

文章编号: 1004 - 0609(2003)01 - 0085 - 06

Al 与 Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 的结构和电化学性能^①

陈 惠¹, 王建明¹, 潘 滔¹, 肖慧明¹, 张鉴清^{1, 2}

(1. 浙江大学 化学系, 杭州 310027; 2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要: 采用络合沉淀、并行低速加料法制备了 Al 取代和 Al 与 Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 样品, 研究了其结构、表面形貌和电化学性能。结果表明: 用该方法制备的 α -Ni(OH)₂ 颗粒呈规则的球形且表面粗糙; 与 Al 单独取代 α -Ni(OH)₂ 相比, Al 与 Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 颗粒的球形度和活化性能有所降低, 放电电位和循环稳定性有所提高。 α -Ni(OH)₂ 的红外光谱、X 射线衍射及样品电极的电化学阻抗谱测试结果表明, 复合添加 Al 和 Zn 提高了氢氧化镍的结构稳定性, 降低了颗粒的微晶尺寸和电极反应的电荷转移电阻。

关键词: α -Ni(OH)₂; 结构; 表面形貌; 电化学性能

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

氢氧化镍被广泛用作 Ni-Cd、Ni-Fe、Ni-H₂、Ni-MH 等碱性蓄电池的正极活性物质。目前, 在商业电池中广泛使用的是 β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH 体系, 这种体系的缺点是充电效率低, 过充电时生成的 γ -NiOOH 引起电极膨胀, 从而缩短电极的使用寿命。相对而言, α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH 电极对的机械变形较小, 且 γ -NiOOH 中 Ni 的氧化态为 3.67 或 3.5^[1], 因此每个镍原子上的电荷转移数大于 1, 所以 α -Ni(OH)₂ 具有更高的放电比容量。但 α -Ni(OH)₂ 在高温或强碱条件下不稳定, 易转化为 β -Ni(OH)₂。

为了制备稳定的 α -Ni(OH)₂, 国内外科学工作者尝试掺杂其它金属元素如 Al、Zn、Fe、Co、Mn 等以形成结构稳定的 α -Ni(OH)₂^[2~10], 其中 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 具有较理想的电化学性能。Ezhov 等人^[11] 发现通过添加 Zn 可从热力学角度提高 α -Ni(OH)₂ 的稳定性。为进一步提高 α -Ni(OH)₂ 的结构和电化学稳定性, 本文作者制备了 Al 取代和 Al 与 Zn 复合取代的 α -Ni(OH)₂, 着重研究了 α -Ni(OH)₂ 结构、表面形貌和电化学性能, 并对复合添加剂的作用机理进行了初步探讨。

1 实验

1.1 Al 取代和 Al、Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 的制备

将 NiSO₄ (0.5 mol/L)、ZnSO₄ (0 或 0.125 mol/L) 的混合溶液与氨水 (0.3 mol/L) 络合, 在强烈搅拌下将络合溶液与含有 Al₂(SO₄)₃ (0.062 5 mol/L)、Na₂CO₃ (5 g/L) 的 NaOH 溶液 (1.3 mol/L) 并行加入到含有 0.3 mol/L 氨水的反应釜中。控制加料速度 (15 mL/h)、反应温度 ((55 ± 1) °C)、釜内溶液 pH 值 (11.0 ± 0.1), 在强搅拌下反应 8 h, 经陈化、过滤、洗涤, 在 120 °C 下烘干可得粉状氢氧化镍样品。

1.2 样品的表征

采用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构测试, 以 Cu 靶的 K_α 为辐射源, 工作电压 40 kV, 扫描范围 2 θ = 5° ~ 75°, 扫描速度为 8°/min。用傅里叶红外 (FTIR, Nicolet Nexus 670) 和 AMARY-1840 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行测试。样品的 Ni 和 Zn 的含量用原子吸收光谱 (AAS, model 180-50 Hitachi) 测定, Al 的含量用等离子发射光谱 (ICP, Zeeman 公司, USA) 测定。

1.3 氢氧化镍电极的制备及电化学性能测试

将样品 (90%, 质量分数)、石墨 (5%)、钴粉 (5%)、适量粘结剂混匀, 刮入 2 cm × 2 cm、厚为 0.9 mm 的泡沫镍中, 经烘干、压片制成电极。采用以氢氧化镍电极为工作电极, 泡沫镍为辅助电极,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59902004)

