

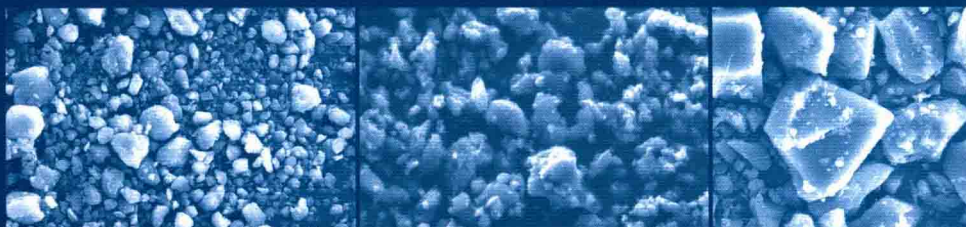
李延伟 姚金环 著

Microstructure design and electrochemical energy storage performance of nickel hydroxide

氢氧化镍的微观结构设计 与电化学储能特性

- 氢氧化镍的结构与电化学反应特性
- 非晶态氢氧化镍电极材料
- Al取代氢氧化镍电极材料
- Ni/Al-LDH插层调控与电化学性能
- β -Ni(OH)₂包覆的Ni/Al-LDH电极材料
- Ni/Al-LDH/纳米碳复合电极材料
- 纳米氢氧化镍的制备及其嵌锂性能

Ni/Al-LDH



化学工业出版社

Microstructure design and electrochemical energy storage
performance of nickel hydroxide

氢氧化镍的微观结构设计 与电化学储能特性

李延伟 姚金环 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以氢氧化镍作为电化学储能材料的结构设计、制备和电化学特性为主线,重点介绍了氢氧化镍电极材料的晶型结构调控、相结构设计、插层结构构筑、纳米碳复合及其电化学性能,尤其是介绍了氢氧化镍作为锂离子电池负极材料的储锂特性。具体内容包括氢氧化镍的结构与电化学反应特性、非晶态氢氧化镍电极材料、Al取代氢氧化镍电极材料、Ni/Al-LDH插层调控与电化学性能、 β -Ni(OH)₂包覆的Ni/Al-LDH电极材料、Ni/Al-LDH/纳米碳复合电极材料、纳米氢氧化镍的制备及其嵌锂性能。

本书可以作为高等院校化学、化工、能源、材料等相关专业的本科生、研究生的学习参考书,也可供研究所、企业等从事化学电源新材料研究与开发的科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

氢氧化镍的微观结构与电化学储能特性/李延伟,姚金环著. —北京:化学工业出版社, 2015.6
ISBN 978-7-122-23615-9

I. ①氢… II. ①李…②姚… III. ①氢氧化镍电极-储能-功能材料-结构设计②氢氧化镍电极-储能-功能材料-电化学-特性 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 072213 号

责任编辑:仇志刚
责任校对:王素芹

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京云浩印刷有限责任公司
装订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张8 字数141千字 2015年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

氢氧化镍由于具有较好的电化学性能和无环境污染等特点,在镍基二次电池(如镍氢电池、锌镍电池、铁镍电池)、电化学超级电容器、电化学传感器、吸波材料、变色材料等领域中都有广泛的应用,是一类非常重要的功能材料,尤其是其作为电化学储能材料一直以来都受到广泛的关注。

本书围绕氢氧化镍的微观结构设计、可控制备及其电化学储能性能,重点对笔者近年来取得的工作进展和最新成果进行了系统的介绍。全书共分为7章,第1章主要介绍了氢氧化镍的分类与结构、电极反应机理及晶型转换关系;第2章介绍了非晶态氢氧化镍的设计制备、结构分析及电化学性能,并探讨了金属离子复合掺杂对非晶态氢氧化镍结构和电化学性能的影响;第3章介绍了铝取代对氢氧化镍的晶型结构、振实密度和电化学性能的影响;第4章介绍了Ni/Al-LDH的插层阴离子调控及其对材料微观结构和电化学性能的影响;第5章介绍了 β -Ni(OH)₂包覆的Ni/Al-LDH电极材料,两种材料的协同效应使其具有优异的电化学活性和循环稳定性;第6章介绍了Ni/Al-LDH/纳米碳复合材料的制备与电化学性能;第7章介绍了纳米氢氧化镍的制备及其作为锂离子电池负极材料的嵌锂性能。

本书的研究工作受到了国家自然科学基金(21263003)、中国博士后科学基金(201003518)和广西自然科学基金(2012GXNSFAA053026)的资助,本书的出版得到了桂林理工大学出版基金和电磁化学功能物质广西重点实验室的资助,在此我们深表感谢。另外还要感谢潘观林、梁晓丽、李月晓、温胜山、李世玉等人为本书所做的贡献。

由于时间仓促和作者水平有限,本书作为学术探讨,难免存在疏漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

