

The Effect of Carbon Nanotubes Addition on the Structure and Electrochemical Performance of Nickel Hydroxide

Yan-wei Li*, Zheng-gang Zhang, Jin-huan Yao, Ji-qiong Jiang, Yue-xiao Li, Xiao-xi Huang

College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

Email: lywhit@glite.edu.cn

Abstract: The β -Ni(OH)₂ power was prepared by chemical co-precipitation method. Then a certain amount of multiwall carbon nanotubes were mixed with the prepared β -Ni(OH)₂ and grinded thoroughly to obtain multiwall carbon nanotubes doped nickel hydroxide samples. The microstructure and morphology of the samples were analyzed by XRD and SEM. The electrochemical performance of the samples was characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and charge-discharge tests. The results demonstrated that the crystal structure of nickel hydroxides were essentially unchanged with the addition of multiwall carbon nanotubes, however, the surface defects increased. The addition of multiwall carbon nanotubes improved the electrochemical reaction reversibility, decreased the electrochemical reaction impedance, and increased the discharge capacity of nickel hydroxide.

Keywords: nickel hydroxide; chemical co-precipitation; carbon nanotubes; electrochemical performance

碳纳米管对氢氧化镍电极材料结构及电化学性能的影响

李延伟*, 张正刚, 姚金环, 姜吉琼, 李月晓, 黄晓曦

桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林, 中国, 541004

Email: lywhit@glite.edu.cn

摘要: 采用化学共沉淀法制备了 β -Ni(OH)₂ 粉体材料, 将一定量的多壁碳纳米管与制备的 β -Ni(OH)₂ 粉体研磨分散, 得到混合均匀的碳纳米管掺杂的 β -Ni(OH)₂ 粉体材料。采用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对样品材料的微观结构和表面形貌进行了表征; 采用循环伏安 (CV)、交流阻抗 (EIS) 和充放电测试对样品的电化学性能进行了表征。结果表明, 碳纳米管掺杂并没有改变 β -Ni(OH)₂ 的晶体结构, 但明显增加了 β -Ni(OH)₂ 的表面缺陷; 碳纳米管掺杂改善了电极反应的可逆性, 明显降低了电极电化学反应阻抗, 提高了电极的放电比容量。

关键词: 氢氧化镍; 化学共沉淀法; 碳纳米管; 电化学性能

1 引言

氢镍 (MH-Ni) 电池具有比能量高、无污染、无记忆效应、低温和大电流放电性能良好、可快速充放电、有良好的耐过充放电特性等优点而备受人们的青睐^[1]。MH-Ni 电池的性能与其电极材料密切相关, 近年来作为负极的活性材料贮氢合金发展迅速, 使 MH-Ni 电池的容量主要受正极材料的限制, 因此对 MH-Ni 电池正极材料 Ni(OH)₂ 的研究备受关注^[2-5]。Ni(OH)₂ 有 α 和 β 两种晶体结构, 由于 α -Ni(OH)₂ 振实

密度低且在强碱性溶液中不稳定, 易转化为 β -Ni(OH)₂, 目前商业化 MH-Ni 电池正极材料一般采用 β -Ni(OH)₂^[6]。为提高镍电极的性能, 人们对镍电极添加剂进行了大量的研究^[7-10]。多壁碳纳米管 (MCNTs) 具有优良的导电性, 电子在纳米管内的径向运动受到限制, 表现出典型的量子限域效应; 而电子在轴向的运动则不受任何限制, 可以认为是一维量子导线^[11]; MCNTs 具有极高的强度和极大的韧性^[12]; 作为一种纳米材料, MCNTs 拥有可观的比表面积, 能够为电化学反应提供丰富的活性界面, 是 MH-Ni 电池正极材料 Ni(OH)₂ 的理想添加剂。目前, 人们对 MCNTs 在锂离子电池电极材料、燃料电池电极材料以及超级

