

非晶相氢氧化镍电极材料的研究进展

李延伟,刘长久,姚金环

(桂林理工大学化学与生物工程学院,广西 桂林 540001)

摘要:非晶态材料原子排列无序性强、结构缺陷多,内部含有大量配位不饱和原子和表面活性中心,是理想的高性能电极材料。本文综述了非晶相氢氧化镍电极材料的制备方法,描述了非晶相氢氧化镍作为电极活性材料的电化学特性。提出了非晶相氢氧化镍进一步的研究方向。

关键词:氢氧化镍;电极材料;非晶相;电化学性能

中图分类号:TM911

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0025-03

Progress in research on amorphous nickel hydroxide electrode materials

LI Yan-wei, LIU Chang-jiu, YAO Jin-huan

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 540001, China)

Abstract: Due to the existence of vast structural disorders, crystal defects, and abundant surface active centers, the amorphous materials is a kind of ideal materials for high performance electrodes. In this paper, the preparation of amorphous nickel hydroxide is reviewed. The electrochemical performance of amorphous nickel hydroxide as the electrode material is described, and the problem and development of amorphous nickel hydroxides are also analyzed.

Key words: nickel hydroxide; electrode materials; amorphous; electrochemical performance

氢镍电池具有比能量较高、低温性能好、可快速充放电、无记忆效应和环境友好等突出优点,在通讯设备、数码产品、电动汽车和航空航天等领域得到了广泛应用^[1]。目前,氢镍电池的容量设计为正极容量限制工艺,正极活性物质的性能是电池整体综合性能提高的关键。因此,如何制备出高容量、高活性的氢氧化镍正极活性物质已成为国内外竞相研究开发的热点^[2-5]。已有的研究表明,氢氧化镍的电化学性能与其结构缺陷密切相关。Bernard等^[6]研究了 β -氢氧化镍内部质子缺陷与电化学反应特性的关系,结果表明这些内部缺陷可以提高氢氧化镍的活性物质利用率和电化学效率。Ramesh等^[7-9]研究了镍电极放电容量与其结构无序性的关系,结果表明氢氧化镍内部结构的无序性对改善其电化学活性起着至关重要的作用。

非晶态材料原子排列无序性强、结构缺陷多,内部含有大量配位不饱和原子和表面活性中心,是理想的无序化材料^[10]。因此,非晶材料是理想的高性能电极材料^[3,11-15]。本文简要地回顾了非晶相氢氧化镍的制备方法以及非晶相氢氧化镍的电化学性能等方面的研究进展,提出了非晶相氢氧化镍进一

步的研究方向。

1 非晶相氢氧化镍的制备方法

1.1 微乳液快速冷冻沉淀法

微乳液快速冷冻沉淀法制备非晶相氢氧化镍的基本过程如下^[3,13]: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、助剂、有机溶剂和水构成,因此包含单分散的水或油的液滴^[16-17]。这些液滴在连续相中不断扩散并互相碰撞,有可能使小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。因此,整个微乳液体系可以看作是由许多微反应器构成,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。在制备过程中,将反应产物放入超低温恒温槽中,温度控制在0℃左右,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且带有大量结构缺陷的非晶相

收稿日期:2009-09-18

基金项目:国家自然科学基金(20563001)和广西自然科学基金(桂科自0991247)资助项目

作者简介:李延伟(1979-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为电化学,lywhit@glite.edu.cn;刘长久(1948-),男,教授,硕士生导师,研究方向为新能源材料,通讯联系人,liuchj_1229@163.com。

结构。刘长久等^[18]采用微乳液快速冷冻沉淀法,用 NiSO₄/TX-100/正丁醇/环己烷/蒸馏水按一定比例配制成微乳液,合成了非晶相氢氧化镍。其放电比容量达到 333.2 mAh/g,明显高于晶态 β 相氢氧化镍电极材料的理论容量(289 mAh/g),说明非晶态氢氧化镍作为高活性电极材料具有很好的应用前景。

