

Tw-80 对纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 振实密度及其复合电极放电性能的影响

丘毅辉, 朱燕娟, 李 强, 黄癸华, 许燮基, 张 坦, 黄亮国

(广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘 要: 以吐温-80 (Tw-80) 即 $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$ -80 作分散剂, 用超声波沉淀法制备出针形和准球形混合的纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 将制备的纳米粉体以 8% (质量分数, 下同) 比例掺入到微米级球镍中制成复合镍正极, LaNi_5 合金制成电池负极, 研究了不同 Tw-80 比对纳米粉体振实密度及其复合镍正极放电性能的影响。结果表明: 振实密度和放电容量均随 Tw-80 用量增加先增大后减小; 复合镍电极的放电平台比纯球镍电极高; Tw-80 用量为 2% 制备的纳米粉体, 以 8% 比例与球镍混合时, 其复合镍电极的放电容量最大, 达到 256.7 mAh/g, 比纯球镍电极的放电容量 (230.7 mAh/g) 高出 11.3%, 寿命也比后者有一定延长。

关键词: 纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$; Tw-80; 振实密度; 复合镍电极; 放电容量

中图分类号: O646; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1108-04

镍氢 (MH/Ni) 电池是新型二次电池中比能量较高、性价比合理的绿色电池, 在各类便携式电器、电动汽车、电动助力车等领域都有广泛的应用^[1], 尤其作为大功率电源具有相当优势。MH/Ni 电池容量受正极材料限制^[2,3]。研究显示, 镍正极核心组分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒性能的提高是决定 MH/Ni 电池整体性能的关键^[4], 纳米氢氧化镍比普通生产用球镍具有更优异的电催化活性、高的放电平台和高的电化学比容量^[5-8]。刘元刚等^[4]研究了不同尺寸 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒混合的镍正极充放电性能, 当小颗粒以 3% 的比例掺入时, 比容量比大颗粒电极提高约 20 mAh/g (提高约 7.7%), 赵力等^[9]以 Tw-80 作表面活性剂 (添加量为 10 mL/L) 制得直径为 30~60 nm 的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 将其以 8% 比例掺入到球镍中制成镍电极, 使电极的氢氧化镍利用率提高了 10%, 但董琪等^[10]研究表明, 采用非离子型表面活性剂 (如 Tw-80) 虽然能使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体颗粒粒径减小, 但对其电极的电化学性能影响不大。本实验以 Tw-80 作分散剂, 用超声波沉淀法制备纳米氢氧化镍粉体, 研究了分散剂用量对纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 振实密度的影响, 同时研究了纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与生产用球镍混合的复合电极放电性能。

1 实 验

以分析纯硝酸镍、氨水、Tw-80、氢氧化钠为主要原料, 用超声波沉淀法制备纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。加入一定比例的 Tw-80, 配制 1 mol/L 的硝酸镍与 2 mol/L 的氢氧化钠和氨水的混合溶液, 采用并加法滴入盛有一定氨水溶液的反应釜中 (反应釜置于超声波振动腔内), 保持反应温度和溶液 pH 值不变, 根据需要调整搅拌速度, 反应结束后陈化、洗涤、过滤及干燥, 制得纳米氢氧化镍粉体。制备条件为: 反应温度 60 °C, 超声波振动功率 40 W, 氨水浓度 0.8 mol/L, 干燥温度 90 °C, 溶液 pH 值 10.5, 分散剂比例分别取 1%、2%、3%、4%、5%, 制得的样品依次标为 b、c、d、e、f。

用全自动 X 射线衍射仪 (日本理学 D/max-III A) 测试样品晶型结构, 用透射电镜 (TECNA1-10 TEM) 表征样品微观形貌。

采用振荡法测定样品的振实密度。将经研磨的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末倒入容积为 10 mL 量筒, 振动量筒直至粉体体积恒定不变, 记下毫升数, 测出量筒内粉体的质量, 计算得到振实密度。为了减小操作误差, 使结果具有可比性, 此操作由同一实验者在同一时间段内完成。

正极制作: 分别称取上述样品以 8% 与微米级生产用球形镍混合, 加入适量粘合剂 (CMC 及 PTFE), 均匀涂抹到 3 cm×3 cm 泡沫镍基片上, 自然晾干后压

收稿日期: 2008-11-03

基金项目: 广州市科技计划 (2008J1-C161); 广东省科技计划 (2006B14701019); 广东工业大学学生课外学术科技活动立项资助项目 (2007)

作者简介: 丘毅辉, 男, 1986 年生, 广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006, E-mail: songkouyihui@163.com; 通讯作者: 朱燕娟, 教授, E-mail: zhuyj@gdut.edu.cn

