文章编号: 1004-0609(2007)01-0166-06

均匀沉淀法制备片状结构 α-Ni(OH)₂

张文魁,黄 娜,黄 辉,甘永平

(浙江工业大学 化工与材料学院, 杭州 310014)

摘 要:采用均匀沉淀法制备 20%Al 取代的 α-Ni(OH)₂,研究表面活性剂、镍盐浓度、pH 值等因素对 α-Ni(OH)₂ 微结构和电化学性能的影响。结果表明:控制合适的合成条件,可以获得片厚约为 10~20 nm、具有片状微观结构 的 α-Ni(OH)₂ 粉末;采用 CoO 作为添加剂时,优化条件下合成的 α-Ni(OH)₂ 的放电容量接近 390 mA·h/g;与 β-Ni(OH)₂相比,合成的片状 α-Ni(OH)₂具有充电电压低、放电电压高及放电容量大的特点。循环伏安测试表明, α-Ni(OH)₂电极具有更好的可逆性。

关键词: α-Ni(OH)₂; 片状结构; 均匀沉淀法; 电化学性能
 中图分类号: TM 911
 文献标识码: A

Preparation of flaky α -Ni(OH)₂ by coprecipitation method

ZHANG Wen-kui, HUANG Na, HUANG Hui, GAN Yong-ping

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: 20% Al-substituted α -Ni(OH)₂ was synthesized by a co-precipitation method, and the effects of surfactants, Ni²⁺ concentration and pH value on the microstructure and electrochemical properties of the as-prepared α -Ni(OH)₂ were investigated. The results show that a special flaky α -Ni(OH)₂ with thickness of 10~20 nm can be obtained under the optimum conditions. The discharge capacity of the as-prepared α -Ni(OH)₂ powder approximates to 390 mA·h/g using CoO as additive. Compared with β -Ni(OH)₂, the as-synthesized flaky α -Ni(OH)₂ has the lower charge potential pleateau, higher diacharge potential pleateau and larger discharge capacity. The results of cyclic voltammogram measurements also show that the as-synthesized α -Ni(OH)₂ has better electrochemical reversibility.

Key words: α -Ni(OH)₂; flaky structure; coprecipitation method; electrochemical properties

Ni(OH)₂有 α-Ni(OH)₂ 和 β-Ni(OH)₂ 两种形态,目前商用 β-Ni(OH)₂ 的电化学容量已接近理论容量,提高潜力有限。α-Ni(OH)₂/γ-NiOOH 在充放电过程中,α/γ转变过程的电子转移数大于1(γ-NiOOH中Ni的平均价态为3.67,而β-NiOOH中Ni的平均价态为2.90^[1]),因此α-Ni(OH)₂作为镍电极活性物质,可获得更高的放电容量,但是一般条件下制备的α-Ni(OH)₂在强碱中不稳定,很容易在充放电过程中转变为β-Ni(OH)₂。近年的研究发现^[2-4],在α-Ni(OH)₂的晶格中引入三价或二价金属阳离子替代镍离子,可获得一

种稳定的水滑石型双氢氧化合物(LDH)。作为掺杂的 金属离子,其半径不能太大,在强碱中要能稳定存 在,同时还要保证结构层内有足够的剩余电荷,因此 替代镍离子使 α-Ni(OH)₂ 相稳定的金属离子主要有 Al^{3+[2-7]}、Zn^{2+[8-9]}、Fe^{3+[10-11]}、Mn^{2+[12]}和 Co^{2+[13]}等。由 于 Al³⁺的半径适宜,在强碱中不会发生价态的变 化,同时价格便宜,对环境污染小,自身的相对原子 量小,有利于增大整体物质的质量比能量,因此是制 备稳定 α-Ni(OH)₂ 的有效替代元素。

实验证明^[2-7], Al 代α-Ni(OH)₂具有放电容量高、

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA302420)

收稿日期: 2005-10-08; 修订日期: 2006-07-26

通讯作者: 张文魁, 博士, 教授; 电话: 0571-88320394; E-mail: echem@zjut.edu.cn

大电流放电性能好、内阻和电化学反应电阻小、以及 过充时电极不发生膨胀的优点。因此开发高性能、低 成本的 Al 代 α-Ni(OH)₂ 替代 β-Ni(OH)₂ 作为镍系电池 正极活性物质,具有良好的应用前景。

本文作者采用均匀沉淀法制备 Al 取代的 α-Ni(OH)₂,研究反应条件对产物的微观结构及电化学 性能影响,探索 Al 取代 α-Ni(OH)₂的优化合成工艺条 件。通过研究发现,在合适的制备条件下,可以得到 表面呈特殊片状结构的 α-Ni(OH)₂,该结构的 Al 代 α-Ni(OH)₂具有良好的电化学活性和放电容量。

