

MH/Ni 电池镍正极的研究新进展*

Research Progress of Nickel Hydroxide Positive

Electrode of MH/Ni Battery

刘长久, 尚伟

Liu Changjiu, Shang Wei

(桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004)

(Dept. of Material and Chem. Engi., Guilin Institute of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 综述 MH/Ni 电池正极材料氢氧化镍的结构、性质和制备方法, 并详细介绍影响镍正极性能的因素。

关键词: MH/Ni 电池 氢氧化镍 正极 制备工艺 添加剂

中图分类号: TM912.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)02-0135-06

Abstract Structure, property and some manufacturing techniques of nickel hydroxide are summarized. The factors affecting capacity of nickel hydroxide positive electrode of MH/Ni battery are described in detail.

Key words MH/Ni battery, nickel hydroxide, positive electrode, manufacturing technique, additive

近年来, 由于全球信息业的迅速发展, 移动通信、便携式电脑等对电池的需求量猛增, 市场需求极大地刺激了电池行业的快速发展和技术进步。MH/Ni 电池具有较高的能量密度、良好的耐过充放电能力以及环境相容性好等优点, 正在逐步取代传统的 Cd/Ni 电池。

目前, MH/Ni 电池的正极大多是以氢氧化镍作为正极活性材料, 而电池的容量设计是正极限容, 其负极一般为正极容量的 1.3~1.7 倍^[1]。所以制备出高容量、高活性、高堆积密度的正极活性材料是提高电池性能的措施之一。目前随着新一代碱性蓄电池的迅速发展, 对正极材料提出了更高的要求。氢氧化镍电极的体积比容量至少要达到 550 m Ah/cm^3 , 才能用于镍氢电池。而目前一般 Ni(OH)_2 最高也超不过 500 m Ah/cm^3 ^[2]。因此, 对镍氢氧化物的研究具有十分必要的现实意义。本文综述镍氢氧化物的结构及其相应性质、制备方法以及对其性能的影响因素。

1 氢氧化镍的结构及其性质

目前可用作 Ni 正极的活性物质有 Ni(OH)_2 和 NiOOH 。NiOOH 不稳定, 通常电池中的活性物质多为 Ni(OH)_2 。 Ni(OH)_2 有多种晶型如: $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 和 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 。在强碱性介质中, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 的阳极氧化起始于 $\text{Ni}/\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 固相界面, 而 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的阳极氧化则起始于 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 溶液界面, 由于其氧化机理不同, 使得 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 电化学活性高于 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ^[3]。一般的化学合成方法制得的均为 β 态, 因此, 目前对 β 态的研究较多, 并已投入批量生产。

Ovshinsky^[4] 提出, 无序化材料可以明显提高电极的电化学性能, 而非晶材料具有非常多的表面活性点, 是理想的无序化材料, 因此, 非晶材料是理想的高性能材料。张红兵等^[5] 经测试指出, 非晶纳米氢氧化镍粒子的不规则形状造成镍电极中具有足够大的间隙, 使活性物质可以通过、渗透, 从而使非晶纳米氢氧化镍电极具有良好的电化学性能; 同时不规则的形状使纳米粒子具有更大的比表面积, 缩短了质子、电子扩散的有效途径, 使纳米材料的性能得到充分的发挥。

收稿日期: 2004-10-08

作者简介: 刘长久 (1948-), 男, 教授, 主要研究化学电源新材料。e-mail: Liuchj_1229@163.com

* 广西自然科学基金资助项目 (0007019); 广西教育厅资助项目 (桂教科研 [2004]20)

2 氢氧化镍的制备方法

2.1 化学沉淀法

目前作为电极材料 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的大规模生产主要就是采用化学沉淀法。此方法是将三价金属离子盐与镍盐配成混合溶液,与碱发生反应,使金属离子部分取代 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中的 Ni^{3+} [6]。王超群等 [7] 用这种方法在可控 pH 值、添加剂和氨水的条件下由 NiSO_4 和 NaOH 反应结晶制备了氢氧化镍粉末。L. Demourgues Guerlou 等 [8] 采用碱液快速加入到含有取代三价金属离子的镍盐中的方式制备了 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$,但这种加料方式不可能控制好 pH 值,因而可能会影响其沉淀离子在 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 中分布的均匀性。