片待用。用 LaNi_5 合金加入粘合剂制作负极, 泡沫镍基片大小与正极相同。将正、负极片与隔膜纸制成三明治型的开放式模拟电池, 取负极过量, 电解液为 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH , 用电化学性能测试仪 (BTS-5V500mA-8) 进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 样品结构与微观形貌

图 1 是试样的 XRD 图谱。图中 a 谱线为生产用微米级球形 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的谱线。由图可见, 各样品的衍射峰均与生产用球镍的衍射峰一一对应, 说明其样品均为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。图中还显示, 各样品 (001) 晶面的特征峰比球镍线有明显的宽化, 说明各样品的平均粒径均小于球镍的粒径。

对 b-f 各样品进行 TEM 观察发现, 它们的微观形貌均为针状和准球状的混合颗粒。图 2 是 c 样品在不同放大倍数及不同视场中拍摄的 TEM 图片。2a 图中的微粒是由多个小颗粒二次团聚形成的, 团聚体颗粒多数在 $300\sim 600 \text{ nm}$ 之间, 也有微米尺寸的颗粒, 比生产用球镍 ($8\sim 12 \mu\text{m}$) 颗粒要小许多。图 2b、2c 显示, 粉体的一次颗粒都在纳米量级, 准球形尺寸在 $15\sim 25 \text{ nm}$, 针形颗粒长约 50 nm , 长径比多数在 $8:1\sim 10:1$ 之间。

2.2 振实密度

振实密度是衡量材料电化学性能的重要参数, 表 1 列出不同分散剂比例制得的样品振实密度。

从表 1 看出, 随着分散剂用量增加, 振实密度先增大后减小, 当 Tw-80 用量为 3% 时振实密度达到最大。Tw-80 为非离子型表面活性剂, 分子量达 1308, 其分散机制属于空间位阻稳定机制^[10]。反应过程加入 Tw-80, 通过氢键作用使其高分子长链一端紧密地吸附于颗粒的表面, 另一端则尽可能伸向溶液中, 由此形成的大分子亲水保护膜可以减少 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶粒之间

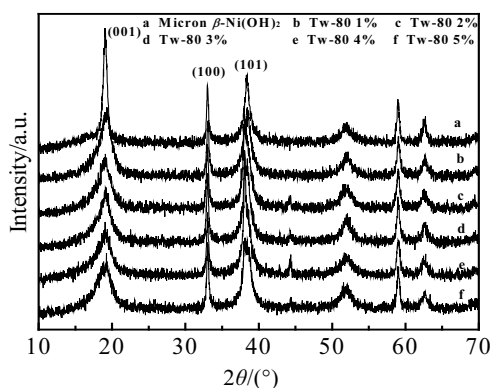


图 1 不同分散剂比例样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples with different Tw-80 content

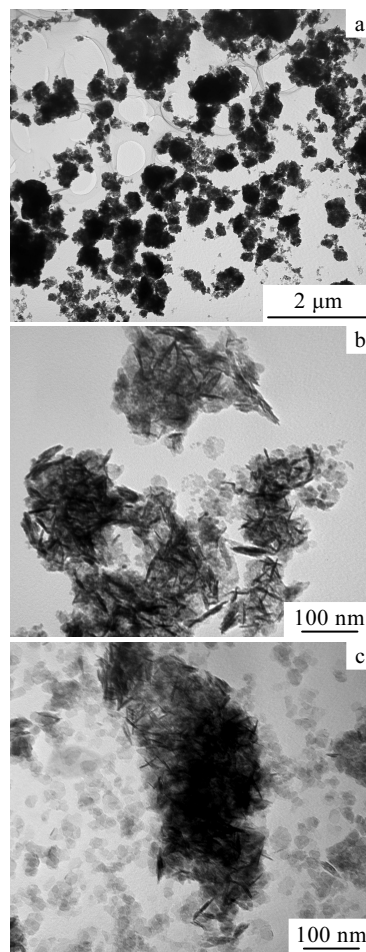


图 2 样品 C 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the sample C: (a) micro particle reunite; (b, c) quasi-spheroshape and needle-like particles

表 1 分散剂用量与样品的振实密度

Table 1 Relation between content of Tw-80 and tap density

Sample	Tw-80/%	Tap density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
b	1.0	0.313
c	2.0	0.342
d	3.0	0.481
e	4.0	0.457
f	5.0	0.385

Experimental conditions: $\text{pH}=10.5$, reaction temperature is 60°C , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration is 0.8 mol/L , desiccant temperature is 90°C