广西自然科学基金 (桂科自 0991247) 和广西科学研究与技术开发计划项目 (桂科能 0842003-15) 资助项目。

电容器电极材料等方面的应用做了大量的研究^[13-18], 获得了大量有意义的结果。在但在镍氢电池正极材料方面, 碳纳米管的应用研究还鲜有报道。基于 MCNTs 独特的电子学性能和机械性能, 本文通过物理添加方式对 MH-Ni 电池正极材料 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 进行掺杂改性, 考察 MCNTs 的添加对 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 粉体材料的结构及电化学性能的影响。

2 实验部分

2.1 样品材料的制备

控制反应温度为 60 °C, 将 1 mol/L 的 NaOH 溶液在强搅拌条件下缓慢滴加到 0.5 mol/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 反应 3 h。反应结束后, 所得沉淀在母液中下陈化 12 小时, 陈化温度为 60 °C, 然后洗涤、过滤, 在 60 °C 下干燥 12 小时, 即得到 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 材料。再按照与 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 不同的质量比 (0%, 0.5%, 1%, 1.5%) 分别加入 MCNTs, 研磨均匀后得到 MCNTs 掺杂的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 粉体材料。

2.2 样品的微观结构表征

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 多功能 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 40 kV, 30 mA) 对所制备的样品的晶体结构进行分析, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围为 10~70 °。采用日本 JSM-5610LV 扫描电镜观察所制备样品的表面形貌。

2.3 样品电极的制备及电化学表征

将 MCNTs 掺杂的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 、镍粉、石墨和乙炔黑按质量分数比为 85%: 5%: 5%: 5% 的比例充分混合均匀后, 滴加适量的质量分数为 60% 的 PTFE 乳液调制成糊状, 均匀涂抹在 1×2cm 的泡沫镍中, 在 60 °C 下干燥 3h, 在 4MPa 的压力下压片制成电极。采用上海辰华 CHI660B 电化学工作站测试电极的循环伏安性曲线和交流阻抗谱。测试体系为三电极两回路体系, 研究电极为样品镍电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 辅助电极为泡沫镍电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。循环伏安测试中, 扫描速度为 1 mV/s, 扫描范围为 0.0~0.8 V; 交流阻抗测试中, 扫描频率范围为 0.1~10 kHz, 施加的交流信号振幅为 5 mV。将制得的正极片与隔膜、储氢合金片组装成 MH-Ni 模拟电池, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液, 用 LAND 电池测试系统在 60 mA/g 恒流充电 6h, 60 mA/g 恒流放电至终止电压 1.0 V 的充放电制度下, 进行充放电测试。

3 结果与讨论

3.1 样品的微观结构

图 1 给出了未掺杂 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 样品和掺杂 1wt%MCNTs 的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 样品粉体材料的 XRD 图谱。从图中可以看出, 两样品的衍射峰数目和峰位基本一致, 这说明 MCNTs 的加入并没有改变 Ni(OH)_2 样品的晶体结构。图中 2θ 角 19.3 °、33.1 °、38.6 °、52.4 °、59.0 ° 和 62.7 ° 附近的衍射峰与 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的标准衍射峰 (JCPDS 01-1047) 一致^[19], 分别对应 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的 (001)、(100)、(101)、(102)、(110) 和 (111) 晶面衍射峰, 这说明两氢氧化镍样品材料都是六角形的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 。

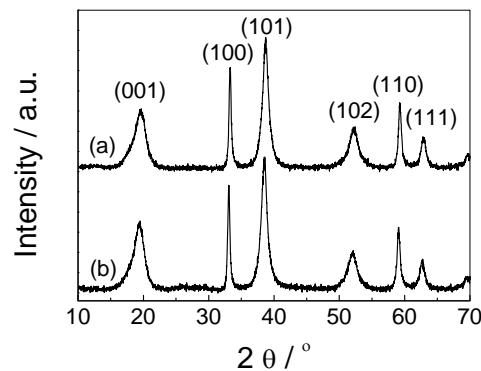


Figure 1. XRD patterns of (a) undoped nickel hydroxide and (b) 1wt% MCNTs doped nickel hydroxide

图1. 未掺杂氢氧化镍 (a) 和掺杂1wt%MCNTs的氢氧化镍 (b) 样品的XRD图谱

图 2 是未掺杂 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 样品和掺杂 1wt%MCNTs 的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 样品粉体材料的扫描电镜照片。从图中