1.2 真空冷冻干燥法

真空冷冻干燥是将湿物料冻结到共晶点温度下,使物料中的水分变成固态冰,然后在较高真空环境下,通过给物料加热,将冰直接升华成水蒸气,再用真空系统中的水汽凝结器将水蒸气冷凝,从而获得干燥制品的技术^[19-20]。由于干燥过程是在低温、真空状态下进行,水是在低温下被升华除去,即整个干燥过程中,由于没有液相的出现,各离子很难发生移动,故冷冻干燥产物为非晶态^[21]。刘军^[22]采用镍氨络合物为前驱体,用镍氨络合物的稀溶液,分别采用直接冷冻干燥和喷雾冷冻干燥方式进行冻结并冷冻干燥后,都得到了纯净的非晶相氢氧化镍粉体。其中喷雾冷冻干燥得到的粉体颗粒粒径较小,粒径范围为 5~50 nm;直接冷冻得到的粉体粒径范围为 10~80 nm,2 种方式得到的氢氧化镍均为无团聚的球形粉体。

1.3 络合沉淀法

络合沉淀法是目前制备球形氢氧化镍的一种主要方法,其基本过程是将镍盐、碱和络合剂并流加入反应器中制成氢氧化镍。制备的氢氧化镍晶型与所选用的络合剂密切相关^[23]。张红兵等^[11]将氨络合剂换成柠檬酸三钠并加适量 Tween-80,以硫酸镍和氢氧化钠为主要原料采用络合沉淀法制备得到非晶相氢氧化镍。非晶氢氧化镍制备参数与球形氢氧化镍基本相同,仅以柠檬酸三钠取代了氨水作为络合

剂。所产生晶体结构与形貌的差异可能与柠檬酸三钠密切相关,其具体作用机理还有待进一步研究。电化学测试表明,制备的非晶相氢氧化镍电化学容量及放电电位都明显高于常规球形氢氧化镍。Subbaiah 等^[23]采用 EDTA 为络合剂,以硝酸镍和氢氧化钾为主要原料,采用络合沉淀法制备了非晶相氢氧化镍。充放电测试表明,采用 EDTA 为络合剂制备的非晶相氢氧化镍的放电容量要明显高于同条件下采用氨水络合剂制备的晶态氢氧化镍。

2 非晶相氢氧化镍的电化学性能

2.1 理论放电容量

非晶相氢氧化镍具有原子排列无序性强、结构缺陷多等既不同于 α 相氢氧化镍也不同于 β 相氢氧化镍的独特结构。作为电极活性材料,其理论容量的大小是人们普遍关注的问题。刘长久等^[24]采用微乳液快速冷冻沉淀法制备出非晶态氢氧化镍,将其粉体制成微电极作为研究电极,以 Pt 电极作为辅助电极,以 Hg/HgO 电极作为参比电极构成三电极体系。通过对非晶相氢氧化镍样品电极过程极化曲线的测试,计算其交换电流密度和极限电流密度,并根据 Butler-Volmer 公式计算出非晶态氢氧化镍作为电极活性材料在充放电过程中电极反应转移电子数约为 1.35,理论放电比容量为 393.26 mAh/g,这显然比晶态 β 相氢氧化镍电极材料的理论容量高得多。

2.2 掺杂元素对电化学性能的影响

稀土元素的电子组态和 4f 电子的运动特性,使其具有许多独特的物理性质和化学性质。稀土功能材料及稀土掺杂材料在化学电源中得到了广泛应用^[25]。谷得龙等^[26]采用微乳液快速冷冻沉淀法制备了稀土 Nd 掺杂的非晶相氢氧化镍粉体。Nd 的

(上接第 24 页)

- [34] 史春风,等.快速准绿色合成钛硅分子筛[C]//.第五届全国环境催化与环境材料学术会议论文集,2007.
- [35] 林民,史春风,龙军,等.一种 TS-1 分子筛的制备方法:中国,101134575[P].2006-08-31.
- [36] Zhao ZhenHua, Yin DuLin. Studies on the synthesis, properties and preparation methods of zeolite ZK-4[J]. Chem Res Chin Univ, 2000, 16(4):306-312.
- [37] Sumitomo Chemical Co Ltd. Ichihashi Hiroshi, Sugita Keisuke, Yako Makoto. Hydrothermal synthesis of pentasil-type zeolites as catalysts for e-caprolactam manufacture:EP,1065167 A1[P].2000-06-28.
- [38] VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Rapid synthesis of pure zeolite X: Ger DD 227416 A1[P].1985-09-18.
- [39] VEB Chemiekombinat Bitterfeld. Rapid synthesis of pure zeolite X: Ger,

DD 227687 A1[P].1985-09-25.

