

文章编号: 1674-9057(2012)04-0584-04

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2012.04.025

Al³⁺ 掺杂 α-Ni(OH)₂ 复合 CNTs 电极材料的高温性能

李培培, 刘长久, 陈世娟, 韦日修

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用化学共沉淀法制备 Al³⁺ 掺杂 α-Ni(OH)₂ 粉体, 将其复合碳纳米管 (CNTs) 制成镍电极材料并研究其在高温下的电化学性能。结果表明: 以混合 CNTs ($w = 0.5\%$) 的 Al 掺杂 α-Ni(OH)₂ 样品材料为活性物质制成镍电极, 由其组装的 MH-Ni 电池在 65 °C 高温环境下, 采用 0.2 和 1.0 C 充放电制度的放电比容量分别为 391.1 和 366.4 mAh · g⁻¹; 经 40 次充放电循环, 放电比容量衰减率分别为 6.8%、11.98%, 表现出较好的高温环境电化学性能。

关键词: Al³⁺ 掺杂; α-Ni(OH)₂; 高温环境; 电化学性能; 电极材料

中图分类号: TM912.2

文献标志码: A

MH-Ni 电池因具有较高的比能量、可快速充放电、耐过充放电能力强、无记忆效应及和环境相容性好等优点, 对其电极材料的研究开发一直备受关注^[1-5]。然而, MH-Ni 电池在高温环境下由于其正极电极过程析氧电位和化学稳定性降低, 造成电池的充电效率下降^[6-8], 从而极大影响了其在动力电源上的广泛应用。研究发现, 在正极活性物质 Ni(OH)₂ 中加入 Al 能有效提高正极的析氧电位^[9-11]; 另外, 镍电极添加少量纳米导电碳可以明显改善电极的导电性能和化学稳定性^[12-14], 据此, 笔者通过制备 Al 掺杂 α-Ni(OH)₂ 作为正极材料的活性物质并将其与 CNTs (碳纳米管) 混合制成镍电极, 研究其高温环境中的电化学性能, 获得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 样品粉体的制备

采用化学共沉淀法制备 Al³⁺ 掺杂的 α-Ni(OH)₂ 粉体材料。常温下称取 $n(\text{Ni}):n(\text{Al}) = 85:15$ 的 NiCl₂ · 6H₂O 和 AlCl₃ · 6H₂O 配制成混合溶液^[9,15]。在 50 °C 恒温溶液中滴加 0.5 mol/L 的

NaOH 溶液不断搅拌, 使其 pH 值为 10~11, 待反应 2.5 h 后, 在温度 60 °C 的干燥箱中陈化 16 h 后取出, 过滤、抽干, 干燥 (恒温 60 °C) 12 h, 然后对干燥的粉体进行研磨分散, 即得到 Al³⁺ 掺杂的 α-Ni(OH)₂ 粉体材料。实验所用碳纳米管 (CNTs) 由深圳纳米港生产, 规格参数: 外径 60~100 nm, 表面积 40~300 m²/g。

将 Al³⁺ 掺杂 α-Ni(OH)₂ 样品粉体分别与不同质量分数 (0%、0.5%、1%) 的 CNTs 进行物理混合并研磨分散, 即得到 Al³⁺ 掺杂 α-Ni(OH)₂ 复合 CNTs 粉体材料。

1.2 样品粉体材料的结构测试

本实验采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert Pro 型衍射仪 (XRD) 进行结构表征测试, 采用日本 JEOL 公司的 JSM-6380LV 型扫描电镜 (SEM) 对样品形貌进行观察分析。

1.3 样品电极的制备及其电化学性能测试

将 Al³⁺ 掺杂 α-Ni(OH)₂ 复合 CNTs 的粉体材料按一定质量比与石墨、乙炔黑、镍粉充分混合均匀, 再滴加适量聚四氟乙烯 (作为粘结剂) 和电解液 (6 mol/L KOH 和 18 g/L LiOH 的混合液),

收稿日期: 2011-09-20

基金项目: 广西自然科学基金项目 (桂科基 073101)

作者简介: 李培培 (1983—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 化学电源新材料。

通讯作者: 刘长久, 教授, liuchj_1229@163.com。

引文格式: 李培培, 刘长久, 陈世娟, 等. Al³⁺ 掺杂 α-Ni(OH)₂ 复合 CNTs 电极材料的高温性能 [J]. 桂林理工大学学报, 2012, 32 (4): 584-587.