著者

2015年4月

第1章 氢氧化镍的结构与电化学反应特性

1

1.1 氢氧化镍的分类与结构	1
1.2 氢氧化镍电极反应机理及晶型转换关系	3
1.3 α -Ni(OH) ₂ 的制备及其电化学性能	6
1.3.1 Al 取代 α -Ni(OH) ₂ 的稳定化机理	7
1.3.2 Al 取代 α -Ni(OH) ₂ 的制备方法	7
1.3.3 Al 取代 α -Ni(OH) ₂ 的掺杂改性研究	8
1.4 非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能	9
1.4.1 非晶态氢氧化镍的制备原理	9
1.4.2 非晶态氢氧化镍的制备方法	10
1.4.3 非晶态氢氧化镍的电化学性能	12
参考文献	13

第2章 非晶态氢氧化镍电极材料

17

2.1 非晶态纳米氢氧化镍的制备与电化学性能研究	17
2.1.1 样品制备及结构性能表征方法	17
2.1.2 非晶态纳米氢氧化镍的微观结构及电化学性能	18
2.1.3 非晶态纳米氢氧化镍的微观结构与性能小结	22
2.2 Y/Al 复合掺杂非晶态氢氧化镍的制备与电化学性能研究	23
2.2.1 样品制备及结构性能表征方法	23
2.2.2 Y/Al 复合掺杂非晶态纳米氢氧化镍的微观结构及电化学性能	24
2.2.3 Y/Al 复合掺杂非晶态纳米氢氧化镍的微观结构与性能	

小结	28
参考文献	29

第3章 Al 取代氢氧化镍电极材料

32

3.1 样品制备及结构性能表征方法	33
3.1.1 样品的制备	33
3.1.2 样品的结构表征	33
3.1.3 镍电极的制备及电化学性能测试	33
3.2 Al 取代氢氧化镍的微观结构及电化学性能	34
3.2.1 样品的微观结构分析	34
3.2.2 样品的电化学性能分析	40
3.3 Al 取代氢氧化镍的微观结构性能小结	44
参考文献	45

第4章 Ni/Al-LDH 插层调控与电化学性能

47

4.1 样品制备及结构性能表征方法	47
4.1.1 样品制备	47
4.1.2 样品的结构表征	48
4.1.3 镍电极的制作及电化学性能测试	48
4.2 不同阴离子插层的 Ni/Al-LDH 的微观结构和电化学性能	49
4.2.1 样品的微观结构分析	49
4.2.2 样品的电化学性能分析	56
4.3 不同阴离子插层的 Ni/Al-LDH 的结构与性能小结	63
参考文献	64

第5章 β -Ni(OH)₂ 包覆的 Ni/Al-LDH 电极材料

66

5.1 样品制备及结构性能表征方法	66
5.1.1 样品的制备	66
5.1.2 样品的结构表征	67
5.1.3 镍电极的制作及电化学性能测试	67
5.2 β -Ni(OH) ₂ 包覆的 Ni/Al-LDH 的微观结构和电化学性能	68

5.2.1 样品的微观结构分析	68
5.2.2 样品的电化学性能分析	71
5.3 β -Ni(OH) ₂ 包覆的 Ni/Al-LDH 的结构与性能小结	77
参考文献	78

第 6 章 Ni/Al-LDH/纳米碳复合电极材料

80

6.1 Ni/Al-LDH/MCNTs 复合材料的制备及电化学性能研究	80
6.1.1 样品制备及结构性能表征方法	80
6.1.2 Ni/Al-LDH/MCNTs 复合材料的微观结构与电化学性能	82
6.1.3 Ni/Al-LDH/MCNTs 复合材料的结构与性能小结	90
6.2 Ni/Al-LDH/GO 复合材料的制备及电化学性能	90
6.2.1 样品制备及结构性能表征方法	91
6.2.2 Ni/Al-LDH/GO 复合材料的微观结构和电化学性能	92
6.2.3 Ni/Al-LDH/GO 复合材料的结构与性能小结	99
参考文献	100

第 7 章 纳米氢氧化镍的制备及其嵌锂性能

103

7.1 纳米 α -Ni(OH) ₂ 的电沉积制备及嵌锂性能研究	103
7.1.1 样品制备及结构性能表征方法	104
7.1.2 纳米 α -Ni(OH) ₂ 的微观结构和嵌锂性能分析	105
7.1.3 纳米 α -Ni(OH) ₂ 的结构与性能小结	108
7.2 纳米 β -Ni(OH) ₂ 粉体的制备及其嵌锂性能研究	109
7.2.1 样品制备及结构性能表征方法	110
7.2.2 纳米 β -Ni(OH) ₂ 的微观结构和嵌锂性能分析	110
7.2.3 纳米 β -Ni(OH) ₂ 的结构与性能小结	117
参考文献	117

