杂样品大,这是因为掺杂的 Mg²⁺ 碱性强,半径小,OH⁻ 数量增多,水含量分数也随之增大。随着掺杂 Mg 质量分数的提高(5%、12%、20%);在 120~770℃间,样品残余质量依次下降(78.57%、76.93%、74.85%)。这是因为 Mg(OH)₂ 的分解反应式为：



其失重理论计算值为 30.86%,大于 β-NiOOH 的理论计算值 18.25%。

但是 DTG 曲线中峰出现的位置(分别为 229.8、240.7、232.2、256.5℃)却并不随着掺杂质量分数的提高(掺杂质量分数分别为 0%、5%、12%、20%)而前移。其中掺杂质量分数为 5%时,表现出良好的热稳定性。

2.4 CV 电化学性能分析

为了比较合成样品的电化学性能,我们对样品分别做了循环伏安(CV)测试。氧化还原峰电位差可以作为电极电化学反应可逆程度的判据,峰电位差值越大反应的可逆程度越低,反之则越高^[6]。

从表 1 中可以得出,当掺杂 Mg 质量分数为 3%后,氧化还原峰电位差为 190 mV,相比于未掺杂样品,氧化还原峰电位差降低了 48 mV;但随着掺杂质量分数的提高(8%、12%),氧化还原峰电位差也随之呈升高的趋势(268 mV 和 338 mV),比较于纯 β-NiOOH 样品的 248 mV,其氧化还原峰电位差分别增加了 20 mV 和 90 mV。显然,这说明了掺杂一定 Mg 质量分数后(3%左右),样品有更好的电化学可逆性,但当掺杂质量分数达到 20%后,图中样品的氧化峰和析氧峰混在一起,这表明样品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较低。

表 1 掺杂不同质量分数 Mg 的 NiOOH 的氧化还原峰电位
Tab.1 Characteristic voltammetry of Mg-doping NiOOH

| Mg 掺杂质量分数/% | 氧化峰电位/mV | 还原峰电位/mV | 氧化还原峰电位差/mV |
|-------------|----------|----------|-------------|
| 0 | 559 | 311 | 248 |
| 3 | 521 | 331 | 190 |
| 8 | 609 | 341 | 268 |
| 12 | 659 | 321 | 338 |
| 20 | — | 321 | — |

从图 6 中可以明显看出,未掺杂 Mg 样品多次循环后,存在两个氧化峰(峰 a 和峰 b)和一个还原峰(峰 c)。原因可

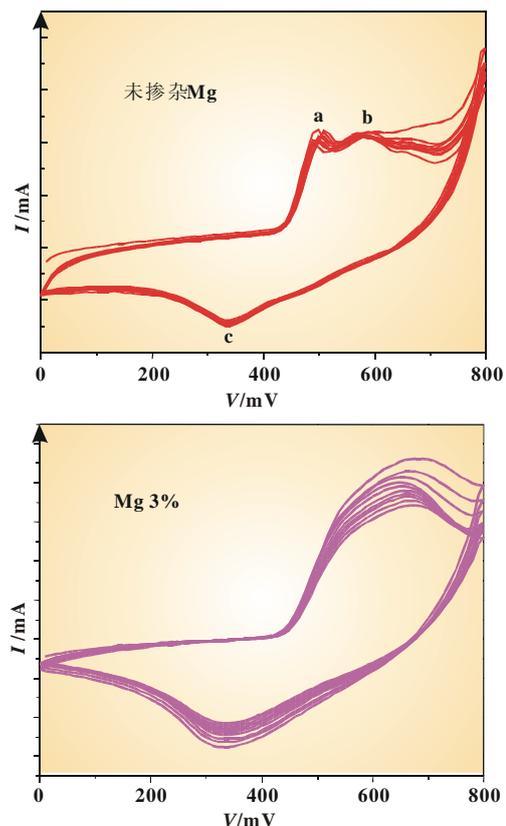


图6 未掺杂 Mg 和掺杂 Mg 的 NiOOH 的 10 次 CV 曲线对比图
Fig.6 Cyclic voltammetry curves of pure and Mg-doping NiOOH

能是循环充放电过程中,电极物质组成和结构发生了变化,产生了小部分 γ -NiOOH,因而其电化学反应机理也不同,表现为存在了两个氧化峰^[7]。

而掺杂 Mg 后,样品只有一对较强的氧化还原峰,对应于 β -NiOOH 与 β -Ni(OH)₂ 间的相互转化,经过 10 次循环充放电后,其峰值基本不变,峰电流逐次减少并达到稳定,进一步证实了掺杂一定质量分数的 Mg 后,样品具有更好的电极可逆性。

