

# Synthesis of Nanosized Ni (OH)<sub>2</sub> by Supersonic-assistant Precipitation and the Electrochemical Performance of its Composite Electrodes

Liang-guo Huang<sup>1,2</sup>, Yan-juan Zhu<sup>1</sup>, Zhuo-jun Zhou<sup>1</sup>, Xian-cong Ye<sup>1</sup>, Shang-gai Wu<sup>1</sup>, Han-zhong Zheng<sup>1</sup>, Xiao-ran Lin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Physics Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, China; <sup>2</sup>Mechatronic Engineering College, Guangdong Institute of Science and Technology, Zhuhai, China Email: h.lg@163.com, zhuyj@gdut.edu.cn

Abstract: With polyethylene glycol as dispersant, Nickel hydroxide was prepared by precipitation method (powder  $S_1$ ) and supersonic precipitation method(powder  $S_2$ ). The samples were characterized (through) using XRD, TEM and Particle size analyer. The result showed that the sample is  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and the micro-shape is needle-like. The complex electrodes were prepared by mixing different wt. % samples with commercial micro-size spherical nickel. Galvanostatic charge/discharge test indicated that discharge capacity of complex electrode C (mixed 6 wt.% nanosized Ni(OH)<sub>2</sub> with spherical nickel) reached 267.5mAh/g, which is 16 % higher than that (230.7 mAh / g) of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>. The charge voltage is lower than that of the spherical Ni(OH)<sub>2</sub> electrode. On the contrary, the discharge capacity of electrode F was only 250.3mAh/g. The performance of powers  $S_1$  and  $S_2$  was compared and the principle of supersonic was discussed.

Keywords: supersonic; needle-like; nano-scale Ni(OH) 2; composite nickel electrode; discharge capacity

# 超声波沉淀法合成纳米氢氧化镍及其复合电极电化学性 能研究

黄亮国<sup>1,2</sup>,朱燕娟<sup>1</sup>,周焯均<sup>1</sup>,叶贤聪<sup>1</sup>,伍尚改<sup>1</sup>,郑汉忠<sup>1</sup>,林晓然<sup>1</sup>

<sup>1</sup>广东工业大学物理与光电工程学院,广州 中国,510006; <sup>2</sup>广东科学技术职业学院机械与电子工程学院,珠海,中国,519090

**摘要:** 以聚已二醇为分散剂,分别采用沉淀法和超声波沉淀法制备了氢氧化镍。用 XRD、TEM 及激 光粒度仪对样品进行了表征,结果表明所制备的材料为纳米级 β-Ni(OH)<sub>2</sub>,一次粒子为针形。将超声 波沉淀法制得的纳米氢氧化镍与市售微米级球镍以不同比例混合制成复合电极并测试其电化学性能, 结果显示: 以 6%纳米氢氧化镍与球镍混合时,其镍电极的放电容量最高,达到 267.5mAh/g,比纯球 镍电极的最大放电容量(230.7 mAh/g)高出 16%,充电电压低于纯球镍电极,循环寿命也比后者有所 增长。而用普通沉淀法制得的纳米粉体以同样的比例与球镍混合时,电极的放电容量只达到 250.2 mAh/g。对两种方法制备的粉体性能进行了比较,对超声波作用原理进行了探讨。

关键词: 超声波, 针形, 纳米氢氧化镍, 复合镍电极, 放电容量

# 1 引言

氢氧化镍(Ni(OH)2)作为碱性二次电池的正极活性

```
资助项目: 广州市科技计划(No. 2008J1-C161), 广东省科技计划(No. 2006B14701019)资助项目
```

材料,是提高电池容量的关键材料,因此制备出更高活性的氢氧化镍显得尤为重要。研究显示<sup>[1-3]</sup>,纳米Ni(OH)<sub>2</sub>的小尺寸效应和表面效应对电池的性能产生明显的影响。目前纳米Ni(OH)<sub>2</sub>制备方法有多种,如配位沉淀法<sup>[4]</sup>、沉淀转化法<sup>[5,6]</sup>、微乳液法<sup>[7]</sup>、固相反应法<sup>[8,9]</sup>、高能球



