

文章编号: 1004-0609(2005)11-1775-05

## 覆钴型氢氧化镍的制备<sup>①</sup>

傅钟臻, 蒋文全, 于丽敏

(北京有色金属研究总院 分析测试中心, 北京 100088)

**摘要:** 通过“管道式合成”工艺制备了球形氢氧化镍, 然后以化学沉积法在氢氧化镍表面包覆氢氧化钴, 制备了表面覆钴含量不同(0.75%~6.00%, 质量分数, 下同)的覆钴型氢氧化镍。利用 X 射线衍射、扫描电镜和恒流充放电技术测试了其相结构、表面微观形貌和质量比容量、循环寿命等, 研究了覆钴型氢氧化镍表面不同含量的钴对组织结构及电化学性能的影响。X 射线衍射和扫描电镜分析表明: 表面包覆不同含量钴的氢氧化镍结构仍为  $\beta$  相, 但其表面形貌各有不同。电化学测试结果表明: 表面覆钴含量 1.5%~2.0% 左右的氢氧化镍具有优良的电化学循环稳定性及大电流(2C)充放电性能优异, 300 次循环后比容量仍能保持约 80%, 可作为镍氢动力电池的正极材料。

**关键词:** 球形氢氧化镍; 表面包覆;  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; 相结构; 电化学性能

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

## Preparation of nickel hydroxide coated by cobalt hydroxide

FU Zhong-zhen, JIANG Wen-quan, YU Li-min

(Analysis and Testing Center, General Research Institute for Nonferrous Metals,  
Beijing 100088, China)

**Abstract:** Nickel hydroxides were prepared through “conduit synthesizing technology”, and then were coated with different amounts of cobalt hydroxide ranging from 0.75% to 6.00% (mass fraction, the same below) by chemical precipitation method. The properties of these materials were tested by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and constant-current charge/discharge test. Studies were focused on the effects of different amounts of cobalt coating on structure and electrochemical characteristics of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . The results show that nickel hydroxide coated by several amounts of cobalt is still  $\beta$  phase, but some differences exist in their surface morphologies. And the results of electrochemical test exhibit that the electrochemical cycle stability and the large current charging/discharging performance (2C) of nickel hydroxide coated by cobalt between 1.5% and 2.0% are all excellent. After 300 times cycling the specific capacity of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  still keeps almost 80% compared with the original one, so it is possible that this material be applied to positive electrode of NiMH power batteries.

**Key words:** spherical nickel hydroxide; coating;  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; phase structure; electrochemical properties

目前 MH/Ni、Cd/Ni、Zn/Ni 和 Fe/Ni 等碱性蓄电池普遍采用球形  $\beta$  氢氧化镍作为正极活性材料, 通常通过掺杂 Co、Zn、Cd 等元素, 以改善其结构和电化学性能。经过多年的研究, 在材料的循环寿命、比容量、放电电压平台等电化学性能方面已经有较大进步。但是材料在大电流充放电方面性能

仍然较差, 目前一般的处理方法是在氢氧化镍颗粒表面包覆钴或者钴的化合物, 从而在充放电时活性物质表面形成导电网络, 便于质子和电子的传输, 从而提高电极的导电性<sup>[1-16]</sup>。其中采用化学镀方法在氢氧化镍颗粒表面包覆 Co, 工艺较为复杂, 而且成本较高; 而在氢氧化镍表面通过化学共沉积的方

① 收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 傅钟臻(1972-), 男, 高级工程师

通讯作者: 蒋文全, 教授; 电话: 010-62013148; E-mail: jiangwenquan@grinm.com

法包覆  $\text{Co}(\text{OH})_2$  则相对较为简单。本文作者采用第二种方法,在球形氢氧化镍的表面沉积不同含量的氢氧化钴,考察不同钴含量(0.75%~6.00%)的包覆层对氢氧化镍结构及放电容量的影响,从而确定合适的氢氧化镍表面覆钴量,以提高活性物质利用率和大电流(2C)充放电性能。

## 1 实验

### 1.1 实验方法

通过常规化学共沉淀方法制备球形氢氧化镍,然后将其放置在反应釜中,连续加入其它反应溶液如硫酸钴、氢氧化钠、氨水。控制硫酸钴的浓度和反应时间,在氢氧化镍表面沉积不同含量的氢氧化钴(0.75%、1.50%、3.00%和6.00%),其中氨水起配合剂的作用。反应体系的 pH 值控制在 11.6~12.0 左右。

