

化学共沉淀法制备铝掺杂 α -Ni(OH)₂ 的控制条件*

Control Condition of Al-substituted α -Ni(OH)₂ Prepared by Chemical Co-precipitating Method

宋莎, 刘长久

SONG Sha, LIU Chang-jiu

(桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004)

(Department of Material and Chemistry Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi, 541004, China)

摘要: 采用化学共沉淀法制备掺杂 Al 的 α -Ni(OH)₂, 用正交实验研究 pH 值、掺杂 Al 的含量、陈化时间、反应温度等制备因素对活性物质放电比容量的影响, 并用极差法分析各制备因素影响的显著性。结果是, 制作性能优良的掺杂 Al 的 α -Ni(OH)₂ 的最佳条件为: 反应温度 40~50°C, 掺杂 10% 摩尔含量的 Al, 陈化 12~16h, pH 值 7.5~9.5; 各因素对活性物质放电比容量影响的显著性顺序为: 掺杂 Al 的含量 > pH 值 > 反应温度 > 陈化时间, 在选择合成条件下制备的样品电极具有较好的充放电效率和活性物质利用率, 电化学阻抗较小, 最大放电比容量为 345.2 mAh·g⁻¹。

关键词: α -Ni(OH)₂ Al 掺杂 化学共沉淀法 制备条件 电化学性能

中图分类号: TM 911 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)02-0161-05

Abstract Al-substituted α -Ni(OH)₂ by a chemical co-precipitation method were prepared, a group of orthogonal test is arranged and carried out to study the effect of pH value, Al content, aged time, reaction temperature on the specific discharge capacity, and the range analysis is employed to distinguish the influent degree of factors included in this test. After analysis, it shows that the best technological conditions to make Al-substituted α -Ni(OH)₂ with best performance is specified as reaction temperature 40~50°C, Al mole content 10%, aged time 12~16h, pH value 7.5~9.5, and the relative influence degree of the technology factors is Al content > pH value > reaction temperature > aged time, the optimum conditions for obtaining the sample has a good charge-discharge efficiency, higher utilization of active material and smaller electrochemical impedance, maximum specific discharge capacity were 345.2 mAh·g⁻¹.

Key words α -Ni(OH)₂, Al doped, chemical co-precipitation method, control condition, electrochemistry performance

一般来说电池的容量是由正极的容量决定的, 因此一个高比能量的镍正极无疑将可以大大提高电池的比能量, 作为镍正极核心组分的 Ni(OH)₂, 对它的性能的提高无疑是改善 MH-Ni 电池整体性能, 促进其应用和推广的关键技术之一。MH-Ni 电池的正极材料 Ni(OH)₂ 有两种晶型: α -Ni(OH)₂ 与 β -

Ni(OH)₂ 目前普遍认为 α 循环比 β (II) β (III) 循环更有利于电池性能的提高^[1]。这是由于 α -Ni(OH)₂ 与 γ -NiOOH 的晶胞常数相近, 可以减少充放电过程中电极体积的膨胀变形, 延长电池的使用寿命; 而且 α 循环可以利用的电子数目最高可达 1.65 个, β (II) β (III) 循环可利用的电子却只有 0.8 个^[2], 也就是说 α 循环的放电容量更高。但是 α -Ni(OH)₂ 在碱性溶液中极不稳定^[3], 易于转变为 β -Ni(OH)₂。

为了改善 α -Ni(OH)₂ 的性能, 添加含 Al Co Zn 等元素的添加剂一直是人们研究的热点, 其中以铝的研究最为突出。通过大量查阅国内外相关资料, 我们