充分搅拌均匀成糊状物,再涂敷到事先处理好的泡沫镍基体上,70 °C 条件下烘 40 min,在 8 MPa 压力下压制成电极片。将所制备的正极片与贮氢合金片、隔膜组装成 MH - Ni 模拟电池,置于电解液中浸泡 24 h。

采用 LAND 电池测试系统分别以 0.2 和 1.0 C 的充放电制度进行充放电性能测试。循环伏安特性采用三电极体系(镍电极为研究电极,泡沫镍电极为辅助电极, Hg/HgO 电极为参比电极)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品材料的结构特征

按 1.1 节方法所制 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉体材料的 X 射线衍射如图 1 所示。出现了 11.20°、22.60°、34.45°、60.38° 4 个峰,均为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的特征峰^[16]。同时,谱图中在 34.5°和 39.1°还出现了不对称宽峰,说明所制备的 Al^{3+} 掺杂 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 具有螺旋层状的微结构特征^[17]。

图 2 为该粉体样品材料的 SEM 图,图片显示,材料颗粒呈层状形态。

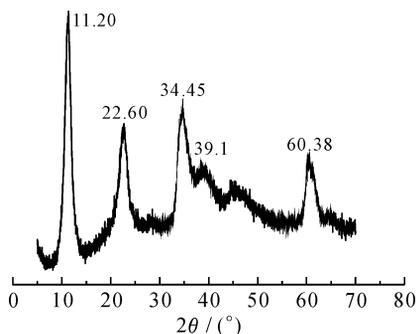


图 1 样品材料的 XRD 图
Fig. 1 X-ray pattern of the samples

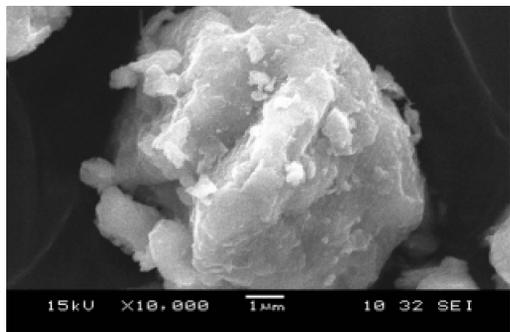


图 2 样品材料的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of the sample

2.2 样品的能谱分析

图 3 为 15% Al^{3+} 掺杂 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 样品材料的 EDS 图。表 1 测试数据说明样品的 Al 和 Ni 的摩尔比组成为 14.7:85.3,与配置加入量 15:85 的摩尔比基本相符。

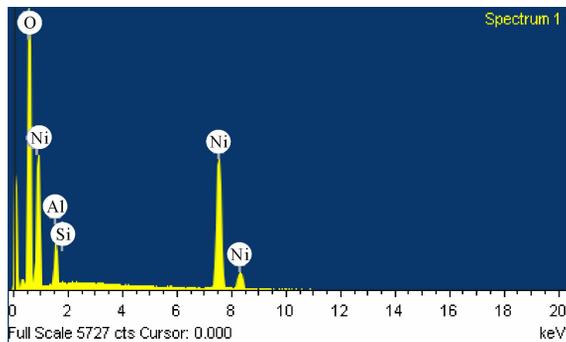


图 3 样品的 EDS 图
Fig. 3 EDS pattern of the samples

表 1 样品 EDS 测试数据
Table 1 EDS test datas of the sample

元素	O	Ni	Al
原子分数/%	71.94	23.95	4.11

2.3 样品材料的循环伏安测试

表 2 为样品电极的循环伏安测试数据,图 4 是样品电极在 65 °C 高温下的循环伏安曲线图。可以看出,复合了 CNTs 的样品电极析氧峰电位明显提高,且氧化峰电位与还原峰电位差值较低。其中 $w(\text{CNTs}) = 0.5\%$ 的样品 b 电极氧化峰电位与还原峰电位差 (0.193 V) 较低,析氧电位与氧化峰电位差值 (0.110 V) 较大,说明复合一定量 CNTs 的镍电极能够提高其循环性能,且能有效地抑制镍电极的析氧反应发生,使电极充电效率和活性物质利用率得到明显改善。

表 2 样品电极的循环伏安测试数据
Table 2 Cyclic voltammeter measurement data of samples

Samples	$w(\text{CNTs})/\%$	Oxidization potential/V	Reduction potential/V	Oxygen evolution potential/V
a	0	0.567	0.371	0.598
b	0.5	0.559	0.366	0.669
c	1.0	0.625	0.356	0.692

