

文章编号: 1007-5461(2004)03-0387-05

Zn²⁺、Al³⁺ 替代纳米 α 相氢氧化镍制备正交试验研究

王 锐^{1,2}, 黄永攀^{1,2}, 李道火^{1,2}, 浦 坦¹

(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2 山东道钦纳米技术研究院, 山东 济南 250100)

摘 要: 本文采用多离子替代制备出纳米 α -Ni(OH)₂ 电极材料。XRD 测试表明其晶型为 α 型, TEM 观察表明粒子形状不规则, 大小在 20~30 nm 左右。通过对 Zn²⁺、Al³⁺ 离子替代量, 表面活性剂种类, 阴离子种类和反应温度的正交试验优化, 得出最佳的工艺参数, 并合成出质量电化学容量为 316 mA·h/g 的电极材料(相同制备工艺得到的日本田中化学球镍电极容量仅为 220 mA·h/g)。

关键词: 光电子学; 正交试验; 纳米氢氧化镍; 电化学容量

中图分类号: TB383

文献标识码: A

1 引 言

纳米粉体具有表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等特性^[1], 其物理化学性能较传统材料有很大差异, 在电子、冶金、化工、生物和医学等领域展现出广泛的应用前景^[2]。90 年代以来, 纳米科学技术已经扩展到电化学领域。MH-Ni 电池的研制成功, 减少了 Cd-Ni 电池对环境的污染, 提高了粘结式碱性二次电池的性能, 但电池负极材料的改进, 迫切需要普通的活性物质颗粒为 6~20 μm 的球镍正极容量的提高^[3~5]。镍电极活性材料为 Ni(OH)₂, 包括 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂ 两种, 其充电态分别为 γ -NiOOH 和 β -NiOOH, 充放电时晶型的转变如图 1 所示。 β/β 转变的理论电化学容量为 289.4 mA·h/g, 其活性成分已基本开发出来, 但 β -NiOOH 过充将产生密度较小的 γ -NiOOH, 这是镍电极膨胀和活性降低的主要原因, 也是镍氢电池性能下降的最关键因素。 α/γ 相变的电子迁移数高于 β/β 相变, 但 α -Ni(OH)₂ 在强碱液中不能稳定存在, 容易转化成 β -Ni(OH)₂, 稳定的 α/γ 相变无法实现。目前主要通过引入大量三价或二价金属元素阳离子到 α -Ni(OH)₂ 的晶格中, 得到一种稳定的水滑石型的双氢氧化合物。这类化合物具有与 α -Ni(OH)₂ 相似的结构, 而且在强碱液中是稳定的, 可作为高性能镍电极的活性材料。常用的三价金属元素主要有 Co³⁺、Mn³⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 等, 二价金属有 Zn²⁺ 等, 但研究表明, 单独掺入这些金属离子结果均不理想。Co³⁺ 取代 α -Ni(OH)₂ 可获得较高质量电化学容量, 但放电平台低^[6,7]; Fe³⁺、Mn³⁺ 取代 α -Ni(OH)₂ 可获得较高的放电平台, 但质量电化学容量低^[8]; Al³⁺ 取代 α -Ni(OH)₂ 在较高替代量时, 镍电极活化性能和大电流放电性能不佳, 在较低取代量时, 又不利于镍电极的循环寿命^[9,10]; Zn²⁺ 取代 α -Ni(OH)₂ 电极材料的循环寿命低, 循环稳定性差, 没有实用价值^[11]。总之, 现有的 α -Ni(OH)₂ 电极材料制备技术尚处于实验室研究阶段, 均未达到实用要求。

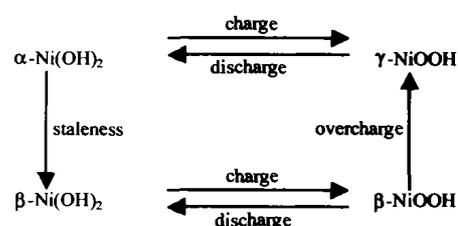


Fig.1 Crystal style transformation of nickel hydroxide during charge and discharge