普遍容易团聚,降低了其活性,影响其使用效果。本文 分别采用沉淀法和超声波沉淀法(加入超声波,其他条 件与前者相同)制备Ni(OH)<sub>2</sub>,分别将两种粉体与市售 微米级球镍混合制成复合镍电极,测试并比较了两种粉 体的性能及其复合电极的放电容量。同时研究了混合比 例对复合电极充放电性能的影响。

# 2 实验

# 2.1 试剂

实 验 用 主 要 试 剂: Ni(NO3)2 • 6H2O(AR)、 KOH(AR)、Na(OH)(AR)、氨水、储氢合金粉, 镍粉及 工业用微米级 β-Ni(OH)2(球镍)等。

#### 2.2 仪器

主要实验仪器及测试设备:扫描电子显微镜(日本 电子 SEM,JSM-6330F),透射电镜(TECNA1-10,TEM), 全自动 X 射线衍射仪(日本理学 D/max-IIIA),激光粒 度仪(美国 Microtrac,Nanotrac 150),高精度电池综合性能 检测系统(深圳新威尔 BTS-5V500mA-8),压力机(合肥 科 晶 YLJ-303/16T),超声波清洗器(昆山昆禾 KQ-100DE),PHS-3C 精密 PH 计等。

# 2.3 纳米氢氧化镍的合成

配制浓度为 0.5mol/l 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> •6H<sub>2</sub>O 溶液 200ml 并加入 0.3g 聚乙二醇, 1mol/l 的 NaOH 溶液 200ml 并加 入 11ml 氨水,两种溶液并流滴加到反应釜中并不断搅 拌,保持反应温度 60℃,控制滴加速度和搅拌速度, 使溶液 pH 值保持在 10.50±0.10。滴加完成后,继续搅 拌一段时间,然后静置、洗涤、过滤、干燥,制得纳米 Ni(OH)<sub>2</sub>粉体,记为 S<sub>1</sub>。

将反应釜置入超声波清洗器振动内(振动功率为 40W),使整个反应都在超声波振动环境中进行,其他 条件和步骤同上,制得的纳米粉体样品记为 S<sub>2</sub>。

#### 2.4 电极制作及充放电实验

正极制作:取上述纳米 Ni(OH)2样品,分别以一定 的比例掺入到工业用微米级球形 β-Ni(OH)2中,加入适 量的导电剂、粘结剂和蒸馏水混合均匀涂到 3cm×3cm 泡沫镍基片中,制成复合正电极,负极用储氢合金加适 量导电剂和粘结剂制作而成,制作方法与正极相同。取 负极过量,将正极包围在中间制成三明治式开放型电 池,电解液为含 8mol/1 KOH 和 0.5mol/1LiOH 的混合溶 液,用0.2C进行充放电实验。

# 3 结果与讨论

# 3.1 样品结构与粒度

将 S<sub>1</sub>,S<sub>2</sub>样品分别进行 X 射线衍射测试(XRD), 测试条件: 36.0kv, 20.0mA, 扫描速率为 2°s<sup>-1</sup>, 扫描范 围: 10°-70°, 其 XRD 图谱如图 1 中 S1、S2 所示, 图 1 中 S 为工业用球镍 β-Ni(OH)2 的 XRD 谱。



#### 图 1 工业用球镍和样品的 XRD 图谱

#### Fig.1 XRD patterns of the sample and commercial spherical β-Ni(OH)2

图中可见,样品在衍射角 19°,33°,38°,52 °,59°,62°附近均出现衍射峰,与球镍的衍射峰一 致,因此可判定制备的样品均为β-Ni(OH)2结构。比较 三图线还可看出,S1、S2线在 001 及 101 晶面的特征 峰、半高宽比S线均有不同程度的宽化,说明样品的颗 粒比球镍要小,而S2比S1宽化更明显,表明超声波沉 淀法比未加超声波时制得的粉体的平均粒径更小,这与 激光粒度仪测试结果(图3)一致,其样品颗粒为纳米 级颗粒,比工业用球镍粒度(2-8μm)小许多。