- [40] 左丽华,等.用 NaY 母液合成 ZSM-5 分子筛的方法:中国,1194943 A[P].1998-10-07.
- [41] 左丽华,王一萌,朱斌.高效率低排放 ZSM-5 分子筛的合成[J].石油炼制与化工,2001,32(6):29-32.
- [42] Miao Shiding, Ma Hongwen, Wang Yingbin, et al. Preparation of electronic-grade potassium carbonate with mother liquor from synthesis of zeolite[J]. Kuangchan Zonghe Liyong, 2004(4):3-6,14,26.
- [43] 韩辉,张少华,王忠慧,等.利用 NaY 分子筛的生产废液生产 4A 分子筛的方法:中国,1631780[P].2005-06-29.
- [44] 李广战,黄可龙,等.NaY 晶化母液制备 13X 型沸石的技术研究[J].轻金属,2005(10):21-23.
- [45] 周岩.利用 NaY 型分子筛母液制备 RHZ-200 催化剂[J].山东化工,2001,31(3):5-12. ■

掺入使非晶相氢氧化镍的结构缺陷增多,无序性增强,电化学反应的电荷转移阻抗降低,改善了材料的放电比容量和结构稳定性。Liu 等^[13]研究了稀土 Y 掺杂和 Y/Al 复合掺杂对非晶相氢氧化镍结构及电化学性能的影响。Y 掺杂可以改善非晶相氢氧化镍电极反应的可逆性,提高电极放电容量和循环稳定性;Y/Al 复合掺杂在非晶相氢氧化镍内部引入了更多的质子缺陷和镍缺陷,使镍电极的电化学反应可逆性、放电容量和循环稳定性得到了进一步提高。Y/Al 复合掺杂还明显提高了非晶相氢氧化镍电极的放电中值电压。Y/Al 复合掺杂非晶相氢氧化镍电极的放电容量高达 351.83 mAh/g,30 次充放电循环后容量仅衰减了 6.55 mAh/g。刘长久等^[27]考察了稀土 La 掺杂对非晶相氢氧化镍电化学性能的影响。结果表明,稀土 La 的掺杂明显增加了材料内部的结构缺陷,进而提高了活性物质的利用率和电化学反应可逆性。此外,La 掺杂还可以有效地提高镍电极的析氧电位,抑制析氧反应的发生,提高电极的充放电效率。

同时,以共沉积方式掺杂小半径、高电荷金属离子,如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等的研究也有报道^[28-31]。Al 的掺入可以提高非晶相氢氧化镍的放电容量,降低电极的充电电压,提高电极的放电电压。但掺入过多的 Al 会因活性物质所占比例的减少而使电极容量降低。当 Al 的掺入量为 5% 时,镍电极的放电容量最高,充电电压最低。Fe 掺杂可以有效抑制镍电极充电过程中氧气的析出,提高充电效率,同时有效减小电极内阻,降低电极过程中电化学极化,增大固相传质系数及放电比容量。Co 和 Cu 掺杂有利于改善电极电化学反应可逆性,减小电极充放电过程极化,提高活性物质利用率。

3 结语

综上所述,非晶相氢氧化镍作为电极材料具有诸多优势,是一种高效的具有潜在应用价值的电极材料,非晶相氢氧化镍对镍电极的性能改善有可能会开拓出一条新途径。但是,也应该看到关于非晶相氢氧化镍还有诸多基本的科学问题需要进一步研究:①非晶相氢氧化镍内部的微观结构还不甚明确;②非晶相氢氧化镍的生成机理还有待于进一步研究;③非晶相氢氧化镍作为电极材料在充放电过程中的电化学反应机理及是否发生相变等方面还需深入研究;④改性掺杂对非晶相氢氧化镍电化学性能影响的内在机制还需进一步研究。