我们采用纳米材料制备技术、并对元素替代的方法进行了改进, 选用 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 两种离子在表面活性剂和络合剂的作用下同时替代 Ni^{2+} , 得到低替代量、高稳定性的 $\alpha-Ni(OH)_2$ 电极活性材料。这样制备出的纳米 $\alpha-Ni(OH)_2$ 电极材料具有电化学容量高、快速充放电性能优良、耐过充放电能力强、电极膨胀小等特点。本文通过对 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 离子的替代量, 阴离子的种类, 表面活性剂种类及反应温度等因素进行正交试验, 优化得出最佳的纳米 $Ni(OH)_2$ 制备工艺参数, 并对生成的 $Ni(OH)_2$ 粒子的物性进行了表征。

2 实验方法

2.1 纳米 $\alpha-Ni(OH)_2$ 粒子的制备

采用均相化学沉淀法制备纳米 $Ni(OH)_2$ 电极材料。初始反应溶液包括: 碱液 300 ml, 含 0.2 mol/l NaOH 与 0.4 mol/L 草酸钠; 镍盐溶液 300 ml, 含表面活性剂 1 g、含阴离子的酸 1 g, 镍、锌、铝的硝酸盐 0.2 mol/L。将两种反应水溶液并流滴入反应器中, 在 1000 转 / 分速度下搅拌反应液, 生成纳米 $Ni(OH)_2$ 电极材料。反应器中的 PH 值控制在 9 左右, 滴定速度为 100 分钟均匀滴完 300 ml, 锌、铝掺杂按 $Ni_{1-x-y}Al_xZn_y$ (原子比) 配比进行。草酸钠作为络合剂, 其主要作用是与 Ni^{2+} 络合, 形成络合物, 降低溶液中自由 Ni^{2+} 的浓度, 通过络合物的平衡分解控制 $Ni(OH)_2$ 粒子的成核生长, 以得到纳米相产物。我们设计了五因素四水平的正交试验进行纳米 $\alpha-Ni(OH)_2$ 粒子的制备研究。

表 1 纳米 $\alpha-Ni(OH)_2$ 粒子制备正交表

参数 水平	因素	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	因素 E
		Al^{3+} (x 值)	Zn^{2+} (y 值)	表面活性剂种类	阴离子种类	反应温度 ($^{\circ}C$)
水平 1		0	0	OP-10	NO_3^-	20
水平 2		0.05	0.05	Span80	SO_4^{2-}	30
水平 3		0.1	0.1	Tween80	CO_3^{2-}	40
水平 4		0.2	0.2	ST*	Cl^-	50

*ST: 由 Tween80, Span80 按 Tween80:Span80=4:1 (体积比) 配制而成

制备出的纳米 $Ni(OH)_2$ 粒子须进行陈化处理, 以保证其在强碱中的稳定性。陈化处理的工艺是: 将纳米 $Ni(OH)_2$ 粒子放入 $700^{\circ}C$ 、6 mol/L 的 NaOH 溶液中, 保持 72 小时以上。

2.2 粉体物性表征

用 TEM(透射电子显微镜) 测试 $Ni(OH)_2$ 纳米晶的粒径、观察团聚情况, 用 XRD(X 射线衍射) 测定晶型。使用的仪器为: 日本电子 TEM1200EX 型透射电镜; 日本理学 D/max-A 型 X 射线衍射仪 (Cu 阳极、石墨单色器), 选用 Cu $K\alpha$ 线 ($\lambda=0.15418$ nm)。

