

非晶态 Ni(OH)₂ 电极材料的制备工艺

尚伟, 刘长久, 王慧景

(桂林工学院材料与化学工程系, 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用微乳液快速冷冻沉淀法制备非晶态 Ni(OH)₂。通过单因素及正交实验研究反应体系的 pH 值、反应温度和时间等因素对制备的非晶态 Ni(OH)₂ 电化学性能的影响。结果表明, 主要影响因素为 pH 值, 其次为反应温度和时间。采用 TX-100/正丁醇/环己烷/水体系, 控制 TX-100 与正丁醇的体积比为 1:15, W 值(水与表面活性剂质量比)为 15.1, pH 为 12, 反应时间 2 h, 反应温度 55℃ 的条件下进行反应, 放入 0~5℃ 的超低温恒温槽中快速冷冻沉淀, 合成出 Ni(OH)₂ 非晶相粉体电极活性材料, 该材料的放电比容量达 333.22 mA·h/g, 具有较高的电化学容量。初步探讨了微乳液快速冷冻沉淀法制备非晶态 Ni(OH)₂ 粉体的作用机理。

关键词: 微乳液快速冷冻沉淀法; 非晶态 Ni(OH)₂; 制备工艺; 影响因素

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)03-0551-05

1 前言

非晶材料无序化强, 其内部不存在晶态材料的晶界、位错、孪晶等缺陷, 结构较稳定, 具有不受晶体结构限制而明显增多电化学活性点的特性, 表现出不同于晶态材料的许多特殊的物理、化学性质, 其作为电极材料具有很高的电化学活性^[1]。刘长久等^[2,3]曾对非晶态 Ni(OH)₂ 的结构形态及其电化学性能作了一些研究, 结果表明微乳液法制备的非晶 Ni(OH)₂ 具有较大的比表面积, 内部结构缺陷多, 无序性强。将非晶 Ni(OH)₂ 作为正极材料的活性物质组装 MH-Ni 电池比用 β-Ni(OH)₂ 作为电化学活性物质组装 MH-Ni 电池具有较高的电化学容量和放电电压, 然而, 对其制备方法的行为规律和作用机理尚未见报道。本工作在前期工作的基础上, 详细讨论微乳液快速冷冻沉淀法制备高性能非晶态 Ni(OH)₂ 的制备工艺, 考察了制备条件对其电化学活性的影响, 并探讨了作用机理。

2 实验

2.1 非晶 Ni(OH)₂ 粉体的制备

采用正丁醇/环己烷/表面活性剂/水溶液体系。将一定量的正丁醇与表面活性剂混合, 再加入适量体积的环己烷, 充分搅拌后, 将常温下饱和的 NiSO₄ 增溶于上述微乳液体系中, 充分搅拌, 形成稳定体系。在一定温度下向体系中加入 NaOH 溶液, 并用搅拌器搅拌进行反应, 然后将产物在低温下快速冷却, 经过滤、洗涤、干燥、研磨分散后得到非晶 Ni(OH)₂ 粉体材料。

2.2 MH-Ni 电池正极的制备及模拟电池的组装

称取 85%(w) 的样品粉体, 与 5%(w) 的镍粉、5%(w) 的石墨和 5%(w) 的乙炔黑充分混合均匀后, 再滴加 50% 的 PTFE 乳液和适量 6 mol/L KOH+18 g/L LiOH 的混合液, 混合成糊状物, 将其涂在事先准备好的泡沫镍基体上, 在 3 MPa 的压力下压片, 然后与贮氢合金片、隔膜一起组装成碱性 MH-Ni 模拟电池。

3 结果与讨论

3.1 制备体系选择

微乳液快速冷冻沉淀法制备非晶态 Ni(OH)₂ 过程中, 表面活性剂的种类及其与助表面活性剂的比及水含量对制备过程有很大的影响, 因此, 选择较稳定的微乳液体系是至关重要的。