收稿日期: 2002-03-24; 修订日期: 2002-06-16

作者简介: 陈 惠 (1977-), 女, 博士研究生

通讯联系人: 王建明, 教授, 浙江大学玉泉校区化学系, 杭州 310027; 电话: 0571-

87951513; 传真: 0571-87951895; E-mail: cncao@sun.zju.edu.cn

Hg/HgO 为参比电极，6 mol/L KOH 为电解液的三电极系统，在多通道 DC-5 电池测试仪上进行恒电流充放电循环实验。用 EG&G 273A 恒电位仪和 5210 锁相放大器对氢氧化镍电极的电化学阻抗谱进行测试。

2 结果与讨论

Al 取代和 Al、Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 样品的化学组成分别为 Ni_{0.79}Al_{0.21}(OH)₂(A)_{0.105}·yH₂O 和 Ni_{0.68}Al_{0.21}Zn_{0.11}(OH)₂(A)_{0.105}·yH₂O，其中 A 为 -2 价阴离子(如 CO₃²⁻，SO₄²⁻)，样品分别记为 Ni-Al 和 Ni-Al-Zn。样品的放电比容量用每克 Ni(OH)₂ 的放电容量(mA·h)来表示。

2.1 SEM 形貌分析

图 1 所示为 Ni-Al 和 Ni-Al-Zn 样品在不同放大倍数下的 SEM 形貌。在低倍率放大倍数(×3 500)下，Ni-Al 样品呈规则的球形，颗粒的分散程度较高，未见颗粒间团聚的现象，且颗粒大小均匀，而文献[4, 5, 12]中报道的掺杂 Al 或 Zn 的 α -Ni(OH)₂ 颗粒的形状极其不规则，多为薄层状的聚集体，颗粒界面模糊。

氢氧化镍的形貌与其制备条件密切相关。本实验中采用的络合沉淀方法和并行加料方式可有效地控制沉淀过程中的过饱和度，从而控制微晶的成核速率，有利于微晶的生长。由于悬浮在溶液中的氢氧化镍微晶尺寸仅在纳米级范围内，具有相当大的表面能，它们之间有相互聚集在一起的倾向。在强烈搅拌的反应体系中，游离的微晶从各个方向向某一氢氧化镍颗粒聚集的几率几乎趋于相同，所以氢氧化镍颗粒趋于球形生长。在微晶向氢氧化镍颗粒聚集的同时，也有部分微晶从颗粒上脱离出来，在曲率大的区域这种脱离的趋势占主导地位。通过这种聚集、脱离、再聚集的作用，氢氧化镍颗粒更加趋于球形生长。与形状不规则的氢氧化镍相比，球形氢氧化镍具有颗粒状形态，流动性好，有利于提高多孔泡沫镍中氢氧化镍样品的填充量。

在高倍率放大倍数下(×16 200)，发现氢氧化镍颗粒表面并非致密、光滑，而是呈现出无数个针状微晶相互粘连且呈多空腔的形态，可见样品的球形颗粒是由这些针状微晶凝聚生长而成。这种结构决定了颗粒发达的比表面积，样品的电化学活性较高。