### 1.2 极片的制作

将 0.2 g 氢氧化镍和 0.8 g 镍粉混合研磨均匀后,在  $d13\text{ mm}$  的专用模具中以 7 MPa 压力压成正极片,极片采用尺寸  $50\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 、孔隙率大于 95% 的泡沫镍包裹。在 7 mol/L 的 KOH 溶液中活化 10 h 待测。

### 1.3 充放电实验

电性能测试采用三电极体系,以  $\text{Hg}/\text{HgO}$  作为参比电极,以恒电流充放电的模式进行电化学性能测试(仪器:武汉金诺电子有限公司 LAND CT2001A 电池测试系统)。分别考察材料的 0.4C 和 2C 放电的容量。0.4C 放电机理为:0.8C 充电 1.6 h,静置 5 min,0.4C 放电至 0.2 V,静置 5 min,循环 300 次。2C 放电机理为:先按 0.4C 放电机理活化 10 周,再以 2C 充电 0.7 h,静置 5 min,2C 放电至 0.2 V,静置 5 min,循环 300 次。测试其 2C 充放电情况。

### 1.4 结构表征

采用日本日立(Hitachi)公司的扫描电镜(S650)观察表面包覆不同含量钴的氢氧化镍与未包覆钴的氢氧化镍的表面形貌;采用荷兰 PANalytical 公司的 X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD)进行 X 射线衍射测试,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,石墨单色器,40 kV 管压,40 mA 管流。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包覆前后 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 X 射线衍射测试

将表面包覆  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的氢氧化镍与未进行包覆的氢氧化镍进行 X 射线衍射测试,结果如图 1 所示。

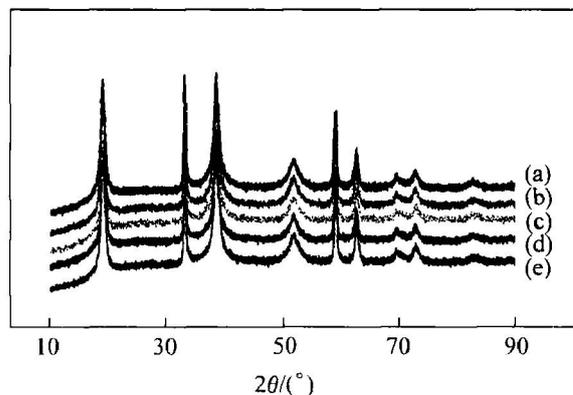


图 1 表面包覆不同含量钴后氢氧化镍的 X 射线衍射谱

#### Fig. 1 XRD patterns of nickel hydroxides

by coating different contents of Co

(a) —Pure  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; (b) —Co 6.00%;

(c) —Co 3.00%; (d) —Co 1.50%; (e) —Co 0.75%

由图 1 可知,反应 pH 在 11.6~12.0 之间,表面包覆 0.75%~6.00% 的 Co 的氢氧化镍与未包覆的氢氧化镍的 X 射线衍射谱基本没有区别,结构没有发生变化,仍为  $\beta$  相结构。

### 2.2 SEM 测试

表面未包覆的氢氧化镍和表面覆钴量 0.75%~6.00% 的氢氧化镍 SEM 像如图 2 所示。

由图 2 可以看出:未包覆钴的氢氧化镍表面形貌比较规整;而表面覆钴量 6.00% 时氢氧化镍的表面形貌较为杂乱,显示包覆层不均匀,很可能是由于钴含量太高,造成氢氧化钴晶体生长杂乱,包覆氢氧化镍颗粒不够紧密;表面覆钴量为 3.00% 的氢氧化镍表面形貌较为平滑、规则,显示包覆层较均匀;表面覆钴量为 1.50% 的氢氧化镍表面则由薄片状氢氧化钴晶体杂乱生长组成,薄片间有许多微孔;而表面覆钴量为 0.75% 的氢氧化镍的表面形貌与表面覆钴量为 3.00% 的氢氧化镍相似,生长较为整齐。