2.2 微乳液法

目前有关研究微乳液法制备纳米颗粒的报道很多。此工艺采用较稳定的正己烷 /TX-100 环己烷水溶液体系。赵力等 [9] 利用这种方法制备了纳米级 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,并经测试表明,将此种氢氧化镍掺杂到普通球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中,可以使电极的放电时间延长,放电平台提高,并且使氢氧化镍的利用率提高 10%,大电流放电时,氢氧化镍的利用率可提高 12%。张红兵等 [10] 将上述方法制备的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 进行分散处理后,其容量与放电平台都高于未处理的电极,并且此电极的导电能力与质子传导性能明显改善。

2.3 沉淀转化法

此法是根据难溶化合物溶度积的不同,通过改变沉淀转化剂的浓度、转化温度以及借助表面活性剂来控制颗粒生长和防止颗粒团聚,从而获得分散性较好的超微粒子。将一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中,加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 充分搅拌使其生成 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,然后加入表面活性剂,在一定的温度下,加入化学计算的 NaOH 溶液,使其逐渐转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀。周震等 [11] 利用这种方法制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉,并且实验结果表明, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉有更高的电化学反应活性和快速活化能力,还有庞大的比表面积,有利于活性物质与电解液的接触和质子在晶格间扩散,从而提高了电化学反应的活性。

2.4 均匀络合共沉淀法

这是目前制备球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的一种主要方法。将镍盐、碱和氨水(络合剂)并流加入反应器中制成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。杨书廷等 [12] 利用这种方法以不同的镍盐分别合成球形 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$,并且对用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiSO_4 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行比较发现,用 NiSO_4 制得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的放电比容量、循环寿

命以及平台电位均高于 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 合成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。黄灿兴等 [13] 利用此方法掺杂 La 元素制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,这种方法通过掺杂别的元素,改变了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格的常数,降低了 Ni^{2+} 的局部域能级,引入了大量的正极缺陷,增大了质子扩散的几率,因而提高了材料的电化性能。

这种方法的工艺原理简单,操作方便,易于生产,成本低,具有较大工业价值。制备出的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒度可以控制,球形,堆积密度可达 $1.95\sim 2.05\text{ g/cm}^3$ [14],样品具有手感光滑、流动性好等特点。其缺点是由于大量氨水的加入,使生产环境恶劣,还需做后续废水处理。

2.5 氧化法

氧化法可分为高压氧化法和硝酸氧化法。前者是在高压釜中,镍粉和水在催化剂存在下通入氧气,氧压为 $1013\sim 3546\text{ kPa}$,反应温度 $50\sim 300^\circ\text{C}$,反应过程中应充分搅拌,以使反应中气、固、液相充分接触,反应时间 $6\sim 24\text{ h}$ [15]。这种方法的操作易于控制,获得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 产品纯度高,无副产物, Ni 的转化率高,生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体化程度高;但对设备的要求高,设备投入和能源消耗大,生产成本相对较高。硝酸氧化法是由金属镍粉在硝酸盐水溶液中直接转化为纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的方法 [16]。此方法的反应不需氧气及催化剂,可在常温常压下进行,反应过程易于控制,可连续生产。

2.6 电解法

电解法在外加电流的作用下,金属镍阳极氧化成 Ni^{2+} ,水分子在阴极上还原析氢产生 OH^- ,两者反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀。电解法根据电解液是否含水可分为水溶液法和非水溶液法。水溶液法是利用恒流阴极极化 [17] 和恒电位阳极电沉积法 [18] 将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉积到 Ni 基体上,电化学沉积得到水合 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,吸附水嵌入到 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中。此工艺采用一步电解法工艺,在电解槽中经进一步电解直接制备出电池用高密度球形氢氧化镍。操作比较简单,生成的氢氧化镍形貌好,晶体结构为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [19]。但是,这种方法的操作工艺要求严格,目前正在进一步的研制中。非水溶液法 [20] 是以纯金属镍板作阳极,惰性电极(石墨、铂、银)作阴极,醇作电解液。电解液及整个电解过程不能有水的存在,由于醇不导电,所以必须加入支持电解质。支持电解质可选用铵盐和季铵盐。采用直流电或整流交流电在醇沸点温度下加热电解,电解槽需带有回流冷凝装置。