的吸引力, 阻止前驱体颗粒靠近, 这一方面抑制了已生成的氢氧化镍颗粒的生长速率, 另一方面降低新生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 胶体的二次团聚, 从而达到控制氢氧化镍颗粒尺寸的目的。随着 Tw-80 比例增加, 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面的包覆作用增强, 阻止粒子间聚集能力增强, 颗粒分散性较好, 粉体振实密度增大; 但如果分散剂

加入量过大, 超过 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面的吸附点, 则“多余”的分散剂将弥散在溶液中而起到桥梁嫁接作用, 与伸向溶液中的高分子长链相互缠绕, 限制了粒子的运动, 从而使溶液粘度增加, 颗粒容易沉降团聚^[11], 直接导致生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 振实密度下降。

2.3 放电容量、放电平台及寿命

对不同分散剂用量制得的样品 b、c、d、e、f 分别以 8% 掺入到生产用球镍中制成复合镍电极, 分别标为 B、C、D、E、F, 纯球镍电极标为 A, 对各电极进行充放电性能测试, 其复合镍电极最大放电容量列于表 2 中, 图 3 是各电极放电容量曲线。其中纯球镍电极 (A 线) 最大放电容量为 230.7 mAh/g。由图 3 明显看出, 各复合镍电极最大放电容量及放电平台均高于纯球镍电极, 这是因为复合镍电极中的纳米尺寸 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒填充到微米级球镍颗粒的间隙中, 增大了与电解液的接触面积, 减小了颗粒间的电阻, 缩短了质子迁移路径, 从而提高了电极活性材料的利用率。表 2 及图 3 还显示, 分散剂用量为 2% 时, 相应的复合镍电极 (C 线) 放电容量最高, 达到 256.7 mAh/g (比纯球镍电极高出 11.3%), 放电时间最长 (恒流放电)。其原因主要是分散剂用量少或过多时, 纳米颗粒分散性都较差 (如 2.2 所述), 使得团聚粒子较多, 粒径较大, 活性降低。可见, 纳米颗粒尺寸要与球镍尺寸达到合理搭配, 才能使复合电极的充放电性能达到最佳。Tw-80 用量为 2% 时制得的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合颗粒, 能较有效地填充到球镍中, 从而使其复合电极放电容量最高。

图 4 是纯球镍电极 A 和复合电极 C 的放电容量随循环次数的变化关系。由图中可见, 纯球镍电极在第 47 个循环时放电容量已开始下降, 而复合电极 C 则是在第 52 个循环时容量才有所下降, 且下降趋势缓慢, 说明复合电极的循环寿命也比纯球镍电极长。

文献[4]的研究表明, 掺入的纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒过小或过大都不利于放电容量提高, 颗粒过小, 充放电过程易从泡沫镍基体上脱落, 颗粒过大则减小比表面积。用 Tw-80 作分散剂制得的纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒, 由于是针形和准球形的混合体 (图 2), 与生产用球

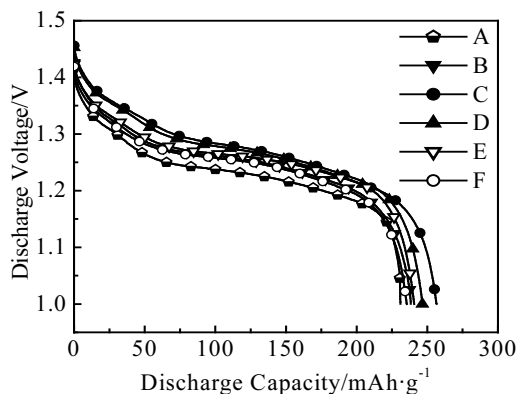


图 3 复合镍电极与纯球镍电极 A 的最大放电容量曲线

Fig.3 Maximum discharge capability of compounded Ni electrodes and pure spheric electrode a

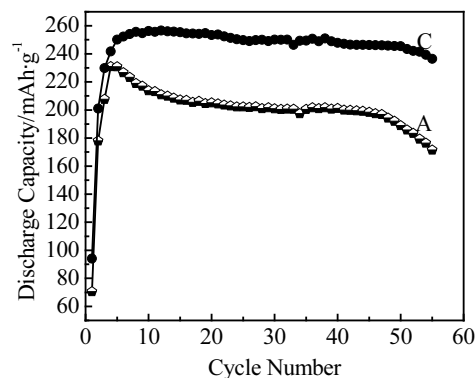


图 4 电极 A 和电极 C 的放电容量随循环次数变化曲线

Fig.4 The curve of relationship between cycle number and discharge capability of electrodes A and C