### 2.3 循环寿命测试

#### 2.3.1 0.4C 放电循环寿命测试

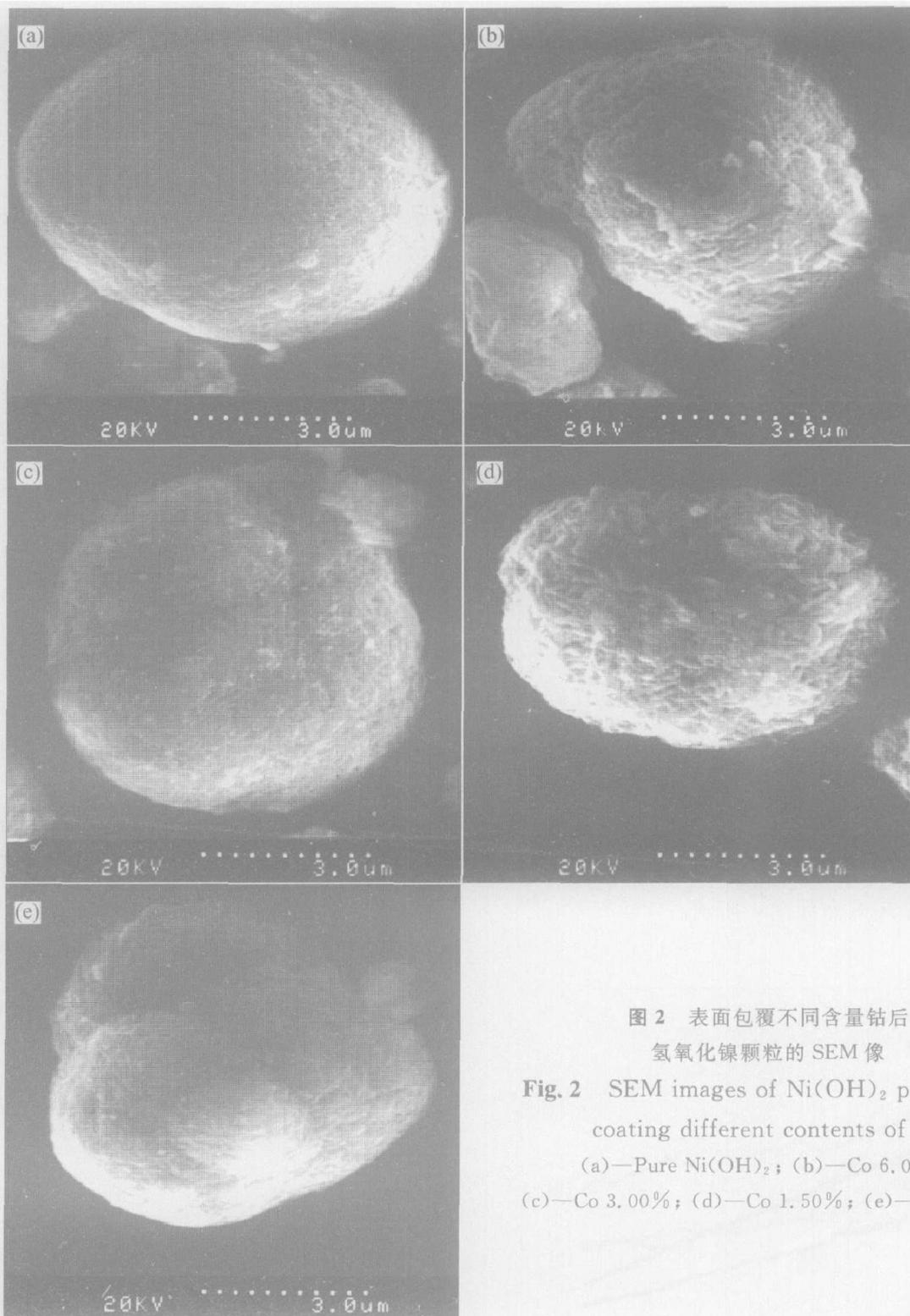


图 2 表面包覆不同含量钴后  
氢氧化镍颗粒的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of Ni(OH)<sub>2</sub> particle by  
coating different contents of Co  
(a)—Pure Ni(OH)<sub>2</sub>; (b)—Co 6.00%;  
(c)—Co 3.00%; (d)—Co 1.50%; (e)—Co 0.75%