3.1.1 表面活性剂对非晶 Ni(OH)₂ 电极容量的影响

选择合适的表面活性剂是进行颗粒合成的第一步, 本工作选用曲拉通 100(TX-100)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、吐温 80(Tween-80)作为表面活性剂, 分别将制备的非晶 Ni(OH)₂ 粉体合成正极材料并组装成碱性 MH-Ni 模拟电池测试其充放电性能, 结果列于图 1。由图可以发现, 电极放电比容量依次降低。由于亲水性越强越容易吸附在粒子表面, 能更有效地降低粒子的表面能, 提高粒子的分散性, 降低粒子团聚的倾向, 改善电极性能^[4], 因此, 本实验选用亲水性较强的 TX-100 作为表面活性剂。

3.1.2 表面活性剂/助表面活性剂比对电极容量的影响

由于助表面活性剂可使界面膜的有序排列被打乱,

收稿日期: 2006-05-24, 修回日期: 2006-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20563001)

作者简介: 尚伟(1978-), 女, 河南省洛阳市人, 博士研究生, 讲师, 研究方向为应用电化学; 刘长久, 通讯联系人, Tel: 0773-5896446, E-mail: Liuchj_1229@163.com.

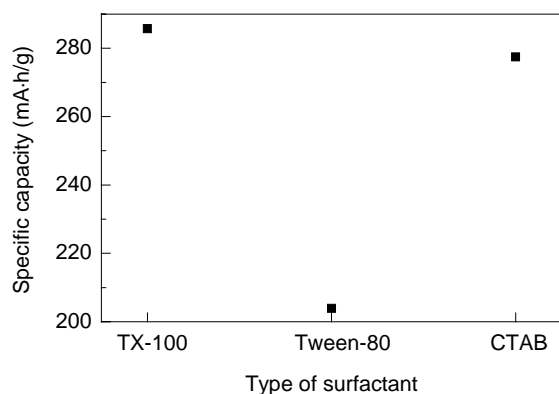


图1 表面活性剂类型对放电比容量的影响

Fig.1 Effect of different types of surfactant on specific capacity of amorphous Ni(OH)₂ electrode

降低界面张力, 增强微乳液的空间位阻和膜强度, 使得的粒子稳定存在, 因此不同结构助表面活性剂及其含量对微乳液体系也有一定程度的影响, 当其含量增加时, 会使界面膜强度减小^[5], 但含量过低, 会使洗涤步骤产生气泡严重, 不易进行. 本工作分别在表面活性剂与助表面活性剂体积比为 1:15, 1:5, 3:2 下进行反应, 所制电极放电比容量如图 2 所示, 结果表明表面活性剂与助表面活性剂体积比为 1:15 时, 电极放电性能最好.

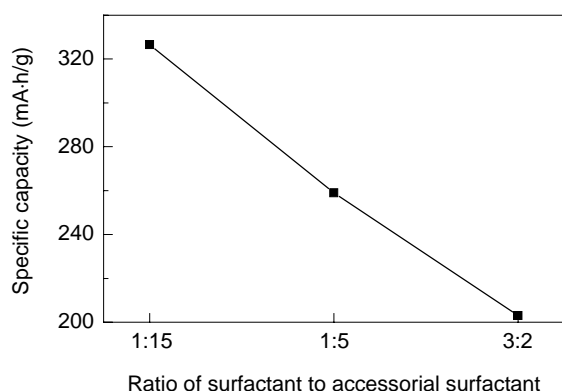


图2 不同表面活性剂与助表面活性剂体积比对放电比容量的影响

Fig.2 Effect of volume ratio of surfactant to accessorial surfactant on specific capacity of the electrode

3.1.3 水与表面活性剂的质量比(W)对电极容量的影响

W 值决定了水核的大小, 即微反应器的大小, 直接影响反应产物的粒度, 从而影响电极的放电比容量. 图 3 为 W 值对放电比容量的影响. 从图可以看出 W 值为 15.1 时, 电极放电性能较好, 此时一般形成 O/W(水包油)型微乳液.

通过以上讨论, 初步确定制备非晶态 Ni(OH)₂ 稳定微乳液体系为 TX-100/正丁醇/环己烷/水体系, 其中

TX-100 与正丁醇的体积比为 1:15, 水与 TX-100 的质量比为 15.1.