2.7 离子交换树脂法

这种方法主要是利用镍的硫酸盐、氯化物及硝酸盐与强基阴离子交换树脂进行交换生成氢氧化物溶

胶的方法^[20]。强基阴离子交换树脂可选用: Dia-Ion SA10A, Amberlite IRA-400, Dowex SBR, Duolite A-101D等^[21]。生成的 Ni(OH)₂ 颗粒较细,因而电化学活性高,但堆积密度低,此工艺投入小,交换树脂经再生后可以循环使用,但此种工艺不适宜规模生产。

2.8 其它方法

孙杨等^[22]采用高压水解法,将镍粉置于高压釜中,在催化剂存在下通入 O₂和水反应生成 Ni(OH)₂。这种方法制得的 Ni(OH)₂ 产物纯度高,无副产物, Ni 的转化率高,更重要的是这种方法生成的 Ni(OH)₂ 晶体化程度高。但该方法对设备要求高,设备投入大,能源消耗比较大,生产成本相对较高。魏莹等^[23]将 TX-100(OP)和无水乙醇按 1:6(体积比)配成溶液,加入一定浓度的氨水-乙醇溶液,控温 25°C 左右,以一定速度滴加 Ni(NO₃)₂-乙醇溶液,pH 值控制为 6.5~7.0,离心分离,丙酮洗涤,于 100°C 下干燥,再于 KOH (9mol/L)中陈化转形 2h,再于马弗炉中烧 12h,可得绿色粉末 Ni(OH)₂。这种无水乙醇法制备的 Ni(OH)₂ 颗粒平均粒径 16.9nm,样品为分散均匀的球形颗粒,粒子间是以链状相连。刘长久等^[24]利用固相反应法制得纳米级的 Ni(OH)₂,其形貌为球形颗粒,分散较为均匀。此法操作方便,设备简单,而且克服了液态法制备样品过程中难以控制和防止颗粒生成和团聚等问题,具有很好的开发应用前景。

3 影响镍电极性能的因素

3.1 集流体

目前广泛使用的 MH/Ni 电池正极是泡沫镍氢氧化镍正极。泡沫镍正极的集流体泡沫镍是三维的孔状结构,有高达 95% 的空隙率,比容量可达 570mAh/cm³。用作 MH/Ni 电池正极的泡沫镍基体要有足够高的空隙率,一般为 95%~97%,太高了机械性能不好,太低了活性物质的填充量低;其孔径的分布一般为 50~500nm,孔的线性密度一般是 25mm 之间有 40~100孔^[25],空隙偏大,活性物质填得多,也比较容易,同时高的孔径和轻的泡沫镍是提高贮能,实现大电流放电的途径,但是如果空隙过大会造成活性物质在充放电过程中脱落,降低活性物质的利用率;同时要有良好的导电性,足够的强度,好的延伸率和柔软性;泡沫镍基体要有大的比表面积以有利于基体与活性物质颗粒的接触和电极反应的进行。总之,泡沫镍基体的性能直接影响电池的性能。为了减少活性物质与集流体的接触电阻,适应大电流放电,并提高活性物质的利用率,泡沫镍的表面改性已成为近几年研究的重