收稿日期: 2007-11-12

作者简介: 宋莎 (1982-), 女, 硕士研究生, 主要从事化学电源新材料研究。

* 广西科学研究与技术开发计划项目 (桂科基 0731001), 广西研究生教育创新人才基地项目 (桂学位 [2007]18号) 资助。

发现对于 Al 掺杂制备 α -Ni(OH)₂ 的研究多集中在讨论其 XRD 表征, 充放电性能, 循环伏安测试等电化学性能上, 对其反应条件的优化却很少涉及。实际上要得到稳定性好、电化学性能优、堆积密度高、利于工业化生产的 α -Ni(OH)₂, 其合成条件显然十分重要。取代的 α -Ni(OH)₂ 的制备方法主要有化学共沉淀法^[4]、电化学沉积法^[5,6]和 Chimie douce 法^[7,8]。其中化学共沉淀法工艺原理简单, 操作方法简便, 能耗小, 对原料及设备的要求比较低, 与其他方法相比无论是在实验室还是工业化生产中都是比较容易掌握和实现的, 是目前国内外生产 Ni(OH)₂ 普遍采用的工艺方法。

本文采用正交实验研究 pH 值 (A)、掺杂 Al 的含量 (B)、样品的陈化时间 (C)、反应温度 (D) 对制备掺杂 Al 的 α -Ni(OH)₂ 电极材料放电容量的影响, 确定本实验条件下制备性能优良的 α -Ni(OH)₂ 的最佳制备条件, 并用极差法分析各制备因素对 α -Ni(OH)₂ 性能影响的特性, 同时研究其循环伏安特性和电化学阻抗等电化学性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将一定浓度 NaOH 溶液滴加至含有 Ni²⁺、Al³⁺ 的硫酸盐溶液中, 以 270~290 转/分的速度在适当温度、pH 值下搅拌反应液 2h, 将所得蓝绿色沉淀于母液中 (温度 60°C) 陈化若干小时后, 抽滤, 蒸馏水反复洗涤, 60°C 下于干燥箱中干燥至恒重 (表 1)。

表 1 正交实验因素水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

因素水平 Level factor	pH 值 pH value (A)	Al 含量 Al content (B, % mol)	陈化时间 Aged time (C, h)	反应温度 Reaction temperature (D, °C)
1	6~7.5	10	8~12	40~50
2	7.5~9	20	12~16	50~60
3	9.5~11	30		

1.2 样品结构表征

采用 D8-ADVANCE 型 XRD 衍射仪分析制备的 α -Ni(OH)₂, 确定材料的晶型。工作参数为: CuK α 1, $\lambda = 1.4518$ (Å), 扫描电压为 40kV, 电流为 100mA, 扫描速度为 15°/min, 扫描范围为 0°~70°。

1.3 样品镍电极制备及其电化学性能测试

将 α -Ni(OH)₂、乙炔黑、石墨、镍粉和 PTFE (60%, 质量分数) 按 85:4:4:3 的比例混合均匀, 涂于泡沫镍上, 于恒温干燥箱中干燥。干燥后压

片。将镍电极和贮氢合金片组装成碱性 MH-Ni 模拟电池。用 DC-5 型电池性能测试仪以 0.2C 恒电流对实验电池充电 5h, 以 0.1C 倍率放电, 放电终止电位为 1.0V, 测试其比容量。另外以样品电极为研究电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6mol/L 的 KOH 和 18g/L 的 LiOH 溶液的混合液的三电极体系, 采用上海辰华公司生产的 CHI660A 型电化学工作站测试, 分析研究电极的循环特性和可逆性。测试时电压范围为 1~1.6V (Vs. Hg/HgO), 电位扫描速度为 2mV/s, 同时进行 20 次充放电循环后交流阻抗测试, 测试结果用瑞士 Eco Chemie 公司生产的 Autolab PGSTA 12 的 FRA Software 对谱图进行分析。交流信号幅度 5mV, 频率范围 0.1~10kHz。

2 结果与分析

依照正交实验 L₉(2³×3²) 处理方法对实验数据进行处理的结果见表 2。为了保证实验方案的合理性, 每个实验重复 3 次, 样品都制成电池进行检测。实验结果取平均充放电的放电比容量 (mAh·g⁻¹), 未扣除非活性物质铝的量) 为考核指标。