第 1 章

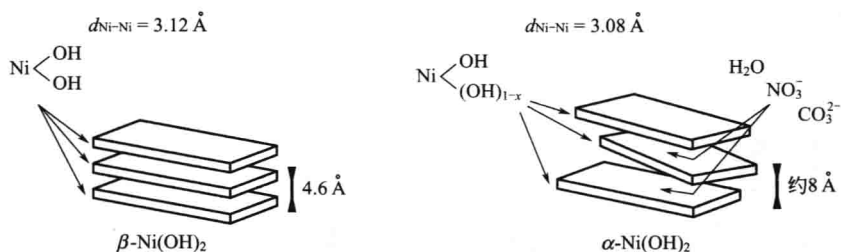
氢氧化镍的结构与电化学反应特性

氢氧化镍由于具有较好的电化学性能和无环境污染等特点，长期以来一直作为镍氢、锌镍、镉镍、铁镍等二次电池的正极活性材料。氢氧化镍电极的性能对于整个电池的性能有很大的影响，因为电池的容量决定于正极材料，因此提高氢氧化镍正极材料的容量的研究具有十分重要的意义。此外氢氧化镍在电化学超级电容器、电化学传感器、吸波材料、变色材料等领域也有广泛的应用。因此氢氧化镍是一类非常重要的功能材料，尤其是其作为电化学储能材料一直以来都受到广泛的关注。

1.1 氢氧化镍的分类与结构

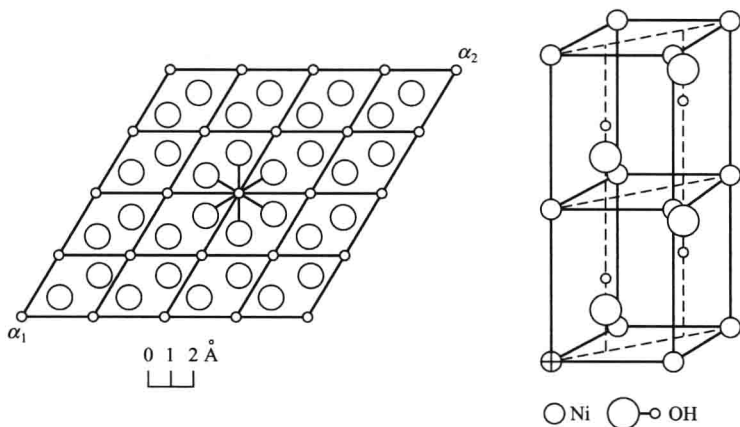
按照晶体结构划分，氢氧化镍可分为 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂，它们都可以看作 NiO₂ 的层状堆积，区别之处在于它们的层间距和插层粒子有所不同。 β -Ni(OH)₂ 的层间距约为 0.46~0.48nm，层间没有 H₂O 和其他粒子插入；而 α -Ni(OH)₂ 层间存在插入 H₂O、金属离子和其他阴离子，层间距可达 0.7~0.9nm。 α -Ni(OH)₂ 不仅层间距与 β -Ni(OH)₂ 不同，二者的存在形式也存在明显差异。图 1-1 给出了 β -Ni(OH)₂ 和 α -Ni(OH)₂ 的晶体结构示意图， α -Ni(OH)₂ 容易形成以 c 轴为对称轴的螺旋层状结构，而且层间往往会嵌入 H₂O 和各种阴、阳离子，因此 α -Ni(OH)₂ 的层间距显著大于 β -Ni(OH)₂ 的层间距^[1]。由于 α -Ni(OH)₂ 层间含有 H₂O 和其他阴阳离子，因此其质子扩散能力相对较强，放电容量相对较大，放电效率相对较好。此外， α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂ 的密度也有所不同。

Ni(OH)₂ 的结构为六方晶系层状化合物，晶粒在 c 轴方向叠层。作为碱性

图 1-1 β -Ni(OH)₂ 和 α -Ni(OH)₂ 的晶体结构示意图

(1 Å = 0.1 nm, 下同)

镍基二次电池正极活性材料进行充放电时，质子在结晶层间扩散。研究表明质子在固相中的扩散是氢氧化镍电极反应的主要控制步骤，因此质子的扩散速率直接决定了氢氧化镍的利用率和放电性能^[2,3]。 β -Ni(OH)₂ 具有水镁石型 C6 型结构，与 Ca、Mg、Fe、Co 等二价氢氧化物形同，其结构示意图如图 1-2 所示^[4]。这种晶体是镍氧叠层的八面体结构，镍原子在 (0001) 平面被 6 个相邻的氢氧原子包围，它们交错在 (0001) 平面的上方和下方。

图 1-2 β -Ni(OH)₂ 的晶体结构示意图 (左: 顶视图; 右: 沿 c 轴堆积结构图)

α -Ni(OH)₂ 层间含有靠氢键键合的 H₂O 和其他阴、阳离子，在碱性溶液中很不稳定，容易转变为 β -Ni(OH)₂。 α -Ni(OH)₂ 的结构与 β -Ni(OH)₂ 相似，也具有水镁石型层状结构，区别在于 (0001) 平面之间存在 H₂O 和其他阴、阳离子，使 c 轴上的层间距增大到 0.8 nm。在 α -Ni(OH)₂ 内部，层与层之间自由取向无序堆积， c 轴空间固定但取向任意。化学式 α -Ni(OH)₂ · n H₂O 并不能代表 α -氢氧化镍实际组成，更准确的化学式应该是 α -Ni(OH)_{2-x} A_y B_z · n H₂O，式中 A 和 B 分别代表一价和二价阴离子并且满足 $x = y + 2z$ 。 α -氢氧化镍层间可嵌入碱金属阳离子、阴离子甚至是不同链长表面活性剂分子，并且层间距大小依赖于插入层间粒子的尺寸。图 1-3 是 α -Ni(OH)₂ 层间距随插入层间羧酸根离子骨

