

研究简报

掺铝的 α 型氢氧化镍的合成及其电化学性能许娟¹, 周益明¹, 唐亚文¹, 王青¹, 陆天虹^{1,2}, 沈涛³, 唐琛明³, 高效岳³

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 长春)

(3. 江苏海四达集团有限公司, 226200, 启东)

目前使用的碱性二次电池中, 镍系列电池占有重要的地位, 其中镍电极是其核心. 镍电极的研究集中于掺杂离子对电极过程的作用机理、具有优良的电化学性能的稳定的 α -Ni(OH)₂和纳米Ni(OH)₂的制备等三个热点上. 由于NiOOH/Ni(OH)₂电化学储能所涉及的活性物质在碱性介质中具有不溶解性及长寿命的优点, 所以氢氧化镍特别适宜作为碱性蓄电池的正极活性物质.

氢氧化镍的制备方法很多, 主要有液相沉淀法^[1~3]、无水体系法^[4]、电解法^[5]. 但液相沉淀法中需加入氨水而造成环境恶劣, 产生废水处理问题; 无水体系法中表面活性剂的加入会对晶体的生成产生一定的影响, 尤其会影响沉淀颗粒的粒径; 电解法设备需密封, 过程中严格控制无水, 所以成本较高^[6].

本文采用在室温下的固相反应法和液相反应法(作对比用)合成了含铝20%的氢氧化镍, XRD测试结果表明两种反应法制备的样品都是 α 型的氢氧化镍, 且固相反应法样品的粒子比液相反应法样品的粒子要小.

将液相反应法和固相反应法制得的含铝20%(物质的量含量)的氢氧化镍分别与碳粉及PTFE乳液(质量百分含量为10%)按照质量比65:30:5混合均匀, 涂敷到泡沫镍电极上, 在90℃的温度下以20 MPa的压力热压1 min, 确保基体和活性物之间有良好的导电接触, 然后在60℃的温度下烘干6 h, 制成Ni(OH)₂电极.

用CHI-600电化学分析仪(美国CHI仪器公司)和常规的三电极体系进行循环伏安电化学测量: 以上述方法制成的Ni(OH)₂电极作研究电极, HgO/Hg电极(自制)作参比电极, 泡沫镍电极作辅助电极, 电解液为6 mol/L KOH水溶液, 电位扫描速率为5 mV/min, 在室温下作循环伏安测试. 恒电流充放电实验在JH2C晶体管恒电位仪(上海电子元件二厂)上进行: 同上法组成的三电极体系, 以30 mA/g的电流充电15 h, 以60 mA/g的电流放电, 放电截止电位为0.2 V(相对于HgO/Hg电极).

图1是固相法和液相法制备的含铝20%的氢氧化镍的循环伏安图. 从图中可以清楚地看到: (1)(a)图的氧化峰电位为0.566 V, 还原峰电位为0.384 V, ΔE_p 为0.182 V; (b)图的氧化峰电位为0.598 V, 还原峰电位为0.370 V, ΔE_p 为0.228 V. 固相反应法制备的氢氧化镍比液相反应法制备的氢氧化镍具有更低的氧化峰电位、更高的还原峰电位和更小的 ΔE_p , 说明固相法制备的氢氧化镍比液相法制备的氢氧化镍更易氧化, 其氧化产物更易还原, 即具有更好的可逆性. (2)从氧化电位和析氧电位之间的差值来看, 固相反应法样品更大一些, 说明固相反应法样品的氧化和电极的析氧过程可以更分开一些, 这

收稿日期: 2002-10-31.

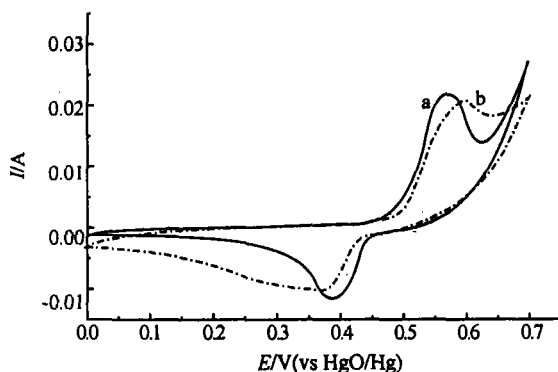
基金项目: 江苏省教委自然科学基金(00KJB150005)和南京师范大学物理化学重点学科基金资助项目(121090B501).