表面包覆不同含量钴后氢氧化镍以 0.4C 放电循环 300 次的循环寿命曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出: 表面覆钴量为 1.50% 和 0.75% 时氢氧化镍的 0.4C 最大放电比容量基本相似, 均大于 300 mA · h/g; 而表面覆钴量 6.00% 和 3.00% 时与表面无覆钴的氢氧化镍的 0.4C 最大放电比容量基本相当, 均为 290 mA · h/g 左右。比较循环寿命曲线可知, Ni(OH)<sub>2</sub> 的最大放电比容量的大小次序为: 表面覆钴量 1.50% > 表面覆钴量

0.75% > 表面覆钴量 3.00% > 表面无覆钴 > 表面覆钴量 6.00%。表面覆钴量为 0.75%、1.50% 和 3.00% 的氢氧化镍均比表面无包覆的氢氧化镍循环寿命有不同程度的提高, 说明包覆钴含量在一定的范围内可以提高质子和电子的传输, 从而使导电性提高, 活性物质的利用率和容量增加, 同时充放电循环的稳定性也有所改进; 而表面覆钴量为 6.00% 的氢氧化镍的循环寿命和充放电循环的稳定性均最差, 可能是由于表面钴含量太高, 造成实际活性物

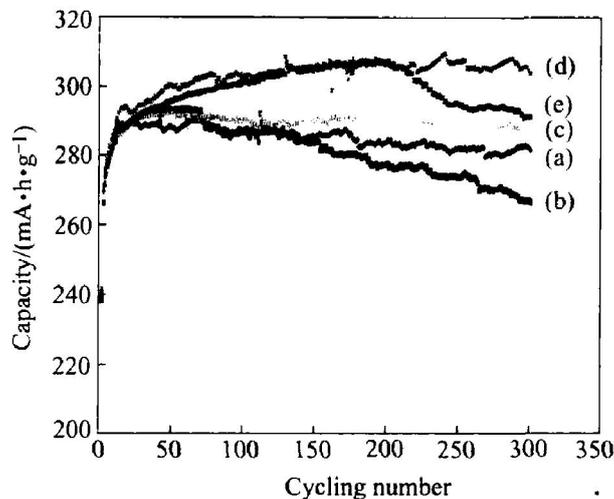


图 3 表面包覆不同含量钴后氢氧化镍的 0.4C 放电循环寿命曲线

**Fig. 3** Cycle life curves of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  coated with different contents of Co according to 0.4C discharging model  
(a) —Pure  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; (b) —Co 6.00%,  
(c) —Co 3.00%; (d) —Co 1.50%; (e) —Co 0.75%

质质量偏低, 反而降低了正极材料的比容量, 损害了电极的性能。

### 2.3.2 2C 放电循环寿命测试

表面包覆不同含量钴后氢氧化镍以 2C 放电循环 300 次的循环寿命如图 4 所示。

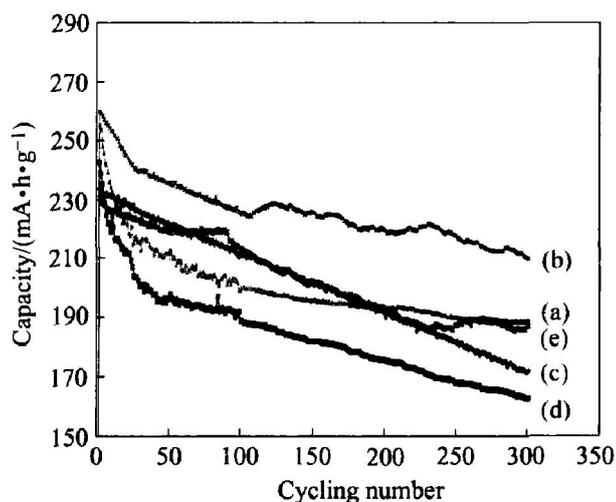


图 4 表面包覆不同含量钴后氢氧化镍的 2C 放电循环寿命曲线

**Fig. 4** Cycle life curves of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  coated with different contents of Co according to 2C charging model  
(a) —Pure  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; (b) —Co 6.00%;  
(c) Co 3.00%; (d) —Co 1.50%; (e) —Co 0.75%