1 实验

1.1 AI 取代 α-Ni(OH)₂ 的制备和表征

配 制 0.3~1.5 mol/L 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 0.075~0.375 mol/L 的 Al(NO₃)₃·18H₂O 水或乙醇水溶 液,尿素溶液的浓度为 4.5 mol/L。根据以前的研究结 果^[2-3],本实验中 Al 掺杂量定为 20%,因此选择 Ni²⁺ 与 Al³⁺的摩尔比为 4:1, 镍盐与尿素的摩尔浓度比为 1:6。

首先在三口烧瓶中加入溶液总体积 1%的 TX-100(OP 乳化剂),然后将镍盐溶液和尿素溶液用滴 液漏斗并流滴入三口烧瓶中,流速控制在 0.5 mL/min, 同时快速强烈搅拌,反应温度用水浴锅控制在 80~90℃。在反应过程中用 0.5 mol/L 的 KOH 溶液调 节反应溶液的 pH 值,反应结束后,将溶液进行超声 波分散,离心分离出氢氧化镍样品,用蒸馏水和无水 乙醇各洗涤 2~3 遍,然后在 100℃下烘干,得到粉末 状样品。按照文献[14]的条件,实验中对比测试用的 β-Ni(OH)₂采用沉淀法在实验室合成。

XRD 分析采用 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪, Cu K_α单色器(λ=0.154 18 nm),连续扫描,扫描速度 8(°)/ min,扫描范围 3°~70°,工作电压 40 kV。表面形貌分 析在 Hitachis-4700 II 型扫描电子显微镜上进行。

1.2 电极制备和电化学性能测试

将制备的 α-Ni(OH)₂与 5%的石墨粉或 CoO 粉末 混合均匀,加入少量 PTFE(60%)和蒸馏水,混合均匀 后,涂刮到 2 cm×2 cm×1.4 mm 的泡沫镍中,在 60 ℃ 下烘干后,刮掉表面的浮粉,然后辊压成 0.7 mm 厚 的电极。制备好的电极进行电化学性能测试前,先在 6 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 20 h。

电化学性能测试采用三电极体系,研究电极为氢 氧化镍电极,辅助电极为泡沫镍,Hg/HgO 为参比电 极,电解液为 6.0 mol/L KOH。电化学性能的检测在 BS-9390 二次电池性能检测装置(广州擎天实业有限公 司生产)上进行,循环伏安测试采用 CHI660B 电化学 工作站(上海辰华仪器公司)。测试电极的充放电和循 环特性时,充放电倍率均为 0.2*C*,充电时间为 6 h, 放电截止电位为 0 V (vs Hg/HgO),各放电电极的容量 均相对于样品质量。

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件对 α-Ni(OH)₂ 的电化学性能的影响

2.1.1 表面活性剂和溶剂的影响

图 1 所示为水溶液中添加 1%(体积比)TX-100 对 α-Ni(OH)₂ 放电性能的影响。如图所示,添加少量 TX-100 后合成的 α-Ni(OH)₂,放电电压变化不大,但 放电容量显著增加,表明溶液中添加表面活性剂可提 高 α-Ni(OH)₂ 的电化学性能。



图1 添加1%的表面活性剂TX-100对 α-Ni(OH)₂放电曲线的影响

Fig.1 Effect of surfactant TX-100 on discharge curve of α -Ni(OH)₂ electrode ($c(Ni^{2+})=0.7 \text{ mol/L}, pH\approx 8$)

α-Ni(OH)₂的合成通常是在水溶液中进行,其形貌 和大小与制备条件有关。在沉淀过程中,溶液表面张 力的改变对氢氧化镍的晶核形成和长大有明显的影 响,从而改变氢氧化镍的微观形貌^[14]。图 2 所示为在 不同浓度乙醇溶液中合成的 α-Ni(OH)₂ 的放电曲线。 与水溶液中合成的样品相比,采用乙醇水溶液制备的 α-Ni(OH)₂ 放电容量明显增加,其中在 30%乙醇溶液 中制备的 α-Ni(OH)₂ 放电容量最大,放电平台电压也 最高,表明采用乙醇溶液合成 α-Ni(OH)₂ 的电化学性 能较好。



图 2 乙醇溶液浓度对 α -Ni(OH)₂电极放电曲线的影响 Fig.2 Effect of ethanol concentration on discharge curves for α -Ni(OH)₂ (1% TX-100, pH \approx 8)