与 Ni-Al 样品相比，Ni-Al-Zn 样品颗粒的球形

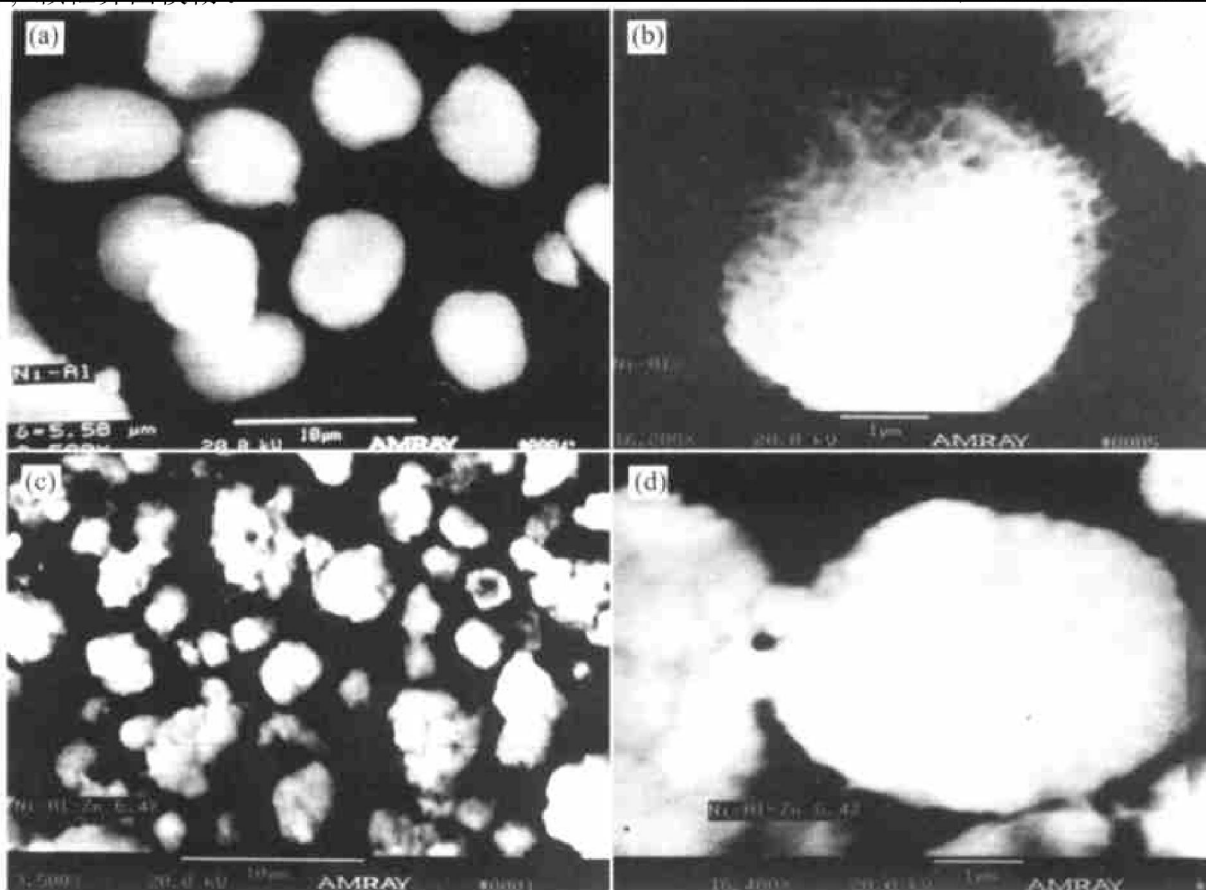


图 1 样品的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of samples

(a), (b) —Sample Ni-Al; (c), (d) —Sample Ni-Al-Zn

度有所降低, 颗粒间团聚的现象较明显, 颗粒大小的分布不均匀。从颗粒表面的微晶来看, 微晶尺寸较小, 界面不清晰。这可能是由于添加 Zn 降低了晶体的结晶度, 减小了微晶尺寸, 这可以从样品的 X 射线衍射的结果得到进一步证实。

2.2 XRD 和 IR 结构表征

图 2 所示为 Ni-Al 和 Ni-Al-Zn 样品的 XRD 谱。由图可见, 两种样品均呈现典型的 α -Ni(OH)₂ 的结构特征。样品(003)晶面的相关数据列于表 1 中, 其中 Crystallite size 表示在垂直于(003)晶面方向上的晶粒尺寸(根据文献[13]提供的方法计算得到)。从表中可以看出, Ni-Al-Zn 样品的(003)晶面间距和晶粒尺寸都小于 Ni-Al 样品, 这说明复合添加铝和锌减小了氢氧化镍样品的晶粒大小, 提高了样品的比表面积和电极反应活性。