2.3 电化学性能测试

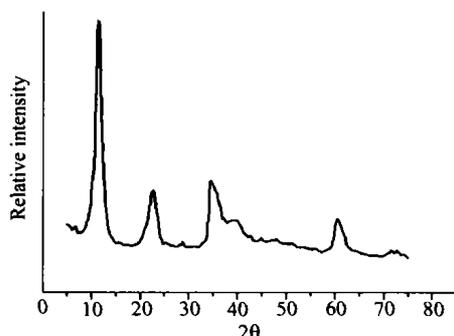
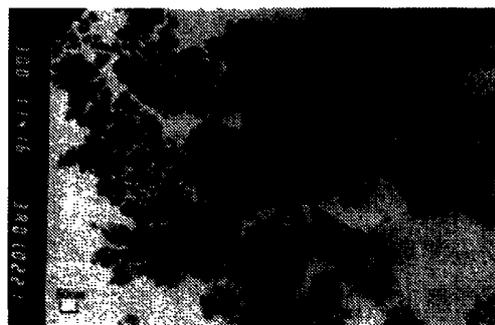
镍电极电化学性能测试在常规的玻璃三电极电解池中进行, 其中镍电极为工作电极 (Research electrode), 对电极 (Counter electrode) 为镍片, 参比电极 (Reference electrode) 为商品镉电极 ($Cd/Cd(OH)_2$ 电极), 电解液为 KOH 溶液, 正极与负极室之间设有玻璃砂芯。电化学性能采用恒电流充放电法^[12], 在配有恒定温度的空调房间内进行测试, 测试设备为美国 EG&G 公司生产的 273A 型恒电位 / 恒电流仪。

3 结果与讨论

3.1 物性测试

样品 11(组成为 $Ni_{0.8}Zn_{0.1}Al_{0.1}(OH)_2$, 见表 2) 的 XRD 谱见图 2, 在 11° 、 23° 、 34° 、 61° 时出现特征

峰,证明制备出的 $Ni(OH)_2$ 粉体的晶型为 α 型。TEM 照片(图 3)表明生成的 $Ni(OH)_2$ 粒子形状不规则,从照片上看,虽存在团聚现象,但仍然可以看见大量孤立存在的 $Ni(OH)_2$ 粒子,粒径在 20~30 nm 左右。

Fig.2 XRD spectra of $Ni(OH)_2$ particleFig.3 TEM graph of $Ni(OH)_2$ particle表 2 纳米 $Ni(OH)_2$ 粒子制备正交试验安排与结果

试验号	Al^{3+}	Zn^{2+}	表面活性剂种类	阴离子种类	反应温度 ($^{\circ}C$)	结果 (mAh/g)
1	0	0	OP-10	NO_3^-	20	193.5
2	0	0.05	Span80	SO_4^{2-}	30	166.9
3	0	0.1	Tween80	CO_3^{2-}	40	158.4
4	0	0.2	ST	Cl^-	50	175.6
5	0.05	0	Span80	CO_3^{2-}	50	128.0
6	0.05	0.05	OP-10	Cl^-	40	203.8
7	0.05	0.1	ST	NO_3^-	30	138.4
8	0.05	0.2	Tween80	SO_4^{2-}	20	216.3
9	0.1	0	Tween80	Cl^-	30	214.2
10	0.1	0.05	ST	CO_3^{2-}	20	253.1
11	0.1	0.1	OP-10	SO_4^{2-}	50	278.3
12	0.1	0.2	Span80	NO_3^-	40	208.9
13	0.2	0	ST	SO_4^{2-}	40	108.5
14	0.2	0.05	Tween80	NO_3^-	50	211.1
15	0.2	0.1	Span80	Cl^-	20	208.2
16	0.2	0.2	OP-10	CO_3^{2-}	30	168.5
$\Sigma(1)/4$	173.62	161.05	211.03	187.98	217.79	
$\Sigma(2)/4$	171.62	208.72	178.00	192.53	172.00	
$\Sigma(3)/4$	238.61	195.81	199.99	176.98	169.87	
$\Sigma(4)/4$	174.08	192.34	168.90	200.44	198.26	
R	32.77	20.22	19.41	9.80	22.87	
最优参数	A3	B2	C1	D4	E1	318.67
影响顺序	A>E>B>C>D					