表 2 正交试验安排及结果分析

Table 2 Arrangement and analysis of orthogonal test results

样品编号 Sample number	A	B (% mol)	C (h)	D (°C)	放电比容量 Specific discharge capacity (mAh·g ⁻¹)
1	6~7.5	10	8~12	40~50	335.288
2	7.5~9.5	20	8~12	40~50	310.6
3	9.5~11	30	8~12	50~60	243.36
4	7.5~9.5	30	8~12	40~50	219.449
5	9.5~11	10	8~12	40~50	246.956
6	6~7.5	20	8~12	50~60	242.944
7	9.5~11	20	12~16	40~50	328.6
8	6~7.5	30	12~16	40~50	173.888
9	7.5~9.5	10	12~16	50~60	309.344
\bar{k}_1	257.373	303.863	269.683	272.38	
\bar{k}_2	279.614	293.865	270.611	265.216	
\bar{k}_3	272.972	212.249			
R	22.241	91.614	0.928	7.164	
最优水平 Optimum level	A ₂	B ₁	C ₂	D ₁	
10	7.5~9.5	10	12~16	40~50	345.2

观察测量结果 (表 2) 可知, 每个因子水平以及不同因子对指标影响的大小不同, 用极差法对所有因素水平的综合分析表明, 各种实验因素对活性物质放电比容量影响的显著性顺序为: B>A>D>C。制备掺杂 Al 的 α -Ni(OH)₂ 的最佳工艺条件是: pH 值 7.5~

9.5, 掺杂 Al 的摩尔含量为 10% 摩尔量, 陈化时间 12~16h, 反应温度 40~50°C。由于最佳实验条件未在实验中出现, 所以补做最佳实验, 所得样品编号为 10, 其最佳优化条件下平均充放电的最大放电比容量为 345.2 mAh·g⁻¹。

2.1 因素对指标的影响

Al 的掺杂量直接关系到 α -Ni(OH)₂ 的晶型和活性物质的含量, 对放电比容量具有重要影响。Al 本身不参加充放电反应, Al 含量太高, 活性物质中能参加电化学反应的 Ni 含量就会减少。若 Al 含量太低, 样品会生成与 α -Ni(OH)₂ 结构相同的碱式盐, 此时样品仍具有可充放电性能, 但是放电比容量下降较大。因此, 合适的 Al 掺杂量 (10% 摩尔量) 并且在合理制备条件下使其具有较好 α -Ni(OH)₂ 结构时, 样品才会有较大的放电比容量。

反应液 pH 值是影响 α -Ni(OH)₂ 生成和长大过程以及粒径分布、比表面积、密度和放电比容量的主要因素^[9]。pH 值过低时, 容易形成夹杂 SO₄²⁻ 氢氧化物, 导致样品中 SO₄²⁻ 质量分数偏高, 使得电池内阻增大。若成核速度小于晶体聚集长大速度, 容易得到结晶度较好的大颗粒, 制得的 α -Ni(OH)₂ 粒径大, 松装密度高, 但由于其结晶度高, 枝晶比较粗大, 容易造成比容量较低。pH 值过高时, 体系过饱和度高, α -Ni(OH)₂ 的成核速度远大于聚集长大速度, 难以聚集, 容易形成小颗粒, 结晶度差; 同时, 因为 OH 过剩, 使颗粒间静电斥力增大, 颗粒小, 比表面积大, 活动中心增大, 增加了固液接触面积, 有利于质子传递, 增大放电比容量, 使之具有良好的电化学活性。但是, 由于颗粒过小, α -Ni(OH)₂ 微粒在充放电过程中容易从泡沫镍孔中脱落, 造成活性物质流失, 导致电极的电化学活性降低。本实验选择 pH 值范围为 7.5~9.5, 得出的结果比较令人满意。

反应温度直接影响化学反应的速度。温度低时, 反应速度慢, α -Ni(OH)₂ 晶体生长时间增长, 结晶度提高, 但晶体结构缺陷减少, 放电比容量降低; 温度高时, 晶核生成速率大于晶核成长速率, 将会出现较多的小晶核, 虽然提高了 α -Ni(OH)₂ 的比表面积, 但是由于结晶是放热过程, 过多的热量会阻止其进一步长大, 甚至使新生的晶体从原晶体表面脱落下来, 导致松装密度和放电比容量下降。因此, 选择反应温度为 40~50°C 较好。