架所含 C 原子数目的变化关系, 从图中可以看出随着 C 原子数的增加层间距呈线性增大^[1]。

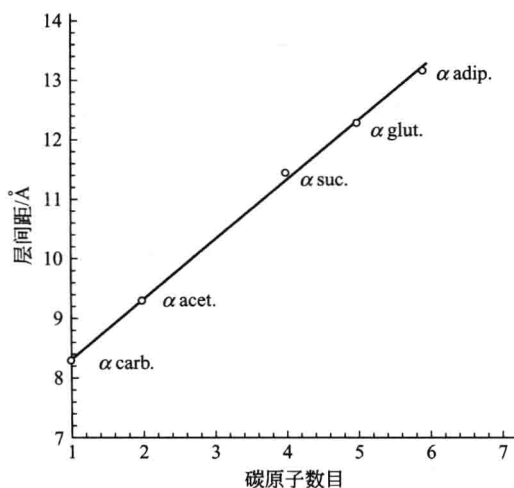
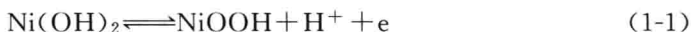


图 1-3 α -Ni(OH)₂ 层间距随插入层间羧酸盐离子骨架所含 C 原子数目的变化关系

氢氧化镍除了有 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂ 外, 还存在非晶态氢氧化镍。非晶态氢氧化镍内部结构长程无序、短程有序, 含有一定量的水分子和嵌入阴、阳离子。非晶态氢氧化镍内部存在大量的配位不饱和原子, 具有更多的反应活性中心和高的电化学反应活性, 因此其电化学特性特别是放电比容量显著高于 β -Ni(OH)₂^[5]。

1.2 氢氧化镍电极反应机理及晶型转换关系

氢氧化镍电极充放电过程体现为质子通过 Ni(OH)₂ 和 NiOOH 固体晶格的一个平衡扩散过程, 即活性物质的成分在完全充电态的 NiOOH 和完全放电态的 Ni(OH)₂ 之间连续变化的过程。氢氧化镍总的电极反应方程式如式 (1-1) 所示:



在 Ni(OH)₂ 电极充放电过程中, 电极和溶液界面发生的氧化还原反应是通过半导体中的电子缺陷和质子缺陷的转移来实现的, 其导电性取决于电子缺陷的运动性和浓度。Ni(OH)₂ 晶格中的 Ni³⁺ 相对于 Ni²⁺ 少一个电子, 称为电子缺陷; 晶格中的 O²⁻ 相对于 OH⁻ 少一个质子, 称为质子缺陷。图 1-4 是氢氧化镍电极充放电过程中反应粒子的迁移示意图。当 Ni(OH)₂ 电极发生阳极极化即充

电时,其晶格中的 O^{2-} 和溶液中的质子在两相界面构成双电层。溶液中的质子和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中的负离子 O^{2-} 定向排列,起着决定电极电位的作用。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 通过电子和空穴导电,即电子通过氧化物相 ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$) 向导电骨架和外电路转移,电极表面晶格中的 OH^- 失去质子成为 O^{2-} , 质子则越过界面双电层的电场进入溶液,与溶液中的 OH^- 结合生成 H_2O , 于是在固相中增加了一个质子缺陷 (O^{2-}) 和一个电子缺陷 (Ni^{3+})。由于阳极极化,双电层表面靠氢氧化镍的一侧产生了新的质子缺陷和电子缺陷,使得表面层中质子的浓度降低,而氢氧化镍内部质子浓度却较高,从而形成了浓度梯度。在此浓度梯度的作用下,质子会从氢氧化镍内部向电极表面扩散。随着阳极极化的增加,电极电位会持续升高,电极表面 Ni^{3+} 会逐渐增加,而质子浓度则会不断下降。在极限的情况下,电极表面层的质子浓度降为零, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的 NiOOH 几乎全部转化为 NiO_2 , 而此时的电极电位足以使溶液中的 OH^- 发生氧化反应,即发生析氧反应。镍电极在充电过程中有两个重要特性:一是在电极表面形成的 NiO_2 分子只是掺杂在 NiOOH 的晶格中,并没有形成单独的结构;二是当镍电极析出氧气时,电极内部仍有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 存在,并没有完全被氧化^[6]。