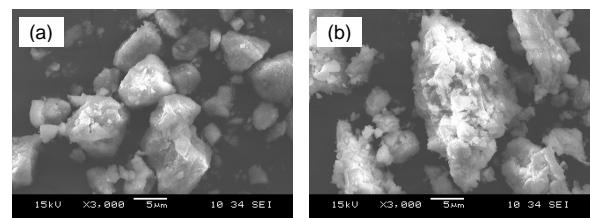


Figure 2. SEM images of (a) undoped nickel hydroxide and (b) 1wt% MCNTs doped nickel hydroxide

图2. 未掺杂氢氧化镍 (a) 和掺杂 1wt%MCNTs 的氢氧化镍 (b) 样品的 SEM 图片

可看出, 两样品都由不规则形状颗粒组成, 粒度在 4~10 μm 。其中未掺杂 MCNTs 的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 样品颗粒

表面比较光滑，分散性较好；而掺杂 1wt%MCNTs 的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 样品颗粒表面蓬松，有明显的次级结构，表明样品颗粒具有丰富的孔隙结构和较大的反应比表面，从而有利于电解液更好地向颗粒内部浸润，进而提高电极的活性物理利用率^[20]，这与下文充放电测试结果一致。

3.2 样品的电化学性能

图 3 给出了掺杂不同 MCNTs 含量的氢氧化镍电极第 20 次的循环伏安曲线。从图中可以看出，4 个样品都分别具有 1 个显著的氧化峰和 1 个显著的还原峰，对应 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}$ 反应的氧化和还原过程。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， $(V_a - V_c)$ 越小，电极反应的可逆性越好^[21]。从图 3 中可以看出，掺杂 MCNTs 后电极氧化峰电位 V_a 负移，还原峰电位 V_c 正移， $(V_a - V_c)$ 变小，掺杂 0.0 wt%MCNTs、0.5 wt%MCNTs、1.0 wt%MCNTs 和 1.5 wt%MCNTs 的氢氧化镍电极的 $(V_a - V_c)$ 分别为 0.298 mV、0.259 mV、0.258 mV 和 0.263 mV。因此，MCNTs 掺杂在一定程度上提高了氢氧化镍电极反应的可逆性。

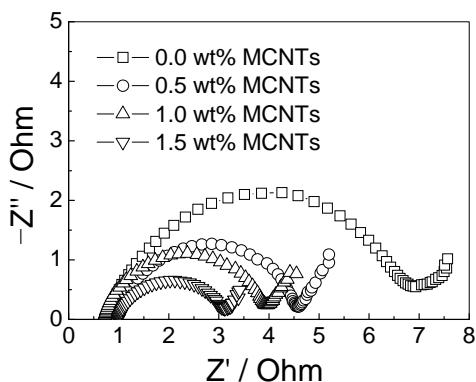


Figure 3. Cyclic voltammetry curves of nickel hydroxide electrodes doped with different amount of MCNTs

图 3. 掺杂不同 MCNTs 含量氢氧化镍电极的循环伏安曲线图

图 4 是掺杂不同 MCNTs 含量的氢氧化镍电极的交流阻抗图谱。从图中可以看出，镍电极的电化学阻抗谱由高频区的半圆和低频区的几乎与实轴成 45° 角的直线组成。其中，高频区的半圆为镍电极的电化学反应电阻容抗弧，低频区的直线为由质子扩散引起的 Warburg 阻抗^[22]。添加 MCNTs 后，镍电极的容抗弧明显变小，即电化学反应电阻减小，MCNTs 添加量

越高，镍电极电化学反应电阻越低，这说明掺杂 MCNTs 后电极具有更好的阻抗性能。

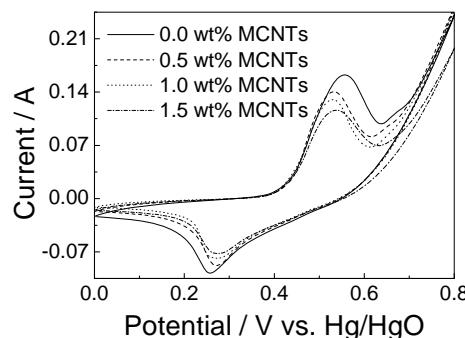


Figure 4. Electrochemical impedance spectra of nickel hydroxide electrodes with different amount of MCNTs