陈化是指将混合物在一定温度下较长时间放置, 小晶体缓慢转化为大晶体。实验分析得出, 在陈化放置时间内反应母液中发生沉淀颗粒和溶液中某种离子反应, 进行了沉淀颗粒的重结晶, 由亚稳定晶型转

变成稳定晶型。但是本次实验的两种陈化时间对活性物质放电比容量影响不显著, 可能是因为随时间延长, 晶体溶解和结晶速度已趋于平衡。

2.2 样品的 XRD 分析

图 1 显示, 1 号样品和 10 号样品的第 1 个 θ 衍射峰都出现在 11.160° 处, 而 β -Ni(OH)₂ 第 1 个 θ 衍射峰出现在 19.000° 处, 这是两种氢氧化镍晶体最显著的区别特征标志, 紧接着 2 个不同条件制备的样品 θ 衍射峰出现在 22.560° 处, 在 34.8°~38.5° 出现具有螺旋层状结构特征的两侧不对称的宽峰, 这是由湍流结构引起的, 它的这些峰的 d 值 (表 3) 与标准的 α -Ni(OH)₂·0.75H₂O 的 d 值 (7.79, 3.91, 2.68)^[10] 基本相符。这些特征都反映掺杂样品具有较好的 α 型结构。

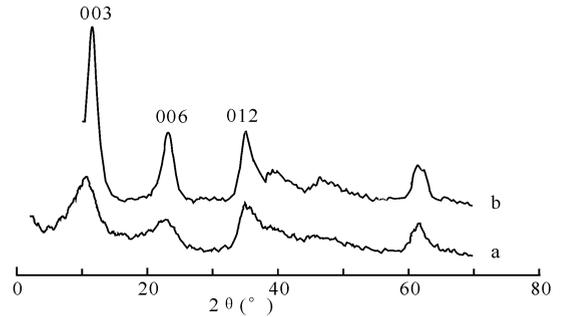


图 1 不同条件掺杂 Al 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples in different condition with Al addition contents

a 1 号样品; b 10 号样品 a Sample 1; b Sample 10.

表 3 掺杂 α -Ni(OH)₂ 样品的 XRD 图数据

Table 3 XRD data of metal-substituted α -Ni(OH)₂

样品编号 Samples number	θ (°)	d (nm)
1	10.62	8.324
	22.7	3.914
	35	2.562
10	11.54	7.662
	23.12	3.844
	35.06	2.557

观察图 1 可以发现, 1 号样品的 θ 衍射峰强度明显弱于 10 号样品, 这说明 1 号样品结晶程度较差。一般结晶度差的晶体, 往往是由于晶粒过于细小, 晶体中有位错等缺陷, 使衍射峰形宽阔而弥散, 但 α -Ni(OH)₂ 粉体若是存在较多缺陷, 则结构不稳定, 电化学性能较差。然而, 分析表 1 数据可以发现, 1 号样品的 d 值略高于 10 号样品的 d 值, 这是由于在氢氧化镍晶格中有镍离子被铝离子所取代, 所以就产生了较多的剩余正电荷, 需要更多的阴离子如 SO₄²⁻、CO₃²⁻ 等进入到 NiO₂ 层间来补偿过剩的正电荷, 造成层间