点

3.2 电解液

电解液在电池内部正负极之间担负传递电荷的作用。泡沫镍正极的电极反应是在镍电极-电解液界面上进行的,为此,电解液的组成、浓度和用量对电池的性能有重大的影响。常用的电解液为 Li-K 电解液,其中 KOH 粘度低,导电性高;Li⁺ 能够掺入到活性物质的晶格中,增加质子迁移能力,同时 Li 的掺入还可以抑制 K⁺ 等离子的掺入,使得活性物质里的游离水能够稳定地存在于晶格间,提高镍电极活性物质的利用率,同时也能够消除铁的毒化作用。李群杰等^[26]认为,采用 Li-Na-K 三元电解液体系代替传统的 Li-K 电解液,不仅可以提高 MH/Ni 电池的高温条件下的充电效率,还可以巩固强化 CoOOH 导电网络。曹晓燕等^[27]则认为, Li-K 电解液中添加适量的 Li₂CO₃ 和 Na₃PO₄ 等添加剂,可以保持阴离子极化电沉积所得的 Ni(OH)₂ 电极活化后有部分 α(II) // (III) 相存在,提高了化学容量,还可以增强 Ni(OH)₂ 电极反应的可逆性,并提高反应中质子的扩散系数。

3.3 隔膜

MH/Ni 电池隔膜是构成 MH/Ni 电池的基本材料,其性能直接影响电池的放电电流、放电电压、电池容量、比能量等性能,例如,耐高低温、冲击振动、离心加速等都受电池隔膜影响。目前在 MH/Ni 中使用的隔膜主要是聚酰胺和聚烯烃。聚酰胺结构中有酰胺基团,易与水形成氢键,所以亲水性好,吸碱量大,但化学稳定性差,易降解,造成电池自放电严重,减少电池寿命。聚烯烃是非制造织物,在 KOH 中耐热,机械性能和化学稳定性较高,已迅速成为 MH/Ni 电池的标准隔膜。汪继强等^[28]研究发现,用进口的聚丙烯隔膜制备的电池寿命明显优于聚酰胺隔膜。

3.4 活性物质

镍系列电池正极的活性物质大多是 Ni(OH)₂,按其形成的内部结构可划分为三大类:晶态 Ni(OH)₂、复合态 Ni(OH)₂ 和非晶态 Ni(OH)₂。由于 β-Ni(OH)₂ 易制得,且稳定性能好,所以目前高密度、高活性的球形 β-Ni(OH)₂ 被广泛应用于商品化的电池中。但是,β-Ni(OH)₂ 的理论容量较低,远远不能满足贮氢合金负极的发展。为此,化学电源工作者开展了对其它新型高能材料的研究。α-Ni(OH)₂ 因为具有更高的比容量而受到人们的关注,但是它的晶型稳定性差。近年来人们通过掺杂工艺来提高 α-Ni(OH)₂ 的稳定性,并研制出稳定性好的铝代氢氧化镍。铝代氢氧化镍的电子转移数为 1.4~1.5,结构与纯 α-Ni(OH)₂

相似,层间间距大,有利于质子的迁移,大电流放电性能好,而且比容量高。赵力等^[29,30]进行了纳米氢氧化镍的研制,粒度 30~60nm,晶型为 β -Ni(OH)₂型。纳米氢氧化镍与普通球形氢氧化镍掺杂能使活性物质利用率提高 10% 以上。他们同样研究了干燥温度对 β -Ni(OH)₂材料的电化学性能的影响,发现干燥温度为 120℃时制得材料 C 轴最大,所以其质子的扩散系数也是最大的。同时该干燥温度下,材料的密度也较大,因此控制好干燥温度,可制得密度大,活性高的纳米 β -Ni(OH)₂。钟胜奎等^[31]研究纳米 β -Ni(OH)₂复合 LiOH 和 Co(OH)₂的电化学性能,发现其比容量高达 280mAh/g,且放电电位平稳,活性高。

3.5 添加剂

Ni(OH)₂是一种导电性不良的 P 型半导体,放电过程是固相质子扩散控制。在一定的放电深度时,由于导电不好的 Ni(OH)₂增多,镍电极放电变成固相质子扩散和电荷传递混合控制,造成活性物质利用率很低^[1]。为了改善氢氧化镍性能,需要进行掺杂工艺处理,即添加 Co, Zn, Mn, Al 及稀土元素等化合物类添加剂。添加剂对镍电极的作用大体上有 4 个方面^[32]:(1)提高镍电极活性物质的利用率;(2)提高镍电极的放电电位;(3)提高镍电极的使用寿命;(4)改善镍电极在宽温度范围内的使用性能和大电流放电能力。镍电极添加剂的研究一直是一个活跃的研究方向,关于这方面的研究很多。镍电极添加剂的研究之所以引人注目,是因为这一研究不仅可以取得提高镍电极性能的实际效益,而且对添加剂作用机理的研究有助于揭示镍电极过程的历程,深入了解镍电极的组成、结构与性能的内在关系。