图 4. 掺杂不同 MCNTs 含量氢氧化镍电极的交流阻抗图谱

图 5 为掺杂不同 MCNTs 含量氢氧化镍电极的充放电曲线图。从图中可以看出，未掺杂 MCNTs 的氢氧化镍电极放电比容量仅为 134.1 mAh/g，掺杂 MCNTs 后氢氧化镍电极的放电比容量明显增大。掺杂 0.5 wt%MCNTs、1.0 wt%MCNTs 和 1.5 wt%MCNTs 的氢氧化镍电极的放电比容量分别为 172.7 mAh/g、231.4 mAh/g 和 215.7 mAh/g。由此可见，掺杂 1.0 wt%MCNTs 的氢氧化镍电极具有最大的放电比容量。此外，与未掺杂 MCNTs 的氢氧化镍电极相比，掺杂 MCNTs 的氢氧化镍电极的充电电压低明显降低，放电电压略微升高，电极在充放电过程中的极化减小。其原因主要与氢氧化镍样品的界面特性差异有关，未掺

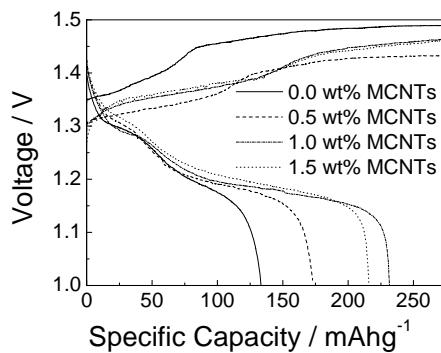


Figure 5. Charge-discharge curves of nickel hydroxide electrodes with different amount of MCNTs

图 5. 掺杂不同 MCNTs 含量氢氧化镍电极的充放电曲线图

杂 MCNTs 的氢氧化镍颗粒表面光滑，不利于电解液的渗透，掺杂 MCNTs 的氢氧化镍颗粒表面蓬松多孔，有明显的次级结构（如图 2 所示），有利于电解液更好地向颗粒内部浸润和质子迁移，进而提高电极的活

性物理利用率；具有优异导电性的 MCNTs 的加入，可以在氢氧化镍颗粒表面形成导电网络，减小表面电阻，因而降低了充放电过程的电极极化；此外，由于 MCNTs 具有极高的比强度和比模量，其构成的导电网络还可以抑制氢氧化镍电极的膨胀，防止活性物质脱落，提高氢氧化镍电极的循环稳定性。

4 结论

采用化学共沉淀法制备了 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 粉体材料，在此基础上将一定量的多壁碳纳米管（MCNTs）与制备的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 粉体研磨分散，得到碳纳米管物理掺杂的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 粉体材料。采用 X 射线衍射（XRD）和扫描电子显微镜（SEM）、循环伏安（CV）、交流阻抗（EIS）和充放电测试研究了 MCNTs 物理掺杂对 Ni(OH)_2 样品的结构及电化学性能的影响。研究表明，MCNTs 掺杂并没有改变 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的晶体结构，但明显增加了 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的表面缺陷；碳纳米管掺杂改善了电极反应的可逆性，减小了电极极化，明显降低了电极电化学反应阻抗，提高了电极的放电比容量。

References (参考文献)