距增大。但是,过多层间阴离子和水分子的进入导致 NiO_x 层沿 c 轴方向堆积的有序度降低。1号样品结晶度不高的原因可能是由于层间夹杂过多阴离子和水分子。

2.3 样品电极材料的电化学反应活性及阻抗

对采用上述选择条件下所制备掺杂 Al 的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 1号样品和 10号样品进行循环充放电实验。从图 2 可以看出,扫描循环过程中 1号样品在 0.51V 处出现 1 个氧化峰,在 0.28V 处出现 1 个还原峰,峰电位差值 ΔE_p 约为 0.23V。10号样品的氧化峰和还原峰分别出现在 0.54V 和 0.27V 处,峰电位差值 ΔE_p 约为 0.27V,说明两种条件下制备的电化学可逆性能均较好。此外,还可以发现 10号样品的氧化峰和还原峰比 1号样品的更明显,明显的氧化还原峰说明电极反应过程速率常数较大,反应速率更快^[11],这可能是由于制备的样品具有更高的质子传导能力,使电极电化学反应更容易进行。图 2 中 10号样品的还原峰与氧化峰面积之比大于 1号样品的峰面积之比,说明 10号样品具有较高的充放电效率和较好的活性物质利用率。循环伏安曲线测量结果同时表明:阴极反应区无副反应发生,阴极还原峰即为镍电极放电时 NiOOH 向 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转化的反应峰,因此该还原峰峰电流的大小在一定程度上反映了镍电极在放电时电化学反应活性的高低。峰电流越大,表明镍电极在放电过程中的反应极化越小,反应活性就越高。图 2 中 10号样品的峰电流值明显大于 1号样品的峰电流值,说明 10号样品反应活性高,这与前面因素分析得出的结论是一致的。

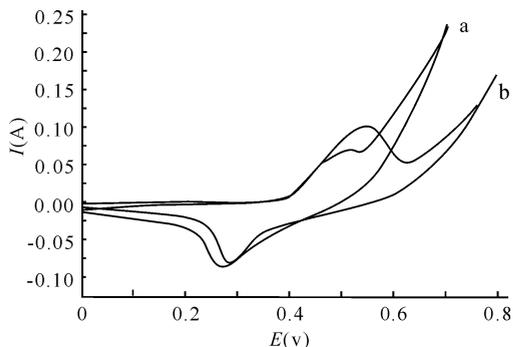


图 2 样品电极的循环伏安曲线

Fig. 2 CV curves of sample electrode

a 1号样品; b 10号样品。 a Sample 1; b Sample 10.

图 3 结果显示, 1号样品和 10号样品的电极交流阻抗谱有类似特征,均为单容抗弧,且低频端呈一近似圆弧,并出现“扩散尾”。一般来说,低频端的半圆表明电荷转移电阻与双电层并联,代表电化学极化下的电极阻抗,因此半径的大小反映了电荷转移电阻的大小。由图 3 还可以看出, 1号样品显示的半圆半径明显

显大于 10号样品显示的半圆半径,说明 10号样品电极材料的电化学阻抗小;直线部分代表扩散过程的 Warburg 阻抗,正常情况下,它的斜率为 45° ,而图 3 中两样品的 Warburg 阻抗斜率大于 45° 是由于出现有效扩散层厚度问题,斜率越大,扩散越快。10号样品的阻抗斜率大于 1号样品的阻抗斜率,说明 10号电极样品的扩散速度较快。综上分析,说明 10号样品的电化学阻抗小,扩散速度快。

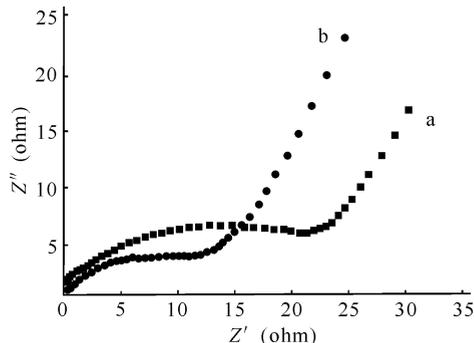


图 3 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的交流阻抗谱

Fig. 3 AC impedance spectrogram with $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$
a 1号样品; b 10号样品。 a Sample 1; b Sample 10.