从图 4 可以看出:  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的循环寿命性能大小顺序为: 表面覆钴量 1.50% > 表面覆钴量 3.00% > 表面覆钴量 1.75% > 表面无覆钴 > 表面覆钴量 6.00%。表面覆钴量为 1.50% 的氢氧化镍电性能最好, 最大放电比容量达到了  $260 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ , 而且循环稳定性相当好, 循环 300 周后容量还保持有约 80%, 说明钴包覆层与氢氧化镍基体之间结合紧密, 形成了均匀的导电网络, 活性物质利用率大为提高, 大电流放电性能有较大的改善。表面覆钴量为 3.00% 的氢氧化镍的 2C 最大放电比容量超过  $250 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ , 但其容量在前 200 次充放电循环衰减较快, 大部分时候比无包覆的氢氧化镍还低, 但后 100 周容量衰减较慢, 已比无包覆的氢氧化镍为高, 说明其表面钴含量偏高, 大电流充放电时前期表面钴有所脱落, 但并不严重, 颗粒表面仍有部分导电网络, 在充放电循环的后期发挥了有益作用。而表面覆钴量为 0.75% 的氢氧化镍与表面无覆钴的氢氧化镍的 2C 最大放电比容量基本相当, 为  $230 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$  左右; 从整个循环寿命测试过程来看, 其性能仅稍有提高, 说明表面覆钴量偏低时钴在氢氧化镍颗粒表面的包覆不够, 材料的大电流放电性能没有较大的提高。而表面覆钴量为 6.00% 的氢氧化镍的循环寿命性能最差, 充放电循环的稳定性也最差。可能是由于表面钴含量太高, 在氢氧化镍颗粒表面包覆不紧密, 大电流充放电时钴脱落, 损害了电极的性能, 造成其容量比无包覆的氢氧化镍的容量还大为降低。

因此, 从循环寿命测试结果分析, 并结合成本方面的考虑, 表面覆钴量为 1.50% ~ 2.00% 左右时氢氧化镍的大电流充放电性能较佳, 适合作为动力电池用正极材料。

## 3 结论

以化学沉积法在氢氧化镍表面包覆不同含量的氢氧化钴, 在 pH 为 11.6~ 12.0 的反应体系下, 覆钴量在 0.75% ~ 6.00% 之间时氢氧化镍的结构仍为  $\beta$  相, 但表面钴含量不同时氢氧化镍之间表面形貌也有所不同, 其中覆钴量为 1.50% 的氢氧化镍表面由薄片状氢氧化钴晶体杂乱生长组成, 薄片间有许多微孔; 而覆钴量为 0.75% 和 3.00% 的氢氧化镍表面形貌较为平滑; 但覆钴量 6.00% 时表面包覆不均匀, 因此包覆钴量太高对表面形态反而造成不利的影响。综合考虑不同覆钴量的氢氧化镍充放电性能, 覆钴量在 1.50% ~ 2.00% 左右的氢氧化镍活