3.5.1 含 M²⁺ (M = Co, Zn, Ca) 的添加剂

综合文献 [33~36] 发现:在活性物质中添加 Co 有以下的作用:增加电极的导电性,提高活性物质的利用率,减少残余容量;在充电过程中提高析氧过电位,减少充电后期氧析出量,提高电极的充电接受能力,降低氢氧化镍还原电位,提高电极反应的可逆性。目前对 Co 的掺杂方式很多,可以在 Ni(OH)₂ 表面覆盖 Co 或者 Co(OH)₂,也可以用共沉淀法将 Co 或其化合物沉积在 Ni(OH)₂ 的某一晶面上(如 101 晶面)^[37]。原鲜霞等^[38]通过对 Co 添加剂的添加方式对镍电极析氧特性的影响的研究,发现 Co²⁺ 以表面掺杂 1.5% + 固溶体掺杂 1.5% 混合方式添加是降低镍电极的氧化电位、提高析氧电位以及改善电极充放电性能最好的添加方式。

任小华等^[34]提出,共沉淀法掺 Zn(大于 1.5%),

不仅提高析氧电位、细化微晶晶粒,防止过充时 γ -Ni(OH)₂的产生,而且还可以提高镍电极的电压平台,延长平台持续时间。Dhar S K 等^[39]研究发现,加入 Ca(OH)₂和 CaF₂可以提高 MH/Ni 电池的高温性能,但由于两者是非导电性材料,会降低电池功率和循环寿命。通常 Zn-Co 联用对提高 Ni(OH)₂ 电性能可起到更理想的效果^[40]。研究发现^[34], Ni-Co-Zn 共沉积制成 Ni_{1-x-y}Co_xZn_y(OH)₂ 固溶体后,会使晶格出现较为理想的无序化,降低结晶度。

3.5.2 Mn 添加剂

Mn 对氢氧化镍电极呈现出优良的电化学性能^[41]。Mn 能增加电极的放电容量,且在长期循环中放电容量稳定,同时还可以降低 Ni(OH)₂ 的氧化电位,提高电极的可充性。由于 Mn³⁺和 Mn⁴⁺高价阳离子的存在,造成了显正电性的缺陷,从而需要在层间插入其他异态高价的阴离子,来弥补这些多余的正电荷。阴离子的体积较大,致使 Ni(OH)₂ 的层间距 C 轴变大,其结构自然也就发生了变化,晶面(001 晶面)的周期性出现了无序化,增大了质子的扩散几率,提高了电极的电化学性能。

3.5.3 Al 添加剂

赵培正等^[42]研究发现,Al 添加剂除了具有能使 Ni(OH)₂ 稳定在 α 相的作用以外,还能够明显地改善 β -Ni(OH)₂ 电极的电化学性能。刘长久等^[43]对纳米 β -Ni(OH)₂ 掺杂 Al(OH)₃和 Co(OH)₂ 电化学性能的研究结果表明,样品的氧化还原可逆性好,电极结构稳定,充电效率高,开路电位高达 0.768V (vs. Hg/HgO) 电极容量显著增大。张宝宏等^[44]对稳定化 α -Ni(OH)₂ 电化学性能的研究结果表明,Al 含量为 20% 时,比容量最大,Al 含量大于 20% 时,比容量下降,原因是:(1)多余的 Al 不参加电化学反应,对电极容量无贡献;(2)Al 含量增大导致活性物质的量相对减少。