- [1] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky, B. Reichman, K. Young, C. Fierro, J. Koch, A. Zallen, W. Mays, T. Ouchi. Recent Advances in NiMH Battery Technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 544-551.
- [2] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia, M. Yang. Effect of Nickel Hydroxide Composition on the Electrochemical Performance of Spherical Ni(OH)_2 Positive Materials for Ni-MH Batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(1): 473-480.
- [3] W. Hu, D. Noreus. Alpha Nickel Hydroxides as Lightweight Nickel Electrode Materials for Alkaline Rechargeable Cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(4): 974-978.
- [4] M. Morishita, T. Kakeya, S. Ochiai, T. Ozaki, Y. Kawabe, M. Watada, T. Sakai. Structural Analysis by Synchrotron X-ray Diffraction, X-ray Absorption Fine Structure and Transmission Electron Microscopy for Aluminum-Substituted Alpha-type Nickel Hydroxide Electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 871-877.
- [5] Y. Li, C. Liu. Synthesis and Characterization of Amorphous α -Nickel Hydroxide [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1-2): 415-418.
- [6] T.N. Ramesh, P. Vishnu Kamath. Synthesis of Nickel Hydroxide: Effect of Precipitation Conditions on Phase Selectivity and Structural Disorder [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 655-661.
- [7] Zhaorong Chang, Jihua Li, Hongwei Tang, Haojie Lv. The Effect of Additive $\gamma\text{-CoOOH}$ on Electrode Characteristics of Nickel Hydroxide [J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(9): 1541-1544(Ch).
- [8] 常照荣, 李华吉, 汤宏伟, 吕豪杰. 添加剂 $\gamma\text{-CoOOH}$ 对氢氧化镍电极性能的影响 [J]. 功能材料, 2009, 40(9): 1541-1544.
- [9] W.K. Zhang, X.H. Xia, H. Huang, Y.P. Gan, J.B. Wu, J.P. Tu. High-Rate Discharge Properties of Nickel Hydroxide/Carbon Composite as Positive Electrode for Ni/MH Batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 646-651.
- [10] S. Nathira Begum, V.S. Muralidharan, C. Ahmed Basha. The Influences of Some Additives on Electrochemical Behaviour of Nickel Electrodes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(3): 1548-1555.
- [11] M. Douin, L. Guerlou-Demouragues, L. Goubault, P. Bernard, C. Delmas. Effect of Deep Discharge on the Electrochemical Behavior of Cobalt Oxides and Oxyhydroxides Used as Conductive Additives in Ni-MH Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 864-870.
- [12] H. Dai. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35(12): 1035-1044.
- [13] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes [J]. *Applied Physics A*, 1999, 69: 255-260.
- [14] X. Li, F. Kang, X. Bai, W. Shen. A Novel Network Composite Cathode of LiFePO4/Multiwalled Carbon Nanotubes with High Rate Capability for Lithium Ion Batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(4): 663-666.
- [15] Z.P. Guo, Z.W. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dou. Electrochemical Lithiation and De-Lithiation of MWNT-Sn/SnNi Nanocomposites [J]. *Carbon*, 2005, 43(7): 1392-1399.
- [16] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices [J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 366-377.
- [17] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao. Understanding and Approaches for the Durability Issues of Pt-based Catalysts for PEM Fuel Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 558-566.
- [18] C. Yuan, L. Chen, B. Gao, L. Su, X. Zhang. Synthesis and Utilization of RuO2-xH2O Nanodots well Dispersed on Poly(sodium 4-styrene sulfonate) Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for Supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 246-252.
- [19] C.-G. Liu, Y.-S. Lee, Y.-J. Kim, I.-C. Song, J.-H. Kim. Electrochemical Characteristics of Hydrothermally Deposited Nickel Hydroxide on Multi-Walled Carbon Nanotube for Supercapacitor Electrode [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(19-20): 2009-2012.
- [20] U.M. Patil, K.V. Gurav, V.J. Fulari, C.D. Lokhande, Oh Shim Joo. Characterization of Honeycomb-like " $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ " Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method and Their Supercapacitor Application [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 338-342.
- [21] Q.S. Song, C.H. Chiu and S.L.I. Chan. Ball-milling Processing of Nanocrystalline Nickel Hydroxide and its Effects in Pasted Nickel Electrodes for Rechargeable Nickel Batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12, 133-141.
- [22] P.V. Kamath, M.F. Ahmed. Cyclic Voltammetric Studies of Nickel Hydroxide and Cobalt Hydroxide Thin Films in Alkali and Aline Earth Metal Hydroxide [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23(3): 225-228.
- [23] J. Dai, S.F.Y. Li, T.D. Xiao, D.M. Wang, D.E. Reisner. Structural Stability of Aluminum Stabilized Alpha Nickel Hydroxide as a Positive Electrode Material for Alkaline Secondary Batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89(1): 40-45.