参考文献

- [1] Hong K. The Development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 321(2):307-313.
- [2] 任俊霞,周震,阎杰. Y 掺杂对氢氧化镍电极高温性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(5):738-742.
- [3] Liu C J, Li Y W. Synthesis and characterization of amorphous α -nickel hydroxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1/2):415-418.
- [4] 庄玉贵. 纳米级氢氧化镍电极材料的研究进展[J]. *电源技术*, 2007, 131(5):425-428.
- [5] Ying T K, Gao X P, Hu W K, et al. Studies on rechargeable NiMH batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(4):525-530.
- [6] Bernard M C, Cortes R, Keddad M, et al. Structural defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂[J]. *Journal of Power Source*, 1996, 63(2):247-254.
- [7] Ramesh T N, Vishnu Kamath P, Shivakumara C. Correlation of structural disorder with the reversible discharge capacity of nickel hydroxide electrode[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(4):A806-810.
- [8] Ramesh T N, Vishnu Kamath P. The effect of stacking faults on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrodes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(11):2827-2832.
- [9] Ramesh T N. Crystallite size effects in stacking faulted nickel hydroxide and its electrochemical behaviour[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2/3):618-623.
- [10] 龚晓叁,陈鼎,吕洪,等. 非晶态材料的制备与应用[J]. *中国锰业*, 2002, 20(4):40-44.
- [11] 张红兵,浦坦,李道火. 非晶纳米氢氧化镍电极材料的研究[J]. *电池工业*, 2004, 9(1):30-32.
- [12] Fleischauer M D, Obrovac M N, Dahn J R. Simple model for the capacity of amorphous silicon-aluminum-transition metal negative electrode materials[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(6):A1201-A1205.
- [13] Liu C J, Wu H B, Li Y W. Structure and electrochemical performance of Y(III) and Al(III) codoped amorphous nickel hydroxide[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(3/4):723-726.
- [14] Hibino M, Abe K, Mochizuki M, et al. Amorphous titanium oxide electrode for high-rate discharge and charge[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 126(1/2):139-143.
- [15] Kudo K, Ikeda Y, Watanabe T, et al. Amorphous V₂O₅/carbon composites as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152/153:833-841.
- [16] Arturo López-Quinte M A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: Formation mechanisms and growth control[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(2):137-144.
- [17] 连洪洲,石春山. 用于纳米粒子合成的微乳液[J]. *化学通报*, 2004, 67(5):333-340.
- [18] 尚伟,刘长久,王慧景. 非晶态 Ni(OH)₂ 电极材料的制备工艺[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(3):551-555.

为 1:0.5~4:(0.5~2.0),反应温度 400~500℃,压力 0.1 MPa,空速 200~2 000 h⁻¹。在较佳的工艺条件下,一氧化碳的转化率达 38%,乙腈的选择性 48.0%,同时生成 22.0%的甲烷。反应温度不能低于 400℃,否则将生成大量的甲胺。反应过程应综合考虑一氧化碳的转化率和乙腈的选择性,以使乙腈的收率最大化。所用的催化剂由硅胶负载的单一的氧化钼、氧化铁或者二者的混合物构成。催化剂采取共沉淀法,将前体 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 或 Fe(NO₃)₃·4H₂O 的水溶液与硅胶混合,使用氢氧化钾调节 pH,成型干燥后在 500℃煅烧而得。使用前需在氨气气氛下在 500℃活化 3~15 h。进一步对铁催化剂研究发现,Fe⁰ 是催化剂的活性组分,随着反应进行,催化剂将很快转化为碳化铁,使活性降低^[3]。将铁负载到活性炭得到类似性能的催化剂,掺杂碱金属钾后活性增加^[4-5]。积碳导致催化剂很快失活。由一氧化碳合成乙腈的优点是采用 3 种气体价格低廉、易得,有利于煤炭向有机化工产品的转化,但工艺条件要求苛刻,尚未见工业化生产报道。

1.2 由低级烃为原料合成乙腈

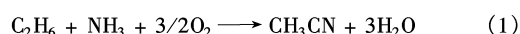
多种低级烃,如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丁烷及异丁烷等在高温下与氢氰酸或乙二氰 [(CN)₂] 反应生成乙腈^[6-10];也可借助烃类的氨氧化直接合成乙腈^[2,11-12]。无需催化剂,甲烷与 (CN)₂ 在 903℃ 反应,控制甲烷与 (CN)₂ 的摩尔比为 7.2:1,甲烷的转化率达 6.5%,(CN)₂ 的转化率为 85.7%,乙腈的选择性达 56.5%,同时伴生丙烯腈和氢氰酸^[7]。引入少量的自由基生成剂(如二甲醚),可降低反应温度,使反应在 850℃ 顺利进行。采用负载在硅胶上的铈为催化剂,用乙烷代替甲烷,反应