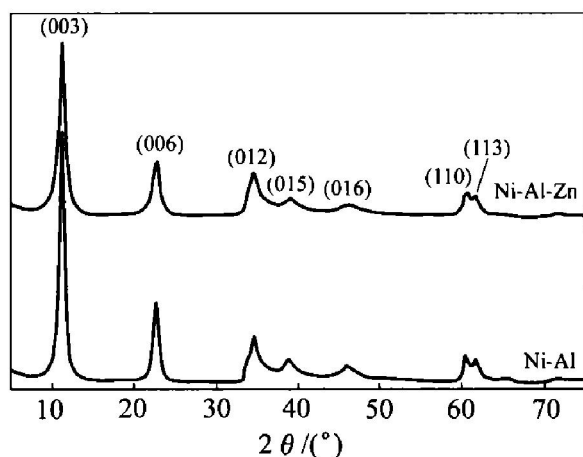


图 2 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

表 1 样品(003)晶面的衍射数据

Table 1 XRD data of (003) plane of samples

Sample	$d/\text{Å}$	Crystallite size/nm
Ni-Al	7.907 8	13.91
Ni-Al-Zn	7.837 9	10.06

图 3 所示为样品的红外光谱。Ni-Al 和 Ni-Al-Zn 样品分别在 $3\ 567\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 518\ \text{cm}^{-1}$ 处有一宽而强的吸收峰, 这应归于插入晶格层间的水分子的伸缩振动, 而自由水分子的伸缩振动吸收峰应出现在 $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$, 这说明在 α -Ni(OH)₂ 样品中插入层间的水分子不是自由的, 而是与层内 OH 基团或插入层间的阴离子间存在氢键作用, 且 Ni-Al-Zn 样品的波数更低, 表明氢键作用更强, 使得其 α 相的层状结构更加稳定。两种样品在 $1\ 636\ \text{cm}^{-1}$ 处均有一吸收峰, 这是由于水分子的弯曲振动引起的。在

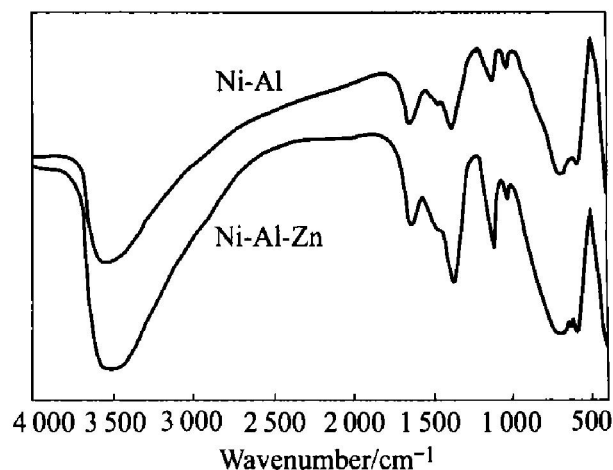


图 3 样品的 IR 光谱

Fig. 3 IR patterns of samples

$1\ 500\sim 1\ 038\ \text{cm}^{-1}$ 间的两组吸收峰分别是插入层间的 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的伸缩振动引起的, 与自由的 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 相比, 它们的对称性均有所降低, 分别降为 D_{3h} 和 C_{3v} 点群, 这说明阴离子不是自由的, 而是与层内 Ni 原子之间存在配位作用, 这有助于提高 α -Ni(OH)₂ 的结构稳定性。

2.3 电化学性能

2.3.1 活化性能

图 4 所示为 Ni-Al 和 Ni-Al-Zn 样品活化 5 个循环的容量变化图。两种样品在经过 5 个循环的活化后放电比容量都有了不同程度的增加, Ni-Al 样品的容量增加了 $40\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 而 Ni-Al-Zn 样品的容量增加了 $110\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。这可能是由于 Zn 在强碱性的 KOH 中不断溶解形成微孔, 使得样品粉末不断细化, 活性比表面积增大, 从而放电比容量有较大的提高。

2.3.2 恒电流充放电性能

图 5 所示为 Ni-Al 和 Ni-Al-Zn 样品在 $0.1\ \text{C}$ 倍率下的充放电曲线, 样品在不同充放电倍率下的放电中点电位即放电中点时间的放电电位列于表 2 中。络合沉淀法制备的 Ni-Al 和 Ni-Al-Zn 样品具有较平坦的放电平台, 而且在不同的放电倍率下, Ni-Al-Zn 样品的放电中点电位均高于 Ni-Al 样品。Ni-Al-Zn 样品在 $0.1\ \text{C}$ 下的放电中点电位为 $413\ \text{mV}$, 这远远高于 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 和 Zn 取代 α -Ni(OH)₂ 的放电中点电位^[6]。在 $1\ \text{C}$ 倍率下, Ni-Al-Zn 样品的放电中点电位比 Ni-Al 样品高出 $5\ \text{mV}$, 在 $0.1\ \text{C}$ 下高出 $30\ \text{mV}$, 因此添加 Zn 是一种提高 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 放电电位的有效方法, 尤其在低倍率下这种作用更加显著。