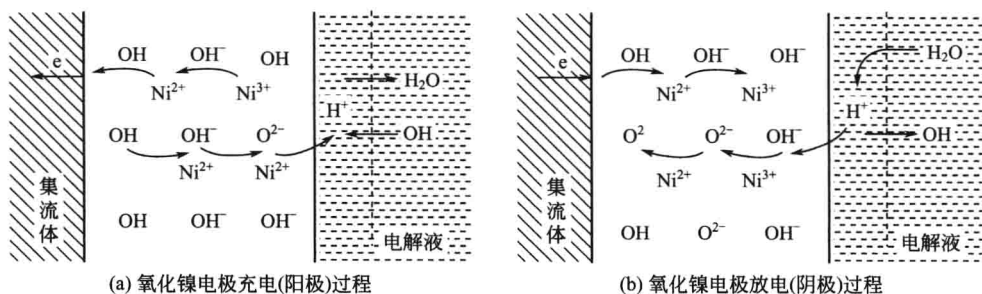


图 1-4 氢氧化镍电极的充电(阳极)过程和放电(阴极)过程示意图

镍电极的放电过程(阴极过程)与充电过程恰好相反,从外电路来的电子与固相中的 Ni^{3+} 结合生成 Ni^{2+} , 质子从溶液越过界面双电层进入镍电极的表面层,与表面层中的 O^{2-} 结合,即在固相中减少了一个电子缺陷 (Ni^{3+}) 和一个质子缺陷 (O^{2-}),而在溶液中增加了一个 OH^- 。在此过程中,质子在固相中的扩散仍然是整个过程的控制步骤。由于较慢的质子扩散小于阴极反应速率,因此为了保持阴极反应速率,电极电势需不断下降;而且随着阴极极化的进行,固相表面层中 O^{2-} 离子的浓度不断减小, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的量不断增加。由于质子从电极表面向电极内部扩散速率的限制,因此当电极电势降至终止电压时,镍电极内部尚有未放电的 NiOOH 。另外,由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是低导电性的 p 型半导体,因此在镍电极表面层中生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 对电极内部 NiOOH 的放电反应也造成了

一种阻碍,从而影响了放电效率^[7]。

由以上镍电极的电化学充放电机理可知,在充放电的过程中质子在固相中的扩散是控制步骤,因此要提高镍电极的电化学性能以及活性物质的利用率,就必须设法提高固相质子扩散速率。

晶态的氢氧化镍在其电化学反应过程中可观察到四种晶型变化,即 α -Ni(OH)₂、 β -Ni(OH)₂、 β -NiOOH 和 γ -NiOOH。在氢氧化镍电极的充放电过程中,并不是简单的放电产物 Ni(OH)₂ 和充电产物 NiOOH 之间电子的得失。氢氧化镍在结构上存在多种晶型,这直接导致了其在充放电过程中晶型之间的转换和电化学行为的复杂性, Bode 等在这方面做了很多工作并首次给出了氢氧化镍在充放电过程中各种晶型的转化关系(如图 1-5 所示)^[8]。从图 1-5 中可看到,当活性物质为 β -Ni(OH)₂ 时,一般认为在正常的充放电情况下,镍电极的充放电反应是在 β -Ni(OH)₂ 与 β -NiOOH 之间进行的,但在过充电条件下, β -NiOOH 会转化为 γ -NiOOH。Bode 等认为 α -Ni(OH)₂ 与 γ -NiOOH 之间的充放电反应是可以与 $\beta \rightarrow \beta$ 反应同时进行的,因此 γ -NiOOH 可放电形成 α -Ni(OH)₂。但 α -Ni(OH)₂ 在碱液中不稳定,很容易转化为 β -Ni(OH)₂。因此,在实际的充放电过程中,各晶型活性物质之间的转化非常复杂,而且碱液的浓度、环境温度、充放电倍率和过充电的程度等因素都会对晶型的转化造成不同程度的影响。

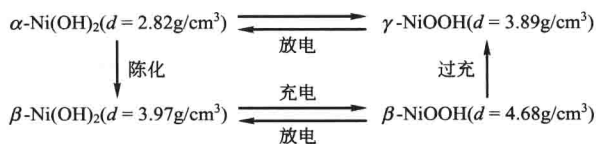


图 1-5 氢氧化镍电极反应的 Bode 图

为了便于比较,表 1-1 列出了不同晶型镍电极活性物质的晶格常数、密度和镍的平均氧化态^[9]。 β -NiOOH 的基本结构与 β -Ni(OH)₂ 相同,也属于六方晶系层状化合物,但层间距较 β -Ni(OH)₂ 稍大一些。 γ -NiOOH 属于六方晶系或准六方晶系,它具有高度的非化学计量性,层间嵌入有水分子、阳离子和阴离子等。在 γ -NiOOH 中有大量 Ni^{4+} 存在,其平均氧化数可达到 +3.67。不同晶型的 Ni(OH)₂ 都可看作是 NiO₂ 平面结构的层状堆积,不同之处在于各晶型活性物质的层间粒子和层间距存在着较大的差异: β -Ni(OH)₂ 和 β -NiOOH 的层间无 H₂O 分子等嵌入,故层间距较小;而 α -Ni(OH)₂ 和 γ -NiOOH 的层间则嵌入有水分子和阴、阳离子等,层间距增长幅度较大,因此体积膨胀,密度减小。