2.1.2 镍盐浓度的影响

图 3 所示为镍盐浓度对 *a*-Ni(OH)₂ 的放电容量 和放电平台电压的影响,合成时采用 30%乙醇水溶液, 其中含有 1%(体积比)TX-100 表面活性剂。合成过程 中,溶液的 pH 值控制在 8~9 左右。如图所示,随着 镍盐浓度的增加,*a*-Ni(OH)₂ 的放电容量逐渐增加,当 浓度为 0.7 mol/L 时放电容量最高,在 261 mA·h/g 左 右,随后随着镍盐浓度的进一步增加,放电容量则快 速下降。镍盐浓度对 *a*-Ni(OH)₂ 的放电平台电压也有 明显的影响,放电电压随着镍盐浓度的增加先缓慢增 加,约 0.7 mol/L 时放电电压达到极大值,随后逐渐下 降;当镍盐浓度超过 1 mol/L 后,放电平台又随着镍 盐浓度的增加而逐渐增加,放电平台出现在 0.30~ 0.45 V 之间。



图 3 镍盐浓度对放电容量和放电平台电压的影响

Fig.3 Effects of Ni²⁺ concentration on discharge capacity and discharge potential

2.1.3 pH 值的影响

研究表明^[15],合成时不同 pH 值对合成的 α-Ni(OH)₂的堆积密度、比容量、粒径大小和形貌有一 定影响,从而对其放电容量也有一定影响。一般来 说,随着制备时溶液 pH 值的升高,α-Ni(OH)₂放电容 量增加。pH 值较低时,制备的活性物质利用率低,容 量也不高,同时由于电解液渗透困难,会引起局部电 流密度过大,导致充电不均,加剧电极的变形和膨 胀,降低电极的循环寿命。但 pH 超过一定值后,由 于 α-Ni(OH)₂颗粒平均粒径小、内孔体积小、堆积密 度低、电极的比容量也不高,要使 α-Ni(OH)₂的堆积 密度与活性都得到提高,必须选择一个合适的反应 pH 值。本研究发现,pH 值为 10 时,所得的 α-Ni(OH)₂ 电极的放电电压和放电容量远高于 pH 为 8 时制得的 α-Ni(OH)₂(图 4)。



图 4 不同 pH 时制备的 α-Ni(OH)₂ 电极的放电曲线 **Fig.4** Discharge curves of α-Ni(OH)₂ synthesized at different pH values (*c*(Ni²⁺)=0.7 mol/L, 30% ethanol solution)

2.2 优化条件下制备的 α-Ni(OH)₂ 的电化学性能

通过对 Al 代 α-Ni(OH)₂ 合成条件的优化,可以获 得综合电化学性能较好的 α-Ni(OH)₂ 样品。本实验 中,溶剂为 30%乙醇水溶液,镍盐浓度为 0.7 mol/L, 尿素溶液的浓度为 4.2 mol/L,表面活性剂为溶液总体 积的 1%。反应过程中将镍盐溶液和尿素溶液流速控 制在 0.5 mL/min,同时快速强烈搅拌,反应温度控制 在 80~90 ℃。在该条件下,可以得到电化学性能较好 的 α-Ni(OH)₂样品。

图 5 所示为优化条件下制备的 α-Ni(OH)₂ 和 β-Ni(OH)₂样品电极的充放电曲线。前面的电化学性能 测试过程中,电极的添加剂均为石墨粉,本实验还比 较了电极中添加 5%CoO 时的充放电性能。从图中可 以看出,采用石墨添加剂时,α-Ni(OH)₂电极的最高放 电容量为 320 mA·h/g; 但采用 CoO 为添加剂时, 制备 的 α -Ni(OH)₂ 电极的放电容量可达到 390 mA·h/g。同 时 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的充电电压比 β -Ni(OH)₂ 低 50 mV 左右, 而平均放电电压比 β -Ni(OH)₂ 高 100 mV 左右。



图 5 Al 取代的 *α*-Ni(OH)₂和实验室合成的 *β*-Ni(OH)₂样品 的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves for Al-substituted α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂ electrode

图 6 所示为 Al 取代 α-Ni(OH)₂ 及 β-Ni(OH)₂ 电极 的循环曲线。从图 6 可以看出,循环初期,随着循环 次数的增加,α-Ni(OH)₂ 和 β-Ni(OH)₂ 电极的放电容量 均逐渐增加,约 10 次左右达到高放电容量;随着循环 次数的进一步增加,电极的放电容量逐渐降低,其中, β-Ni(OH)₂ 电极的容量衰退速度明显比 Al 取代 α-Ni(OH)₂要快。经过 100 次循环,β-Ni(OH)₂电极的