2.5 充放电性能分析

从图 7 可以看出,所有 β -NiOOH 电极均有较高的放电电压,对于 Zn/ZnO 电极可高达 1.6 V 左右。同时掺杂 3% 质量分数 Mg 的 NiOOH 电极的放电比容量(269.7 mAh/g)比未掺杂的 NiOOH 电极的放电比容量(257.5 mAh/g)略高,但掺杂 Mg 的质量分数过高(12%)时, NiOOH 电极的放电比容量反而降低很多(198.5 mAh/g)。可见掺杂适当质量分数的 Mg, NiOOH 电极的放电比容量略有所提高。

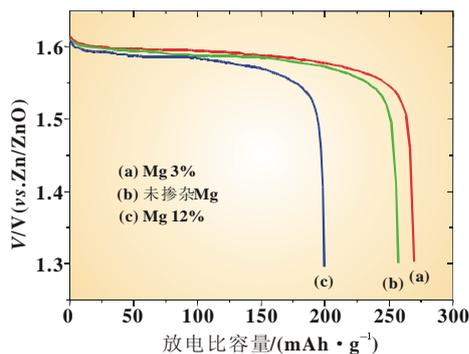


图 7 掺杂不同质量分数 Mg 的 NiOOH 电极的放电比容量
Fig.7 Discharge capacity of Mg-doping NiOOH

2.6 储存性能分析

以未掺杂的 β -羟基氧化镍液面刻度变化值所对应的析氧量为参照标准,作为 100%。

从图 8 可以明显看出,当掺杂质量分数为 5%时,析氧量相对比值最小,然后随着掺杂质量分数的增加,析氧量相对比值逐渐升高。这表明掺杂适当质量分数的 Mg,有利于降低 NiOOH 的自放电趋势,完善 NiOOH 在碱性电解液中的储存性能,有助于提高 β -羟基氧化镍在碱性溶液中的储存稳定性。同时试验表明掺杂 5%质量分数的 Mg 的 β -羟基氧化镍

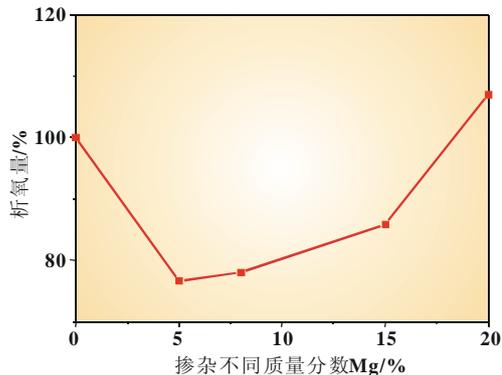


图 8 掺杂不同质量分数 Mg 的 NiOOH 的析氧量相对比值
Fig.8 Mg-doping NiOOH in the relative ratio of release oxygen gas

在碱性溶液中具有最佳的储存性能。

3 结论

(1) 以掺杂 Mg 的 β -Ni(OH)₂ 为前驱体,采用 K₂S₂O₈ 为氧化剂,成功制备出 β -羟基氧化镍镁。即使掺杂 Mg 的质量分数达到 30%时,制备出的样品也无 γ -NiOOH 相生成, NiOOH 晶体类型没有发生变化;

(2) 掺杂一定质量分数的 Mg 提高了晶体的结构稳定性和储存性能,使得电极材料具有更好的电学可逆性,但掺杂含量过高时,材料电学性能变差。实验证明:Mg 的掺杂质量分数最佳为 3%~5%。

参考文献:

- [1] 符显珠,李俊,林敬东,等.碱性 Zn-NiOOH/MnO₂ 一次电池的性能研究[J]. 电源技术, 2005, 29(11): 762-765.
- [2] 冷拥军,刘兵,王风军,等.铝取代氢氧化镍制备、结构与电学性能 结构分析[J]. 电源技术, 2004, 24 (6): 326-329.
- [3] BARNARD R, CRICKMORE T G, LEE A J, et al. The cause of residual capacity in nickel oxyhydroxide else trodes [J]. Applied Electrochemistry, 1980, 10 (1):61-70.
- [4] 吴芳芳,王建明,陈惠,等.不同相结构 NiOOH 的制备及其物理化学性能[J]. 电源技术, 2003, 27(11): 700-704.
- [5] 夏熙,龚玉良.纳米 β -NiOOH 的固相合成及其性能[J]. 电池, 2002, 32 (1): 6-12.
- [6] 刘澧浦,周震涛.羟基氧化镍研究进展[J]. 电源技术, 2003, 28 (8): 520-524.
- [7] 周环波,周震涛.羟基氧化镍的结构及电学性能[J]. 电源技术, 2003, 28 (12): 819-823.

《电源技术》录用稿的几点说明

凡《电源技术》已录用的稿件(即已接到录用通知者),须寄单位的证明,内容包括:证明文章的内容不涉及国家或单位的保密事项,文章没有一稿两投,作者署名没有争议。同时,非电子邮件来稿须再用电子邮件将定稿文章发至本刊编辑部,并注明“补充电子稿”字样。已录用稿件的具体发表日期请等候当期责任编辑与您联系相关事宜时告知。

《电源技术》编辑部