镍制成复合电极时, 一方面因其纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 高的活性, 另一方面由于针状颗粒较大的长径比, 能在泡沫镍基体中形成有效的网格, 起到与基体稳固粘合的作用, 从而使电极在充放电过程中不易掉粉, 两方面因素叠加, 使得复合电极放电容量、放电平台及寿命都优于纯球镍电极。

3 结 论

1) 采用超声波沉淀法以 Tw-80 作分散剂可制得针形和准球形混合的纳米 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 分散剂用量对纳米混合粉体的振实密度有一定影响。

2) 把混合纳米颗粒掺入到生产用微米级球镍中制成复合镍电极, 有利于提高电极的放电容量、放电平台并延长寿命。

3) 混合纳米颗粒的尺寸与球镍尺寸合理搭配时, 复合电极放电容量才能达到最佳。当 Tw-80 量为 2% 制备的纳米粉, 以 8% 比例掺入到微米级球镍中时, 其

表 2 分散剂用量与复合镍电极的最大放电容量

Table 2 Relation of quantities of dispersant and maximum discharge capability of compounded Ni electrode

Compounded Ni electrode sample	B	C	D	E	F
Tw-80/%	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Maximum discharge capacity/mAh·g ⁻¹	238.3	256.7	246.6	240.7	235.4

复合镍电极的放电容量达到最大值 256.7 mAh/g, 比纯球镍电极的高出 11.3%。

4) 混合纳米粒子中, 针形的颗粒将有助于与泡沫镍基体的牢固粘合而不易产生掉粉现象。

参考文献 References

- [1] Yang Yifu(杨毅夫). *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2005, 35(5): 360
- [2] Chen Jun(陈 军), Tao Zhanliang(陶占良). *Nickel-Metal Hydride Secondary Batteries*(镍氢二次电池)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 176
- [3] Zhang Qian (张 倩), Xu Yanhui(徐艳辉), Wang Xiaolin(王晓琳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1823
- [4] Liu Yuangang(刘元刚), Tang Zhiyuan(唐致远), Xu Qiang(徐强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(9): 1426
- [5] Han X, Xie X, Xu C *et al. Optical Mater*[J], 2003, 23(1~2): 465
- [6] Angèle Cressent, Valérie Pralong, Albane Audemer *et al. Solid State Sciences*[J], 2001, 3(1~2): 65
- [7] Zhang Hongbing(张红兵), Pu Tan(浦 坦), Li Daohuo(李道火). *Chinese of Power Sources*(电源技术)[J], 2001, 25(B05): 146
- [8] Will J, Mitterdorfer A, Kleinlogel C *et al. Solid State Ionics*[J], 2000, 131(1~2): 79
- [9] Zhao Li(赵 力), Zhou Derui(周德瑞), Zhang Cuifen(张翠芬). *Chemistry* (化学通报)[J], 2001, 64(8): 513
- [10] Dong Qi(董 琪), Han Enshan(韩恩山), Yan Yanbo(闫艳波). *Chemical World*(化学世界)[J], 2007, 48(3): 189
- [11] Wei Zhixian(卫芝贤), Ou Haifeng(欧海峰), Guan Xijun(官喜军) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2005, 5(3): 305

Effect of Tw-80 on Tap Density and Discharge Capability of Combination Electrode of Nano-Scale $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Qiu Yihui, Zhu Yanjuan, Li Qiang, Huang Guihua, Xu Xieji, Zhang Tan, Huang Liangguo
(Guandong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nano-scale powder with needle-like and quasi-spheroshape was prepared by supersonic-assistant precipitation method using Tween-80 ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$ -80) as dispersant. The prepared powder was added into micron-scale spheroshape nickel hydroxide at a ratio of 8% to get a combination electrode. Using the combination electrode as anode and LaNi_5 alloy as cathode, the effect of Tw-80 dosage on the tap density of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and the discharge capability of the combination Ni electrode was studied. The result showed that both the tap density and the discharge capability increased at first, then decreased as the increase of dosage of Tw-80. The combination electrodes have a higher discharge voltage than the pure spheroshape $\text{Ni}(\text{OH})_2$. The maximum discharged capability with 256.75 mAh/g was obtained when the nanopowder with 2% dosage of Tw-80 was mixed with pure spheroshape $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at a ratio of 8%. The capacity was 11.3% higher than that of the pure spheroshape $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (230.7 mAh/g). Besides, the cycle life of the mixed electrode was also increased.

Key words: nano-scale $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$; Tw-80; tap density; combination Ni electrode; discharge capability

Biography: Yihui Qiu, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guandong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China, E-mail: songkouyihui@163.com; Corresponding Author: Zhu Yanjuan, Professor, E-mail: zhuyj@gdut.edu.cn