3.2 正交试验安排与结果

正交试验的安排与测试结果见表 2。优化得出的最佳工艺参数为: $Ni^{2+}:Al^{3+}:Zn^{2+}=0.85:0.1:0.05$; 表面活性剂选用 OP-10; 阴离子选用 Cl^- ; 反应温度 $20^{\circ}C$ 。按最佳工艺参数制备出放电容量为 $316\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的电极材料, 与极差分析计算出的优化结果 $318.67\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 接近, 而采用相同电极制备工艺制备的日本田中

化学球镍电极的电化学容量仅为 220 mA·h/g。电极经 50 次充放电循环后, 荷电保持率为 95%, 具有很高的使用寿命。

各因素对电极容量的影响顺序为 $A > E > B > C > D$, Al^{3+} 的添加量对电极性能的影响最大, 其次是反应温度和 Zn^{2+} 替代量。 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 替代量对电极容量的影响如图 4 所示, Al^{3+} 替代量为 0.1 时容量最大, Zn^{2+} 替代量为 0.05 时容量最大。这是因为替代量过大时, 电极活性成分含量下降, 而替代量过小时, 不能形成稳定的 $\alpha-Ni(OH)_2$, 只有当替代量合适, 电极的容量才会达到最大。反应温度对电极容量的影响如图 5 所示, 200 °C 时电极容量最大, 不过从 400 °C 开始, 随着反应温度的上升, 电极容量又逐步上升。这是反应温度对表面活性剂在粒子表面的吸附量和 $Ni(OH)_2$ 粒子电化学活性两方面影响的综合结果, 一方面, 低温下表面活性剂容易吸附在固体表面, 有效的降低粒子的尺寸, 生成物表现出纳米粒子的特性, 另一方面, 温度升高提高了 $Ni(OH)_2$ 的电化学活性, 生成物表现出常规 $Ni(OH)_2$ 粒子的特性, 而在中间温度区, 粒子两方面的特性均未充分发挥出来, 容量较低。

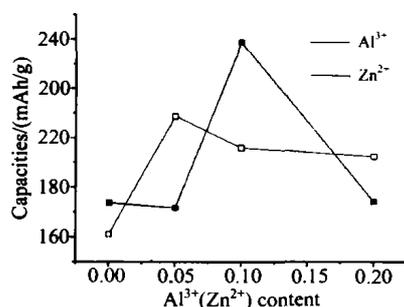


Fig.4 Influence of Al^{3+} 、 Zn^{2+} substitution quality on electrochemical capacity

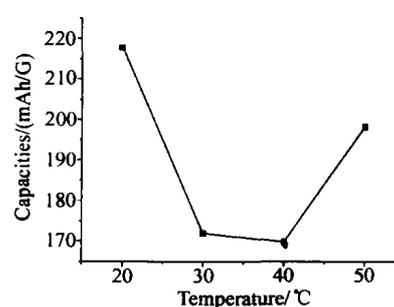


Fig.5 Influence of reaction temperature on electrochemical capacity of the electrode

4 结 论

1) 通过正交试验和极差分析得出了 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 替代纳米 $\alpha-Ni(OH)_2$ 电极材料的最佳制备工艺参数为: $Ni^{2+}:Al^{3+}:Zn^{2+}=0.85:0.1:0.05$; 表面活性剂选用 OP-10; 阴离子选用 Cl^- ; 反应温度 20 °C。

2) XRD 测试表明所制得的 $Ni(OH)_2$ 粒子晶型为 α 型, TEM 观察表明粒子形状不规则, 大小在 20~30 nm 左右。在最佳工艺参数下制备出质量电化学容量为 316 mA·h/g 的电极材料, 远高于日本田中化学球镍的 220 mA·h/g。