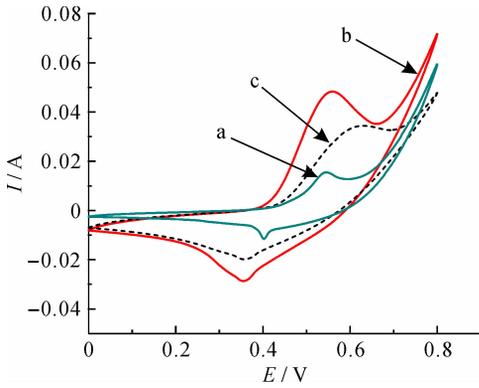


图4 样品电极 65 °C下循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammeter curves of samples at 65 °C

2.4 样品电极在 65 °C 下的充放电性能

图5为掺杂 α -Ni(OH)₂复合不同量CNTs样品合成的样品电极在0.2和1.0 C下的充放电曲线,可以看出,复合CNTs放电容量和中值电压比未复合CNTs样品电极明显提高。其中 $w(\text{CNTs}) = 0.5\%$ 的样品b电极放电比容量最高,在0.2、1.0 C时分别达到391.1、366.4 mAh·g⁻¹,中值电压分别为1.29和1.27 V。显然,复合CNTs的样品镍电极在高温下仍保持较高放电容量。这是因为CNTs所构成的导电网络减少了活性物质表面欧姆电阻,提高了放电的集流密度,同时较好防止了活

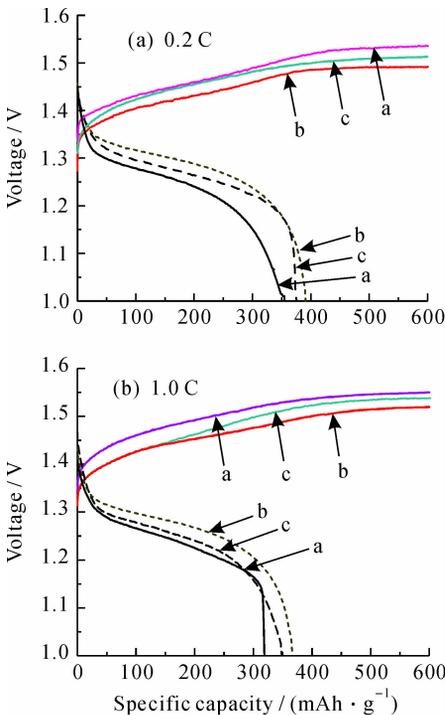


图5 样品电极在 65 °C 下的充放电曲线

Fig. 5 Charge/discharge curves of samples at 65 °C

性物质的脱落,抑制其电极膨胀,从而有效提高了电极充放过程的充放电效率^[18-19]。

图6分别为样品电极在65 °C温度下,以0.2、1.0 C充放电循环容量变化曲线。可以看出,样品电极在0.2 C制度下经过40次充放电循环,未复合CNTs(样品a)、复合 $w(\text{CNTs})0.5\%$ (样品b)和 $w(\text{CNTs})1.0\%$ (样品c)材料电极的比容量衰减速率各自分别为11.36%、6.8%、9.2%;1.0 C制度下,样品a、样品b和样品c的材料比容量衰减速率分别为28.97%、11.98%、21.15%,说明复合了CNTs的Al掺杂 α -Ni(OH)₂样品电极材料在较高温度的充放电过程中能保持较好的Ni(OH)₂的晶型结构稳定性,但随混合CNTs量增大,由于 α -Ni(OH)₂活性物质相对减少,从而导致其电化学性能有所降低。

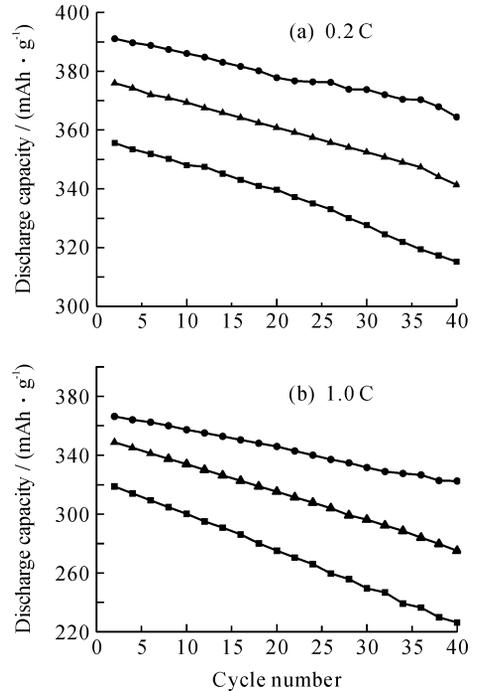


图6 样品电极 65 °C充放电的循环容量性能

Fig. 6 Change/discharge cycle capacity curve of sample at 65 °C

3 结论

采用化学共沉淀法制备了 $n(\text{Ni}):n(\text{Al}) = 85:15$ 掺杂 α -Ni(OH)₂粉体,将其复合适量CNTs合成的MH-Ni正极材料,在65 °C环境下能有效抑制析氧现象的发生及其充放电效率下降,充放电循环过程Ni(OH)₂结构稳定,具有较好的高温环境电化学性能。