表 1-1 不同晶型氢氧化镍的晶格常数和密度以及镍的平均氧化态

晶体结构	晶胞参数/nm		密度/(g/cm ³)	Ni 的平均氧化态
	<i>a</i>	<i>c</i>		
α -Ni(OH) ₂	0.302	0.76~0.83	2.82	2.25
β -Ni(OH) ₂	0.313	0.460	3.97	2.25
β -NiOOH	0.282	0.485	4.68	2.90
γ -NiOOH	0.282	0.690	3.79	3.67

除了结构上有很大差异外,各种晶型镍电极活性物质在电化学性能方面也不相同。 α -Ni(OH)₂ 和 β -Ni(OH)₂ 的氧化机理不同,在强碱性介质中, α -Ni(OH)₂ 的阳极氧化起始于 Ni/ α -Ni(OH)₂ 固相界面,而 β -Ni(OH)₂ 的阳极氧化则起始于溶液/ β -Ni(OH)₂ 两相界面,因此 β -Ni(OH)₂ 的电化学活性略高。但是 α -Ni(OH)₂ 的固相质子扩散系数和平均放电电压都要高于 β -Ni(OH)₂^[10]。 β -NiOOH 的电导率比 β -Ni(OH)₂ 的电导率可高出 5 个数量级,因此,随着电极充电过程的进行,即氧化程度的增加,镍电极的导电能力逐渐增大,而在放电过程中在活性物质表面生成的 Ni(OH)₂ 却会成为质子扩散的阻碍。另外, γ -NiOOH 中 Ni 的平均氧化数可高达 3.67, $\alpha \rightarrow \gamma$ 电化学循环的理论电子转移数为 1.67,理论比能量可达到 480 (mA·h)/g,远高于 $\beta \rightarrow \beta$ 循环的理论比容量 [289(mA·h)/g]。从发展高容量电极材料的角度来看, α -Ni(OH)₂ 将具有更大的竞争优势。

1.3 α -Ni(OH)₂ 的制备及其电化学性能

与 β -Ni(OH)₂ 相比, α -Ni(OH)₂ 因具有理论比容量高、放电电位高、放电平台平坦、电化学活性高及电极不易膨胀等优点,近年来得到了极大的关注^[11,12]。但是 α -Ni(OH)₂ 的层间只依靠 H₂O 分子和 NiO₂ 层间的氢键相连,在强碱性溶液中不稳定,长时间放置在碱液中,会转化成 β -Ni(OH)₂^[13]。为克服这个问题,一般是通过引入金属离子掺入到 Ni(OH)₂ 晶格中,得到水滑石型双氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)^[14,15],这样既保持了 α -Ni(OH)₂ 的结构,还可以明显改善其在强碱性溶液中的稳定性。在众多离子中,铝因其价格便宜、无污染、不变价、摩尔质量小,显示较大优势。相关研究表明,Al 取代 α -Ni(OH)₂ 具有较好的稳定性、优良的可逆性、高的放电电位和库伦效率及较低的内阻,是一种非常有前景的新一代镍电极活性材料^[16~18]。

1.3.1 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的稳定化机理

氢氧化镍具有 p 型半导体性质, 其电极反应的实质是质子在 NiO₂ 层间的脱出或嵌入, 因此氢氧化镍充放电性能的优劣与其微观结构密切相关。 α -Ni(OH)₂ 是 NiO₂ 层间含有水分子的带正电的结构, 其中还含有金属离子和阴离子, 层间距达 0.7 nm。在强碱液中, NiO₂ 层间的阴离子逐步被 OH⁻ 取代, 水分子容易失去, 从而使 α -Ni(OH)₂ 转变为 β -Ni(OH)₂。为了解决 α -Ni(OH)₂ 在强碱液中的晶型转变问题, 通常采用高价金属阳离子 (如 Al³⁺、Fe³⁺、Mn³⁺、Co³⁺) 取代部分镍离子, 得到结构稳定的水滑石型双氢氧化物。

Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的稳定化机理主要是通过提高 NiO₂ 层间的正电荷数, 增加层间阴离子与 NiO₂ 层之间的结合力, 使阴离子与水分子稳定地存在 NiO₂ 层间, 进而保证 α -Ni(OH)₂ 的晶格常数稳定^[19]。Al³⁺ 采用置换的方式取代 Ni²⁺ 形成 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ 结构, 构成 Ni²⁺(Al³⁺) O₂ 层, 阴离子为维持电荷平衡而存在于 NiO₂ 层间, 通过增加 NiO₂ 层内的正电荷, 可以加强 NiO₂ 层与层间阴离子的键合强度, 从而使 α -Ni(OH)₂ 的双层结构牢固联合在一起, 阻止了双层结构的瓦解和向 β -Ni(OH)₂ 转化, 这是 Al³⁺ 对 α -Ni(OH)₂ 稳定化的关键所在。值得注意的是, 取代的 Al³⁺ 的分布均匀程度将直接影响 α -Ni(OH)₂ 稳定性。如果制备过程中 Al³⁺ 分布不均匀或电化学循环过程中取代 Al³⁺ 发生偏析, 也容易导致 α -Ni(OH)₂ 转变为 β -Ni(OH)₂。