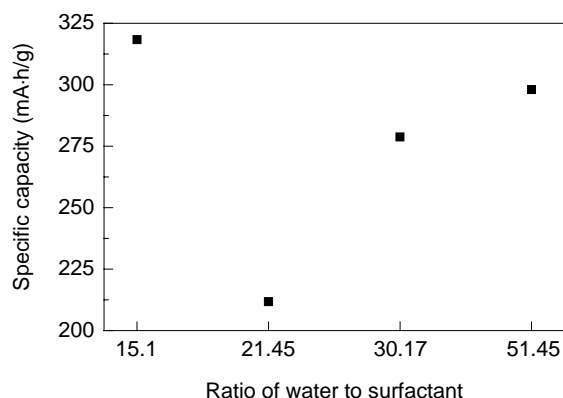


图3 水/表面活性剂的质量比对放电比容量的影响

Fig.3 Effect of mass ratio of surfactant to water on specific capacity of the electrode

3.2 正交实验优化制备工艺

按照选取的制备体系, 采用不同的工艺条件制备非晶 Ni(OH)₂ 粉体, 并组装成模拟电池, 初步分析制备条件对其电化学活性的影响.

设计 L₉(3³) 正交实验, 以放电比容量为标准, 初步确定 pH、反应时间、反应温度 3 个因素. 因素水平表如表 1 所示, 其中 A 为 pH 值; B 为反应时间(h), C 为反应温度(°C). 正交实验设计如表 2 所示.

表1 正交实验因素与水平

Table 1 Factors and levels in orthogonal experiments

Level	Factor		
	pH, A	Time, B (h)	Temperature, C (°C)
1	10	1	5
2	11	2	25
3	12	3	55

表2 L₉(3³) 正交实验设计Table 2 L₉(3³) design of orthogonal test

No.	pH	Reaction time (h)	Reaction temperature (°C)	Specific capacity (mA·h/g)
1	1	1	1	230.76
2	1	2	2	240.10
3	1	3	3	224.47
4	2	1	2	249.33
5	2	2	3	302.93
6	2	3	1	298.27
7	3	1	3	328.19
8	3	2	1	306.96
9	3	3	2	294.99
\bar{k}_1	231.78	269.43	278.66	
\bar{k}_2	283.51	283.33	261.47	
\bar{k}_3	310.05	272.58	285.20	
R	78.27	13.90	23.72	

通过正交实验分析, 最佳的条件因素水平为 A₃B₂C₃, 对照表 2, 该条件对应的各因素水平不在实验

方案中, 因此补做该优化条件下的实验, 得到其放电比容量为 333.22 mA·h/g, 高于表 2 中的任何一个实验结果, 因此, 确定此条件水平的确为优化方案, 即当 pH 为 12、反应时间为 2 h、反应温度为 55 °C 时, MH-Ni 模拟电池的放电比容量最高. 各因素对电极容量的影响顺序为 pH 值、反应温度、反应时间.

3.3 制备条件对非晶氢氧化镍电极性能的影响

3.3.1 pH 值对非晶 Ni(OH)₂ 电极性能的影响

图 4 是在反应温度为 55 °C、反应时间 2 h 时, 不同 pH 值条件下样品的放电比容量. 从图中可以看出, 随着 pH 值的升高, 样品的放电比容量先升高后降低, 当 pH 为 12 时, 其放电比容量最大. 原因主要是控制合适的 pH 值相当于控制溶液中 OH⁻ 的浓度, 对于调节合适的成核速度非常有利. 当 pH 值偏低时, 非晶 Ni(OH)₂ 的成核速度小于聚集长大速度, 易于得到结晶度较好的大颗粒, 比表面积较小, 为 22.5 m²/g, 不利于电极反应的发生, 导致电极容量较低. 而在 pH 值较高时, 非晶 Ni(OH)₂ 的成核速度大于聚集长大速度, 易形成小颗粒, pH 值为 12 时, 其平均粒度为 1.81 μm, 结晶性差, 结

构缺陷增多(见图 5), 而缺陷有利于质子的转移, 使电极材料的利用率提高. 但当 pH 更高时, 由于样品粉体堆积密度低, 内孔体积小, 电极的比容量降低^[6]. 因此, 选择 pH 值为 12 较为合适.