图 2 显示,样品 S1 的平均粒度达到 717nm,粒度 分布由两部分组成,第一部分平均粒径 391nm,占 87.5%,还有 12.5%平均粒径达到 3 µ m。在同样测试条 件下,样品 S2 粒度分布可划分为三部分,分散较好部 分粒度在 30-100nm之间,占55.8%,平均粒径为66.2nm; 中间部分平均粒径 245nm,只有 9.8%的少量的团聚粒子 在 1 µ m 以上,后两部分粒子我们认为是二次团聚粒



# 子,因测试的溶液浓度偏高,分散不够充分而形成。





Sample S<sub>2</sub>

图 2 样品粒度分布图 Fig.2 Particle size distribution of the sample

# 3.2 样品的微观形态

将 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>样品分别用透射电镜观察,结果如图 3、 4。图中可知,两样品一次粒子均为针形纳米级颗粒, 超声波沉淀法制备的粉体,粒径较小,分散均匀,直径 约 10-20 纳米,长度为 100-200 纳米,而非超声波法制 备的粉体大部分有团聚,而一次粒子也比 S<sub>2</sub>大。

导致上述结果的主要原因是超声波的空化效应,热效应和机械效应<sup>[11,12]</sup>。Ni(OH)<sub>2</sub> 微粒形成过程包括晶核形成和晶核生长两个阶段,第一阶段是产生新相的过程(Ni<sup>+</sup>与OH结合生成 Ni(OH)<sub>2</sub>),粒子需要有足够的能量用以克服液固界面的阻力,通过碰撞形成晶核。这个过程在超声场中比无超声波时要容易产生,原因是超声波的空化作用产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供了所需能量,使其在瞬间生成大量的 Ni(OH)<sub>2</sub> 晶核,而此时空化效应产生的大量微气泡在晶核表面起到反应液的显微活动,即机械搅拌作用,大大增加了晶核捕获反应液中基团的机会,从而使晶核长大成为颗粒而稳定存在。另一方面,这些大量形成的晶核又迅速降低了溶液的过饱和度,从而又抑制了晶粒的进一步长大,导

致超声波作用下一次粒子粒径较小。超声波空化效应还 表现在对二次粒子的分散作用上。超声空化超声的局部 高温高压使气泡破碎时产生很大的冲击波,对团聚颗粒 进行冲击,使连接颗粒间的氢键断裂,空化效应的反复 作用,最终使团聚体破碎,从而使颗粒得到有效的分散。



图 3 样品 S<sub>1</sub>的 TEM 照片 Fig.3 TEM image of the sample S<sub>1</sub>



图 4 样品 S<sub>2</sub>的 TEM 照片 Fig.4 TEM image of the sample S<sub>2</sub>

## 3.3 密度测试

将S<sub>2</sub>样品、球镍及他们的混合物(S<sub>2</sub>占6%)分别进 行松装密度、振实密度及压实密度测试(压实密度测试 条件为: 30Mpa压力下保持1min)。结果如表1所示

Table 1 The densities of nickel hydroxide powders 表1 三种粉体的密度比较

	Powders	Sample	Spherical	Compounded
Density		$S_2$	Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>
Bulk density(g/cm <sup>3</sup> )		0.28	1.67	1.22
Tap density(g/cm <sup>3</sup> )		0.62	2.34	1.81
Compaction density(g/cm <sup>3</sup> )		2.29	2.95	3.16

由表1可以看出,S<sub>2</sub>样品的三种密度比球镍和复合 粉体都要低(试验中发现纳米Ni(OH)<sub>2</sub>粉体分散性越好, 其密度越低);球镍的松装密度和振实密度比混合粉体 到球镍的间隙中使得单位体积的质量增加,另一方面由 于纳米粒子的润滑作用,使得球镍颗粒靠得更加紧实而 使体积有所减小。因电极的充放电容量与粉体排列紧密 程度即压实密度相关,所以应该用压实密度作为衡量材 料电化学性能的重要指标。