图 6 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂ 样品电极的循环性能 **Fig.6** Cycling curves for Al-substituted α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂ electrode (Charge/discharge current: 0.2*C*, charge time: 6 h, discharge cut-off potential: 0 V

容量衰退了 76.4%, 而 Al 取代 α-Ni(OH)₂ 电极衰退了 10.5%, 表明 Al 取代 α-Ni(OH)₂ 的循环性能明显优于 β-Ni(OH)₂。

本实验中合成的 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的理论容量约 为 487.4 mA·h/g,其中 20%(摩尔分数)Ni 被 Al 取 代,因此其中 Ni 含量明显低于 β -Ni(OH)₂。在充放电 反应过程中,如果 β -Ni(OH)₂的电子转移数假设为 1, 则 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的电子转移数为 1.686 5。

图 7 所示为优化条件下制备的 α -Ni(OH)₂ 的循 环伏安曲线。如图所示, α -Ni(OH)₂ 的 $\Delta \varphi_p$ 为 0.287 V, 而 β -Ni(OH)₂ 的 $\Delta \varphi_p$ 为 0.498 6 V, 这表明 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的可逆性比 β -Ni(OH)₂ 好, 循环转变过程中 α -Ni(OH)₂ 的镍原子交换的电子要比 β -Ni(OH)₂ 中的 多,也表明 α -Ni(OH)₂ 比 β -Ni(OH)₂ 有更高的放电容 量。同时, α -Ni(OH)₂ 的氧化和还原峰电流分别为 0.826 7 A 和 0.741 2 A, β -Ni(OH)₂ 的氧化和还原峰电 流分别为 0.215 5 A 和 0.189 2 A, 这表明 α -Ni(OH)₂ 具有更高的电化学活性。



图 7 优化条件下制备的 α-Ni(OH)₂样品的循环伏安曲线(扫描速度为 0.1 mV/s)

Fig.7 Cyclic voltamagram of α -Ni(OH)₂ sample synthesized under optimum conditions (scan rate: 0.1 mV/s)

2.3 XRD 和 SEM 分析

图 8 所示为优化条件下制备的 Al 代 α-Ni(OH)₂ 样 品的 XRD 衍射图,表明本研究合成的样品具有典型 的 α-Ni(OH)₂结构,其(003)晶面的晶间距为 0.789 38 nm,与文献[14]的数据一致。XRD 谱上未发现 Al 的 衍射峰,同时结合文献[15]中的研究结果,说明 Al 以固溶态存在于 α-Ni(OH)₂的晶格中。图中曲线 2 所 示为 α-Ni(OH)₂在 6 mol/L KOH 溶液中老化 7 d 后的 XRD 谱,与曲线 1 的特征峰基本一致,表明本实验制 备的 Al 取代 α-Ni(OH)₂在强碱介质中能稳定存在。



图 8 优化条件下制备的 α-Ni(OH)₂ 样品的 XRD 图谱 **Fig.8** XRD patterns for α-Ni(OH)₂ sample synthesized under optimum conditions

图 9 所示为优化条件下合成的 α-Ni(OH)₂ 样品的 SEM 照片。如图所示,放大倍率较小时,α-Ni(OH)₂ 呈不规则的类球形,颗粒有团聚的现象。高放大倍数 下,样品表面微观结构呈特殊的片状,片与片之间相 互交联,形成具有类蜂窝的结构,片厚度约为 10~20 nm,微观结构比较特殊。文献[2-16]报道,一般的 α-Ni(OH)₂具有类球形或无定形结构,与本实验得到的 片状结构微观形态差别甚大,初步分析可能是由于本 实验合成α-Ni(OH)₂时采用乙醇水溶液代替纯水溶液, 同时在其中加入表面活性剂,改变了溶液的表面张力 和溶质的溶解度,从而对α-Ni(OH)₂的结晶过程产生 影响,使α-Ni(OH)₂的结晶过程产生明显的择优取向 生长所致。

由于制备的 *a*-Ni(OH)₂ 样品表面具有特殊的微观 片状结构,这类结构与常规的球形或类球形结构相 比,质量相同时具有大得多的比表面积,因此其电化 学反应活性和高倍率放电性能明显得到改善,这与循 环伏安的研究结果一致。由于 *a*-Ni(OH)₂ 具有较大的 比表面积,颗粒之间的导电性差,采用 CoO 作为导电 剂时,在电极化成过程中会形成高效的导电网络,添 加效果要好于石墨导电剂,因此不同添加剂对放电容 量会造成显著的影响。