作者简介: 许娟, 1980-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事物理化学的学习与研究.

通讯联系人: 周益明, 1964-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事固相反应合成化学和电化学的教学研究.

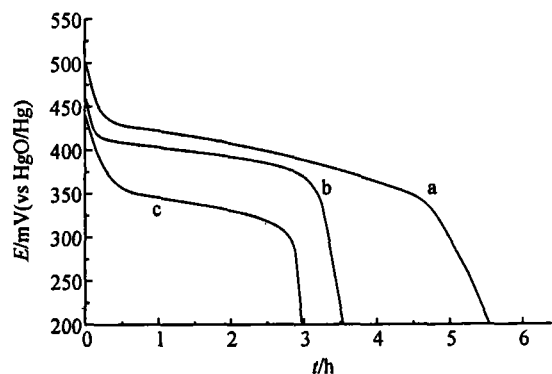
样就有利于样品的氧化,从而提高充电电流效率。

图2是固相反应法和液相反应法制备的含铝20%的氢氧化镍及 β 型氢氧化镍的循环充放电稳定时的曲线。从图中可以看出固相反应法样品的放电容量达到336 mAh/g,放电平台达到415 mV左右,而液相反应法样品的放电容量只有220 mAh/g,放电平台也只有400 mV左右, β -Ni(OH)₂的放电容量只有175 mAh/g,放电平台只有330 mV。可见,固相反应法制备的样品与液相反应法制备的样品相比,放电容量更大,放电平台更高,且拖尾较长。分析两者不同的原因,一方面可能是由于粒子大小不同的缘故。Ni(OH)₂电极反应的机理是固相质子扩散机理,粒子小则比表面积大,粒子之间的接触电阻小,在充放电过程中有利于质子的扩散,降低了Ni(OH)₂放电时的极化,从而提高电位平台和延长放电时间,提高了Ni(OH)₂使用率。另一方面是由固相反应法的特点所决定的。固相反应法可以制备出晶体缺陷较多的粒子,而晶体缺陷多对于质子的传递是有利的。



(a)固相反应法样品(含铝20%),
(b)液相反应法样品(含铝20%)

图1 不同方法制备的Ni(OH)₂的循环伏安图



(a)固相反应法样品(含铝20%),
(b)液相反应法样品(含铝20%), (c) β -Ni(OH)₂

图2 Ni(OH)₂样品以60 mA/g的电流放电的放电曲线

本文的研究得出了以下结论:

- (1)利用液相反应法和固相反应法都可以通过掺杂20%的铝来制取 α -Ni(OH)₂;
- (2)不同方法制取的 α -Ni(OH)₂在粒径、氧化还原峰电位、峰电流、放电电位等方面有较大区别;
- (3)固相反应法制备的氢氧化镍表现出更好的电极可逆性、较高的放电电位和较大的质量比容量。可见,固相反应法制备的样品在很多方面优于液相反应法制备的样品,可以作为一种好的制备 α -Ni(OH)₂方法。

[参考文献]

- [1] Vazquez M V, Avena M J, Paulic P D. Dehydration process on nickel hydroxide: Its influence on the electrochemical behaviour of Pt/Ni(OH)₂ electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40 (7): 907~912.
- [2] 范祥清,修荣,范自力,等. 高活性Ni(OH)₂的制备及电极性能[J]. 电池,1995,25(2):55~58.
- [3] 夏熙,魏莹. 纳米级 β -Ni(OH)₂的制备和放电性能[J]. 无机材料学报,1998,13(5): 674~678.
- [4] 魏莹,夏熙. 纳米级电极材料的制备及其电化学性质研究(IV):纳米级 β -Ni(OH)₂正极材料的研究[J]. 电源技术,1998,22(4):139~141.
- [5] 杨长春,李祥杰,陈鹏磊,等. 电解法制备球形氢氧化镍工艺研究[J]. 电源技术,2000,24(5):288~291.
- [6] 刘敏,韩恩山,朱令之,等. 氢氧化镍的制备及其电化学行为研究进展[J]. 电源技术,2002,26(3):172~175.

[责任编辑:孙德泉]