3.3.2 反应时间对非晶 Ni(OH)₂ 电极容量的影响

在 pH 为 12、反应温度为 55 °C 条件下, 反应时间对样品放电比容量的影响如图 6 所示. 由图可以看出, 反应时间为 2 h, 电极的放电比容量最高. 因为非晶 Ni(OH)₂ 沉淀的生成需要一定的时间, 反应时间太短, 会造成反应不充分, 生成的非晶 Ni(OH)₂ 产量降低, 且粒度分布不均匀. 反应时间过长, 则会引起吸附杂质含量过高, 使产物不纯, 颗粒的粒径也较大, 造成活性物质利用率降低, 同时还会浪费时间和能源. 而反应时间为 2 h 时, 粉体粒度分布比较均匀, 且颗粒粒径较小, 大部分集中在 1.8 μm 左右, 且克服了上述问题, 有利于电极容量的提高.

3.3.3 反应温度对非晶 Ni(OH)₂ 电极容量的影响

图 7 为 pH 12、反应时间 2 h 时, 不同反应温度下样品的放电比容量. 从图可以看出, 随着温度的升高,

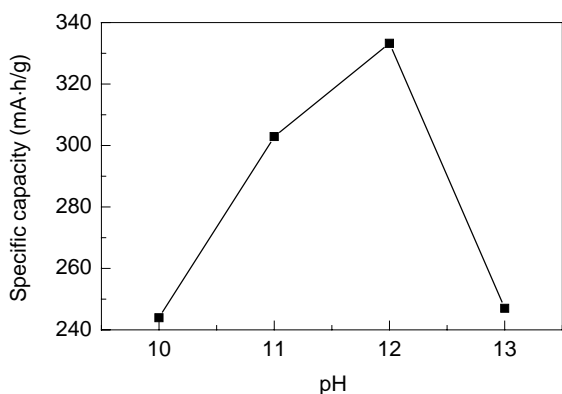


图 4 pH 值对电极容量的影响
Fig.4 Effect of pH on capacity specific of the electrode

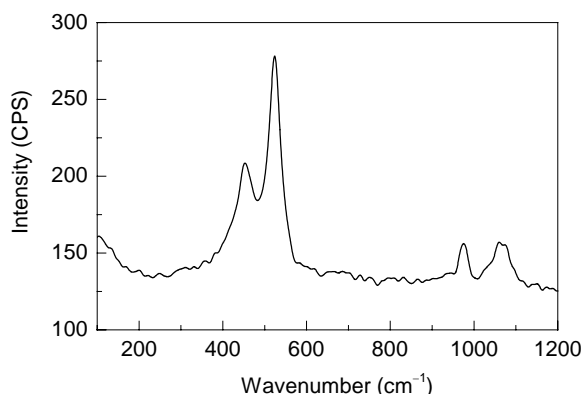


图 5 样品的拉曼谱图
Fig.5 Raman spectrum of the electrode sample

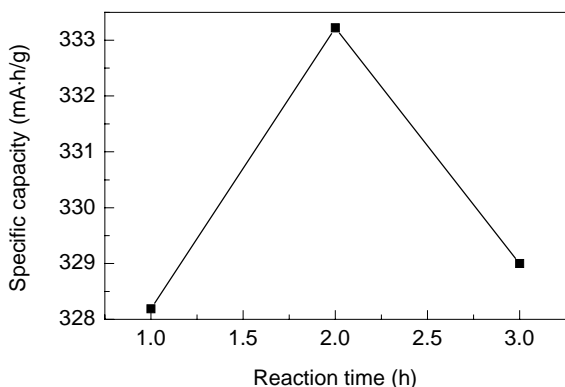


图 6 反应时间对电极容量的影响
Fig.6 Effect of reaction time on specific capacity of the electrode