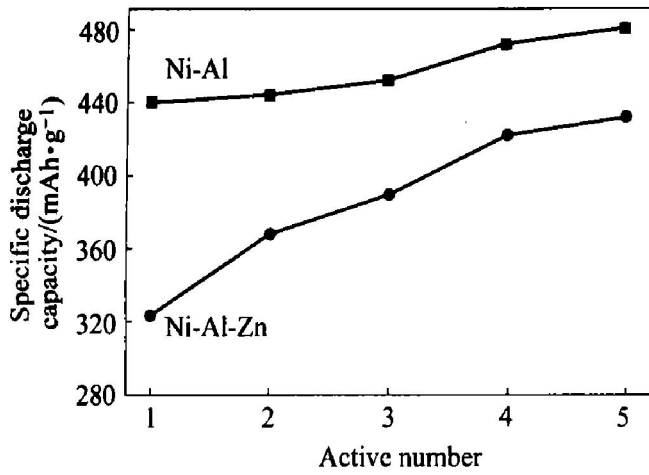


图4 样品的活化容量

Fig. 4 Activation performance of samples

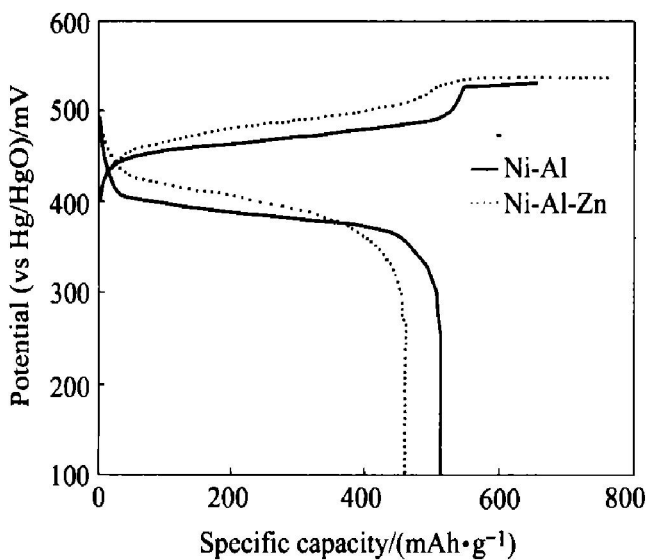


图5 样品在0.1C倍率下的充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves of samples at 0.1C rate

表2 样品在不同充放电倍率下的放电中点电位(mV)

Table 2 Half discharge potentials of samples at different rates (mV)

Sample	0.1 C	0.4 C	1 C
Ni-Al	385	378	361
Ni-Al-Zn	413	396	370

2.3.3 大电流充放电的循环性能

图6所示为Ni-Al和Ni-Al-Zn样品在1C倍率下的循环性能图。Ni-Al样品的最大放电比容量为425 mA·h/g, 远远高于同种放电倍率下β-Ni(OH)₂的放电比容量。从图中可以看出Ni-Al-Zn样品的循环稳定性远远高于Ni-Al样品。Ni-Al样品在经过150, 250, 398个循环后的容量保持率分

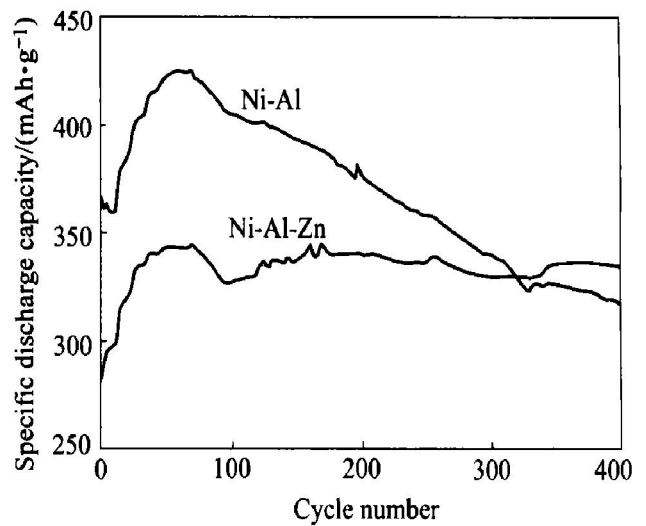


图6 样品在1C倍率下的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of samples at 1C rate