参考文献:

- [1] Zhang Lide, Mu Jimei. *Nanomaterial and the Structure of Nanomaterial* (纳米材料和纳米结构) [M]. Beijing: The Science Press, 2001. (in Chinese).
- [2] Zhai Qingzhou, Qiu Shilun, Xiao Fengshou, et al. Advancement of the studies on nanomaterial (I)-the structure, chemical property and performance of nanomaterials [J]. *Chemical Research and Application* (化学研究与应用), 1998, 10(3): 226-235 (in Chinese).
- [3] Chu Wei, Wu Yihui, You Jinkua, et al. Recent progress of nano-scale science and technology in chemical power sources [J]. *Chinese Journal of Power Source* (电源技术), 1998, 22(6): 256-260 (in Chinese).
- [4] Deepika B S. Characteristics and effects of $\gamma-NiOOH$ on cell performance and a method to quantify its nickel electrodes [J]. *J. Electrochem Soc.*, 1998, 145: 116-120.

- [5] Tan Lingsheng, Wang Jiqiang. Present status and prospects of MH-Ni batteries [J]. *Chinese Journal of Power Source* (电源技术), 1997, 23(1): 31-34 (in Chinese).
- [6] Armstrong R D, Briggs G W D, *et al.* Some effect of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18: 215-219.
- [7] Watanabe K, Koseki M, Kumagai N. Effect of cobalt addition to nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries [J]. *J. Power Sources*, 1996, 58: 23-28.
- [8] Leng Yongjun, Feng Zifeng, Zhang Cungen, *et al.* Preparation, structure and electrochemical performance of iron-substituted nickel hydroxides [J]. *Chinese Journal of Power Source* (电源技术), 1999, 23(1): 31-34 (in Chinese).
- [9] Zhao Peizheng, Cheng Qingtang, Zhao Linzhi, *et al.* Preparation electrochemical properties and structure of doped α -Ni(OH)₂ [J]. *Chinese Journal of Power Source* (电源技术), 1999, 23(5): 260 (in Chinese).
- [10] Ding Yunchang, Li Hui, Yuan Jiongliang, *et al.* Effect of dopants on electrochemical performance of nickel cathodes [J]. *J. Power Sources*, 1995, 56: 115-119.
- [11] Dixit M, Kamath P V. Zinc-substituted α -Ni(OH)₂ as an electrode material for alkaline cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 79.
- [12] Liu Yonghui. *Testing Technology of Electrochemical* (电化学测试技术) [M]. Beijing: Beijing University of Astronautics Press, 1987. (in Chinese).

Study on orthogonal test for fabrication of nanometer Zn^{2+} 、 Al^{3+} substituted nickel hydroxide

WANG Rui^{1,2}, HUANG Yong-pan^{1,2}, LI Dao-huo^{1,2}, PU Tan¹

(1 Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China ;

2 Shandong Daohuo Institute of Nano Technology, Jinan 250100, China)

Abstract: Nano-scale α -phase nickel hydroxide electrode materials were fabricated by multi-ion substitution. XRD test indicates that the crystal is α -style and TEM shows that the particles are between 20 and 30 nanometers in size with an irregular shape. Optimum technological parameters are obtained through orthogonal test of the substitution quantities of Al^{3+} ions、 Zn^{2+} ions, categories of anions、surfactants and reaction temperature. By using the optimized technological parameters, electrode materials with electrochemical capacity of 316 mA·h/g are prepared.

Key words: optoelectronics; orthogonal test; nanometer nickel hydroxide; electrochemical capacity

作者简介: 王 锐 (1976, 6 -), 男, 安徽淮南人, 现在中国科学院安徽光学精密机械研究所攻读博士学位, 已在各级刊物上发表论文近 10 篇, 对纳米技术和固体激光很感兴趣。