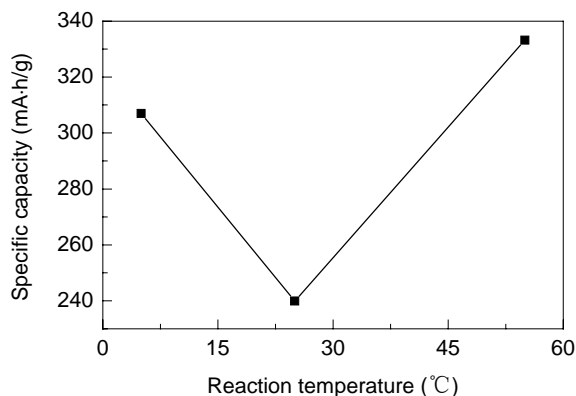


图 7 温度对电极容量的影响
Fig.7 Effect of reaction temperature on specific capacity of the electrode

放电比容量先减小后增大, 反应温度为 55°C 左右时, 含水量 35.39%, 放电比容量最大. 但温度高于 60°C 时, 由于结晶水的改变占主导作用^[7], 结晶水减少, 导致电极难以活化, 堆积密度降低, 从而影响其电化学性能, 所以温度不宜过高. 反应温度为 25°C 左右时, 样品粉体粒度分布不均匀, 平均粒度较大, 为 $2.9\ \mu\text{m}$ 左右, 致使活性物质利用率降低, 电极容量下降. 但在反应温度降至 5°C 时, 也有较高的放电比容量, 原因可能是此时沉淀聚集速度小于成核速度, 较易形成缺陷多的非晶态结构, 致使其电化学活性点增多. 但考虑到温度过低往往会使反应不完全, 产物产量下降, 因此, 反应温度选择 55°C 左右为宜.

3.4 样品的结构形态

在确定的制备体系和优化条件下所制备非晶态氢氧化镍的 X 衍射图和扫描电镜图如图 8, 9 所示.

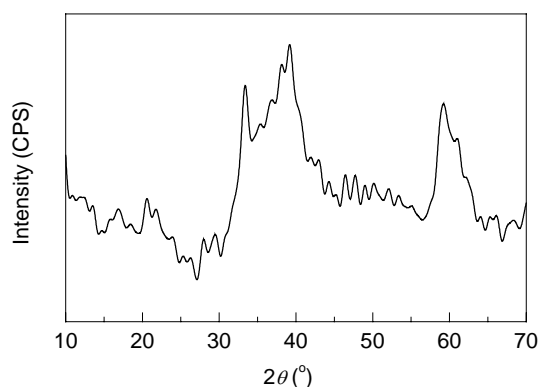


图 8 样品的 X 射线衍射图
Fig.8 XRD spectrum of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder sample

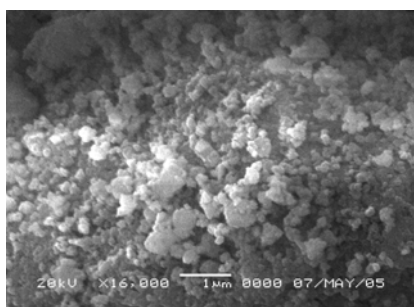


图 9 样品的 SEM 图
Fig.9 SEM image of amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles

从图 8 可以看出, 样品粉体没有显著的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 或 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的特征峰, 表现出了非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结构特征. 图 9 所示样品颗粒既不像普通的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 是薄层物的聚集体, 也不像 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 呈球形颗粒, 而是由一些形状不很规则的微粒组成.

3.5 作用机理

采用微乳液快速冷冻沉淀法制备非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 首先利用微乳液使反应物之间发生反应, 微乳液体系一般由表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂、水构成, 因此包含单分散的水或油的液滴. 这些液滴在连续相中不断扩散并互相碰撞, 有可能使液滴间互相结合成大液滴, 但由于表面活性剂的存在, 液滴间的结合是不稳定的, 会使大液滴又重新分离为小液滴^[8]. 因此, 整个微乳液体系可以看作是由许多微反应器构成的, 即反应发生在水滴或油滴内部.