# 3.4 电化学性能

Discha

## 3.4.1 S<sub>2</sub>样品复合电极与纯球镍电极性能比较

将样品 S<sub>2</sub>分别以 0%、3%、6%、8%、11%的比例 混合到球镍中制成电极 A、B、C、D、E,测试其充放 电性能测试。其结果如表 2、图 5-7 所示。

 Table 2. Maximum discharge capacity of the composited electrodes

 表 2. 各电极最大放电容量曲线图

Electrodes	А	В	С	D	Е
Rate of Nano-Ni (OH) 2 (%)	0.0	3.0	6.0	8.0	11.0
Discharge capacity (mAh/g)	230.6	244.0	267.5	260.8	239.4
1.5 1.4 - 5 1.1			△ A ○ B □ C ▼ D ★ E		
96010 					





表 2 及图 5 表明,复合电极的最大放电容量均高于 纯球镍电极 A,其中 C 电极的最大放电容量最高,达到 267.5mAh/g,比 A 电极 (230.7 mAh/g)高出 16%,这一 方面说明掺入少量的纳米氢氧化镍对镍电极性能有较 大影响,另一方面也说明加入的纳米粒子比例要合适, 加入太少或太多都将影响其效果。图 6 为复合电极 C 和 纯球镍电极 A 的充放电曲线图。图中可见,掺杂 6%纳 米氢氧化镍的复合电极 C,不仅放电容量和放电平台都 高于纯球镍电极,而且其充电平台也明显低于纯球镍电 极,说明掺杂电极的充电效率较纯球镍电极高<sup>[13]</sup>。 高,但压实密度比混合粉体低。这是由于纳米Ni(OH)<sub>2</sub> 颗粒具有游动性,两种粉体混合,一方面纳米颗粒填充



Fig.6 Discharge capacity vs. cycle numbers for electrode A and C 图 6. 电极 A 和电极 C 放电容量与循环次数的关系



Fig.7 Charge-discharge curves of electrode A and C 图 7 电极 A 和电极 C 的充放电曲线图

图 7 是复合电极 C 和纯球镍电极 A 在充放电过程 中放电比容量的变化图(图中未画出最初三个活化过程 的循环)。图中可见,两种电极的放电容量均在第 7-10 个循环达到最大,第 40 个循环时,纯球镍电极放电容 量开始下降,降为最大放电容量的 95.1%,而复合电极 C 到第 44 个循环时才开始下降。到第 50 个循环时,纯 球镍电极的放电容量下降为最大放电容量的 78.8%,而 复合电极的放电容量只下降到 86.1%,容量为 230.0mAh/g,仍达到纯球镍电极最大放电容量水平。可 见复合电极的循环寿命也比纯球镍电极有所增长。

导致复合电极电化学性能优于纯球镍电极,其主要 原因我们认为有以下几个方面。一是纳米颗粒掺入到微 米级球镍中,填补了微米级颗粒之间的空隙,使混合体 压实密度增大,与电解液的接触面积也增大,缩短了质 子在固相中的扩散距离。根据电极反应的固相质子扩散

机理[14,15],质子扩散路径的缩短,减小了氢氧化镍放电 时的极化,提高充放电效率,从而提高复合电极电化学 性能[14-17]。二是纳米颗粒的小尺寸效应。纳米颗粒粒度 小,有序性差,有较多的晶体缺陷,比表面大而活性高。 通常认为, β-Ni(OH), 的结晶度越低电化学性能越好<sup>[18]</sup>, 因此掺入纳米颗粒有利于提高电极的性能,但掺入的纳 米颗粒尺寸太小, 充放电过程易从泡沫镍上脱落<sup>[19]</sup>, 而 颗粒过大,则减小比表面积。我们用超声波沉淀法制得 的针形纳米 β-Ni(OH)<sub>2</sub>,分散性较好,颗粒均匀,长径 比适中,能有效的填充到微米颗粒中,并且其针状形态 有助于与微米级颗粒及基体镍网的结合更牢固而使电 极在充放电过程中不易产生掉粉现象,从而使复合电极 放电容量提高到较高水平。三是掺入比例要适中。从图 5 看, 掺入 6%-8% 纳米 β-Ni(OH), 颗粒到球镍颗粒中, 其电化学活性较高, 掺入的纳米颗粒太少, 达不到上述 一、二两方面效果,纳米颗粒也容易从微米颗粒间隙中 脱落, 掺入的纳米颗粒太多, 则空隙过小, 不利于活性 物质的渗透,电极的反应阻抗增大,降低了活性材料的 有效利用率,反使导电性能和质子传导性能变差,导致 放电平台降低,放电容量减小。值得注意的是,要是以 上三点能充分发挥效能,其纳米粉体必须要有很好的分 散性。为此我们比较了用超声波和未用超声波制得的两 种粉体的电化学性能。