别为92.5%, 84%, 75%, 而Ni-Al-Zn样品的容量保持率在400个循环中保持在95%左右。文献中报道的α-Ni(OH)₂只能在100个循环内维持较高的放电比容量^[2, 6]。添加Zn可提高循环稳定性可能是由于两性金属锌在电解液中的溶解导致晶粒中形成微孔, 有利于电解液的渗透, 从而提高活性物质的活性比表面积和利用率。由于Al、Zn复合掺杂的α-Ni(OH)₂中, Al对α相的稳定起决定作用, 锌含量较少且溶解速度较慢, 所以Zn的溶解也不会导致α相结构的破坏。但是在Zn单独取代的α-Ni(OH)₂中, Zn对α相的形成和稳定起决定作用, 在长时间的电化学循环中, 由于大量Zn的溶解可破坏α相结构^[5], 加速其电化学性能的衰退。由此可以得到一种启发: 在Ni(OH)₂中添加两种金属阳离子, 一种阳离子(最好是+3价)用于稳定α相结构, 掺杂另一种离子用于提高电化学性能。关于这方面的详细研究正在进行之中。

2.3.4 电化学阻抗谱(EIS)

为研究Zn对镍电极的作用机理, 对Ni-Al和Ni-Al-Zn样品在100%荷电状态(SOC)下做了EIS测试, Nyquist如图7所示。在高频段的半圆可看到电荷转移电阻(*R_t*)和双电层电容(*C_{dl}*)的并联, 半圆的半径大小反映了*R_t*的大小, 低频段的曲线是由固相质子扩散引起的, 曲线的斜率越大, 固相扩散系数越大, 扩散越容易^[14]。由图7可以看出Ni-Al-Zn样品的*R_t*和扩散系数均减小了, 导致电化学极化的减少和扩散极化的增大, 但前者的作用更显著, 因此总的效果还是降低了电极过程中的极化, 提高了放电电位。

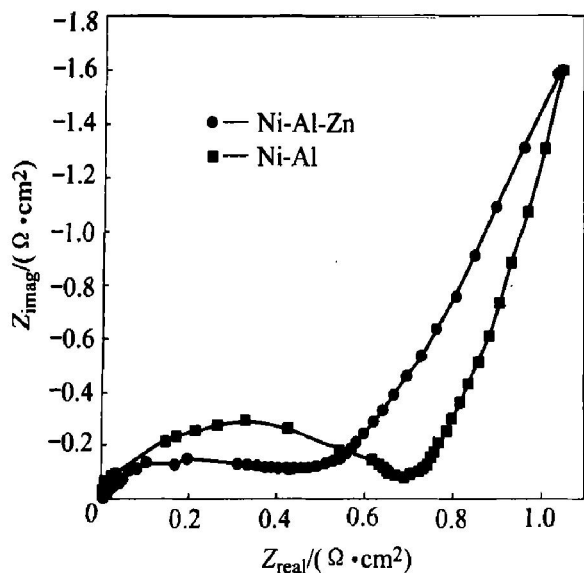


图 7 样品在 100% SOC 下的 Nyquist 图

Fig. 7 Nyquist curves of samples at 100% SOC

3 结论

1) 采用络合沉淀、并行低速加料法制备的 Al 单独取代和 Al、Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 样品颗粒呈规则的球形或类球形, 且表面粗糙。

2) Al、Zn 复合取代 α -Ni(OH)₂ 颗粒的球形度和活化性能有所降低, 但放电电位和循环稳定性有所提高, 在 0.1 C 下的放电中点电位达到 413 mV, 1 C 倍率下 400 个循环内的容量保持率在 95% 左右。