反应开始时, 首先形成的是生成物的沉淀核, 随后的沉淀附着在这些核上. 在本实验制备过程中, 通过配制 $\text{NiSO}_4/\text{TX-100}/\text{正丁醇}/\text{环己烷}$ 微乳液体系进行反应, 将反应产物放入超低温恒温槽中, 控温在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 之间, 使其快速冷冻, “快冷”是形成非晶态物质的关键条件. 沉淀过程中沉淀层的形成速度降低, 与沉淀核的形成速率相比, 造成了生长速度的不均衡, 破坏了正常的晶体生长环境条件, 因而可以形成颗粒度较细小、堆积密度较高和带缺陷的非晶相结构.

4 结论

(1) 采用微乳液快速冷冻沉淀法制备非晶态氢氧化镍的优化工艺条件为: 选用 TX-100 为表面活性剂, TX-100 与正丁醇的体积比为 1:15, 水与表面活性剂的质量比为 15.1, pH 为 12, 反应时间 2 h, 反应温度 55°C 左右.

(2) 微乳液快速冷冻沉淀法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体, 非晶材料粉体形成是由于微乳液快速冷冻沉淀法在沉淀过程中使沉淀粒子的聚集速度降低, 与沉淀核形成速度相比, 造成生长速度的不均衡, 从而有效破坏晶体生长体系环境条件.

参考文献:

- [1] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Fierro C. Enhanced Nickel Hydroxide Positive Electrode Material for Alkaline Rechargeable Electrochemical Cells [P]. US Pat.: 5523182, 1996-06-04.
- [2] 刘长久, 尚伟, 李珍. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 掺杂非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(增刊 2): 349-352.
- [3] 刘长久, 姜吉琼, 钟胜奎, 等. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 掺杂非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能 [J]. 桂林工学院学报, 2005, 25(2): 191-194.
- [4] 张红兵, 浦坦, 李道火. Al^{3+} , Zn^{2+} 替代镍离子的纳米氢氧化镍电极材料 [J]. 电源技术, 2004, 28(5): 276-281.
- [5] 张纪红, 杨红健. 微乳液法制备纳米粒子的研究进展 [J]. 河北化工, 2004, (6): 16-17.
- [6] 葛华才, 袁高清, 范祥清, 等. 影响 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 性能因素的研究 [J]. 电池, 1999, 29(4): 150-153.
- [7] 支红军. 高密度活性氢氧化镍的研究 [J]. 新疆有色金属, 2003, (1): 25-27.

[8] 连洪洲, 石春山. 用于纳米粒子合成的微乳液 [J]. 化学通报, 2004, (5): 333-340.

Preparation Conditions of Amorphous Ni(OH)₂ Electrode Material

SHANG Wei, LIU Chang-jiu, WANG Hui-jing

*(Dept. Mater. & Chem. Eng., Key Lab. Nonferrous Mater. & New Processing Technol.,
Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)*

Abstract: Amorphous nickel hydroxide powder was prepared by the method of micro-emulsion deepfreezing deposition. By orthogonal tests of experimental conditions, the effects of pH, reaction temperature and time on the electrochemical activity of the amorphous Ni(OH)₂ were examined. It was found that the main influential factor was pH value of solution, secondly reaction temperature and time. Amorphous nickel hydroxide powder was prepared in a TX-100/butanol/cyclohexane/water system under the optimal conditions of the volume ratio of TX-100 to butanol 1:15, mass ratio of water to surfactant 15.1 or so, pH of 12, reaction time 2 h at 50~60 °C, the precipitate was then rapidly frozen at 0~5 °C. Discharge specific capacity of the amorphous nickel hydroxide powder as electrode active material could reach as high as 333.22 mA·h/g. In addition, the mechanism of the method of micro-emulsion deepfreezing deposition was also discussed.

Key words: micro-emulsion deepfreezing deposition; amorphous Ni(OH)₂ powder; preparation; influential factor