性物质利用率和放电深度大为提高, 稳定性亦有较大改善, 大电流充放电时容量的保持率令人满意, 适宜作为动力电池用正极材料。

## REFERENCES

- [1] Onishi M, Oshitani M. Nickel Electrode for Alkaline Storage Battery[P]. JP 3077271, 1991.
- [2] Oshitani M, Yufu H. Nickel Electrode for Alkaline Battery[P]. JP 1272050, 1989.
- [3] 唐致远, 刘建华, 赵秉英, 等. 球形 Ni(OH)<sub>2</sub> 化学镀 Co、Zn 和 Co-Zn 合金工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(4): 1-4.  
TANG Zhiyuan, LIU Jiang-hua, ZHAO Bing-ying, et al. Study on electroless Co, Zn and Co-Zn alloy plating on spherical Ni(OH)<sub>2</sub>[J]. Plating and Finishing, 2000, 22(4): 1-4.
- [4] 李 钊, 张登君, 李报厚, 等. 球形氢氧化镍表面镀覆钴的结构与电极 1C 倍率放电容量[J]. 过程工程学报. 2002, 2(6): 519-522.  
LI Fan, ZHANG Deng-jun, LI Bao-hou, et al. Chemical plating of cobalt on Ni(OH)<sub>2</sub> spheres and the discharge performance of electrodes made thereof[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(6): 519-522.
- [5] 阎 杰, 周 震, 王先友, 等. 包钴球型 Ni(OH)<sub>2</sub> 在充放电过程中的结构变化[J]. 电源技术, 2000, 24(1): 28-31.  
YAN Jie, ZHOU Zhen, WANG Xian-you, et al. Structural changes of spherical Ni(OH)<sub>2</sub> coated by cobalt during charge/discharge[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2000, 24(1): 28-31.
- [6] 杜晓华, 张泉荣, 姜长印, 等. 球形 Ni(OH)<sub>2</sub> 包覆钴化合物的积分进料工艺[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2001, 41(6): 71-74.  
DU Xiao-hua, ZHANG Quan-rong, JIANG Chang-yin, et al. Integral feeding technique for coating spherical Ni(OH)<sub>2</sub> particles with cobalt compounds[J]. J Tsinghua Univ (Sci & Tech), 2001, 41(6): 71-74.
- [7] Wang X Y, Yan J, Yuan H T, et al. Surface modification and electrochemical studies of spherical nickel hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 1998, 72(2): 221-225.
- [8] 杜晓华, 姜长印. 覆钴层晶型对球形 Ni(OH)<sub>2</sub> 电化学性能的影响[J]. 电源技术, 2002, 26(5): 346-347.  
DU Xiao-hua, JIANG Chang-yin. Effects of crystal structures of cobalt compounds on electrochemical properties of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(5): 346-347.
- [9] Wang X Y, Yan J, Zhou Z, et al. Electrochemical characteristics of nickel hydroxide modified by electroless cobalt coating[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(10): 873-878.
- [10] 胡泽星, 袁庆文, 周勤俭, 等. 球形氢氧化镍表面包覆 Co(OH)<sub>2</sub> 的研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(4): 79-82.  
HU Ze-xing, YUAN Qing-wen, ZHOU Qian-jian, et al. A study on spherical Ni(OH)<sub>2</sub> coated with Co(OH)<sub>2</sub> layer[J]. Mining Metallurgical Engineering, 2004, 24(4): 79-82.
- [11] 常照荣, 李 苞, 李云平, 等. 钴的表面修饰对 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极性能的影响[J]. 应用化学, 2003, 20(4): 360-364.  
CHANG Zhao-rong, LI Bao, LI Yun-ping, et al. Effects of surface cobalt modifications on the performance of Ni(OH)<sub>2</sub> electrode[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(4): 360-364.
- [12] 宋全生, 唐致远, 郭鹤桐. 氢氧化镍粉末的化学镀 Co-Zn 合金表面改性研究[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(3): 1-4.  
SONG Quan-sheng, TANG Zhi-yuan, GUO He-tong. Study on the surface modification of nickel hydroxide powder by electroless deposition of Co-Zn alloy coatings[J]. Plating and Finishing, 2004, 26(3): 1-4.
- [13] Pralong V, Chabre Y, Delahaye-Vidal A, et al. Study of the contribution of cobalt additive to the behavior of the nickel oxy-hydroxide electrode by potentiodynamic techniques [J]. Solid State Ionics, 2002, 147(1-2): 73-84.
- [14] 潘铮铮, 王 荣, 周 震, 等. 球型氢氧化镍表面包覆 CoOOH 的研究[J]. 电源技术, 2001, 25(3): 200-202.  
PAN Zheng-zheng, WANG Rong, ZHOU Zhen, et al. Study on the spherical Ni(OH)<sub>2</sub> coated with CoOOH [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(3): 200-202.
- [15] Pralong V, Delahaye-Vidal A, Chabre Y, et al. The outcome of cobalt in the nickel-cobalt oxyhydroxide electrodes of alkaline batteries[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 162(2): 270-281.
- [16] CHENG Shao-an, LENG Wen-hua, ZHANG Jian-qing, et al. Electrochemical properties of the pasted nickel electrode using surface modified Ni(OH)<sub>2</sub> powder as active material[J]. Journal of Power Sources, 2001, 101(2): 248-252.

(编辑 龙怀中)