在更低温度下进行^[13]。当另一原料为氢氰酸时,反应在 655℃ 进行,而当另一原料为 (CN)₂ 时,反应温度为 600~640℃,反应伴生丙腈。

乙烯、氢氰酸、氧气和氮气的混合气(摩尔比 4:6:2:17)在 450℃ 下通过 Mo 和 TiO₂ 组成的催化剂,得到乙腈和丙烯腈的混合物,二者的摩尔比近似 1:1^[2]。与之类似,乙炔在 500~650℃ 与氢氰酸反应的得到乙腈(5.5%)和丙腈(5.9%)同时伴生极少量的丙烯腈,乙腈的转化率达 56%^[10]。

以上各种方法都利用剧毒的氢氰酸或 (CN)₂ 为原料,存在严重的环保和安全问题,同时得到的产物是乙腈、丙腈、丙烯腈的混合物,不易分离,因而不适合工业化生产。

由低级烷烃或烯烃合成乙腈的另一路线是氨氧化法。以乙烷为例,其反应方程式如下^[14]:



通常是将烃、氨气以及氧气的混合气体通过高温催化剂床层,所用催化剂种类繁多。当以丙烷、丁烷、异丁烷、环己烷等烷烃为原料时,以钼、钒或钨氧化物为催化剂,反应可在 500~580℃ 进行,得到乙腈。以乙烯以及丙烯等为原料,钼、钒或钨氧化物为催化剂,在 450~580℃ 反应也能得到乙腈。此外,像钴-镍氧化物、活性氧化铝、熔融的 ZnCl₂-NaCl 或 ZnCl₂-KCl 以及锌的氧化物、硫化物、硫酸盐等都可作为乙烯或丙烯氨氧化反应合成乙腈的催化剂。特别是当催化剂中含有碱金属或钙的盐时,反应更容易进行^[2]。

各种过渡金属原子交换的沸石是另一类研究较多的烷烃氨氧化合成乙腈的催化剂。当过渡金属为钴、沸石为 ZSM-5 或一种特制的超稳定型 Y 型

(上接第 27 页)

- [19] 韩娜.真空冷冻干燥技术研究进展[J].食品工程,2007(3):28-29.
- [20] 余淑娟,郝晓霞,罗明.真空冷冻干燥技术及其应用[J].食品科技,2007(10):22-25.
- [21] 席晓丽,聂梓仁,翟立力.冷冻干燥技术制备非晶态粉体的机理研究[J].北京工业大学学报,2007,33(11):1207-1211.
- [22] 刘军.真空冷冻干燥法制备无机功能纳米粉体的研究[D].沈阳:东北大学,2006.
- [23] Subbaiah T, Mohapatra R, Mallick S. Characterisation of nickel hydroxide precipitated from solutions containing Ni²⁺ complexing agents[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68:151-157.
- [24] 刘长久,尚伟.非晶态氢氧化镍材料电极理论放电容量估算[J].稀有金属材料与工程,2007,36(1):75-77.
- [25] 熊玮,闫慧忠,赵增祺.稀土材料在绿色化学电源中的应用进展[J].稀土,2003,24(3):57-70.
- [26] 谷得龙,刘长久,刘爱芳.钨掺杂非晶态 Ni(OH)₂ 的电化学性能[J].稀有金属,2007,31(2):261-264.
- [27] 刘长久,吴华斌,李延伟,等.La(III)与 Sr(II)复合掺杂非晶态氢氧化镍电化学性能研究[J].材料工程,2008(10):68-71.
- [28] 刘长久,姜吉琼,钟胜奎,等.Al(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.
- [29] 刘长久,齐美荣,吴华斌,等.Fe(III)和 Al(III)复合掺杂非晶态 Ni(OH)₂ 的电极材料及性能[J].化工学报,2009,60(3):788-794.
- [30] 王慧景,刘长久,刘爱芳,等.掺杂 Co(II)非晶态 Ni(OH)₂ 的制备及其电化学性能[J].桂林工学院学报,2007,27(2):262-265.
- [31] 孙丹,刘长久,吴华斌,等.Cu(II)和 Fe(III)掺杂非晶相 Ni(OH)₂ 的结构与电化学性能[J].桂林工学院学报,2008,28(4):535-538. ■