3.5.4 稀土添加剂

黄灿兴等^[13]对掺杂 La 对 Ni(OH)₂ 晶格的影响的研究结果表明,电极的比容量和可逆性均得到提高。另外,掺杂异价离子能降低 Ni²⁺ 的外层电子轨道能级,使 Ni(OH)₂ 晶格畸变,显著地改善了电极材料的导电性和质子的迁移能力。

同时,文献 [45] 报道其它的一些添加剂如: Mg, Fe, Cu 等,对电极的电化学性能也构成了一定的影响,至于其具体的作用及作用机理,有待进一步的研究。

3.6 电极制备工艺

镍电极制备工艺中除了添加剂对电极的性能产

生重要的影响外,反应温度、pH值、粘接剂、导电剂等工艺条件也对氢氧化镍电极性能有一定的影响

3.6.1 反应温度

在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 合成时,随着反应温度的提高, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末活性提高,但堆积密度却会降低,这是因为溶液的过饱和是结晶过程的驱动力。反应温度升高,溶液的过饱和度降低,同时结晶以及晶体长大均是放热过程,因此抑制结晶的形成和晶体的长大,造成堆积密度低。但是,由于晶体表面附近离子运动加快,小晶粒的生长速度增大,使晶面发育不充分,晶格排列不规整,晶体的完整性变差,晶格缺陷多,这样得到的晶体比表面积大,放电比容量高。支红军^[46]经实验认为,反应的最佳温度应控制在 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 中的某一固定值,一般所定值浮动在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 范围内。

3.6.2 pH值

反应体系的 pH 值是影响氢氧化镍的生成、长大过程及性能的主要因素。pH 值较低时制备的氢氧化镍颗粒粒径大,振实密度高,比表面积小,放电比容量小;pH 值较高时,体系过饱和度高,将导致大尺寸细小、结晶度差的,甚至是胶态的微粒生成,同时因 OH^- 离子过剩使颗粒间静电斥力增大,使氢氧化镍颗粒长大速度减慢,所制备的球形氢氧化镍颗粒较细,比表面积大,放电比容量大。申勇峰^[47]的实验表明,当无络合剂作用时,通常控制 pH 值为 $7\sim 8$ 比较好,反之则控制 pH 值在 $9\sim 12.5$ 比较适宜。

3.6.3 粘结剂

目前常用的粘结剂有 PVA, CMC, PTFE, MC, FEP 等化合物。粘结剂的选用和使用量对泡沫镍有重要的影响。用量过大,会在基体内形成憎水性基团阻碍电解质溶液在基体空隙内的扩散与渗透而降低活性物质的利用率;用量过少,则活性物质易脱落、粉化。一般认为 PTFE 是一种效果较好的粘结剂,它会在电极基体中形成一种网状结构,而在这种网状结构中活性物质彼此接触,弹性纤维提供了抵抗电极膨胀的微结构。可是,通常使用更多的是 60% 的 PTFE 乳液和 1.5%~2% 的 CMC 的混合物,因为此时其性能最好。

3.6.4 导电剂

泡沫镍正极用的导电剂主要有镍粉、石墨和乙炔黑。导电剂对电极的放电容量影响较大。一般认为用乙炔黑为主的导电剂最为理想,主要原因是乙炔黑的导电性和抗腐蚀性均优于其它的导电材料。原鲜霞等^[48]则认为:在镍、镍、石墨的混合物,石墨以及石墨和乙炔黑混合物 4 种导电剂中,镍使得氢氧化镍电极

具有最好的电化学性能。Ni 粉的最大优点是填涂容易,还能够显著提高氧复合速率,抑制氢气的产生,从而降低电池的内压^[49]。

4 结束语

实现 MH/Ni 绿色电池代替镉镍电池,并不只是用储氢合金电极取代镉电极,电池性能的整体提高关键依赖的是 Ni 电极性能的改善。制备什么形态的氢氧化镍,采用何种制备方法以及使用什么样的添加剂,添加方式和添加量又是多少,是提高镍正极性能的关键所在。非晶纳米氢氧化镍电极材料是一种高效的电极材料,虽然其产生机理还有待进一步的研究,但它却是非常有希望的镍电极活性物质备选材料。

参考文献:

- [1] 王殿龙,刘颖,戴长松,等.影响 MH/Ni 电池正极放电容量的因素 [J]. 电池, 2004, 34(1): 64-66.
- [2] 刘寿长,王文祥,张元珍.高活性高密度氢氧化镍的研究 [J]. 化学通报, 1994, (11): 28-30.
- [3] 陈俊强,李国栋.高活性氢氧化亚镍制备—烘干温度对其活性的影响 [J]. 电池, 1991, 21(4): 13.
- [4] Ovshinsky S R, Fetenko M A, Fierro C. Enhanced Nickel hydroxide positive electrode material for alkaline rechargeable electrochemical cells [P]. U.S. 5523182, 1996-06.
- [5] 张红兵,浦坦,李道火.非晶态氢氧化镍电极材料的研究 [J]. 电池工业, 2004, 9(1): 30-32.
- [6] 瞿海军,王先友,杨红平.掺杂 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能的研究 [J]. 电源技术, 2002, 26(4): 282.
- [7] 王超群,任小华,蒋文全,等.制备条件对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微晶结构参数的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 504-509.
- [8] Guerlou Demourgues L, Delmas C. Structure and properties of precipitated nickel-iron hydroxides [J]. J Power Source, 1993, 45: 281.
- [9] 赵力,周德瑞,张翠芬.碱性电池纳米氢氧化镍的研制 [J]. 电池, 2000, 30(6): 244.
- [10] 张红兵,浦坦,李道火.纳米复合氢氧化镍电极的研究 [J]. 电源技术, 2001, 25(6): 146.
- [11] 周震,阎杰,张允什,等. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉的制备及其电化学性能 [J]. 应用化学, 1998, 15(2): 40.
- [12] 杨书廷,尹艳红,陈红军,等.不同镍盐合成的球形 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的充放电特性与结构变化规律 [J]. 电化学, 2001, 7(3): 310.
- [13] 黄灿兴,尹艳红.掺杂稀土元素对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格的影响 [J]. 河南师范大学学报, 2001, 29(3): 41.
- [14] 郭建忠,李志萍,周建钟,等.高活性高密度 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超