## 3.4.2 复合电极的电化学性能比较

将样品 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>分别以 6%比例掺入到球形氢氧化镍 中制成复合电极 F、G(电极 G即电极 C),并对其进行 充放电实验,结果如图 8 所示。



#### Fig.8 Comparison of discharge capacity of the electrodes F and G

图 8 电极 F、G 的放电容量比较

虽然电极 F 的放电容量(250.3 mAh/g)比纯球镍 电极 A 放电容量(230.6 mAh/g)高,但与电极 G 相比: 两电极放电平台基本一样,但电极 G 的放电容量 (267.5mAh/g)比电极 F 的放电容量(250.3 mAh/g) 高出 17.2 mAh/g。究其原因,主要是 S<sub>1</sub>样品(图三) 分散性差,粒径分布宽,与球镍混合时,虽然能提高电 极放电容量,但不能像 S<sub>2</sub>样品那样充分均匀的分散到 球镍中,且团聚粒子活性低,消弱了上述一、二两方面 纳米颗粒的性能,从而使放电容量低于 G 电极。

# 4 结论

(1)超声波沉淀法比非超声波沉淀法制备的纳米 级 β-Ni(OH)<sub>2</sub>粉体粒径小,用它们分别掺入到球镍中制 成复合电极,其放电容量均比纯球镍电极高,而加入超 声波,其复合电极的电化学性能比未加超声波时更优 越。

(2)针形的纳米 β-Ni(OH)<sub>2</sub>有助于与微米级颗粒及 基体镍网的结合更牢固而使电极在充放电过程中不易 产生掉粉现象;纳米与微米级颗粒混合,不但比例要适 中,两种颗粒尺寸也要匹配才能是复合电极电化学达到 最佳。

# 5 致谢

感谢我的导师朱燕娟教授在我论文写作过程中的 悉心指导!

# References (参考文献)

- P.Xu, X.J.Han, B.Zhang, Z.S.Lv, X.R.liu. Characterization of an ultrafine β-nickel hydroxide from supersonic co-precipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds,2007,61:369-374.
- [2] Watanabe K, Kikuoka T, Kumagai N. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries[J].J Appl Electrochem,1995,25:219-26.
- [3] Salkind A J, Strutt P R, Reisner D E, et al. Nickel hydroxide and other nanophase cathode materials for rechargeable batteries[J]. J Power Source, 1997,65:231-233.
- [4] Gentao Zhou, Shuangsheng Zhou, Shuanghuai Liu, Yongfei Deng. Preparation of ultrafine powders of Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO by coordination-precipitate method[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1996, 12(1): 96-99.
  周根陶,周双生,刘双怀,邓永飞. 配位-沉淀法制备 Ni(OH)<sub>2</sub> 和 NiO 超微粉[J]. 无机化学学报, 1996, 12(1): 96-99.
- [5] Li Zhao, Derui Zhou, Cuifen Zhang. Preparation and lectrochemical behavior of Nano-Ni(OH)<sub>2</sub>[J]. Chemistry, 2001, 64 (8): 513-515.
   赵力,周德瑞,张翠芬.纳米氢氧化镍的研制及其电化学性 能[J]. 化学通报, 2001, 64 (8): 513-515.
- [6] Zhao Li, Zhang Cuifen, Zhou De-rui. The Influence of Transmutation Conditions on the Adulteration Performance of Nano-scale Nickel Hydroxide[J]. High Techology Letters, 2002, 8(1): 92-96.