3 结论

1) 采用均匀沉淀法制备 Al 代 α-Ni(OH)₂时,表 面活性剂、溶剂、镍盐浓度、pH 值等因素对 α-Ni(OH)₂ 的电化学性能具有明显的影响,控制好各影响因 素,可获得性能良好的 α-Ni(OH)₂。





Fig.9 SEM images for α -Ni(OH)₂ sample synthesized under optimum conditions

2) 在合适的合成条件下,可以获得具有特殊表面 片状结构的 α-Ni(OH)₂,片厚约为 10~20 nm,采用 CoO 作为电极添加剂,其放电容量接近 390 mA·h/g,充放 电循环性能优良,经过 100 次循环后,容量保持率仍 达到 90%左右。与 β-Ni(OH)₂相比,充电电压低 50 mV 左右,平均放电电压高 100 mV,具有良好的电化学性 能。

 循环伏安研究表明,本研究合成的特殊片状结构 α-Ni(OH)₂ 电极具有很高的电化学活性,同时电化 学可逆性良好。

REFERENCES

- Singh D. Characteristics and effects of γ-NiOOH on cell performance and a method to quantify it in nickel electrode[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(1): 116–119.
- [2] Kamath P V, Dixit M, Indira M. Stabilized α-Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells[J]. J Electrochem. Soc, 1994, 141(11): 2956–2959.
- [3] Indira L, Dixit M, Kamath P V. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations[J]. J Power Sources, 1994, 52: 93.
- [4] Kumar V G, Unichandraiah N M, Kamath P V. On the performance of stabilized α-nickel hydroxide as a nickel-positive electrode in alkaline storage batteries[J]. J Power Sources, 1995, 56: 111.
- [5] Sugimoto A, Ishida S, Hanawa K. Preparation and characterization of Ni/Al-layered double hydroxide[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(4): 1251–1255.
- [6] Zhao Y L, Wang J M, Chen H, Pan T, Zhang J Q, Cao C N. Different additives-substituted α-nickel hydroxide prepared by urea decomposition[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 91–98.
- [7] Liu B, Wang X Y, Yuan H T, Zhang Y S, Song D Y, Zhou Z X. Physical and electrochemical characteristics of aluminum (I): Substituted nickel hydroxide [J]. J Appl Electrochem, 1999, 29(7): 855–860.
- [8] Ezhov B B, Malandin O G. Structure modification and change of

electrochemical activity of nickel hydroxides [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(4): 885–889.

- [9] Dixit M, Kamath P V, Gopalakrishnan J. Zinc-substituted α-nickel hydroxide as an electrode material for alkaline secondary cells[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(1): 79–82.
- [10] Demourgues-Guerlou L, Delmas C. Structure and properties of precipitated nickel-iron hydroxides[J]. J Power Sources, 1993, 45: 281–289.
- [11] Demourgues-Guerlou L, Delmas C. Effect of iron on the electrochemical properties of the nickel hydroxide electrode[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(3): 713–717.
- [12] Demourgues-Guerlou L, Delmas C. Electrochemical behavior of the manganese-substituted nickel hydroxides[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(2): 561–566.
- [13] Audemer A, Delahaye A, Farhi R, Sac-Epee N, Tarascon M. Electrochemical and raman studies of beta-type nickel hydroxides Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ electrode materials[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): 2614–2620.
- [14] 姜长印,万春荣,张泉荣,章金基.高密度高活性球形氢氧 化镍的制备与性能控制[J].电源技术,1997,21(6):243-247. JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong, ZHANG Quan-rong, ZHANG Jing-ji. Preparation of the high-density, high-activity, and spherical nickel hydroxide and its performance control[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1997, 21(6): 243-247.
- [15] 肖慧明,王建明,陈 惠,潘 滔,张鉴清. Al 取代 α-Ni(OH)₂ 的有机溶剂法合成及其电化学性能[J].功能材料,2003,34(5): 553-555.

XIAO Hui-ming, WANG Jian-ming, CHEN Hui, PAN Tiao, ZHANG Jian-qing. Structure and electrochemical performancec of Al and Zn co-substituted α-Ni(OH)₂[J]. Functional Materials, 2003, 34(5): 553–555.

[16] 陈昌国,文 莉,余丹梅. 制备工艺条件对 Ni(OH)₂ 粒度和电 化学性能的影响[J]. 电源技术, 2004, 28(9): 558-561.
CHEN Chang-guo, WEN Li, YU Dan-mei. Effect of preparing conditions on granularity and electrochemical performance of Ni(OH)₂[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(9): 558-561.

(编辑 龙怀中)