- 微粉的制备工艺 [J]. 金属功能材料, 2003, 10(2): 35-38
- [15] Inco Limited. Nickel hydroxide [P]. US P-5281494, 1990-05-04.
- [16] Inco Limited. Process for producing nickel hydroxide [P]. EP0575093A1, 1993-12-22.
- [17] Michael J. Natan, Daniel Belanger. pH-Sensitive Ni(OH)₂-based microelectro-chemical transistors [J]. J Phy Chem, 1987, 91(7): 183410.
- [18] Masaya Chigane, Masami Ishikawa. Enhanced electrochromic property of nickel hydroxide thin films prepared by anodic deposition [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(12): 3439.
- [19] 杨长春, 李祥杰, 陈鹏磊, 等. 电解法制备球形氢氧化镍工艺研究 [J]. 电源技术, 2000, 24(5): 289-292.
- [20] H C 施塔克公司. 制备金属氢氧化物的方法 [P]. CN 1107440A, 1995-08-30.
- [21] Sakai Chemical Industry Co, Ltd. Process for producing metal hydroxide sol [P]. EP0428389A2, 1991-05-22.
- [22] 孙杨, 田彦文, 翟秀静, 等. 正极材料 Ni(OH)₂ 制备工艺的发展动态 [J]. 电源技术, 1997, 21(4): 178-182.
- [23] 魏莹, 夏颀. 纳米级电极材料的制备及其电化学性质研究 (IV) [J]. 电源技术, 1998, 22(4): 139-141.
- [24] 刘长久, 叶乃清, 韦鸿会. 固相反应法制备氢氧化镍和氧化镍超微粉 [J]. 桂林工学院学报, 2001, 21(2): 154-156.
- [25] 周震, 阎杰, 叶世海, 等. 泡沫型氢氧化镍正极的研究进展 [J]. 高技术通讯, 1997, 8: 58-62.
- [26] 李群杰. MH/Ni 电池贮存容量下降及改善措施 [J]. 电池, 2002, 32(1): 52-55.
- [27] 曹晓燕, 魏进平, 袁华堂, 等. 电解液对氢氧化镍电极的影响 [J]. 电池, 2000, 30(6): 241-243.
- [28] 汪继强, 谭珍生, 于英浩. MH/Ni 电池性能的改进 [J]. 金属功能材料, 1999, 6(S1): 56-60.
- [29] 赵力, 周德瑞, 张翠芬. 纳米氢氧化镍的研制及其电化学性能 [J]. 化学通报, 2001, 8: 513-515.
- [30] 赵力, 张翠芬, 周德瑞. 干燥温度对纳米 β-Ni(OH)₂ 团聚程度和循环伏安性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1125-1129.
- [31] 钟胜奎, 刘长久, 柴小琴. 纳米 β-Ni(OH)₂ 复合 LiOH 和 Co(OH)₂ 的电化学性能 [J]. 电池, 2004, 34(1): 41-43.
- [32] 袁安保, 张鉴清, 曹楚南. 镍电极研究进展 [J]. 电源技术, 2001, 25(1): 53-59.
- [33] 李新海, 刘建华, 郭丙昆, 等. 掺杂球形氢氧化镍电化学行为研究 [J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(6): 556-558.
- [34] 任小华, 蒋文全, 李莉, 等. 部分杂质对球形氢氧化镍结构及电性能的影响 [J]. 电源技术, 1998, 22(1): 43-46.
- [35] 邹建梅, 单昕, 邹全忠. 泡沫镍正极添加剂的研究 [J]. 电源技术, 1998, 22(4): 144-147.
- [36] Zimmerman A H, Effa P K. Discharge Kinetics of the nickel hydroxide [J]. J Electrochem Soc, 1994, 131(4): 709-712.
- [37] 雷永泉. 新能源材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [38] 原鲜霞, 王萌东. 钴的添加方式对镍电极的析氧特性的影响 [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1999, 23(2): 112-114.
- [39] Dhar S K, Fetcenko M A, Ovshinsky S R. Advanced materials for next generation high energy and power nickel-metal hydride portable batteries [C]. The Sixteenth Annual Proceedings of Battery Conference on Applications and Advances, 2001. 325-366.
- [40] 王志兴, 李新海, 郭炳焜, 等. 添加元素对 Ni(OH)₂ 电极性能的影响 [J]. 电池, 1999, 29(3): 116-117.
- [41] Demourgues L G, Delmasc. Electrochemical behavior of the manganese-substituted nickel hydroxide [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(2): 561-566.
- [42] 赵培正, 张秀英, 赵林治, 等. 掺杂 Al 的 α-Ni(OH)₂ 的电化学性能 [J]. 应用化学, 2000, 17(1): 35-38.
- [43] 刘长久, 柴小琴, 钟胜奎. 纳米 β-Ni(OH)₂ 掺杂 Al(OH)₃ 和 Co(OH)₂ 的电化学性能 [J]. 电源技术, 2003, 27(6): 515-517.
- [44] 张宝宏, 孙巍, 丛文博, 等. 稳定化 α-Ni(OH)₂ 电化学性能研究 [J]. 哈尔滨工程大学学报, 2001, 22(2): 67-70.
- [45] 刘汉三. MH-Ni 电池正极材料氢氧化镍掺杂改性及其电化学性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2001, 6.
- [46] 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.
- [47] 申勇峰. 影响球形 Ni(OH)₂ 质量的因素分析与控制 [J]. 湿法冶金, 2002, 21(2): 76.
- [48] 原鲜霞, 王萌东, 詹锋. 氢氧化镍电极导电剂的研究 [J]. 功能材料, 2001, 32(5): 496-498.
- [49] Yang Q M, Eitel V A, Babjak J, et al. Effect of Inco Ni powder type 210 and 210 H on internal pressure of Ni/metal hydride cells [C]. The Fourteenth Annual Proceedings of Battery Conference on Applications and Advances, 1999. 341-348.

(责任编辑: 邓大玉)