- [7] Danmei Yu, Shangqi Zhou, Changguo Chen, et al. Effect of the amount of zinc-doped nickel on the eletrochemical performance of hydroxide[J]. J Chongqing Univ-Eng.Ed., 2004, 3(1): 74-77.
- [8] Changjiu Liu, Naiqing Ye, Hanming Diao. Preparation and electrochem ical behavior of electrode composed of nano β-Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(4): 335-336. 刘长久,叶乃清, 刁汉明. 纳米氧化镍氢氧化镍复合电极材 料的制备及其电化学性能[J].应用化学, 2001, 18(4): 335- 337.
- [9] Xiaohong Liu, Lan Yu. Synthesis of nanosized nickel hydroxide by solid-state reaction at room temperature[J]. Material Letters, 2004(58): 1327-1330.
- [10] Chenghong Peng, Lipu Liu, Zhuxin Li. Development of nano-nickel hydroxide[J]. Battery Bimonthly, 2001, 31(4): 175-177.
  彭成红, 刘澧浦, 李祖鑫. 纳米氢氧化镍材料的研制[J]. 电池, 2001, 31(4): 175-177.
- [11] Ruo Feng, Huamao Li. Sonochemistry and its application [M].HeFei:Anhui Science and Technology Press, 1992: 24-25.
   冯若,李化茂. 声化学及其应用[M],合肥: 安徽科学技术出版 社, 1992: 24-25
- [12] Dong Ding. Sonochemistry- New science areas[J]. Technical Acoustics, 1992, 11 (2): 41-44
  丁东. 声化学-新的学科领域[J].声学技术, 1992, 11 (2): 41-44.
  [13] Qian Zhang, Yanhui Xu, Xiaolin Wang. Study on charge
- [13] Qian Zhang, Yanhui Xu, Xiaolin Wang. Study on charge efficiency of Al-substituted  $\alpha$  –Ni(OH)<sub>2</sub>[J]. Rare metal materials and engineering, 2003, 32 (11) : 919-922.

张倩, 徐艳辉, 王晓琳. Al 代 a - Ni(OH)2 充电效率研究[J]. 稀 有金属材料与工程, 2003, 32 (11): 919-922.

- [14] Huanbo Zhou, Zhentao Zhou. Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material Ni(OH)<sub>2</sub>[J]. Solid State Ionics, 2005(176): 1909-1914.
- [15] Xiaoyuan Guan, Jiancheng Deng, Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes[J]. Material Letters, 2007(61): 621-625.
- [16] X.J.Han, P.Xu, C. Q. Xu, et al. Study of the effects of nanometer β-Ni(OH)<sub>2</sub> in nickel hydroxide electrodes[J]. Electrochemical Acta 2005(50): 2763-2769.
- [17] Xiaohong Liu, Lan Yu. Influence of nanosized Ni(OH)<sub>2</sub> addition on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrode[J]. Journal of Power Sources, 2004(128): 326-330.
- [18] Qian Zhang, Yanhui Xu, Xiaolin Wang. Preparation of Al-doped a -Ni(OH)<sub>2</sub> by homogeneous precipitation and its electrochemical performance[J]. Rare metal materials and engineering, 2004, 33 (12): 1291-1294. 张倩, 徐艳辉, 王晓琳. 均相沉淀法制备 a - Ni(OH)2 及电 化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33 (12): 1291-1294.
- [19] Yuangang Liu, Zhiyuan Tang, Qiang Xu et al. Preparation of mixed particle sizes of Ni(OH)<sub>2</sub> electrode and its charge-discharge performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15 (9): 1426-1430. 刘元刚,唐致远,徐强等.混合颗粒尺寸Ni(OH)<sub>2</sub>正极的制 备及其冲放电性能[J].中国有色金属学报,2005,15 (9): 1426-1430.