1.3.2 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的制备方法

目前, 制备 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的方法主要有共沉淀法^[20]、水热法^[21]和电化学法^[22]等。其中共沉淀法是目前常用的制备方法, 它又可分为直接化学共沉淀、均相沉淀法和络合沉淀法。直接化学共沉淀法一般是将一定量的沉淀剂和 Ni²⁺/Al³⁺ 混合液并流入反应釜中, 控制反应的温度、pH、陈化时间等条件, 制备出结晶较好的 Al 取代 α -Ni(OH)₂。此方法操作简便易行, 但是在沉淀过程中容易生成细小的胶体颗粒, 过滤难以进行^[23]。均相沉淀法利用溶液中沉淀剂的浓度缓慢均匀的释放, 使沉淀处于平衡状态, 进而保证沉淀在溶液中的均相生成。由于沉淀剂缓慢释放, 很好地克服了从外部加入沉淀剂造成局部不均匀的缺点^[24]。络合沉淀法是建立在直接化学共沉淀法的基础上, 首先将 Ni²⁺/Al³⁺ 混合溶液先与络合剂 (如氨水、柠檬酸、乙二胺等) 络合形成配合物, 然后在碱的作用下, 络合物溶液中的 Ni²⁺ 逐步释放出来形成沉淀。采用络合沉淀法在一定

程度上可降低结晶过程中的成核速度,提高样品的堆积密度。

水热法一般是在共沉淀法的基础上,以水溶液作为反应介质,通过加热反应容器,在内部产生高温高压的环境制备来制备 Al 取代 α -Ni(OH)₂。水热法具有工艺简单,条件易于控制,并且产物的晶形程度好等优点。电化学法是用镍铝混合盐溶液做电解液,阳极室加入硝酸钾做电解质,用铂丝做阳极,用铂片做阴极,控制电解液的 pH,在室温下以适当的电流密度进行阴极还原,阴极区沉淀物便为氢氧化镍。电沉积法不足之处是掺杂离子和镍离子沉积电位不同易造成沉积不均匀等缺陷。此外,还有报道采用固相法^[25]和在醇水溶剂体系共沉淀法^[26]制备 Al 代 α -Ni(OH)₂。

1.3.3 Al 取代 α -Ni(OH)₂ 的掺杂改性研究

(1) Zn 掺杂的 Al 取代 α -Ni(OH)₂

张红兵等^[27]采用络合沉淀法合成了 Al³⁺, Zn²⁺ 替代的 α 相纳米级的氢氧化镍,通过晶格常数分析,证实了晶格畸变的互补性,指出两种离子在不同位置共同取代镍离子时,将使晶格畸变的程度降低,使质子脱出和嵌入的速度变快,改善了电极快速充电性能,并且提高了样品在碱液中的稳定性。Ezhov 等^[28]也发现通过掺杂 Zn 可从热力学角度提高 α -Ni(OH)₂ 的结构稳定性。陈惠^[29]等在研究中发现,复合添加 Al 和 Zn 提高了氢氧化镍的结构稳定性和循环稳定性,降低了颗粒的微晶尺寸和电极反应的电荷转移电阻。

(2) Co 掺杂的 Al 取代 α -Ni(OH)₂

Zhao^[30]等采用均相沉淀法制备了 Co 掺杂的 Al 代 α -Ni(OH)₂,发现 Al/Co 复合掺杂的 α -Ni(OH)₂ 比 Al 单掺 α -Ni(OH)₂ 具有更好的循环稳定性。张倩^[31]等人比较了物理添加 Co 粉、晶格掺杂 Co²⁺ 以及表面包覆 Co(OH)₂ 等 Co 的不同添加方式对 Al 代 α -Ni(OH)₂ 电化学性能的影响。结果表明三种方式添加 Co 都可以在一定程度上提高样品的循环稳定性和大电流放电比容量,其中以表面包覆 Co(OH)₂ 的方式效果最为明显,添加 Co 可以促进 γ -NiOOH 还原为 α -Ni(OH)₂。这主要是因为包覆钴会在样品表面形成较均匀的 Co(OH)₂ 包覆层,其在充电时转化为 CoOOH,构成良好的导电网络,为 Ni(OH)₂ 颗粒之间及颗粒与集流体之间提供较好的导电性,降低了电化学反应的电阻,减小了电极极化,利于电极的放电。

(3) 稀土掺杂的 Al 取代 α -Ni(OH)₂

Oliva 等^[32]指出,由于 Y/Al 复合掺杂样品和掺 Al 相比有更多的正电性的

缺陷, 掺杂金属离子的高价态使得晶体层间能插入更多的阴离子和 H_2O 分子。庄玉贵^[33]等在钇掺杂的 Al 取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的研究中发现, Y 通过提高析氧过电位来提高镍电极的高温充电效率, 大大改善了 Al 取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 材料的高温电化学性能。刘长久等^[34]采用化学反应共沉淀法制备了稀土 Ce/Al 复合掺杂的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉体样品, 样品在强碱溶液中陈化一个月仍保持稳定的 α 相结构, 表明 Ce 的添加有利于提高 Al 取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的相结构稳定性。