3) 复合添加铝、锌提高了氢氧化镍样品的结构稳定性, 降低了颗粒的微晶尺寸和电极反应的电荷转移电阻。

REFERENCES

- [1] Corringan D A, Knight S L. Electrochemical and spectroscopic evidence on the participation of quadrivalent nickel in the nickel hydroxide redox reaction [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136 (3): 613 - 619.
- [2] Kamath P V, Dixit M, Indira L. Stabilized α -Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 (11): 2956 - 2959.
- [3] 徐艳辉, 陈 猛, 林秀峰, 等. 不同荷电状态下 α -Ni(OH)₂ 的质子扩散系数[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10 (5): 656 - 658.
XU Yan-hui, CHEN Meng, LIU Xiufeng, et al. Proton diffusion coefficients of α -Ni(OH)₂ with various charge[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10 (5): 656-658.
- [4] LIU B, WANG X Y, YUAN H T, et al. Physical and electrochemical characteristics of aluminum-substituted nickel hydroxide [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29: 855 - 860.
- [5] Tessier C, Guerlou-Demorgues L, Faure C, et al. Structural and textural evolution of zinc-substituted nickel hydroxide electrode materials upon aging in KOH and upon redox cycling [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 133: 11 - 23.
- [6] Dixit M, Kamath P V, Gopalakrishnan J. Zinc-substituted α -nickel hydroxide as an electrode material for alkaline secondary cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (1): 79 - 82.
- [7] Demorgues-Guerlou L, Delmas C. Effect of iron on the electrochemical properties of the nickel hydroxide electrode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 (3): 713 - 717.
- [8] 冷拥军, 马紫峰, 张存根, 等. 铁取代氢氧化镍制备、结构与电化学性能——I. 电化学性能[J]. *电源技术*, 1999, 23 (6): 322 - 324.
LENG Yong-jun, MA Zi-feng, ZHANG Cun-gen, et al. Preparation, structure and electrochemical performance of iron-substituted nickel hydroxides—Part I Electrochemical performance[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 1999, 23 (6): 322 - 324.
- [9] Faure C, Delmas C, Fouasier M, et al. Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxide stable in KOH medium Part I. α '-Hydroxide with an ordered packing [J]. *Journal of Power Sources*, 1991, 35: 249 - 261.
- [10] Guerlou-Demorgues L, Denage C, Delmas C. New manganese-substituted nickel hydroxides—Part 1. Crystal chemistry and physical characterization [J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 52: 269 - 274.
- [11] Ezhov B B, Malandin O G. Structure modification and change of electrochemical activity of nickel hydroxides [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138 (4): 885 - 889.
- [12] 杨书廷, 陈改荣, 尹艳红, 等. 掺钇 α -Ni(OH)₂ 的研究[J]. *应用化学*, 2001, 29: 689 - 692.
YANG Shu-ting, CHEN Gai-rong, YIN Yan-hong, et al. Study on the Y-doped α -Ni(OH)₂ [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, 29: 689 - 692.
- [13] Cheary R W, Coelho A A. A fundamental parameters approach of X-ray line profile fitting [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1992, 25: 109 - 121.
- [14] Jeremy P M, Marc D, Robert M D, et al. The impedance response of porous electrode composed of intercalation particles [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 (8): 2930 - 2940.

Structure and electrochemical performance of Al and Zn co-substituted α -Ni(OH)₂

CHEN Hui¹, WANG Jian-ming¹, PAN Tao¹,
XIAO Hui-ming¹, ZHANG Jian-qing^{1, 2}

- (1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract: Al-substituted α -Ni(OH)₂, Al and Zn co-substituted α -Ni(OH)₂ were prepared by a complexation precipitation and parallel slow feeding method, and their structure, morphology and electrochemical performance were studied. The experimental results show that the α -Ni(OH)₂ particles display spherical shape and rough surface. The sphericity and activation performance of Al and Zn co-substituted α -Ni(OH)₂ are lower than those of Al-substituted α -Ni(OH)₂, however, the half discharge potential and the cycling stability are higher. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) show that the co-doping of Al and Zn increases the structural stability and decreases the crystallite size and the charge transfer resistance.

Key words: α -Ni(OH)₂; structure; morphology; electrochemical performance

(编辑 袁赛前)