参考文献:

- [1] Ramesh T N, Kamath P V. The effect of stacking faults on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrodes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(11): 2827–2832.
- [2] 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.
- [3] 陈世娟, 刘长久, 黄良花. Y(Ⅲ)和Co(Ⅱ)复合掺杂非晶态 Ni(OH)₂ 材料的电化学性能 [J]. *桂林理工大学学报*, 2011, 31 (2): 268–272.
- [4] 邢春晓, 刘长久, 吴华斌, 等. 复合掺杂 Nd(Ⅲ)和Zn(Ⅱ)非晶态 Ni(OH)₂ 电极活性材料的制备及其表征 [J]. *桂林工学院学报*, 2009, 29 (4): 502–506.
- [5] 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.
- [6] 徐艳辉, 张倩, 王晓琳. 氢氧化镍材料的反应机理和电极制备 [J]. *电池工业*, 2009, 14 (4): 268–272.
- [7] 方庆, 谢守韞, 成艳, 等. 重稀土元素对氢氧化镍电极高温性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39 (2): 258–263.
- [8] 樊晓光, 吴伯荣, 简旭宇, 等. Lu₂O₃ 和 Er₂O₃ 对 Ni(OH)₂ 正极高温性能的影响 [J]. *电源技术*, 2007, 31 (12): 974–978.
- [9] 刘爱芳, 刘长久, 谷得龙, 等. Cl⁻和Al³⁺复合掺杂 α-Ni(OH)₂ 的电化学性能 [J]. *桂林工学院学报*, 2008, 28 (2): 209–211.
- [10] 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.
- [11] Chae H G, Kumer S. Rigid-rod polymeric fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100 (1): 791–802.
- [12] 吕骥, 涂江平, 张文魁, 等. 正极添加 CNTs 对 MH/Ni 电池高倍率性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13 (6): 1378–1382.
- [13] 陈其猛, 易双萍, 赵渺, 等. 纳米添加剂对镍氢电池正极电化学性能的影响 [J]. *电源技术*, 2010, 34(8): 832–834.
- [14] 翟海军, 王先友, 杨红平, 等. 掺杂 α-Ni(OH)₂ 的电极性能研究 [J]. *电源技术*, 2002, 26 (5): 348–350.
- [15] 刘长久, 宋莎, 刘爱芳, 等. 复合掺杂稀土 Ce 和 Al 的 α-Ni(OH)₂ 电极材料的性能及作用机理研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38 (S): 540–543.
- [16] 常照荣, 李华吉, 汤宏伟, 等. 添加剂 γ-CoOOH 对氢氧化镍电极性能的影响 [J]. *功能材料*, 2009, 9 (40): 1541–1544.
- [17] Watanabe K, Kikuoka T, Kumagai N. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, 25 (3): 219–226.
- [18] 陈卫祥, 陈文录, 徐铸德, 等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2001, 18 (4): 1–5.
- [19] 王浪云, 涂江平, 杨友志, 等. 多壁纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦磨损特性 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11 (3): 67–71.

Carbon Nanotubes on the Performance of Al³⁺ Doped α-Nickel Hydroxide at High Temperature

LI Pei-pei, LIU Chang-jiu, CHEN Shi-juan, WEI Ri-xiu

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The effect of carbon nanotubes (CNTs) addition on the electrochemical performance of Al-substituted α-nickel hydroxide is studied at high temperature. This CNTs doped Al-substituted α-nickel hydroxide is used as electrochemical active material in the positive electrodes of rechargeable alkaline batteries. The results show that the 0.5% CNTs doped Al-substituted α-nickel hydroxide in alkaline solutions has a relatively high discharge capacity (391.1 mAh · g⁻¹) at 0.2 C and high discharge capacity (366.4 mAh · g⁻¹) at 1.0 C and good structural stability at 65 °C. In addition, the fading rates of capacity are 6.8% at 0.2 C and 11.98% at 1.0 C after 40 cycles respectively. The 0.5% CNTs doped Al-substituted α-nickel hydroxide has better high-temperature discharge performance.

Key words: Al³⁺ doped; α-Ni(OH)₂; high temperature; electrochemical performance; electrode material