(4) C 复合的 Al 取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$

具有高比表面、良好导电性、化学稳定性和力学性能的 C 材料(如导电炭黑、碳纳米管、石墨烯等)是一类非常重要的电极材料导电添加剂。氢氧化镍是导电性不良的半导体, 因此掺入 C 材料有助于提高其电子导电性, 进而改善其电化学性能。Mizuhata 等^[35]采用液相沉积法制备了 C 复合的 Al 取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。研究发现, C 复合有利于提高 Al 取代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的化学和电化学稳定性。尤其是当 Al 含量为 17.8% 时, 样品具有优异的电化学性能, 在 1C 下的放电比容量高达 $376.9(\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 说明该材料是一种非常有潜力的镍电极活性材料。

尽管国内外学者对 Al 代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 进行了大量的研究, 并且取得了一定的成果, 但是仍有相关问题需要解决, 比如如何制备掺杂量低但是性能良好的 Al 代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 尤其是如何提高其大倍率充放电性能, 如何进一步提高其振实密度和在碱液中的结构稳定性。根据目前动力电池及混合动力电动车的市场需求, 制备高容量、高功率的 Al 代 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 是非常必要的, 其电化学性能有待进一步的提高。

1.4 非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能

除了上述晶态的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 外, 氢氧化镍还可以非晶态的形式存在。非晶态氢氧化镍在原子排列上具有长程无序、短程有序的特点, 是理想的高缺陷无序化材料。与晶态氢氧化镍相比, 非晶态氢氧化镍含有大量的配位不饱和原子, 具有更多的反应活性中心。此外, 非晶态氢氧化镍不存在晶界、位错、层错等晶体缺陷, 因此具有晶态氢氧化镍所不具备的独特的电化学性质。

1.4.1 非晶态氢氧化镍的制备原理

一般来说, 由过饱和溶液中析出颗粒的结晶过程可分为两个阶段, 即形成晶

核阶段和晶体生长阶段。Weimarn 提出晶核的生成速率 (V_1) 与溶液的过饱和度之间有如下关系^[36]：

$$V_1 = dn/dt = K_1 \Delta C^\alpha = K_1 (C - S)^\alpha \quad (3 \leq \alpha \leq 4) \quad (1-2)$$

式中, V_1 表示晶核的生成速率; n 为生成晶核的数目; t 为时间; K_1 是比例常数, 它与沉淀的性质、温度、溶液中存在的其他物质等因素有关; C 为加入沉淀剂瞬间生成沉淀物质的浓度; S 为沉淀的溶解度, 因此 $C - S$ 为过饱和度。

由式 (1-2) 可知看出过饱和度越大, 则晶核的生成速度也越大。要提高晶核生成速度, 一是要增大 C , 即加入沉淀剂瞬间生成沉淀物质的浓度要大; 二是要适当减小沉淀的溶解度 S 。当溶液中出现晶核后, 晶体的长大过程又可分为两步, 一是生成的沉淀粒子向晶粒的扩散传质过程, 这个过程要求溶液同晶核表面之间有一定的浓度差, 作为沉淀粒子向晶核表面扩散的动力; 二是沉淀粒子在晶核表面固相化, 即表面沉淀反应过程。通过上述两个过程, 晶核 (晶体) 逐渐长大为沉淀微粒。晶核 (晶体) 的长大速度 V_2 可用下面的经验方程式表示:

$$V_2 = K_2 A \Delta C^\beta = K_2 A (C - S)^\beta \quad (1 \leq \beta \leq 2) \quad (1-3)$$

式中, V_2 为晶核的长大速率; K_2 为晶核长大速率常数; A 为晶核的表面积; C 为加入沉淀剂瞬间生成沉淀物质的浓度; S 为沉淀的溶解度。由式 (1-3) 可以看出, 晶核的长大速率也是随着沉淀物过饱和度增加而增大, 但由于 $\alpha > \beta$, 所以相比之下, V_2 受过饱和度 (ΔC) 的影响比 V_1 小, 即过饱和度的增加更有利于晶核数目的增加。

因此从理论上讲, 通过合理调控沉淀的成核速率和晶体生长速率可制备出不同结构形态的沉淀产物。制备非晶态 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒正是通过控制其成核速率 V_1 和晶体的长大速率 V_2 来实现的。在制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 过程中, 当成核速率大于晶体的长大速率时, 即离子可以以非常快的速率聚集生成沉淀微粒, 但却来不及进行晶格排列, 这时就会得到无定形 (非晶态) 的氢氧化镍沉淀。

1.4.2 非晶态氢氧化镍的制备方法

(1) 微乳液快速冷冻沉淀法

刘长久等^[37]采用微乳液快速冷冻沉淀法, 用 $\text{NiSO}_4/\text{TX-100}/\text{正丁醇}/\text{环己烷}/\text{蒸馏水}$ 按一定比例配制微乳液, 合成了非晶态氢氧化镍。其放电比容量高达 $333.2(\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 这明显高于晶态 β 相氢氧化镍电极材料的理论容量 $[289(\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}]$, 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。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: 首先利用微乳液使反应物之间发生反应, 微乳液体一般由表面活性剂、助剂、有机溶剂和水