3 结论

用极差法对本实验条件下采用的所有因素水平的综合分析表明,制作电化学性能优良的掺杂 Al 的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 电极活性材料的最佳制备条件为反应温度 $40\sim 50^\circ\text{C}$,陈化时间 $12\sim 16\text{h}$, pH 值 $7.5\sim 9.5$,掺杂 Al 的摩尔含量为 10%。各因素对活性物质放电比容量性能影响的显著性顺序为掺杂 Al 的含量 > pH 值 > 反应温度 > 陈化时间。

在所选择的制备条件下合成的样品镍电极具有良好的充放电效率和较高的活性物质利用率,电化学阻抗较小,放电比容量为 $345.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Zhang H, Liu H, Cao X, et al. Preparation and properties of the aluminum-substituted $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. Mater Chem Phys, 2003, 79: 37-42.
- [2] Audemer A, Randell C F, Tye F L. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes I: Measurement of reversible potentials [J]. Appl Electrochem, 1980, 10: 127-131.
- [3] Wang C Y, Zhong S, Konstantiov K, et al. Structural study of Al-substituted nickel hydroxide [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 503-508.
- [4] Demourgues-Guerlou L, Denage C, Delmas C. New manganese-substituted nickel hydroxides Part 1: Crystal chemistry and physical characterization [J].

[5] Armstrong R D, Biggs G W D, Charles E A. Some aspects of the A C impedance behaviour of nickel hydroxide and nickel/cobalt hydroxide electrodes in alkaline solution [J]. Appl Electrochem, 1988, 18 215.

[6] Delmas C, Faure C, Borthomieu Y. The effect of cobalt on the chemical and electrochemical behaviour of the nickel hydroxide electrode [J]. Mater Sci, 1992, 13(2): 89.

[7] Indira L, Mridula Dixit, Vishnu Kamath P. Electro-synthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations [J]. Power Sources, 1994, 52 93.

[8] Delmas C, Braconnier J J, Borthomieu Y, et al. Structure and properties of precipitated nickel-iron hydroxide [J]. Mat Res Bull, 1987, 22 741.

[9] 刘长久, 钟胜奎, 盛超群. 掺杂纳米 α -Ni(OH)₂ 的制备及性能 [J]. 电池, 2005, 35(6): 455-456.

[10] 翟海军, 王先友, 杨红平, 等. 掺杂 α -Ni(OH)₂ 的结构与性能 [J]. 电源技术, 2002, 26(5): 348-350.

[11] 黄慰曾. 电化学与电分析化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1983.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 155 页 Continue from page 155)

itivity and permeability [J]. IEEE Antennas and Wireless Propagation Lett, 2002(1): 10-13.

[15] Shadrivov I V, Sukhorukov A A, Kivshar Y S. Guided modes in negative-refractive-index waveguides [J]. Phys Rev E, 2003, 67(5): 057602.

[16] Liu Liu, He Sailing. Near-field optical storage system using a solid immersion lens with a left-handed material slab [J]. Opt Express, 2004, 12 4835-4840.

[17] 冯宇, 吴健, 宋建平. 负折射指数物质与潜在应用 [J]. 电子器件, 2006, 29(3): 666-670.

[18] 赵伟, 赵晓鹏. 左手材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(2): 26-28.

[19] 胡磊, 汪蓉, 周东山, 等. 左手材料与负折射 [J]. 化学进展, 2007, 19(5): 813-819.

[20] 郑晴, 赵晓鹏, 李明明, 等. 缺陷对左手材料负折射的调控行为 [J]. 物理学报, 2006, 55(12): 6441-6446.

[21] Kong J A. 电磁波理论 [M]. 北京: 电子工业出版社,

2003.

[22] Lu J, Grzegorzczak T, Zhang Y, et al. Cerenkov Radiation in Materials with negative permittivity and permeability [J]. Optics Express, 2003(11): 723-734.

[23] Houck A A, Brock J B, Chuang I L. Experimental observations of a left-handed material that obeys snell's law [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90 (13): 1374011-1374014.

[24] Garcia N, Vesperinas M N. Left-handed materials do not make a perfect lens [J]. Phys Rev Lett, 2002, 88 (20): 207403.

[25] Parimi P V, Lu W T, Vodo P, et al. Imaging by flat lens using negative refraction [J]. NATURE, 2003, 426 404.

(责任编辑: 邓大玉)